

Mémoire présenté devant l'Université Paris-Sud pour l'obtention du Diplôme
d'Habilitation à Diriger des Recherches

Spécialité Sciences de la Terre et Physico-Chimie des Matériaux

**Contribution à la compréhension des interactions physico-
chimiques des matériaux anthropiques et naturels dans les
environnements de stockage de déchets radioactifs**

————— par **Alexandre DAUZÈRES** —————

Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire

Le 26 janvier 2018 à l'Université Paris Saclay

Devant le Jury composé de :

Alexandra BERTRON	Professeur	INSA Toulouse	Rapporteur
Sébastien SAVOYE	Docteur – HDR	CEA	Rapporteur
Pierre TOULHOAT	Professeur	BRGM	Rapporteur
Jocelyn BARBARAND	Professeur	U. Paris Sud	Examineur
Laurent DE WINDT	Professeur	Mines Paris Tech	Examineur
Paul SARDINI	Maître de conférence - HDR	U. Poitiers	Examineur

Résumé

Les options d'architecture retenues pour la conception de l'installation de stockage géologique Cigéo (Centre Industriel de stockage GEOlogique), prévoient, au contact de la roche argileuse, l'incorporation de volumes importants de matériaux cimentaires et métalliques. Les matériaux cimentaires seraient utilisés pour construire les revêtements des galeries et des alvéoles de stockage de déchets de Moyenne Activité à Vie Longue (MAVL), ainsi que les massifs d'appui des scellements, permettant le confinement mécanique des noyaux en argile gonflante. Les aciers seraient quant à eux utilisés dans les alvéoles de déchets de Haute Activité (HA), les aciers au carbone serviraient pour le chemisage de l'alvéole ainsi que pour le conteneur, alors que les aciers inoxydables composent aujourd'hui l'enveloppe du colis primaire. Une série de transitoires (hydrique, hydraulique, chimique, thermique ou encore biologique) viendra mettre à l'épreuve la durabilité de ces composants durant la vie du stockage. De plus, l'incorporation de ces matériaux induira des perturbations chimiques sur les composants argileux pouvant remettre en cause leurs propriétés de confinement ou de rétention. En résumé, ce cocktail complexe est difficile à appréhender en raison des incertitudes importantes liées à une architecture en continuelle évolution et à l'incertitude sur les chemins réactionnels à moyen et long termes.

Depuis maintenant sept ans, j'initie, développe et pilote des projets de recherche portant sur les interactions entre matériaux du stockage (ciments, aciers, argiles...), dans différentes configurations. Les objectifs sont d'une part, d'identifier par l'expérimentation les mécanismes réactionnels dans les aciers, bétons et matériaux argileux, d'autre part, d'utiliser et d'aider au développement des bases de données thermodynamiques et des codes de calcul en transport réactif.

Sur la base de huit projets principaux, le présent manuscrit décrit les activités de recherche que j'ai pu mettre en œuvre sur cette thématique. Il s'organise en trois parties principales.

Une première partie intitulée « *Compréhension de l'évolution physico-chimique des zones d'interface dans le concept de stockage Cigéo* », traite des travaux expérimentaux et de simulations et abouti notamment à trois résultats principaux : les incertitudes fortes sur la tenue physico-chimique des matériaux cimentaires bas-pH en environnement argileux ; l'amélioration de la résistance chimique des matériaux de type CEM I avec l'augmentation de la température (70°C) ; une augmentation de la durée du transitoire oxydant aux interfaces fer/argile causant une corrosion généralisée plus profonde, en parallèle de laquelle se forme des piqûres, avec un enrichissement en soufre, dont les derniers travaux montrent une corrélation avec l'activité bactérienne.

Une seconde partie intitulée « *Contribution à la consolidation de la modélisation de l'évolution physico-chimique des matrices cimentaires dans les environnements de stockage* », s'intéresse aux lacunes de modélisation constatées dans la première partie et ainsi que dans la communauté internationale. Les études décrites dans cette partie sont basées sur une simplification des systèmes étudiés et, notamment, sur une simplification du matériau cimentaire (fabrication de matériaux modèles). Ceci permet de mieux discriminer les chemins réactionnels et débouche sur le développement de codes, de bases de données thermodynamiques et à l'amélioration de leur représentativité. Ces initiatives permettent aujourd'hui une amélioration conséquente de la robustesse des modélisations du comportement physico-chimique des matériaux cimentaires bas-pH en environnement argileux, et mettent en évidence les limites des lois empiriques traitant du couplage porosité ↔ diffusion, tout en proposant une nouvelle approche physiquement plus représentative.

Enfin la troisième partie intitulée « *Perspectives de recherche à visées thématiques* », propose une série d'actions intégrées, prenant en compte les dernières évolutions de l'architecture de Cigéo, pour répondre aux futurs objectifs majeurs de la thématique. Elle se focalise notamment sur la problématique des interactions en milieu insaturé, sur l'impact mécanique, résultat des évolutions chimiques des matériaux sous l'influence des différents transitoires, et propose également une action sur le monitoring, champ de recherche tout à fait nouveau par rapport aux travaux menés jusqu'à ce jour.

INTRODUCTION GENERALE.....	7
1 COMPREHENSION DE L'EVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE DES ZONES D'INTERFACE DANS LE CONCEPT DE STOCKAGE CIGEO.....	13
1. Introduction.....	15
2. Eléments de contexte	16
2.1. Les matériaux d'origine anthropique envisagés d'être utilisés dans Cigéo.....	17
2.1.1. Les matériaux cimentaires.....	17
2.1.2. Les matériaux métalliques.....	19
2.2. Les sources de perturbations étudiées.....	21
2.3. Moyens expérimentaux à disposition.....	22
3. Synthèse des programmes de recherche sur l'étude physico-chimique des interfaces.....	23
3.1. Etude des interfaces matrices cimentaires / environnement argileux.....	24
3.1.1. Synthèse bibliographique sur les interactions bétons/argile	24
3.1.2. Etude du vieillissement physico-chimique des interfaces ciment Portland / argilite à moyen terme par l'exploitation d'analogues ouvrages.	30
3.1.3. Etude du vieillissement physico-chimique de matériaux cimentaires bas-pH en environnement argileux	36
3.1.4. Influence d'une température de 70°C sur la géochimie, la microstructure et la diffusion aux interfaces	43
3.2. Etude des interfaces composants métalliques / environnement argileux.....	62
4. Conclusion sur les programmes de recherche portant sur l'évolution physico-chimique des interfaces.	72
5. Production scientifique associée.....	73
2 CONTRIBUTION A LA CONSOLIDATION DE LA MODELISATION DE L'EVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATRICES CIMENTAIRES DANS LES ENVIRONNEMENTS DE STOCKAGE.....	75
1. Introduction.....	77
2. Consolidation de la modélisation d'un matériau cimentaire de type bas-pH placé dans un environnement agressif argileux.....	77
2.1. Etude de la cinétique de formation des M-S-H et de l'influence du pH.....	78
2.1.1. Cinétique de formation de M-S-H de synthèse à 20, 50 et 70°C à partir de SiO ₂ et MgO	78
2.1.2. Formation de M-S-H à partir de l'addition de magnésium à des C-S-H de synthèse en fonction du pH.....	81
2.2. Etude de l'incorporation potentielle de magnésium dans les C-S-H et de calcium dans les M-S-H - focus sur la modélisation des interfaces de matériaux modèles	85
2.2.1. Synthèses minérales par coprécipitation.....	85

2.2.2.	Echanges aux interfaces par une approche solide/solide avec l'appui de matériaux modèles..	86
3.	Consolidation de la modélisation de la rétroaction chimie/microstructure/transfert diffusif dans les matériaux cimentaires	91
3.1.	Approche expérimentale sur matériaux modèles	92
3.2.	Approche numérique.....	96
4.	Conclusion sur la contribution au développement de la modélisation sur l'évolution physico-chimique des matériaux cimentaires	102
5.	Production scientifique associée.....	102
3	PERSPECTIVES A VISEES THEMATIQUES	105
1.	Introduction.....	107
2.	Les perspectives sur les projets en cours.....	107
3.	Projet CarboBE – Identifier expérimentalement l'impact de la cinétique de carbonatation atmosphérique des bétons bas-pH sur leurs propriétés de transfert et mécaniques - Développer dans HYTEC la modélisation de la carbonatation atmosphérique.....	108
4.	Projet BACUCE – Evaluer les vitesses et le type de corrosion de matériaux métalliques en environnement moyennement alcalin sous l'influence de l'activité bactérienne et d'hétérogénéités.	111
5.	Projet PSOME – Développement de sondes spécifiques organiques dédiées au suivi <i>in situ</i> de la chimie de la solution porale des matériaux cimentaires.....	112
	CONCLUSION GENERALE	115
	RÉFÉRENCES.....	121
	ANNEXES	127

Introduction générale

L'enfouissement en couche géologique argileuse profonde est l'option retenue en France à ce jour pour le stockage des déchets radioactifs de Moyenne Activité à Vie Longue (MAVL) et de Haute Activité (HA). Le projet, nommé Cigéo, prévoit le creusement, à environ 500 m de profondeur, de galeries d'accès et d'alvéoles de stockage pour accueillir les colis de déchets radioactifs. L'objectif à long terme est d'isoler ces matières dangereuses de l'homme et de la biosphère grâce aux propriétés de confinement et de rétention de la roche argileuse qui est très peu perméable (conductivité hydraulique de l'ordre de 10^{-13} – 10^{-14} m/s). L'architecture imaginée par l'exploitant prévoit l'utilisation de volumes importants de matériaux d'origine anthropique, principalement cimentaires mais aussi métalliques. En effet, les parois des galeries HA et MAVL ainsi que des alvéoles de déchets MAVL seraient recouverts de bétons afin de maintenir mécaniquement la structure pendant l'exploitation du stockage. Les matériaux cimentaires seraient également utilisés dans la construction des massifs d'appui permettant le confinement mécanique de noyaux de scellement en argile gonflante. Les aciers, quant à eux, seraient essentiellement utilisés dans les alvéoles de déchets HA, au regard de l'impossibilité d'utiliser un matériau cimentaire (alcalin) au contact des colis contenant les matrices de déchets vitrifiées. Des aciers carbonés seraient utilisés pour le chemisage de l'alvéole sur près d'une centaine de mètres de long ainsi que pour le conteneur, alors que des aciers inoxydables composent aujourd'hui l'enveloppe du colis primaire contenant la matrice vitrifiée piégeant les radionucléides.

Le futur projet Cigéo constituera pour la durabilité de ces matériaux anthropiques un challenge important au regard des perturbations environnantes multiples et séquencées dans le temps. En effet, pendant la période d'exploitation, les matériaux cimentaires seront soumis à une ventilation et à une carbonatation atmosphérique susceptible de limiter la durabilité des structures et la réversibilité du concept. Les composants métalliques seront exposés quant à eux, à une corrosion en milieu aéré. Après fermeture des alvéoles et des galeries, la resaturation en eau induira des perturbations physico-chimiques entre les différents composants pouvant compromettre la fonction de sûreté de certaines barrières. La variation de température liée à l'exothermicité de certains colis de déchets, les gaz de radiolyse, les produits chimiques contenus dans les colis tels les sels concentrés, l'irradiation, ou encore l'activité bactérienne, sont autant de paramètres plus ou moins transitoires, qui influenceront potentiellement sur la tenue physique, chimique et mécanique (PCM) des matériaux anthropiques et naturels.

L'altération chimique des composants anthropiques induira des processus de transferts réactifs vers la roche hôte argileuse pouvant remettre en cause les capacités de confinement et de rétention des radionucléides. La compréhension de l'évolution physico-chimique de l'ensemble des composants du stockage demande donc la prise en compte de la multiplicité des perturbations liée à la variabilité chimique de ces mêmes composants (Figure 1) sous l'influence de transitoires variés.

Les travaux de recherche que j'ai dirigés, en lien avec la problématique des interactions entre matériaux, prétendent apporter des éléments de réponse à cinq enjeux de sûreté majeurs, à savoir :

- Les propriétés de confinement et de rétention de la roche argileuse sont-elles altérées au contact des environnements cimentaires ?
- Les altérations physico-chimiques au niveau des zones d'interface entre béton et argile conduisent-elles à des voies de transfert préférentiel ?
- Quelle est l'évolution physico-chimique des composants en béton constituant les massifs d'appui des zones de scellement ? Remet-elle en cause la durabilité du matériau ?
- Quelles sont les vitesses et les types de corrosion identifiés pour un acier disposé en environnement argileux ? Ces mécanismes remettent-ils en cause les options d'architecture d'alvéoles choisies à ce jour et la géométrie des composants métalliques (épaisseur notamment) ?
- Le fer relâché par l'altération de l'acier remet-il en cause les propriétés de confinement et de rétention de l'argilite ?

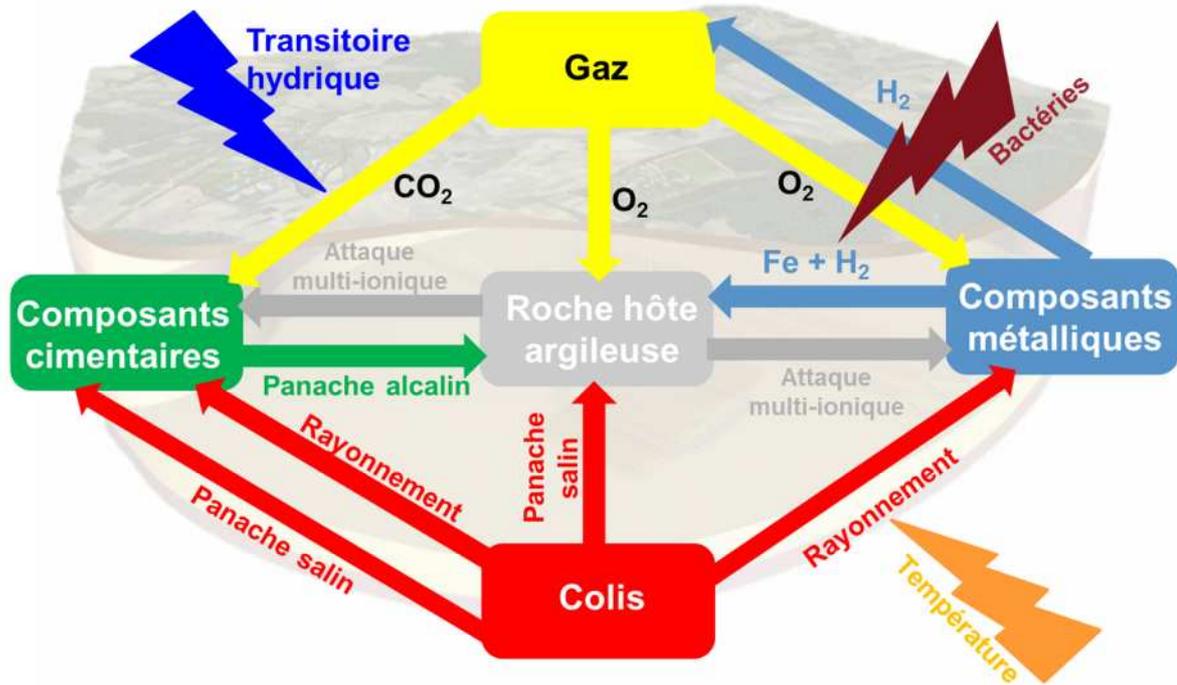


Figure 1 - Schéma conceptuel des interactions physico-chimiques majeures entre les composants du stockage.

En septembre 2010, je conclusais mes travaux de thèse qui s'intéressaient déjà aux interfaces, essentiellement béton/argile, en insistant sur le manque de connaissances portant sur le vieillissement des matériaux anthropiques de type cimentaire dans les conditions qui prévaudront dans Cigéo. J'insistais sur l'évolution incertaine des nouvelles matrices envisagées d'être utilisées, sur le problème de représentativité des codes de chimie transport pour représenter ne serait-ce que la réalité physique et chimique d'une expérience, ou bien encore je pointais du doigt la nécessité d'un retour plus en amont vers des systèmes modèles pour discriminer l'ensemble des chemins réactifs et ainsi tenter de dépasser les lacunes qui étaient rencontrées dans les codes de calcul.

En intégrant l'IRSN, j'ai donc pu durant ces sept dernières années conduire des programmes de recherche qui avaient pour but principalement de répondre à ces difficultés qui faisaient écho aux enjeux de sûreté préalablement décrits.

Le présent manuscrit retrace les activités de recherche majeures que j'ai pu réaliser sur cette thématique. Il s'organise en trois parties principales :

- Une première partie intitulée « *Compréhension de l'évolution physico-chimique des zones d'interface dans le concept de stockage Cigéo* », synthétise les travaux de recherche expérimentaux et de simulations numériques portant sur l'étude à la fois des interfaces béton/argile et fer/argile. Ces travaux de recherche avaient pour but d'acquérir des données sur les mécanismes réactionnels et l'intensité des perturbations des différents systèmes, en faisant varier les approches expérimentales (laboratoire, *in situ*, analogues ouvragés) et en jouant sur les paramètres clés de la réactivité (saturation, température, environnement gazeux...).
- Une seconde partie intitulée « *Contribution à la consolidation de la modélisation de l'évolution physico-chimique des matrices cimentaires dans les environnements de stockage* », consiste en une approche amont qui repose sur les lacunes de modélisation constatées dans la première partie, mais également sur l'observation de ces mêmes difficultés à l'échelle des travaux de la communauté internationale. Les études décrites dans cette partie consistent en la simplification des systèmes étudiés et notamment, au recours à l'utilisation de matériaux cimentaires modèles (mono ou bi-composants), permettant de mieux discriminer les chemins réactionnels mais surtout de mettre en évidence les

insuffisances des codes de calcul ou des bases de données thermodynamiques utilisées. Ces études ont débouché sur le développement de codes et sur l'amélioration de leur représentativité.

- Une troisième et dernière partie intitulée « *Perspectives de recherche à visées thématiques* », est le fruit d'une réflexion sur les voies à emprunter sur les projets de recherche qui nous permettront d'apporter des réponses aux interrogations qui restent prégnantes. Où doivent être placés les efforts ? Les nouvelles actions qui sont rapportées dans ce document, en plus des actions menées depuis plusieurs années, traitent de champ de recherche jusqu'à présent non investigués. Cette partie tient compte également de l'évolution de l'architecture du projet Cigéo dans les nouvelles propositions d'études, notamment sur la problématique de corrosion.

1

Compréhension de l'évolution physico-chimique des zones d'interface dans le concept de stockage Cigéo

1. Introduction

L'étude de l'évolution physico-chimique des interfaces entre matériaux anthropiques et naturels, est dissociée en deux grandes parties : i/ les interactions des matrices cimentaires avec l'argilite et ii/ la corrosion des pièces métalliques au contact de cette même roche. Avant d'entamer la description de ces travaux, cette partie propose une entrée en matière focalisée sur le concept envisagé dans le projet de stockage géologique français. Elle présente successivement, les matériaux anthropiques prévus d'être utilisés, leur rôle, leur composition, puis décrit l'environnement de stockage, ainsi que les transitoires susceptibles d'être rencontrés et ceux étudiés dans le cadre de mes travaux de recherche. Enfin, elle introduit les plateformes expérimentales à disposition pour mener à bien ces missions de recherche sur les interactions physico-chimiques entre matériaux.

D'une approche initialement essentiellement géochimique, les travaux de recherche développés sur le sujet ont avec le temps évolué progressivement vers des approches prenant en compte l'évolution de la microstructure pour mieux appréhender les processus de transfert et ainsi tenter de nourrir les calculs en transport réactif (Figure 2). Cette sensibilité au couplage pour essayer de mieux identifier les mécanismes réactionnels a été également étendue aux supports matériels. Ainsi, de façon systématique, les programmes de recherche ont été conduits à la fois en laboratoire dit "jour" (laboratoire classique), et en laboratoires "profonds", que ce soit dans la Station Expérimentale de Tournemire (SET) ou dans le laboratoire souterrain du Mont Terri (en Suisse). Ce couplage a également porté sur les outils d'analyse multi-techniques et multi-échelles, croisant à la fois des caractérisations chimiques, physiques, minéralogiques et microstructurales. Enfin, les outils de simulation numérique, CHESH pour les équilibres géochimiques et HYTEC pour le transport réactif, ont été utilisés non pas comme des outils prédictifs, mais tels des outils de caractérisation, permettant d'accéder notamment à l'évolution des solutions interstitielles dans les matériaux, donnée usuellement non accessible à l'expérimentation.

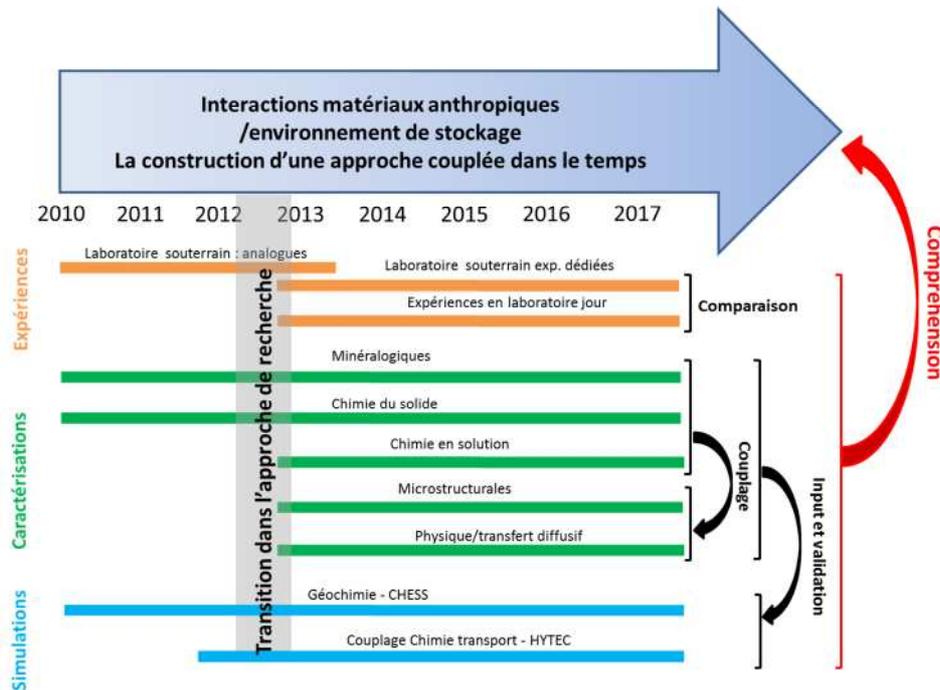


Figure 2 – Schéma synoptique de l'évolution dans le temps de l'approche de recherche portant sur la problématique des interactions entre matériaux anthropiques et l'environnement du stockage.

Cette première grande partie propose une revue synthétique et didactique de ces actions de recherche articulées autour des interactions physico-chimique des matériaux.

2. Eléments de contexte

Le concept du stockage géologique consiste à déposer les colis de déchets dans des ouvrages souterrains creusés dans une roche hôte très peu perméable et présentant des caractéristiques favorables en termes de stabilité géologique, d'hydrogéologie, de géochimie et du point de vue mécanique et thermique. Ces caractéristiques sont en effet nécessaires pour garantir le confinement des radionucléides contenus dans les déchets sur une durée suffisamment longue (de l'ordre d'une centaine de milliers d'années) pour en réduire la nocivité *via* la décroissance radioactive. Par ailleurs, les ouvrages doivent être implantés à une profondeur minimale de 200 mètres pour s'affranchir des effets liés à l'érosion et aux intrusions humaines banales.

La sûreté d'une installation de stockage géologique repose *in fine* sur un dispositif passif constitué de barrières multiples. Au nombre de trois, elles comprennent le colis de déchets primaire (sa matrice) et son conteneur, la « barrière ouvragée », qui désigne le matériau interposé entre le colis de déchets et la roche hôte, et la barrière géologique qui est formée par la roche hôte. Le rôle de la barrière géologique consiste tout particulièrement à confiner les substances radioactives relâchées sur des périodes de temps très longues en assurant une migration très lente de ceux-ci et en favorisant leur rétention. Ces barrières s'opposent également à l'arrivée de l'eau qui constitue un vecteur privilégié pour le transport des radionucléides.

Dans le cas du projet Cigéo, la barrière naturelle est composée d'une roche argileuse, appelée argilite, principalement composée de phyllosilicates et de tectosilicates. Sa perméabilité très faible et ses propriétés de rétention importantes en font une bonne candidate pour accueillir un stockage géologique de déchets radioactifs. Les deux autres barrières, d'origines anthropiques, sont, soit constituées de matériaux cimentaires, soit métalliques. Le bloc 3D présenté en Figure 3, illustre l'emprise du stockage, son extension, ainsi que les ouvrages prévus d'être construits.

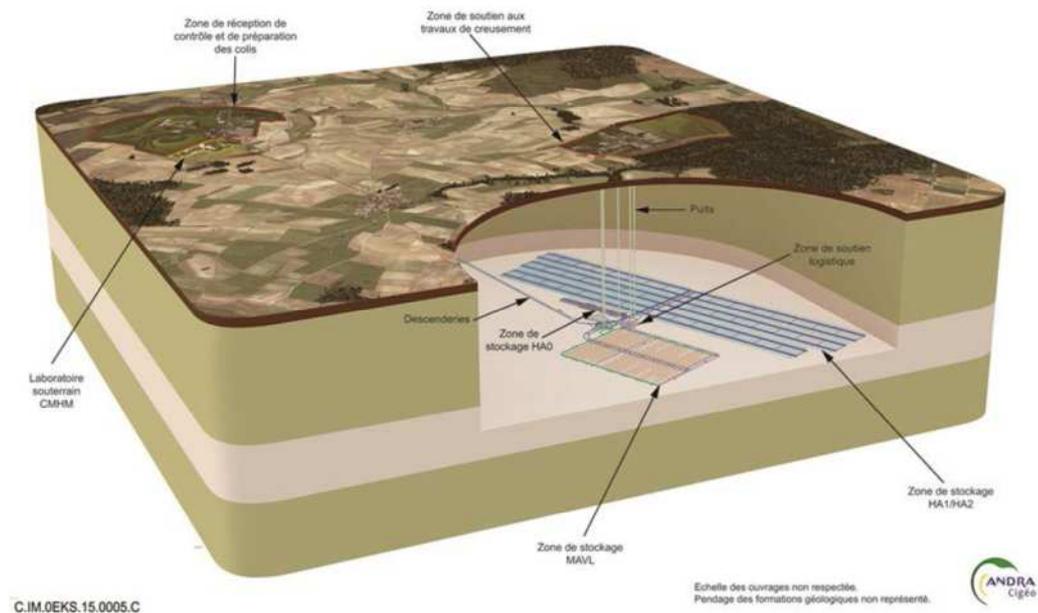


Figure 3- Bloc 3D du projet d'installation de Cigéo (IRSN, 2017 d'après ANDRA – projet Cigéo).

Le stockage s'étendrait dans deux secteurs distincts creusés à 500 m de profondeur. Le premier serait dédié au stockage des colis de déchets HA (emprise la plus importante), tandis que le second serait dédié aux colis de déchets MAVL (volume de déchets le plus important). La totalité des colis serait apportée par une descenderie inclinée en pente de plusieurs kilomètres de long, alors que le personnel et le matériel devraient descendre par les puits verticaux. La construction de tous ces ouvrages nécessitera l'utilisation de volumes importants de matériaux cimentaires et métalliques décrits dans les paragraphes suivants.

2.1. Les matériaux d'origine anthropique envisagés d'être utilisés dans Cigéo

2.1.1. Les matériaux cimentaires

A titre informatif, un lexique est proposé en annexe pour appréhender l'originalité du vocabulaire cimentier.

Le matériau cimentaire est le matériau anthropique qui sera le plus utilisé dans le concept envisagé à ce jour dans Cigéo. Hormis les alvéoles de colis de déchets HA, la totalité des linéaires de galeries, d'alvéoles MAVL, de la descendrie, ou encore des puits verticaux seront revêtus par ce matériau pour assurer la stabilité de l'architecture (Figure 4). Le rôle de ces bétons est essentiellement mécanique. Des matériaux à base de liants hydrauliques sont également utilisés pour piéger les radionucléides dans le colis primaire de déchets MAVL. Les conteneurs des colis primaires MAVL seront également fabriqués en béton. S'il est vrai que les performances attendues au niveau du revêtement des galeries d'accès, des liaisons jour/fond ou bien encore des alvéoles sont d'ordre séculaire, c'est-à-dire sur la durée d'exploitation de Cigéo, dans certaines parties, il sera demandé au béton d'assurer un soutien mécanique sur plusieurs dizaines de milliers d'années. En effet, dans toutes les zones où il est prévu qu'un scellement soit mis en place (alvéoles MAVL, galeries, liaisons jour/fond), il sera exigé que les massifs d'appui en béton atteignent et maintiennent une performance mécanique suffisante pour contenir le gonflement de la bentonite qui viendra sceller l'ouvrage, pendant la période de resaturation et au-delà. De plus, de par le caractère chimique très alcalin de son eau interstitielle ($\text{pH} > 13$) et de sa température de prise pouvant atteindre plus de 80°C , causant un retrait qui pourrait être problématique, l'emploi d'un matériau de type Portland qui sera utilisé dans la plupart des ouvrages et pour les conteneurs (CEM I et/ou CEM V), a été pour le moment écarté par l'exploitant pour la conception des massifs d'appui. Des bétons spécifiques, appelés « bas-pH » ont été développés avec succès pour réduire l'alcalinité de l'eau interstitielle et la température de prise. Dans certaines alvéoles, il est même envisagé que la totalité du revêtement soit réalisée en béton bas-pH (cas des colis CSD-V – MAVL vitrifiés).

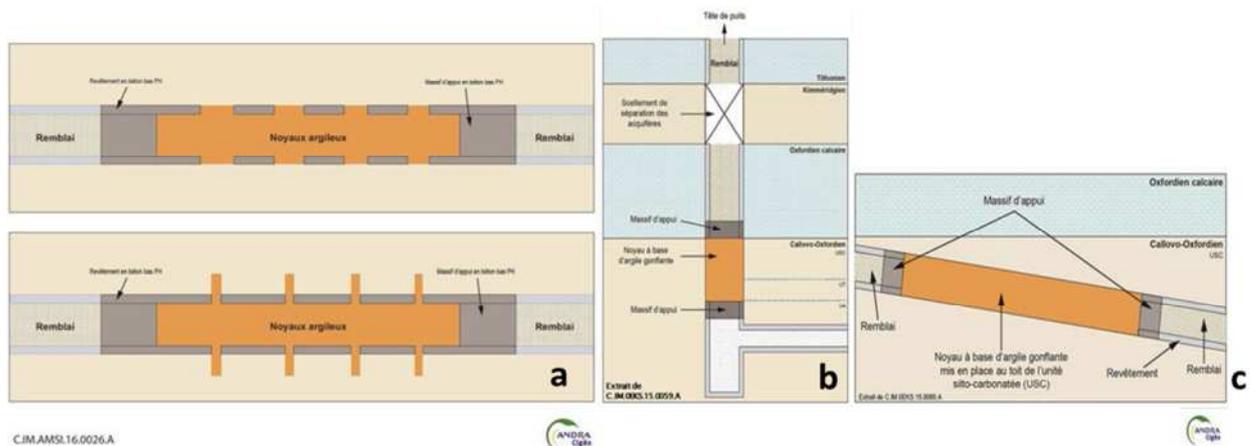


Figure 4 – Les zones de scellements utilisant des bétons dans Cigéo : a- deux options pour les alvéoles MAVL et les galeries ; b- puits ; c- descendrie (IRSN, 2017 d'après ANDRA).

Si la réflexion sur les formulations de ciments à utiliser en fonction des zones du stockage reste encore en cours, à ce jour trois grandes familles de matériaux cimentaires sont identifiées :

- **Les ciments CEM I** (ciment Portland à 95 %) qui seraient utilisés notamment pour le revêtement des ouvrages (hors zones de scellement).
- **Les ciments CEM V** (mélange ternaire composé de ciment Portland + laitier de haut fourneau + ajouts pouzzolaniques). Ce type de matériau est notamment adapté pour tous les types de travaux souterrains, hydrauliques telles les fondations. Dans le cas de Cigéo, l'utilisation de ciment CEM V est déjà actée pour la réalisation de certains conteneurs des colis de déchets MAVL.
- **Les liants bas-pH**. A ce jour, deux formulations de référence composées de mélanges ternaires sont retenues par l'Andra (IRSN, 2017) : les références T1_{cv} et T3_L. La première consiste en un mélange de ciment

CEM I (37,5% massique), fumée de silice (32,5% massique) et cendres volantes (30% massique). La seconde est composée d'un ciment CEM III/A et de fumée de silice. Il s'agit tout de même d'un liant ternaire car le ciment CEM III/A est déjà un mélange de CEM I et de laitiers. Au final la composition massique de ce second liant hydraulique est de 20% de CEM I, 47,5% de laitier et 32,5% de fumée de silice. Les bétons bas-pH sont envisagés principalement pour la fabrication des revêtements et des massifs d'appui au niveau des zones de scellement.

Les deux premières formulations sont connues et ne seront donc pas discutées du point de vue de l'équilibre chimique ou hydratation. Les formulations de référence des bétons bas-pH sont quant à elles beaucoup moins fréquentes. Les lignes qui suivent proposent quelques éléments d'informations complémentaires sur ces matériaux récents à base de liants bas-pH.

Habituellement, les ciments avec ajouts sont utilisés pour des raisons économiques. L'objectif est de diminuer la proportion de ciment. Des matières présentant des propriétés hydrauliques (laitiers de hauts fourneaux : sous-produit de la fabrication de la fonte) ou pouzzolaniques (cendres volantes, fumée de silice, pouzzolanes naturelles) lors de leur hydratation se substituent à celui-ci. Les réactions d'hydratation sont activées dès lors que de la chaux, de la soude, ou du clinker sont associés à ce type d'additif. Les composés pouzzolaniques quant à eux réagissent avec la portlandite pour former des C-S-H selon la réaction-bilan :

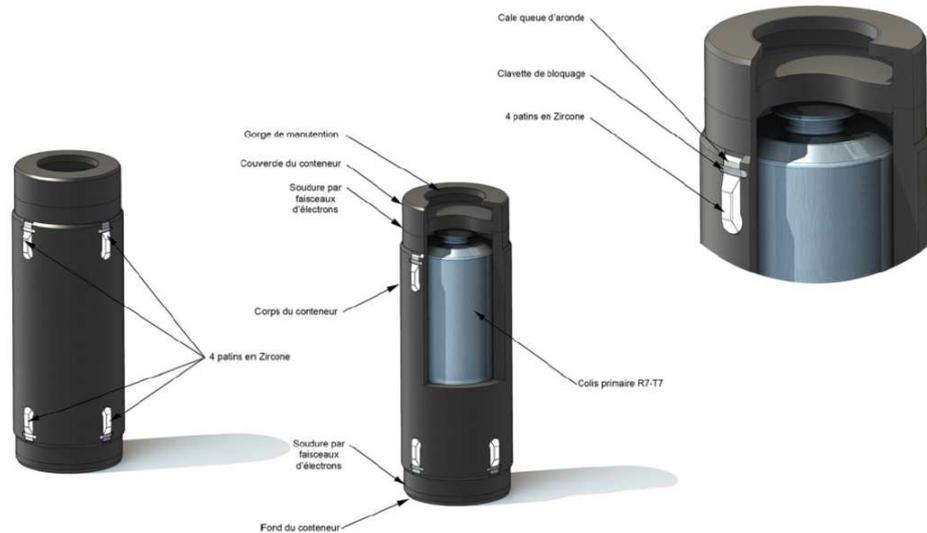


L'enjeu se situe précisément dans cette équation. La présence de portlandite à 25°C tamponne le pH de l'eau interstitielle d'un matériau cimentaire à 12,45. Lors de la confection d'un matériau à base de liant bas-pH, l'objectif est d'atteindre le plus rapidement possible un pH inférieur à 11 dans la solution porale. Cela signifie que la portlandite doit être absente du matériau par l'ajout de silice pour former des C-S-H à faible rapport CaO/SiO₂ (C/S). La Figure 5 est une simulation simple à but pédagogique, réalisée avec le logiciel CHESS qui consiste à partir d'un cortège minéralogique simple (C-H + C-S-H) représentatif des composants majoritaires d'un ciment CEM I hydraté, d'ajouter de la silice (ajout pouzzolanique) pour détruire la portlandite et fabriquer des C-S-H de faible rapport C/S. Le résultat met en évidence que la valeur seuil de pH de 11 est atteinte pour un C-S-H avec un C/S de 0,8.

Pour plus d'information sur les ciments avec ajouts hydrauliques et pouzzolaniques, le lecteur pourra lire le travail de synthèse complet réalisé par Codina (Codina, 2007).

La simulation réalisée montre clairement que l'ajout seul de silice permet d'atteindre les propriétés chimiques recherchées (Figure 5).

dernière sera prépondérante par rapport à des mécanismes de corrosion localisée (Figure 6). De par la connaissance de la vitesse moyenne de corrosion généralisée prise comme référence pour un environnement comme Cigéo (persistance d'un transitoire oxydant après fermeture de l'alvéole avant le retour à un environnement réducteur), l'épaisseur des conteneurs a été adaptée entre 53 et 65 mm. Cette épaisseur d'acier devra assurer : i/ la résistance mécanique, ii/ la résistance à la corrosion ; iii/ une réduction du rayonnement pour une durée d'environ 1000 ans et iv/ une étanchéité pendant une durée de plusieurs centaines d'années.



Extrait de: C.IM.AIMC.15.0131.A

Figure 6 – Colis de stockage de déchets vitrifiés (IRSN, 2017 d'après ANDRA).

Les alvéoles de stockage de déchets HA sont toujours au stade de développement en raison d'une évolution de la connaissance des perturbations et de leurs effets sur les composants métalliques. Nous reviendrons sur ce point dans le prochain paragraphe sur les perturbations étudiées. La géométrie stabilisée propose des alvéoles de 100 m de longueur pour un diamètre de 70 cm (Figure 7). Le volume excavé serait tubé avec un chemisage en acier carbone dans lequel seraient glissés les conteneurs de déchets préalablement décrits. Une fois encore, l'utilisation d'un chemisage en acier carbone est un choix destiné à maîtriser les processus de corrosion. L'espace annulaire entre le chemisage et le roche hôte serait rempli d'un matériau de remplissage de type ciment bentonitique pour stabiliser l'effet du transitoire oxydant sur la roche hôte et donc limiter les vitesses de corrosion sur les pièces métalliques. Ce point-là sera rediscuté dans la partie « les sources de perturbations étudiées ». A noter que le chemisage en acier carbone n'a pas de spécification en termes d'étanchéité en raison des nombreuses soudures entre les tronçons, mais doit assurer une résistance mécanique pendant environ 500 ans.

Le système de scellement de ces alvéoles est à ce jour prévu par une bride métallique. Dans le dossier analysé par l'IRSN sur les ouvrages de fermeture (IRSN, 2014), il était prévu que la fermeture de ces alvéoles soit faite par la mise en place d'un bouchon de bentonite reposant sur un massif d'appui en béton bas-pH. Ce système est abandonné en raison du maintien de l'insert en entrée d'alvéole qui rendrait la mise en place de tout bouchon inutile, le transfert des RN pouvant se faire par l'espace annulaire. Au final, ce concept est en constante évolution et n'est en rien figé. Les programmes de recherche développés sur le sujet des interactions entre aciers et l'environnement argileux ou sur l'influence du transitoire oxydant se sont d'ailleurs heurtés régulièrement à ces évolutions de concept parfois drastiques.

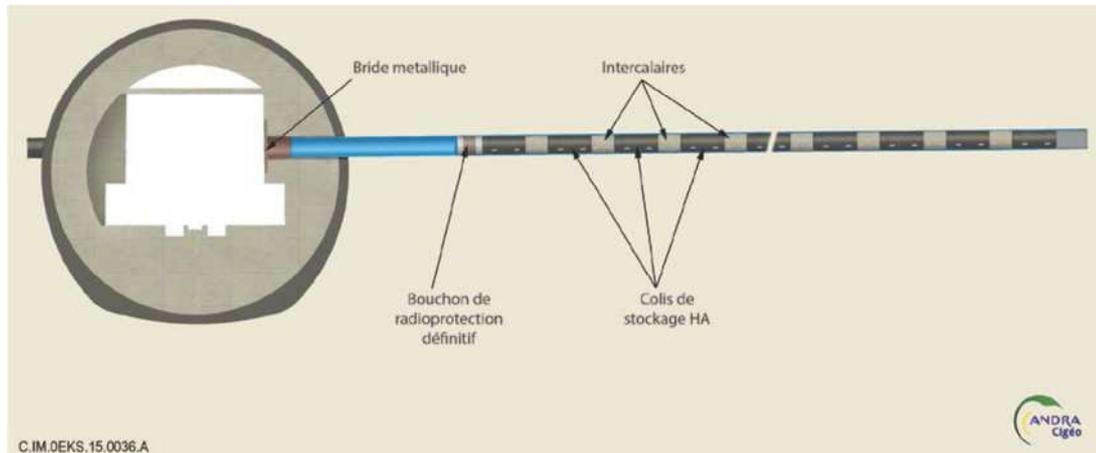


Figure 7 – Schéma de principe de l'alvéole HA après fermeture (IRSN, 2017 d'après ANDRA).

2.2. Les sources de perturbations étudiées

Multiplés, variables dans le temps, transitoires, couplées, telles sont les caractéristiques des perturbations identifiées dans Cigéo et qui ont demandé de faire des choix ces dernières années pour traiter celles qui paraissaient les plus problématiques par rapport aux enjeux de sûreté (Tableau 1).

Les sources de perturbations peuvent être distinguées en trois familles :

- *Les perturbations liées à la mise en place de matériaux*

Celles-ci sont directement liées à la nature chimique des composants mis en place et essentiellement au déséquilibre chimique entre le perturbant et le perturbé. Ainsi lors de la mise en place d'un béton au contact de l'argilite naturelle, des échanges ioniques vont avoir lieu. Les alcalins, sous forme hydroxylées, vont diffuser vers l'argilite pouvant causer un endommagement des argiles et donc de leur capacité de rétention, alors que l'eau porale de la roche va provoquer une lixiviation, voire une carbonatation et une perturbation sulfatique du matériau cimentaire.

De la même façon, une pièce d'acier mise en contact avec l'argilite provoquera, en fonction des conditions d'humidité et du potentiel rédox, une corrosion de l'acier plus ou moins rapide et le fer libéré interagira avec la matrice argileuse.

Ces perturbations sont nombreuses et ont fait l'objet des principales études sur les interactions ces dernières années.

- *Les perturbations liées aux déchets*

Elles sont abordées essentiellement sous l'angle de l'impact de la température. Comment la température influe sur les processus qui viennent d'être décrits ? Accélère-t-elle les processus ? Et lesquels ? L'irradiation ne fait pas de ma part l'objet de recherche précise pour le moment. En raison des gaps importants de connaissance qui reste encore sur les interactions sans irradiation, il serait prématuré de juxtaposer une potentielle source de perturbation supplémentaire, complexe à appréhender de surcroît. Une autre source est dernièrement prise en compte, il s'agit du panache salin. Des calculs ont en effet été réalisés pour identifier l'extension en champ proche du panache de sels nitrates et sulfates libéré par les colis de type C5 (ce volet sur le panache salin n'est pas abordé dans ce manuscrit).

- *Les perturbations liées aux transitoires environnementaux*

Les transitoires sont nombreux. Qu'ils soient hydriques, gazeux ou chimiques, les transitoires sont extrêmement compliqués à prendre en considération en raison de leur dépendance au concept de Cigéo. Ce dernier évoluant régulièrement, arriver à quantifier un transitoire et plus encore son effet est un défi de taille. Sans revenir sur le transitoire thermique qui vient d'être discuté en raison de la présence des déchets, les autres transitoires sont notamment la présence de CO₂ qui causera la carbonatation des ouvrages en béton, l'O₂ qui provoquera un transitoire oxydant et accélèrera les vitesses de corrosion des pièces métalliques, auxquelles s'ajoute logiquement le transitoire hydrique, qui pour certaines fenêtres de teneurs en eau va causer notamment pour les bétons une accélération de la carbonatation. Ces transitoires seront détaillés dans la présentation des activités de recherche.

Des actions de recherche ont été lancées sur l'ensemble de ces paramètres pour tenter d'expliquer leur rôle et essayer de les quantifier dans des conditions environnementales potentiellement proches de celles qui seront rencontrées dans le stockage profond.

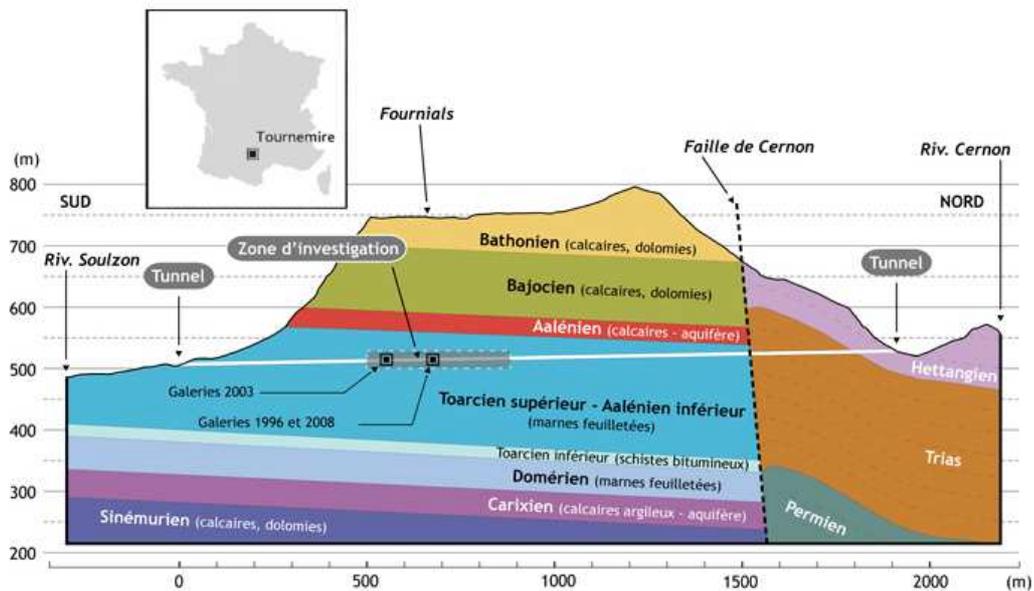
Tableau 1 – Identification des perturbations physico-chimiques susceptibles d'altérer les composants anthropiques et naturels dans Cigéo ; mise en évidence des perturbations traitées dans le cadre de programmes de recherche ; éclairage sur l'intensité de l'effort réalisé pour chaque type de perturbation (+ : effort modeste ; ++ : effort soutenu ; +++ : effort très élevé).

		Matériaux concernés					
		Cimentaires		Métalliques		Argileux	
Approche		Perturbation seule	Perturbations couplées	Perturbation seule	Perturbations couplées	Perturbation seule	Perturbations couplées
Perturbations identifiées	Roche naturelle (eau multi-ionique)	+++	+++	++	+		
	Panache alcalin					+++	+++
	Température	+++	+++		+		+++
	Gaz atmosphérique	++	++	+		++	
	Diffusion du Fer				+	++	
	Bactéries				+		+
	Irradiation				+	++	
	Transitoire hydrique		+++	++	+		
	Panache salin	+					

2.3. Moyens expérimentaux à disposition

Concernant les moyens expérimentaux, l'Institut dispose à Tournemire dans le sud Aveyron (Figure 8), depuis 1992, d'un des quatre laboratoires européens dans l'argile à côté de ceux de Mol en Belgique (en fonctionnement depuis 1980), du Mont Terri en Suisse (en fonctionnement depuis 1996) et de l'Andra à Bure (en fonctionnement depuis 2004). Le laboratoire de Tournemire, implanté dans un ancien tunnel ferroviaire qui traverse une couche d'argilite indurée a permis de conduire nombre d'expérimentations *in situ* dans cette formation géologique très similaire à celle du futur site de stockage géologique. En effet cette couche d'argilite, âgée d'environ 180 million d'années et datant du Toarcien (contre 155 million d'années pour la couche du Callovo-Oxfordien), présente des similitudes fortes sur sa composition minéralogique mais également sur sa situation géologique comme le montre la Figure 8 : comme sur le site de Cigéo, elle est encadrée par deux couches d'aquifères calcaires lui conférant une analogie très forte et donc une légitimité accrue pour mener des programmes de recherche. En soutien aux expérimentations menées à Tournemire, l'IRSN dispose également, sur le site de Fontenay-aux-Roses (92), de la plateforme LUTECE permettant, notamment, de mener des expérimentations de type maquette ou tout du moins à plus petite échelle pour compléter les essais *in situ* et avoir une approche plus fine de la réactivité des systèmes étudiés. Ce laboratoire permet notamment d'évaluer les caractéristiques physico-chimiques des matériaux poreux et de mesurer la concentration des éléments majeurs et des éléments traces présents dans l'eau porale qu'ils renferment, grâce à un parc analytique du solide et en solution très fourni.

a)



b)

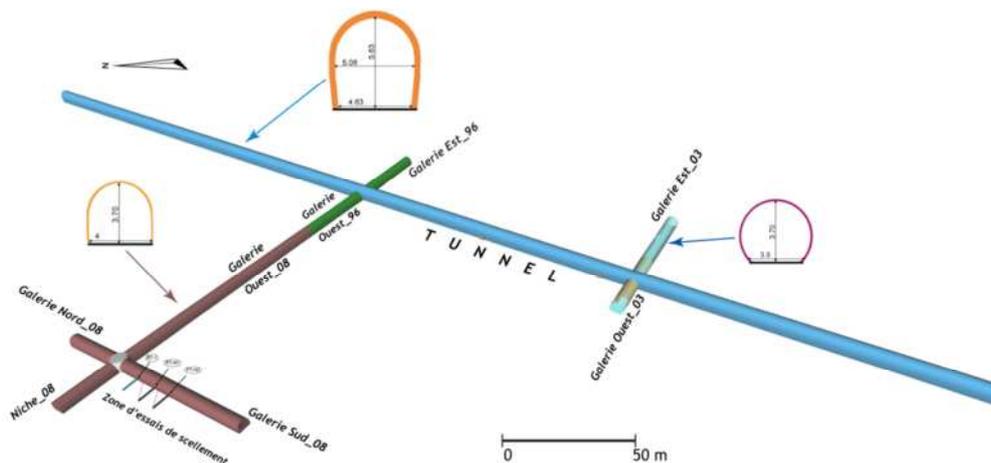


Figure 8 - Station expérimentale de l'IRSN à Tournemire (Aveyron, France). a) Coupe géologique, indiquant le positionnement de la SET au sein de la couche d'argilite du Toarcien supérieur ; b) Détails des principaux ouvrages souterrains : ancien tunnel (en bleu) et six galeries excavées depuis 1996 (totalisant plus de 285 mètres de longueur).

Dans un souci de confrontation de ses travaux de recherche avec les autres organismes travaillant sur la problématique du stockage, des expériences sur les interactions entre matériaux ont été également menées dans le laboratoire du Mont Terri (Suisse) jusqu'en 2012. Les activités se sont ensuite recentrées sur nos plateformes expérimentales.

3. Synthèse des programmes de recherche sur l'étude physico-chimique des interfaces

Cette partie s'attache à développer de façon synthétique les activités de recherche qui sont menées sur les systèmes aux interfaces, principalement les interactions béton/argile et fer/argile. Sont également présentées des actions de recherche sur des transitoires chimiques (ex : le transitoire oxydant) qui gravitent autour de ces deux systèmes, sans pour autant développer des actions qui mettent en contact les matériaux, mais qui pourraient *in fine* avoir une influence forte sur le devenir des zones de contact. L'objectif de cette partie est de mettre en lumière l'approche scientifique, les activités expérimentales et de modélisations réalisées et d'enfin extraire les résultats majeurs qui permettent de progresser sur la thématique visée.

3.1. Etude des interfaces matrices cimentaires / environnement argileux

A l'aune de l'état de l'art réalisé en 2010 et qui est rappelé et complété avec les récents travaux clés en début de partie, une série de programmes de recherche est initiée, réalisée et valorisée à travers de multiples actions expérimentales, souvent couplées à de la simulation numérique. Ces programmes sont au nombre de trois :

- Etude du vieillissement physico-chimique des interfaces ciment Portland/argilite par l'exploitation d'analogues ouvragés ;
- Etude du vieillissement physico-chimique de matériaux à base liants bas-pH en environnement argileux ;
- Etude de l'influence d'une température de 70°C sur la géochimie, la microstructure et la diffusion aux interfaces béton/argile.

Les trois programmes listés sont les trois axes majeurs sur lesquels cette thématique s'est appuyée. Pour être complet, une dernière action qui n'est pas présentée ici portant sur l'extension du panache salin sur les ouvrages composant les alvéoles MAVL est également menée. Essentiellement numérique, cette action consiste à s'intéresser à la réactivité des composants cimentaires avec notamment le panache de sels sulfatés, dans un rôle support à l'activité d'expertise. Cette action périphérique ne fait appel à aucune collaboration ni participation de doctorants, raison pour laquelle elle n'est pas mentionnée ici.

3.1.1. Synthèse bibliographique sur les interactions bétons/argile

Depuis les années 1990, les travaux sur les interactions béton/argile de façon générale sont très nombreux. Les besoins de connaissance sur le sujet par les organisations en charge de la gestion des déchets en environnement potentiellement argileux (Français, Belge, Japonais, Espagnol, Suisse...) nourrissent une recherche foisonnante et variée qui a su s'adapter avec le temps à l'évolution des concepts et surtout à l'avancée des connaissances. Durant les dix à quinze premières années, ces travaux se sont focalisés sur les perturbations que peuvent engendrer le panache alcalin provenant de l'eau interstitielle des bétons sur les composants argileux à travers des essais de type batch. Puis, progressivement, des questions se sont fait jour sur la tenue des matrices cimentaires dans les environnements multi-ioniques de type argileux et les travaux qui sont réalisés sous eaux, dans des contextes éloignés, peuvent servir à nourrir la compréhension de l'évolution de ce type de matériau en environnement argileux. Les premiers travaux avec de véritables interfaces ont lieu au début des années 2000. Ils s'accroissent à partir de 2005, pour aller vers des systèmes beaucoup plus représentatifs aujourd'hui. Les lignes qui suivent s'attachent à retracer cet historique de façon didactique, pour essayer de comprendre comment les travaux de recherche que j'ai dirigés s'articulent au final, avec cet état des connaissances.

- Etude du comportement géochimique des composants argileux en environnement basique et alcalin
– *Première phase*

La littérature sur le sujet du comportement des matériaux argileux en environnement alcalin, notamment des solutions alcalines, est la plus foisonnante concernant la problématique béton/argile. De nombreux articles traitent de l'impact de l'immersion d'argiles pures ou de roches argileuses dans des eaux à pH basiques.

De façon générale, des argiles plongées en eau alcaline (basique) ou hyperalcaline subissent une dissolution des feuillettes, notamment les montmorillonites et les kaolinites. En présence de KOH pour des pH supérieurs à 11,5, une illitisation de la smectite, processus conduisant à une réduction des propriétés de rétention de l'argile, souvent sous la forme de montmorillonite est systématiquement observée : que ce soient pour des smectites seules (Eberl et al., 1993), des smectites calciques (Inoue et al., 1983), des smectites sodiques ou calci-sodiques (Mosser-Rück et al., 2004). L'illitisation est un mécanisme qui est également identifié pour des assemblages minéralogiques de types smectite/ kaolinite en présence de KOH (Bauer et al., 1998), la dissolution de kaolinite nourrissant la formation d'illite.

En termes de phases formées, des zéolithes de types Phillipsite sont observées dans des expériences en batch sur des assemblages smectite/kaolinite dans des conditions hyperalcalines en présence de KOH et à température plus élevée que la température ambiante (Bauer et al., 1998 ; Mosser-Ruck et al., 2004). La précipitation ou non de zéolithes est justement un des enjeux des travaux de recherche développés par l'IRSN, cette phase ayant des capacités de rétention des cations importantes. La précipitation de calcite (Jefferies et al., 1988) en présence de portlandite et de carbonates est également constatée, tout comme celle de brucite lorsque les argiles de types smectites magnésiennes sont immergées (Lentz et al., 1985) dans des solutions de NaOH.

Ces études sur la stabilité des argiles pures sont une première étape pour la compréhension de l'évolution des matériaux argileux en environnement alcalin et basique. Progressivement, les travaux de recherche tendent vers une représentativité plus fidèle des matériaux argileux qui seront rencontrés dans Cigéo. Ainsi des séries de travaux portent sur la bentonite et sur des roches argileuses.

Les essais entre bentonite et solutions alcalines sont réalisés sur deux types de bentonite : la FEBEX (bentonite de la Serrata) et la MX-80 (bentonite du Wyoming). La pureté en argile de ce type de matériau, en interaction avec les eaux alcalines provoque des processus de dissolution/précipitation qui sont similaires à ceux observés sur des smectites pures, telle l'attaque des feuillets smectitiques (Ramirez, 2002). La formation de zéolithes est là aussi observée dans la majorité des essais, selon deux types : la phillipsite si le fluide est plutôt de type KOH, l'analcime si le fluide est de type NaOH (Ramirez et al., 2002 ; Cuevas et al., 2006 ; De La Villa et al., 2001). La précipitation de Tobermorite (C-S-H) est également constatée régulièrement lorsque la solution hyperalcaline contient de l'hydroxyde de calcium (Ramirez et al., 2002 ; Cuevas et al. 2006 ; Fernandez et al., 2010). La formation de M-S-H pour des smectites magnésiennes (Ramirez et al., 2002) ainsi que de calcite (Push, 1982) sont également rapportées.

Les essais batch entre une roche argileuse et des solutions basiques alcalines ou hyperalcalines sont très nombreux. Principalement trois roches argileuses provenant des laboratoires de recherche souterrains sont testées : l'argilite du Callovo-Oxfordien (Cigéo), l'argilite de Tournemire (IRSN) et l'argile à Opalines (Mont-Terri). La précipitation de C-S-H est constatée dans la plupart des cas (Claret et al., 2002 ; Adler et al., 1999). La précipitation de C-S-H (faible C/S) est systématique ainsi que celle de C-A-S-H (Adler et al., 1999), dès que du calcium est ajouté dans la solution d'attaque. Les précipitations de zéolithes sont là aussi observées que cela soit des phillipsites (Chermak et al., 1993) ou des analcimes (Savage et al., 2010 ; Ramirez et al., 2005). Illitisation, précipitation de calcite (Claret et al., 2002 ; Ramirez et al., 2005) (Devol Brown et al., 2007) ou bien encore dissolution de quartz (Claret et al., 2002) sont également relevées. Il est d'importance notable de noter que la présence de matière organique semble protéger les feuillets argileux (Claret et al., 2002). Cette matière organique est attaquée par la solution basique hyperalcaline et conduit à sa solubilisation.

Il est à noter que l'augmentation de la température dans les essais batch a favorisé i/ la réactivité des minéraux argileux : dissolution de la smectite, précipitation d'illite (Ramirez et al. 2002 ; Bauer et al., 1998 et Mosser Rück et al., 2004), ii/ la dissolution du quartz (Push, 1982), iii/ la précipitation de zéolites ($T^{\circ} > 60^{\circ}\text{C}$).

Au final, l'ensemble des mécanismes identifiés sur la totalité des essais permet de construire une base minéralogique, rapportant l'ensemble des chemins réactionnels susceptibles de se produire lorsque l'on place un matériau argileux en environnement alcalin.

- Etude de l'évolution physico-chimique des matériaux cimentaires dans des solutions multi-ioniques – Première approche sur le vieillissement des matériaux cimentaires en environnement argileux

Les eaux porales des roches argileuses sont plus ou moins chargées en éléments chimiques à caractère agressif vis-à-vis des bétons. L'eau naturelle en équilibre avec la formation du Callovo-Oxfordien (comme les autres solutions d'eau argileuse) présente une composition multi-ionique, celle d'une eau de mer diluée, susceptible de perturber les matériaux cimentaires (Tableau 2). Ses concentrations en sulfate, chlorure, magnésium et carbonate dissous, ainsi que son pH neutre sont les principaux facteurs d'agression. Cette solution est classée comme XA-2 selon la norme AFNOR (AFNOR-NF EN 206) qui classe l'agressivité des environnements en fonction de leur pH et des concentrations dans la solution naturelle vis-à-vis du béton. Elle

peut générer une agression modérée des matériaux cimentaires. Cette classification est essentiellement liée à la concentration en sulfate, les autres agents agressifs étant classés XA-1 ou non classés.

Tableau 2 – Compositions chimiques des eaux porales en équilibres avec les formations argileuses de trois principaux laboratoires de recherche européens (en mmol.L⁻¹).

	Na	K	Ca	Si	Mg	SO ₄	Cl	HCO ₃	pH
Callovo-Oxfordien (France) <i>Gaucher et al., 2007</i>	45,6	1	7,4	0,2	6,7	15,6	41	3,3	7,1
Toarcien (France) <i>Tremosa et al., 2012</i>	23,5	0,8	1,5	0,03	0,7	9,5	4,5	4,6	7,4
Opalines (Suisse) <i>Pearson et al., 2003</i>	250	2	23	0,1	39	18	340	1,6	7,2

Jusqu'à cette dernière décennie, les travaux portant sur l'agressivité des bétons dans des environnements multi-ioniques ne reposaient que sur des travaux expérimentaux proposant l'immersion de matériaux cimentaires dans des eaux douces ou des eaux de mer. En effet, différents types d'eau sont testés dans le but de comprendre la hiérarchisation de ces processus.

Dans le cas d'une eau douce, la concentration des ions est relativement diluée. Pour un matériau de type Portland immergé, la lixiviation (décalcification) est le processus le plus important bien qu'une très fine couche de calcite se forme en surface. Cette couche se forme à partir des ions hydrogénocarbonates de la solution et du calcium libéré lors de la lixiviation de la pâte de ciment (Kurashige et al., 2007). Dans le cas d'une eau plus concentrée en calcium (d'un facteur 2 par rapport à la précédente), Moranville et al. (2004) montrent que l'altération est divisée par 5 et ne se produit que sur les premières centaines de microns par rapport à une eau pure à cause de la formation d'une croûte de calcite qui diminue la cinétique d'altération.

Dans le cas d'une eau de mer, si les éléments en solutions sont en nature comparables, la charge ionique est bien plus élevée, notamment en sodium, chlorures, calcium, magnésium, sulfates et carbonates. Ces éléments agressifs vont provoquer sur le matériau cimentaire des attaques couplées. La carbonatation est le processus majeur. Une croûte de calcium, plus épaisse qu'en eau douce, se forme rapidement, limitant la propagation de l'altération dans le matériau cimentaire (Moskvin et al., 1980). Les ions sulfates présents en grande quantité entraînent une attaque sulfatique à l'origine de la précipitation de gypse et d'ettringite. Cependant, la formation de la croûte de calcite limite son extension dans le matériau (Kamali et al., 2008 ; Moranville et al., 2004). Parallèlement à l'action des sulfates, le magnésium participe à la formation d'une couche de brucite (hydroxyde magnésium) près de l'interface (Bonen & Cohen, 1992 ; Brown & Hooton, 2002). Dans les zones extrêmement altérées où la portlandite est absente et les C-S-H fortement décalcifiés, des formations de gels silico-magnésiens, type M-S-H, sont observées (Brown & Hooton, 2002).

Concernant les interactions entre les eaux naturelles de roche et les matériaux cimentaires, on peut citer l'étude sur le comportement de matériaux cimentaires CEM I et bas-pH immergés dans une solution représentative d'une eau porale granitique (Garcia-Calvo et al., 2010). Les résultats mettent en évidence là aussi la formation de M-S-H dans les matériaux cimentaires de type bas-pH.

Une seule et unique étude sur le comportement des matériaux cimentaires en eau synthétique représentative de l'eau porale d'une argilite est menée jusqu'à aujourd'hui (Dauzères et al., 2014).

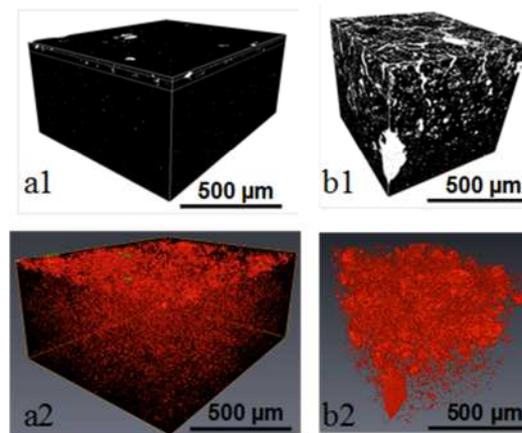


Figure 9 - Comparaison des microstructures de pâtes de ciment CEM I et bas-pH immergées en eau synthétique argileuse du CO_x à 25°C durant 5 mois : 1) Porosité de la pâte de ciment CEM I ; a2) Vue 3D du réseau poreux dans la pâte de ciment CEM I ; b1- Porosité dans la pâte de ciment bas-pH ; b2- Vue 3D du réseau poreux dans la pâte de ciment bas-pH (Dauzères et al., 2014).

Elle a pour but une nouvelle fois de comparer le comportement physico-chimique de pâtes de ciment bas-pH et CEM I immergées dans cette solution. L'originalité dans le présent système est le respect de la pression partielle en CO₂ (30 fois supérieure dans le CO_x par rapport à l'atmosphère) qui participe à l'acidification de la solution d'attaque. Les résultats mettent en évidence une grande instabilité chimique et microstructurale de la pâte bas-pH, alors que le matériau CEM I est protégé par une gangue de calcite réduisant considérablement la progression de la perturbation. La très forte désagrégation de la matrice bas-pH s'accompagne d'une décalcification totale des C-S-H, de la formation de M-S-H et d'une carbonatation en profondeur.

Les deux parties qui viennent d'être détaillées (altération des phases argileuses en solutions basiques alcalines et évolution physico-chimique des matériaux cimentaires en environnement multi-ionique) servent de socle à la modélisation des interactions béton/argile. Depuis la fin des années 2000, des programmes de recherche entre ces deux matériaux dans le cadre d'essais plus représentatifs des futures interactions dans le stockage profond, sont conduits afin de vérifier la véracité des mécanismes réactifs préalablement décrits.

- Etude de l'évolution physico-chimique des interfaces composants cimentaires /composants argileux - *Une complexification dédiée à une compréhension globale du système*

Expérimentations, modélisations, exploitation d'analogues naturels, même si la problématique de l'étude des interfaces est moins traitée que celle de l'impact du panache alcalin sur les matériaux argileux, les dix dernières années montrent un intérêt croissant pour cette thématique. En premier lieu calée sur une approche plus géochimique traitant des chemins réactionnels, elle s'intéresse rapidement à l'influence que ces processus ont sur la microstructure des matériaux pour identifier l'évolution des propriétés de transfert, principalement diffusives.

Les interfaces étudiées sont multiples. Toutes les argilites sont testées : celle de Boom (Read et al., 2001), celle du CO_x de Bure sous forme remaniée (Dauzères et al., 2010) ou sous forme naturelle (Lerouge et al., 2014), l'argilite du Toarcien de Tournemire (Tinseau et al., 2006 ; Devol-Brown et al., 2007, Gaboreau et al., 2011) ou bien encore les argiles à Opalines du Mont Terri (Jenni et al., 2014 ; Dähn et al., 2014). D'autres argiles sont investiguées comme les argiles de Maqarin (Dähn et al., 2014), des argiles naturelles du Lias inférieur (Abubaker et al., 2014a et b), ou bien encore des bentonites (Fernandez et al, 2006 ; Cuevas et al., 2006). Récemment des expériences consistent même à mettre en contact des argiles smectitiques pures (Shafizadeh et al., 2015).

Les matériaux cimentaires testés au contact sont principalement des matériaux à base de ciment Portland (CEM I ou CEM II) sous forme de bétons, mortiers ou pâtes de ciment. On notera des travaux de plus en plus fréquents avec les questionnements lourds sur l'évolution physico-chimique des bétons bas-pH. Ainsi plusieurs

auteurs mettent ce type de matériau, dont les formulations sont très aléatoires, en contact avec des matériaux argileux. Ainsi une série d'expériences est menée sur des bas-pH ternaires composés de CEM I, de fumée de silice et de cendres volantes (Dauzères, 2010), et sur deux autres types de formulation : ESDRED, mélange de CEM I et de fumée de silice ; LAC (Low Alkaline Cement), mélange de CEM III/B, de nanosilice et de laitiers (Jenni et al., 2014).

Les résultats sur le plan géochimique soulignent pour les ciments de type Portland une altération modérée dans le temps. Les mécanismes prépondérants sont une décalcification (Read et al., 2001 ; Jenni et al., 2014) due à la dissolution totale ou partielle de portlandite et à la décalcification partielle des C-S-H (Dauzères et al., 2010). A 20°C, la carbonatation sur des interfaces parfaitement jointives est très diffuse et ne participe pas à ralentir considérablement la perturbation. Des enrichissements conjoints ou dissociés en magnésium, silicium, aluminium et soufre sont constatés (Jenni et al., 2004 ; Lerouge et al., 2014 ; Dauzères et al., 2010). La précipitation d'ettringite est clairement identifiée jusqu'à 50°C (Dauzères, 2010), tout comme parfois celle de brucite ou de thaumasite pour des températures inférieures à 20°C (Abubaker et al., 2014a et b). La formation de gels, soit de type C-S-H avec de faibles rapports C/S est souvent rapportée (Fernandez et al., 2006), soit de type sépiolite (Jenni et al., 2014 ; Read et al., 2001). Dans le cas d'essais menés à température très élevée (120°C), des tobermorites sont observées (Fernandez et al., 2006).

Dans le cas d'interfaces composées de matériaux cimentaires bas-pH, la formation de gels silico-magnésiens est systématiquement observée, accompagnant une décalcification systématique (Dauzères, 2010 ; Jenni et al., 2014). Si la formation de M-S-H est suspectée, elle n'est cependant pas démontrée.

Dans le matériau argileux, la plupart des processus déjà présentés lorsque les roches sont directement plongées dans une solution basique alcaline sont retrouvés. Il existe tout de même quelques différences d'importance. Les zéolithes ne sont jamais observées dans des expériences aux interfaces sauf à très haute température (120°C), ou alors dans des essais en transfert convectif (Fernandez et al., 2006). Egalement, la kaolinite, à 25°C et 50°C reste stable sur des durées d'expérience pluriannuelles (Dauzères et al., 2010 ; Dauzères, 2010 ; Dähn et al., 2014). Pourtant les modélisations, malgré ces éléments expérimentaux, proposent toujours des précipitations de zéolithes et des dissolutions des composants argileux primaires de la roche argileuse (Trotignon et al., 2006 ; Trotignon et al., 2007 ; De Windt et al., 2004 ; Fernandez et al., 2009 ; Marty et al., 2009) , justifiant ces différences par la cinétique seule.

Si la cinétique peut expliquer en partie certains aspects des mécanismes, notamment l'altération des minéraux argileux, comment expliquer alors que la simulation numérique éprouve des difficultés majeures à reproduire l'extension des fronts de perturbation, notamment dans les matériaux cimentaires. La microstructure, son évolution en fonction des mécanismes de dissolution/précipitation et son impact sur les propriétés de transport des matériaux est potentiellement une piste à retenir. Dans cette optique, quelques travaux de recherche se sont intéressés à l'évolution de la microstructure de part et d'autre de l'interface (Dauzères, 2010 ; Gaboreau et al., 2011 ; Shafizadeh et al., 2015). De façon générale, dans des essais réalisés en température, la dissolution de la portlandite contrôle l'évolution de la microstructure dans le matériau cimentaire, générant une ouverture de macropores et de la porosité totale.

Orientations données à partir de la synthèse bibliographique :

En 2010, au regard de ces travaux multiples, de l'absence de représentativité des essais ne proposant pas d'interfaces matériaux/matériaux (en termes d'évolutions chimiques, minéralogiques et microstructurales), j'ai fait le choix d'orienter mes activités de recherche dans le domaine des contacts béton/argile sur des points qui sont apparus sous-étudiés, à savoir :

- Les évolutions à plus long terme des interfaces par l'exploitation d'analogues ouvragés, pour vérifier que la différence de temps entre expérimentation et simulation est l'une des explications justifiant la différence d'évolution minéralogique (formation de zéolithes, dissolution de kaolinite ...). Une telle approche devra permettre de trancher si oui ou non l'aspect cinétique est le seul critère expliquant ces variations.
 - L'évolution physico-chimique des bétons bas-pH en environnement argileux. A la lumière de cette synthèse bibliographique, les études en interface avec des composants argileux sur les matériaux à base de liant bas-pH sont extrêmement rares. Les essais en eau du CO_x montrent que ce type de matériau peut présenter des instabilités minéralogiques et microstructurales fortes dans ce type d'environnement. De plus, la connaissance de ce matériau est très limitée, notamment son vieillissement. Il s'agit donc de s'assurer par l'expérimentation et la simulation numérique que ce matériau puisse être utilisé dans un environnement argileux sur le long terme.
 - L'influence de la température sur les mécanismes réactifs aux interfaces. La quasi-totalité des essais aux interfaces est réalisée à des températures inférieures à 50°C, alors que des températures supérieures pourraient être atteintes sur certaines zones dans Cigéo. Il s'agit de s'assurer qu'il n'y a pas une accélération des processus réactifs et notamment des processus de dissolution qui pourraient accélérer l'altération de la matrice cimentaire.
-

3.1.2. Etude du vieillissement physico-chimique des interfaces ciment Portland / argilite à moyen terme par l'exploitation d'analogues ouverts.

Objectifs du programme :

- Evaluer le comportement des interfaces bétons/argiles dans des conditions *in situ* à plus long terme ;
- Valider le choix dans les simulations de maintenir certains processus réactifs qui n'ont jamais pourtant été constatés à l'échelle d'expériences en laboratoire ;
- Mesurer l'extension du front de panache alcalin dans l'argilite et l'impact sur les propriétés de rétention de la roche.

Dans les années 1990, dans la SET, de nombreux forages ont été réalisés depuis le tunnel pour extraire des carottes de roche argileuse afin de caractériser le site. Presque systématiquement, ces forages ont ensuite été comblés avec des matériaux cimentaires à titre pratique, que ce soit des bétons, des mortiers ou bien des pâtes de ciment. Entre 15 et 20 ans plus tard, la décision a été prise de surcarotter ces forages comblés, pour aller expertiser les interfaces avec la roche argileuse, sur des durées de temps impossibles à atteindre en laboratoire.

Les analogues ouverts étudiés sont les forages DM et CD. La nature des ciments utilisés pour la confection du matériau de remplissage sont des ciments CEM II/A et CEM II/B, ciments Portland avec ajouts notamment calcaire (ciment blanc). Si certes ce type de formulation ne sera sans doute pas une formulation utilisée dans Cigéo, elle revête néanmoins l'intérêt d'être composée d'une matrice minéralogiquement (Portlandite + C-S-H) et chimiquement (KOH et NaOH dans la solution porale) proches. Une analogie en termes de comportement physico-chimique peut donc être envisagée.

Dans le cas de l'analogue ouvert DM, l'enjeu consiste principalement à s'intéresser à l'extension de la perturbation alcaline et plus secondairement aux transformations minéralogiques. L'essentiel des caractérisations est réalisé sur un échantillon de contact entre une pâte de ciment CEM II et l'argilite à 3 m de profondeur, dans une zone peu perturbée mécaniquement et saturée en eau. Après une période d'interaction estimée à 15 ans, l'argilite présente sur toute la hauteur une frange sombre centimétrique (1 à 1,5 cm) (Figure 10). Les caractérisations chimiques et minéralogiques sur cette frange sombre, à partir des analyses au Microscope Electronique à Balayage équipé de Spectromètres à Dispersion d'Energie (MEB-EDS) et au Microscope Electronique à Transmission (MET), mettent en évidence la précipitation de phases cimentaires de type ettringite et C-S-H. Les phases argileuses ne semblent pas subir de perturbation importante.

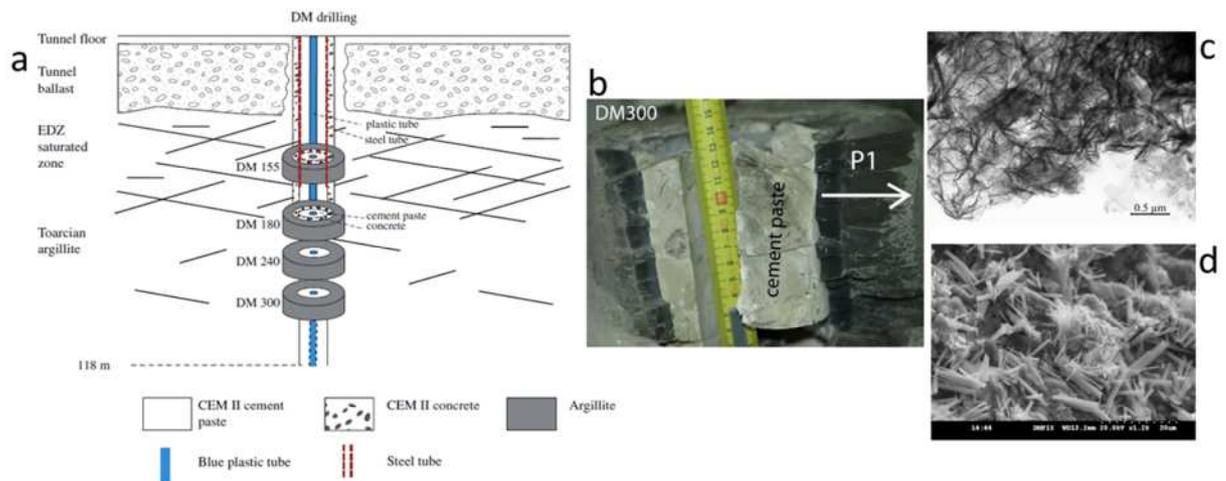


Figure 10 – a) Schéma de la zone de prélèvement de l'interface matériaux cimentaires/argilite de Tournemire dans le forage DM ; b) photo de la zone de contact entre la pâte de ciment CEM II et l'argilite à 3 m de profondeur ; c) et d) images MET de C-S-H et MEB d'ettringite dans la frange sombre de l'argilite au contact de la pâte de ciment. (P1 constitue le profil étudié dans l'argilite) (Techer et al., 2012).

La question principale qui se pose est de savoir si la frange sombre dans l'argilite délimite ou non l'extension du panache alcalin. Pour tenter d'y répondre, des méthodes isotopiques basées notamment sur le rapport isotopique du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) sont utilisées. Le lecteur peut se rapporter à la publication de Techer et al. (2012) pour avoir plus de détails sur la méthodologie. Le strontium pouvant être considéré comme un analogue du calcium, sa signature isotopique différera en fonction de son origine. Ainsi le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les C-S-H et les carbonates du matériau cimentaire présente une signature bien plus riche en ^{87}Sr que dans l'argilite où il est notamment contenu dans les carbonates. En fonction des échanges de matières qui se produisent entre les deux milieux, cette signature évolue et il est donc possible de déterminer la profondeur de la perturbation en parallèle de l'évolution de ce rapport isotopique (Figure 11). Très clairement, l'échantillon DM après plus de 15 ans de contact, présente notamment une extension de la perturbation alcaline entre 3 et 4 cm de profondeur, soit plus d'un facteur 2 par rapport au front de perturbation minéralogique (frange sombre) identifié avec les outils de caractérisation plus communs. Ce résultat met en lumière que l'extension du panache alcalin peut-être découpé a minima en deux blocs : un premier qui réagit avec la matrice causant des évolutions minéralogiques et un second dont les interactions avec le matériau sont plus à la marge.

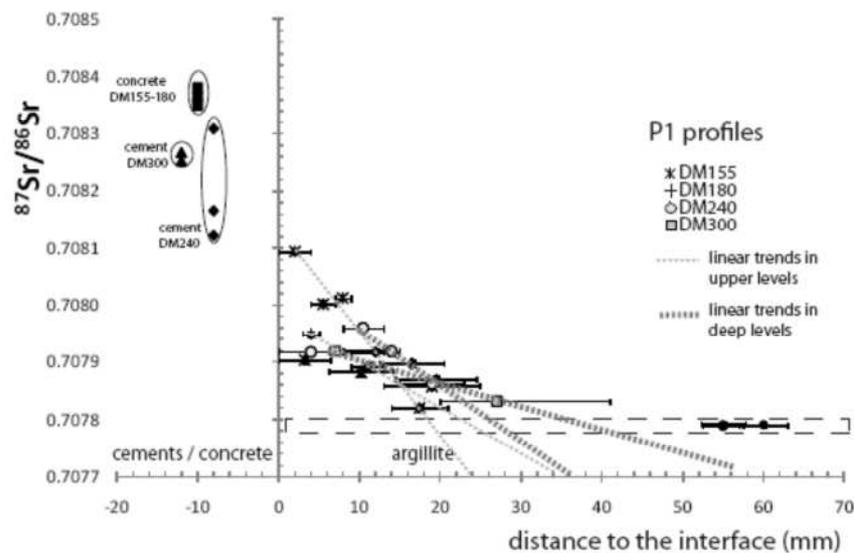


Figure 11 – Evolution du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ à l'interface pâte de ciment CEM II/argilite de Tornemire après plus de 15 ans de contact. Mise en évidence de l'extension du panache alcalin (Techer et al., 2012).

Une fois ce constat établi sur l'extension de la perturbation, une étude se propose d'aller regarder plus en détail l'ensemble des mécanismes réactifs aux interfaces, l'impact que ceux-ci ont sur les propriétés de rétention et de réaliser un exercice de simulation numérique pour tenter de comprendre la chronologie des échanges de solutés entre les deux matériaux, notamment pour le cas du calcium.

Ce travail complémentaire s'appuie sur l'exploitation des interfaces provenant du surcarottage du forage CD. Sur des contacts vieux de plus de 20 ans, toute une batterie d'outils de caractérisation (MEB-EDS, MET, ATG, BET, DRX, analyses isotopiques, calcimétrie, COT-METRE) sont croisés pour tenter d'apporter une connaissance approfondie de l'évolution physico-chimique d'une part de l'argilite, notamment de la frange sombre, mais également dans le domaine de la géochimie du matériau cimentaire. Les simulations numériques réalisées en parallèle le sont avec les codes géochimiques CHESS (Van der Lee, 1998) et de transport réactif HYTEC (Van der Lee et al., 2003).

La campagne de prélèvement est analogue à celle utilisée pour l'échantillon DM. Macroscopiquement parlant, si rien n'est visible au niveau du matériau cimentaire, l'argilite présente là aussi une frange sombre d'une épaisseur de perturbation similaire à celle observée après 15 ans. Il est donc déjà possible de dire en première approche que la perturbation (minéralogique) ne progresse pas entre 15 et 20 ans. Cela signifie-t-il que l'ensemble du réservoir d'alcalins (sous forme d'hydroxydes) a déjà été lixivié après moins de 15 ans ? L'absence de progression de la perturbation semble le sous-entendre.

Les analyses du solide dans l'argilite mettent en évidence que les transformations minéralogiques ont lieu essentiellement dans la frange sombre de l'argilite jusqu'à environ 13 mm de l'interface. Cette zone présente une précipitation de carbonates de calcium, de C-S-H, ainsi qu'un enrichissement en illite des interstratifiés de type illite/smectite (en proportion), sans pour autant conclure à un phénomène irréversible d'illitisation. Le résultat de cette succession de transformations minéralogiques engendre une chute caractéristique de la surface spécifique et donc une réduction du pouvoir de rétention du matériau dans cette partie de la roche (Figure 12).

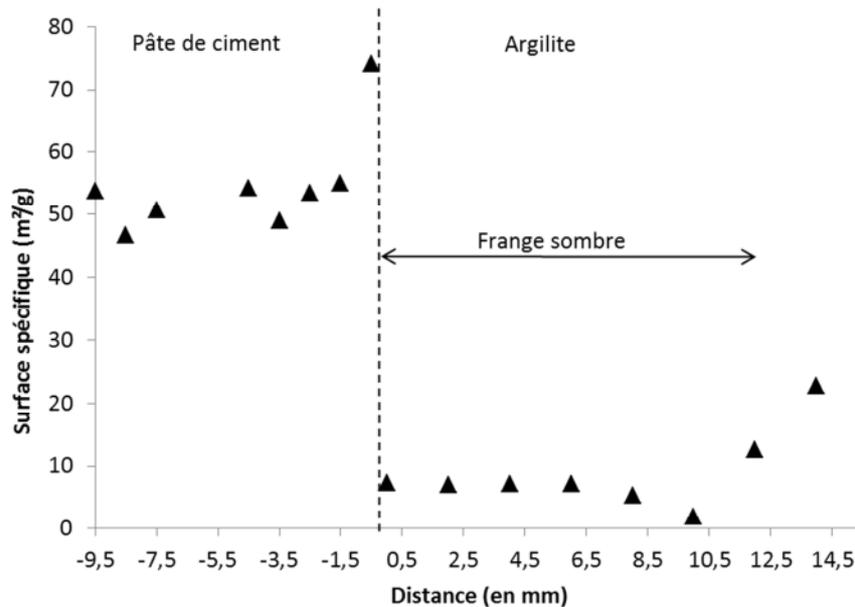


Figure 12 – Evolution de la surface spécifique autour d'une interface pâte de ciment CEM II/argilite après 20 ans d'interaction sur la station expérimentale de Tournemire (Bartier et al., 2013).

La surface spécifique mesurée classiquement pour l'argilite de Tournemire se situe autour de 20-25 m²/g de roche, valeur qui est retrouvée à l'extérieure de la frange sombre. A l'intérieure de celle-ci, la surface spécifique chute en dessous 10 m²/g en lien avec les transformations minéralogiques.

A l'opposé, le matériau cimentaire voit au contact de la roche sa surface spécifique augmentée en lien avec sa décalcification et la formation de C-S-H à faibles rapports C/S. La dissolution de la portlandite est le principal mécanisme identifié, ainsi qu'une carbonatation peu intense. Les analyses isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mettent en évidence deux mécanismes successifs au niveau de l'échange de strontium, analogue du calcium. Si naturellement un fluide cimentaire riche en calcium a pénétré dans l'argilite par gradient de concentration, il semblerait qu'un fluide provenant de l'argilite est aussi réalisé le chemin inverse, comme en témoigne la signature en strontium sédimentaire dans le ciment. Le lecteur pourra se reporter à l'article de Bartier et al. (2013) pour plus de détails sur les analyses. Difficilement envisageable intuitivement au regard du gradient de concentration en calcium largement en faveur du ciment, un exercice de modélisation est réalisé pour essayer de déterminer la possibilité que du calcium provenant de la roche hôte puisse diffuser vers le ciment (Figure 13).

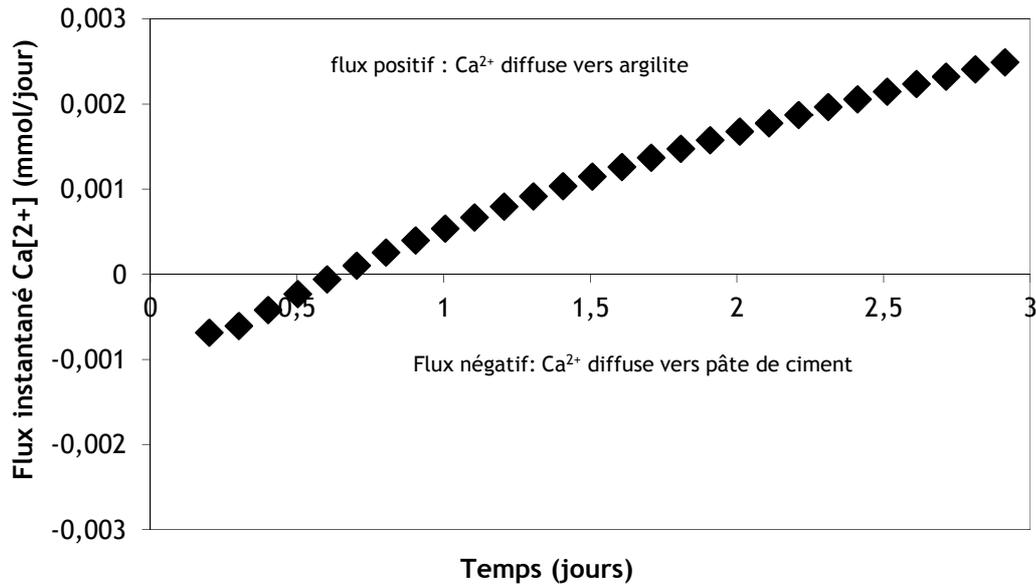


Figure 13 – Modélisation HYTEC de l'évolution du flux de calcium autour de l'interface pâte de ciment CEM II/argilite dans les deux premiers jours. Mise en évidence d'un transfert de calcium sédimentaire vers le matériau cimentaire durant les premières heures (Bartier et al., 2013).

Le résultat de simulation souligne qu'en effet lors des premières heures d'interaction entre les deux matériaux, le gradient en calcium est légèrement en faveur de l'argilite et permet la diffusion de cet élément vers le ciment et cause la précipitation de carbonates avec pour origine un fluide sédimentaire d'où la signature isotopique identifiée. Rapidement, avec la lixiviation des alcalins de l'eau porale de la pâte de ciment, la concentration en calcium par rééquilibrage remonte, le gradient s'inverse et le flux de calcium est désormais orienté du ciment vers l'argilite (Figure 14).

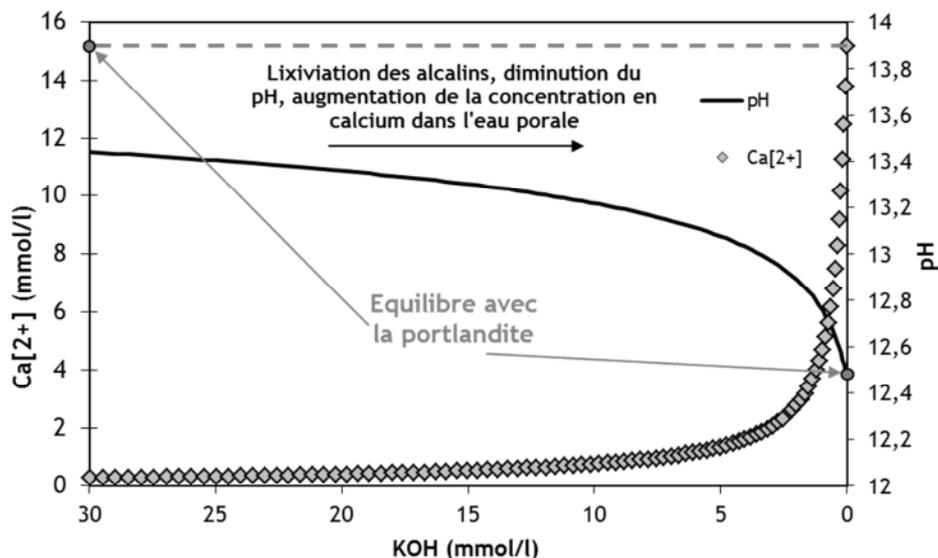


Figure 14 – Modélisation CHES de l'évolution de la concentration en calcium dans une eau porale de matériau cimentaire Portland en parallèle de la lixiviation des alcalins (Bartier et al., 2013).

Les simulations en transport réactif ayant permis la définition des flux à l'interface sont contraintes afin de respecter les évolutions minéralogiques observées expérimentalement (Figure 15). Les calculs sont réalisés à l'équilibre thermodynamique, comme si la totalité des surfaces des minéraux était réactive. Cette simplification

est forte car l'accessibilité des surfaces des minéraux, notamment argileux, est complexe et induisent des cinétiques réactives qui sont souvent utilisées dans les travaux de modélisation de ce système (De Windt et al., 2008 ; Trotignon et al., 2007 ; Marty et al., 2009). Cependant, les incertitudes sont également très fortes au niveau des valeurs de ces cinétiques. Sur ce constat, il est fait le choix de rester à l'équilibre thermodynamique notamment pour se rendre compte de l'évolution du flux de calcium. La base de données thermodynamiques est également considérablement réduite aux phases susceptibles de se former, sans intégrer les minéraux de type zéolithes par exemple, jamais observées expérimentalement dans ce système à cette température.

Ainsi les mécanismes réactifs simulés dans le matériau cimentaire sont la carbonatation causant une précipitation de calcite, la décalcification liée à la dissolution de la portlandite et à la réduction du rapport C/S dans les C-S-H, ainsi que la précipitation d'ettringite. L'altération de l'argilite est quant à elle représentée par un simple mécanisme d'illitisation (dissolution de la smectite et précipitation d'illite).

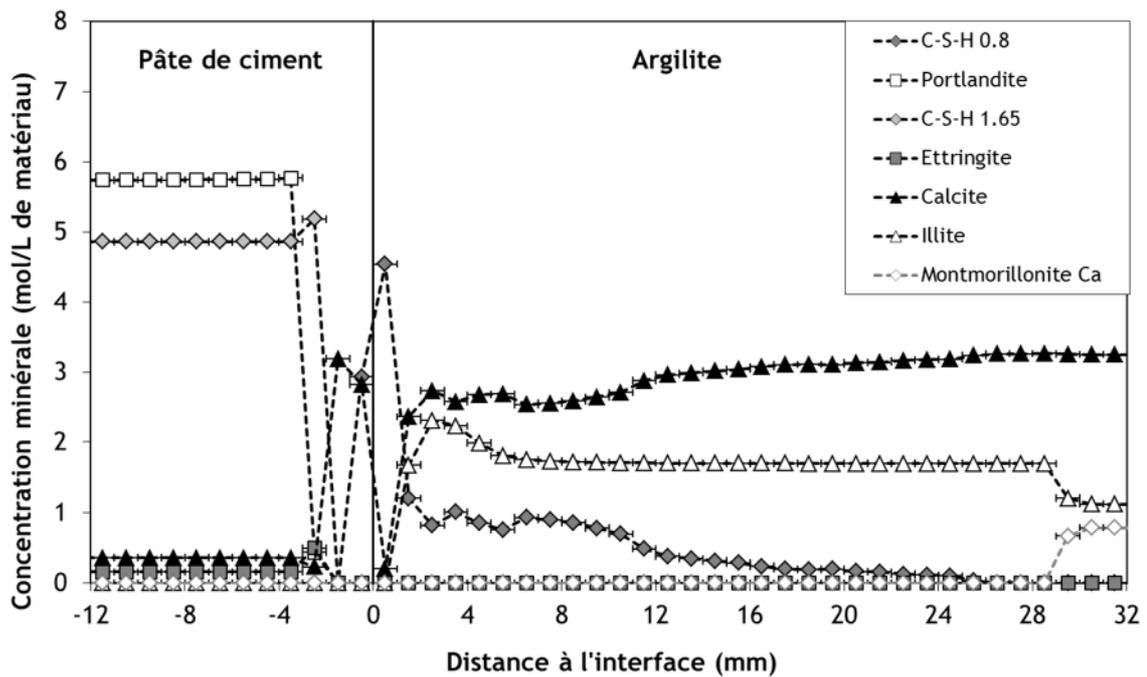


Figure 15 – Modélisation HYTEC simplifiée à l'équilibre thermodynamique de l'évolution minéralogique à l'interface CEM II / argilite dans l'échantillon CD après 20 ans d'interaction (Bartier et al., 2013).

À retenir sur les interactions béton/argile dans les analogues ouvragés

- L'exploitation des analogues ouvragés pour traiter des interactions bétons/argiles est une démarche qui permet d'accéder à des temps d'interactions uniques, inenvisageables en laboratoire.
- Cette approche permet d'appréhender les cinétiques de précipitation/dissolution des phases argileuses notamment, mais également les questionnements importants vis-à-vis de la possible formation de zéolithes.
- Les résultats sur les évolutions chimiques et minéralogiques mettent en évidence que les mécanismes réactifs sont identiques aux systèmes étudiés jusqu'à présent et qu'il ne semble pas y avoir d'effet cinétique caractéristique en passant de l'échelle laboratoire à l'échelle des analogues.
- Les analyses isotopiques permettent très clairement de mettre en évidence la réelle extension du front du panache alcalin. Celui-ci dépasse très largement la zone de transformations minéralogiques, cette dernière présentant une texture beaucoup plus sombre, associée à une réduction forte de ses propriétés de rétention avec une diminution de sa surface spécifique.
- D'un point de vue quantitatif, l'extension au-delà de 15 ans ne semble plus progresser, témoignant potentiellement d'un tamponnage par le matériau argileux.

Si la décharge alcaline provenant du ciment reste intéressante d'un point de vue extrapolation sur Cigéo, l'évolution physico-chimique des matériaux cimentaires revête un intérêt plus modeste. En effet, les formulations utilisées de type CEM II ne sont pas représentatives des matériaux qui seront utilisés dans l'installation de stockage. De plus, les conditions de mise en place, ou encore les conditions de saturation sont mal connues et apportent des incertitudes fortes limitant les interprétations. Pour toutes ces raisons, cette approche a été arrêtée à partir de 2012 pour s'orienter vers des essais dédiés, soit en conditions in situ, soit en laboratoire.

3.1.3. Etude du vieillissement physico-chimique de matériaux cimentaires bas-pH en environnement argileux

Objectifs du programme :

- Evaluer le comportement des matériaux à base de liants bas-pH placés dans un environnement argileux ;
- Confirmer la sensibilité à la perturbation magnésienne ;
- Evaluer l'impact du matériau sur l'environnement argileux.

En 2010 et 2013, des prélèvements présentant des interfaces béton/argile dans une étude démarrée en 2008 sont réalisés dans le laboratoire souterrain du Mont –Terri en Suisse, au cœur de la couche d'argiles à Opalines (OPA). Le projet de recherche nommé CI (Cement Clay Interaction) a pour but d'étudier l'évolution physico-chimique dans le temps, en conditions *in situ*, de plusieurs types d'interfaces : CEM I / bentonite, CEM I / OPA, bas-pH type ESDRED (CEMI + fumée de silice), bas-pH type LAC (Low Alkaline Cement) en contact là aussi avec la bentonite ou l'OPA (Figure 16). Pour plus de précisions sur la composition des liants bas-pH, le lecteur peut se reporter aux publications de Lothenbach et al. (2012 et 2014).

Je me suis intéressé particulièrement à l'évolution des matériaux à base de liant bas-pH dans ces conditions *in situ*. Dans le cadre de cette étude, il est intéressant de noter que les deux formulations choisies pour ce type de matériau diffèrent. Cela a d'ailleurs un impact sur la chimie de l'eau porale. Là où le béton ESDRED présente un pH faiblement basique (environ 11,4 à 20°C), le béton LAC lui présente un pH plus élevé juste en dessous de l'équilibre avec la portlandite (environ 12,3 à 20°C). Malgré cette différence de chimie initiale, les résultats mettent en évidence deux évolutions physico-chimiques parfaitement identiques après interaction avec l'OPA.

Après 2,5 et 5 ans d'interactions, les fronts de perturbation s'étendent sur plusieurs millimètres (observables macroscopiquement). Les analyses par MEB-EDS présentent deux mécanismes majeurs d'altération : la décalcification de la matrice C-S-H et l'enrichissement en magnésium sur toute l'épaisseur décalcifiée. Cette réactivité entre en écho avec des travaux préalablement réalisés sur des pâtes de ciment bas-pH (formulation de référence Andra T1_{CV}) soit immergées en eau représentative du CO_x, soit en contact direct avec de l'argilite du CO_x (Dauzères, 2010). Dans les deux études, l'eau de départ de l'environnement agressif contenait du magnésium (entre 30 et 40 mmol/L pour l'OPA et moins de 10 mmol/L pour le CO_x). Dans le cas de la présente expérience, l'enrichissement en magnésium est clairement plus marqué pour les deux matériaux (Figure 17).

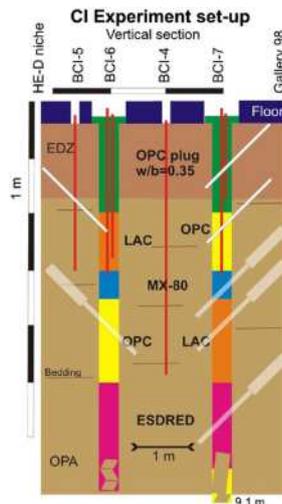


Figure 16 – Dispositif *in situ* de l'expérience CI et localisation des prélèvements lors des campagnes de 2011 et 2013 après respectivement 2,5 et 5 ans d'interactions entre les composants cimentaires et argileux (Dauzères et al., 2016).

Discuté à plusieurs reprises dans des études précédentes, cet enrichissement en magnésium associé à une concentration en silicium, serait le fruit de la précipitation de silicates de magnésium hydratés, ou M-S-H (Dauzères, 2010 ; Dauzères et al., 2014 ; Jenni et al., 2014 ; Garcia Calvo et al., 2010). Inconnue dans les bases de données thermodynamiques, pas réellement caractérisée, la formation de cette phase reste jusqu'à cette étude au stade d'hypothèse. Cependant, déjà observée dans les attaques à l'eau de mer (concentrations en magnésium plus élevées), une telle précipitation semble causer une perte de cohésion de la matrice cimentaire, via le remplacement des C-S-H par des M-S-H (phase non liante) (Dauzères, 2010).

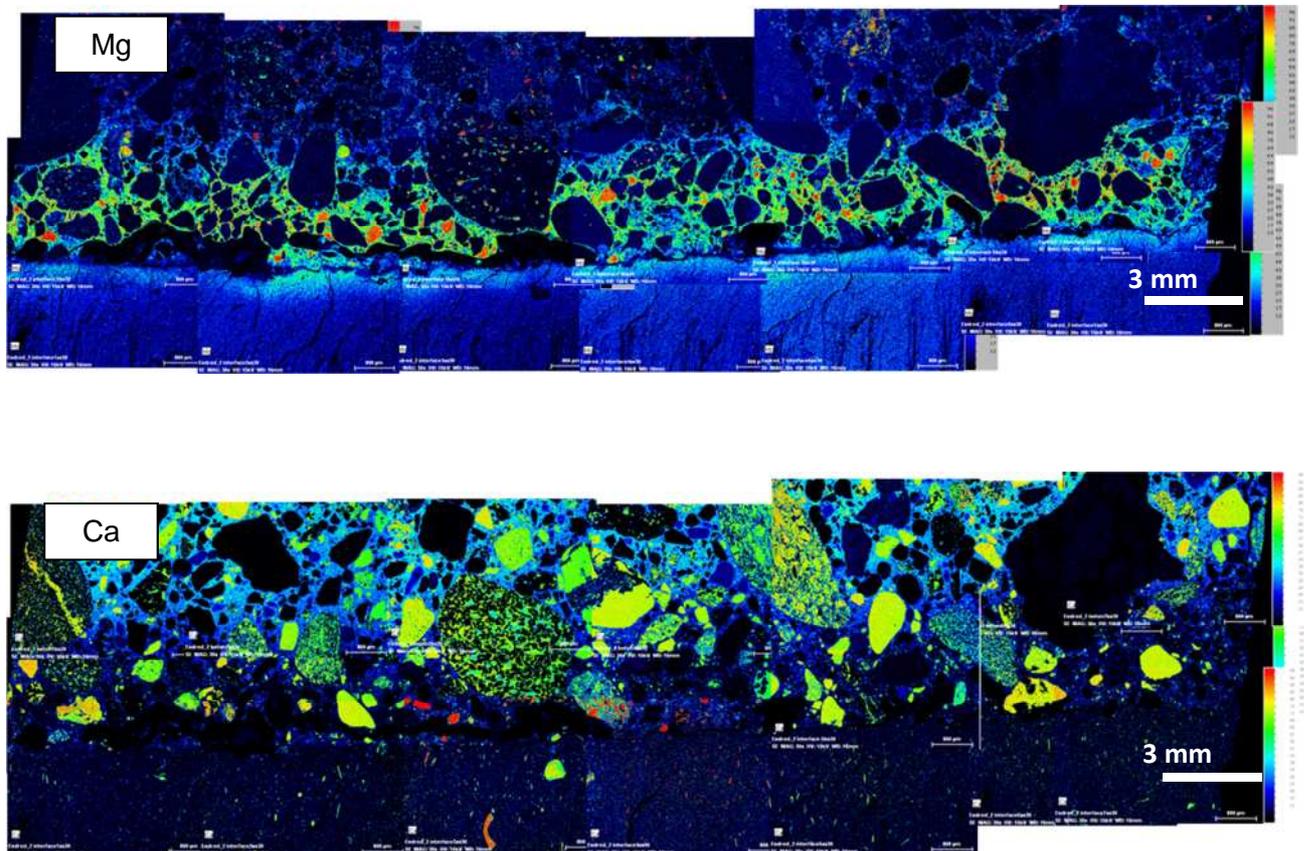


Figure 17 – Cartographies EDS en séries du magnésium et du calcium pour le béton ESDRED après 5 ans d'interactions avec l'environnement argileux de l'OPA (Dauzères et al., 2016).

Initialement, le matériau bas-pH peut être considéré comme une matrice de C-S-H avec un faible rapport stœchiométrique C/S (entre 0,8 et 1,1). La perturbation magnésienne qui pénètre dans le matériau peut se traduire sous deux formes en termes d'impact sur cette matrice : i/ soit il s'agit d'un processus d'échange cationique (Ca remplacé par Mg) dans la structure des C-S-H ; ii/ soit il s'agit d'un processus de dissolution/précipitation. Les résultats par RMN ^{29}Si , qui certes ne permettent pas de conclure sur ce point précis, apporte tout de même des éléments de réponse quant à l'évolution de la structure cristalline de la zone perturbée (Figure 18). Initialement, la matrice C-S-H est constituée principalement de sites Q2, c'est-à-dire de longues chaînes de tétraèdres de silicium (alors qu'un CEM I sera principalement composé de sites Q1 : chaînes courtes). Avec l'arrivée de la perturbation magnésienne, une réticulation entre ces chaînes est constatée (formation de sites Q3). La structure cristalline d'un M-S-H qui est d'ailleurs donné à titre de comparaison présente clairement ce phénomène de réticulation entre les chaînes. Si des indices forts semblent concorder vers la formation de M-S-H, la présence de cette phase n'est toutefois pas démontrée totalement. En effet, ce type de structure réticulée est également observé pour des argiles magnésiennes. Les analyses par Diffraction de Rayons X (DRX) réalisées en parallèle sur la zone perturbée apportent des éléments encore plus solides. En superposant le diffractogramme d'un M-S-H de synthèse et celui de la zone perturbée, trois bombements sont mis en évidence sur des domaines angulaires caractéristiques du signal de M-S-H. Il s'agit d'un nouvel indice fort sur la formation de M-S-H. Mais il convient à ce stade de rester prudent et la démonstration sur les M-S-H, enjeu fort

au regard de la perte potentielle de cohésion du matériau, sera l'objet d'une étude dédiée dans le second chapitre du présent document.

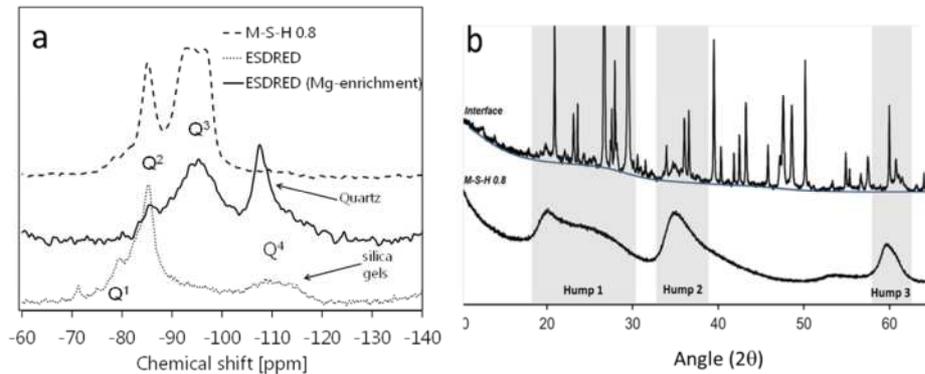


Figure 18 – Caractérisation de la structure cristalline de la zone perturbée et comparaison avec un M-S-H de synthèse par : a) RMN ^{29}Si ; b) par DRX (Dauzères et al., 2016).

Les études menées sur altération des matrices bas-pH en environnement argileux (COX et OPA) mettent en évidence une dégradation bien plus marquée que pour un ciment portland classique.

Afin de s'exonérer de l'encombrement des granulats, les études lancées par la suite dans la SET et en laboratoire de surface consistent à étudier le matériau sous la forme de pâte de ciment. L'approche expérimentale sur pâte respecte d'une part la réactivité chimique qui serait rencontrée dans un béton. Et d'autre part cette pâte de ciment est la matrice de transfert des solutés. Ainsi dans le projet CEMTEX (cf. § 3.1.4 de la présente partie pour plus de détails) les deux formulations de référence de pâtes de ciment bas-pH de l'Andra sont placées en contact avec la roche argileuse sous l'influence d'une température oscillant entre 65 et 70°C. Malgré la très faible quantité de magnésium dans l'eau porale de l'argilite du Toarcien (< 1 mmol/l), les mêmes perturbations, décalcification et perturbation magnésienne, sont constatées.

L'enrichissement en magnésium lié à la formation hautement probable de M-S-H peut s'expliquer par un mécanisme qui, jusque-là n'avait pas été identifié à 20°C. Avec l'augmentation de la température à 70°C, il semblerait que la réactivité des phases argileuses soit plus marquée, notamment pendant cette période particulière de l'hydratation au très jeune âge du matériau bas-pH, ou l'on peut considérer l'existence d'un transitoire alcalin. Durant ce transitoire et à cette température, les résultats en MEB-EDS présentent une altération de la matrice argileuse de la roche et notamment des smectites magnésiennes qui ont participé à un relargage du cation dans la solution porale causant la formation de M-S-H (Figure 19).

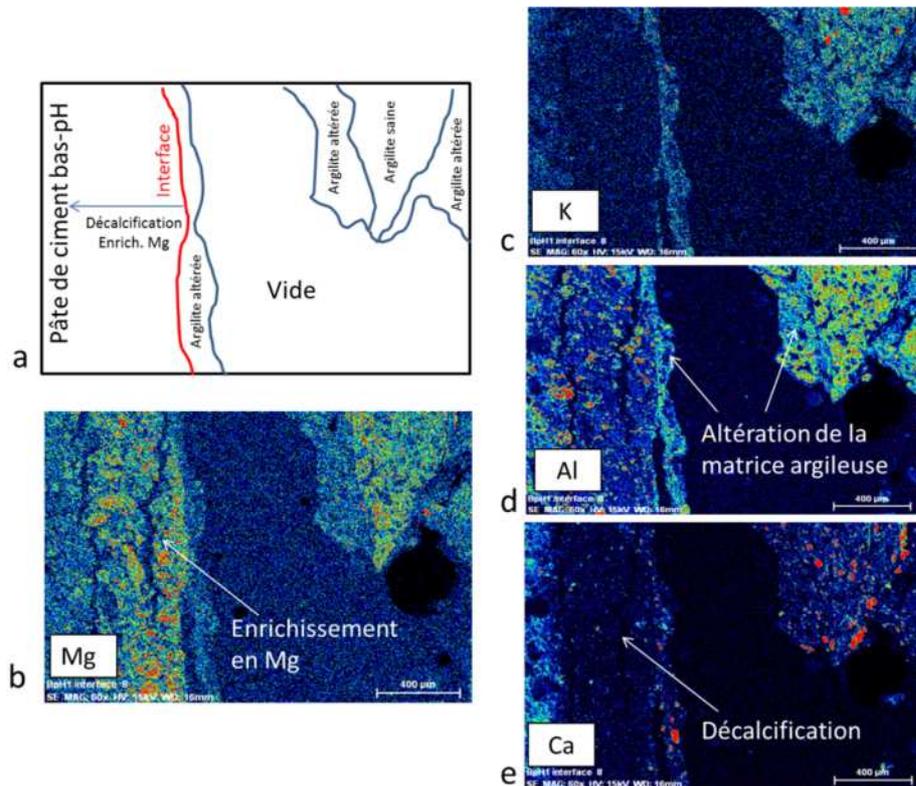


Figure 19 – Cartographies EDS de la zone d'interface Pâte de ciment bas-pH (T1_{CV})/ argilite du Toarcien après 1 an de contact à 70°C.

Lors d'une étude préalable portant sur la résistance physico-chimique d'une matrice bas-pH (formulation T1_{CV}) immergée en eau synthétique du CO_x (et non en interface avec la roche), le même type de résultats est observé à un degré d'altération beaucoup plus marqué (Dauzères et al., 2014). En effet la décalcification de la matrice C-S-H atteint le stade silice amorphe entraînant une décohérence du matériau sur le premier millimètre et une décalcification sur plusieurs millimètres de profondeur après seulement 4 à 6 mois.

Pour compléter ces travaux, une étude récente propose d'immerger la seconde formulation de référence proposée par l'Andra (T3_L) dans des conditions proches, pendant 2 et 4 mois (Grellier et al., in preparation). En plus de la solution représentative du CO_x, est testée également le comportement physico-chimique des matrices bas-pH en solution représentative de l'eau de la couche géologique de l'oxfordien calcaire (OXF), au toit du CO_x, qui viendra au contact du massif d'appui en béton bas-pH, composant la porte définitive du stockage dans les liaisons jour/fond (cf. Introduction). La composition choisie pour la solution OXF est simplifiée au maximum, à l'équilibre avec une calcite-Mg imposant donc en solution des valeurs en carbonates dissous (HCO₃⁻) et en magnésium similaires à l'eau du CO_x. Seule la pCO₂ diffère, car l'eau dans ces calcaires est considérée comme à l'équilibre avec la pression en CO₂ atmosphérique (3.9.10⁻⁴ atm), imposant un pH de l'ordre de 8,2 (pH de l'eau de mer), contre 7,1 dans l'eau du CO_x à 25°C. L'autre différence importante entre les deux eaux est l'absence de sulfate dans l'eau de l'OXF. Les échantillons de pâtes de ciment sont extraits d'éprouvettes 4x4x16 cm, hydratées *a minima* pendant 6 mois à l'abri du CO₂ et en sac étanche pour conserver la composition chimique de l'eau porale. L'épaisseur imposée est de 1 cm. La périphérie est recouverte d'une résine type araldite, exposant seulement à la dégradation les deux plus grandes surfaces et imposant une dégradation en 1D. Avant le début de l'essai, les matériaux sont resaturés avec une eau à l'équilibre chimique pendant 24 h (Figure 20). Ce délai passé, les échantillons sont placés dans les réservoirs en peek contenant 22 litres d'une des deux solutions. Un rapport volume de solution sur surface de matériau exposée (V/S) très important est imposé pour représenter des conditions environnementales quasi-infinies. Deux plaquettes de pâtes de ciment sont placées dans chaque solution pour les échéances de deux mois et quatre mois. Les réservoirs sont ensuite placés en enceintes thermostatées à 25°C.

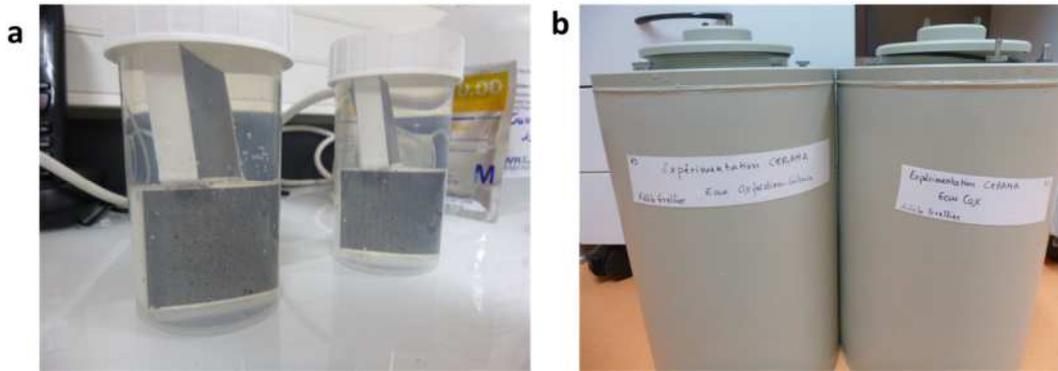


Figure 20 – a) Echantillons en resaturation ; b) cellules de lixiviation pour les essais de dégradation en eau de l'OXF et du COx.

Les résultats dans les deux types d'eaux présentent des évolutions physico-chimiques similaires entre elles et surtout similaires à ce qui est déjà observé pour la formulation bas-pH à base de cendres volantes ($T1_{CV}$). Deux mécanismes principaux sont observés : la décalcification et la perturbation magnésienne. La perturbation s'étend jusqu'à près d'1 mm de profondeur après seulement 2 mois et 2 mm après 4 mois. Si deux points ne sont certes pas suffisants pour parler d'une tendance linéaire de la dégradation dans le temps, la progression continue entre les deux échéances est nette. La décalcification des C-S-H, notamment pour les échantillons immergés en eau de l'OXF est totale en surface du matériau, au point de perdre ses propriétés de cohésion et de subir une érosion (Figure 21).

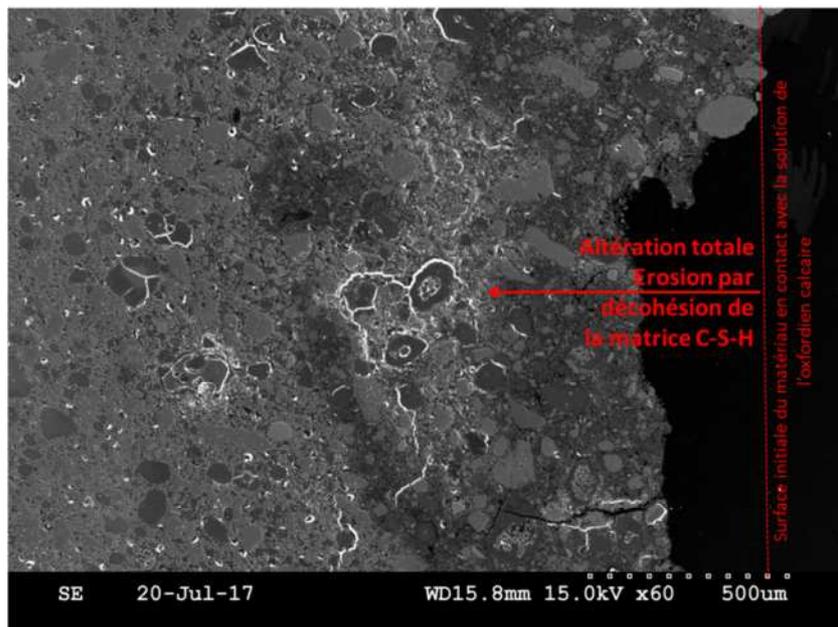


Figure 21 – Image MEB de l'état de surface d'une pâte de ciment bas-pH ($T3_L$) après 2 mois d'immersion dans une solution représentative de l'eau naturelle de l'oxfordien calcaire.

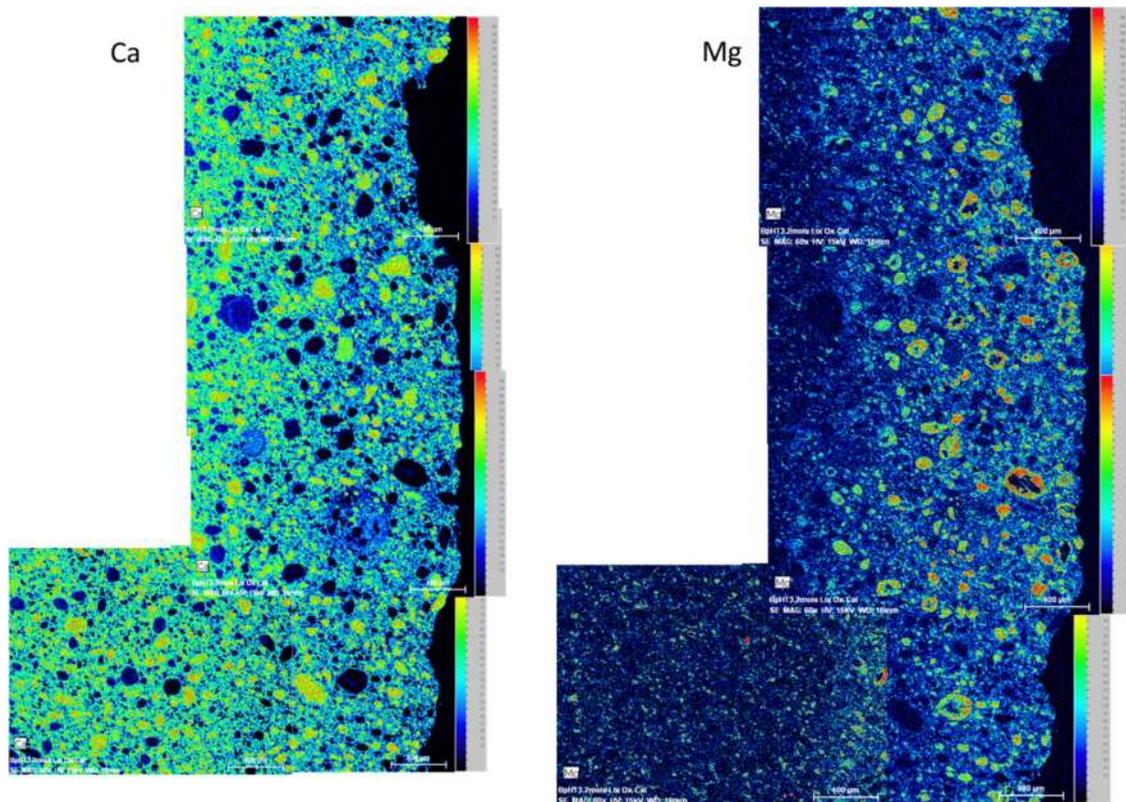


Figure 22 – Série de cartographies EDS du calcium et du magnésium le long de la surface de la pâte de ciment bas-pH (T3_L) après 2 mois d'immersion dans une solution représentative de l'eau naturelle de l'oxfordien calcaire.

Cette perte de cohésion est illustrée par le réseau de microfissures qui se forment dans cette couche de matériaux dégradés, en lien avec la formation de silice amorphe. Les analyses par sonde EDS mettent en évidence la superposition de la décalcification et de la perturbation magnésienne (Figure 22). Même s'il n'est pas possible en l'état des caractérisations d'identifier avec certitude le type de phase magnésienne qui se forme, les résultats en DRX témoignent néanmoins qu'aucune phase cristallisée contenant du magnésium n'est présente. La probabilité de formation de gels silico-magnésiens est une nouvelle fois très importante.

À retenir sur l'évolution des bétons bas-pH en environnement argileux !

- De façon générale, en environnement argileux, et quelle que soit la température, les matériaux cimentaires de type bas-pH sont exposés à une perturbation plus marquée qu'un matériau cimentaire de type Portland.
- Les mécanismes d'altération participent plutôt à une ouverture de la porosité.
- Deux mécanismes principaux sont identifiés : la décalcification de la matrice C-S-H et la formation de gels silico-magnésiens de type M-S-H, même si la dénomination exacte reste à définir plus rigoureusement.
- Après quelques années, les perturbations identifiées présentent des extensions pluri-millimétriques, bien plus profondes que ce que l'on rencontre pour un matériau à base de ciment Portland. Alors qu'on peut s'attendre à ne pas observer d'enrichissement en magnésium dans le cas d'une interaction avec l'argilite du Toarcien, de par sa très faible concentration en magnésium dans l'eau porale, ce mécanisme est pourtant bien caractérisé.
- L'augmentation de la température dans ces expériences semble être la principale cause de cette évolution inattendue. Habituellement non perturbée par la faible basicité de l'eau porale de béton bas-pH, l'argilite présente ici clairement une fragilité à cet environnement chimique, en lien possiblement aussi, avec le transitoire alcalin qui peut durer plusieurs semaines lors de l'hydratation des composants pouzzolaniques.
- Les minéraux argileux comportant du magnésium (smectite-Mg) sont en partie dissous au contact du béton et relâchent alors du magnésium dans l'eau porale qui peut migrer vers le matériau cimentaire pour former les gels silico-magnésiens.
- La formation de gels silico-magnésiens (type M-S-H) n'est reprise dans aucune modélisation de ce type d'expérience. Les mécanismes classiquement décrits sont la décalcification et la carbonatation et quand la perturbation magnésienne est prise en compte, de la précipitation de brucite et non de M-S-H est prévue, pour la raison simple que cette phase n'existe pas dans les bases de données thermodynamiques utilisées par les codes.

La formation de M-S-H est une question clé. En effet cette phase est connue pour être moins compacte et moins résistante dans le domaine des attaques de béton à l'eau de mer. Quelle sera donc la conséquence sur les propriétés mécaniques des matériaux, essentiellement des zones d'interface, où sera retrouvé ce type de phase. Un travail en deux temps est donc nécessaire pour traiter le sujet :

- Développer des expériences de synthèse pour déterminer les propriétés thermodynamiques de ces phases dans différentes conditions chimiques. Ce volet est traité dans la partie 2 de ce manuscrit sur les développements spécifiques pour la modélisation ;
 - S'assurer de la bonne tenue des propriétés mécaniques dans ces zones perturbées au regard des enjeux majeurs attendus pour ces matériaux qui seront principalement utilisés pour les massifs d'appui des zones de scellement dans les ouvrages de fermeture (cf. partie 3 de ce manuscrit sur les perspectives).
-

3.1.4. Influence d'une température de 70°C sur la géochimie, la microstructure et la diffusion aux interfaces

Objectifs du programme :

- Evaluer la réactivité des interfaces matériaux cimentaires (CEM I et Bas-pH) / argilite de Tournemire à 70°C ;
- Vérifier l'équilibre solution porale/solide dans le matériau cimentaire à 70°C ;
- Identifier les potentielles accélérations/activations de chemins réactionnels avec l'augmentation de la température ;
- Mesurer l'évolution de la microstructure de part et d'autre de l'interface.

Jusqu'au démarrage des activités de recherche sur le comportement physico-chimique des matrices cimentaires en température, une seule et unique étude datée de 2001, celle de Read et Glasser (2001), consiste à placer des bétons dans une roche argileuse dans le cadre d'essais *in situ* à des températures supérieures à 60°C. La rareté de ces études reste très surprenante, car en fonction des concepts envisagés, certains matériaux cimentaires en contact avec la roche hôte pourraient être amenés à rencontrer des températures de cet ordre de grandeur. La complexité quant à la réalisation d'essais en température, notamment *in situ*, en termes de régulation de la valeur cible et de gestion de la source d'énergie peut être l'une des explications.

L'augmentation de la température jusqu'à 60-70°C entraînera inévitablement des modifications dans les processus réactionnels. Ne serait-ce que sur le plan des équilibres eau/roche, notamment au niveau du matériau cimentaire et de l'équilibre des sulfates, des modifications importantes sont attendues. Le projet CEMTEX (CEMent Temperature EXperiment), réalisé en partie dans la SET et en laboratoire de surface, a pour objectif d'identifier l'évolution physico-chimique des matériaux cimentaires CEM I et bas-pH (T1_{CV} et T3_L) envisagés d'être utilisés dans Cigéo en contact avec la roche à une température fixée entre 65 et 70°C. Ce projet se découpe en quatre points :

- L'étude de l'évolution des équilibres solide/solution porale dans le matériau cimentaire à 70°C ;
- L'étude sur les essais aux interfaces *in situ* en conditions représentatives ;
- L'étude sur les essais aux interfaces en laboratoire en conditions chimiques maîtrisées ;

Les lignes qui suivent s'attachent à synthétiser les travaux réalisés sur cette thématique à la fois sur le plan de l'expérimentation et de la simulation numérique.

➤ Etude des équilibres solide/solution avec l'augmentation de la température à 70°C

Le travail réalisé sur l'influence de l'augmentation de la température sur une pâte de ciment CEM I saine, ne met pas en lumière de transformations minéralogiques majeures (Lalan, 2016). Seule une partie de l'ettringite se dissout, libérant dans le volume poral une grande quantité d'ions sulfates (concentration multipliée par 100). Dans la présente étude et contrairement à ce qui est rapporté dans la littérature, les sulfates restent en solution et ne sont pas remobilisés pour former du monosulfoaluminate de calcium, du gypse ou de l'ettringite. Le pH passe de 13,5 à 11,9 en raison seulement de l'augmentation de la constante de dissociation de l'eau avec l'augmentation de la température (Tableau 3). Il est constaté un rééquilibrage du reste des composants minéraux avec le calcium libéré lié à la dissolution de l'ettringite. L'absence de monosulfoaluminate de calcium à 70°C est due à la présence de katoïte qui consomme l'aluminium présent et empêche la formation de phase type sulfoaluminate.

Tableau 3 – Résultat d'une simulation CHESS sur l'influence de l'augmentation de la température de 20°C à 70°C sur la minéralogie et la composition chimique de la solution porale d'une pâte de ciment CEM I.

	Cortège minéralogique (mol/L de pâte)		Concentration solution porale (mmol/L)	
	20°C	70°C	20°C	70°C
Portlandite	6,3	6,4	Ca ²⁺	0,65 1,8
Ettringite	0,13	0,082	SO ₄ ²⁻	1,1 140
Katoïte-Si	0,68	0,71	Al ³⁺	0,24 0,2
C-S-H(1,6)	4,4	4,3	H ₄ SiO ₄	0,068 0,22
			HCO ₃ ⁻	0,34 0,43
Calcite	0,39	0,38	K ⁺	290 290
			Na ⁺	190 190
pH	13,6	11,9	OH ⁻	400 180

La dissolution de l'ettringite correspond donc à un réarrangement de son équilibre avec la katoïte-Si en parallèle de l'augmentation de la température. Ce résultat est d'ailleurs illustré par le diagramme de stabilité présenté en Figure 23a. Il souligne une réduction du domaine de stabilité de l'ettringite avec l'augmentation de la température au profit de la katoïte. La Figure 23b présente une simulation géochimique de l'enrichissement en soufre de la solution porale de la pâte de ciment en lien avec la dissolution de l'ettringite. La concentration proche de 110 mmol/L simulée est validée par la mesure expérimentale sur des essais dédiés d' « out diffusion » (diffusion sortante), où des cubes centimétriques de pâtes de ciment sont placés à 20°C dans un très petit volume d'eau couvrant dans des cuves étanches, avant d'augmenter la température à 70°C. Les prélèvements sont réalisés dans le temps jusqu'à stabilisation des concentrations. La concentration en sulfates dans ces essais est passée de 1,7 mmol/L à 20°C à 100 mmol/L à 70°C. Elle ne représente cependant pas toute la quantité de sulfates que l'on devrait retrouver en solution au regard de la quantité d'ettringite dissoute. Il semble en faisant un bref état de l'art, qu'une grande partie des sulfates soit sorbée par les C-S-H (Barbarulo et al, 2007) expliquant cette différence. Mais aucune preuve expérimentale n'est apportée dans la présente étude.

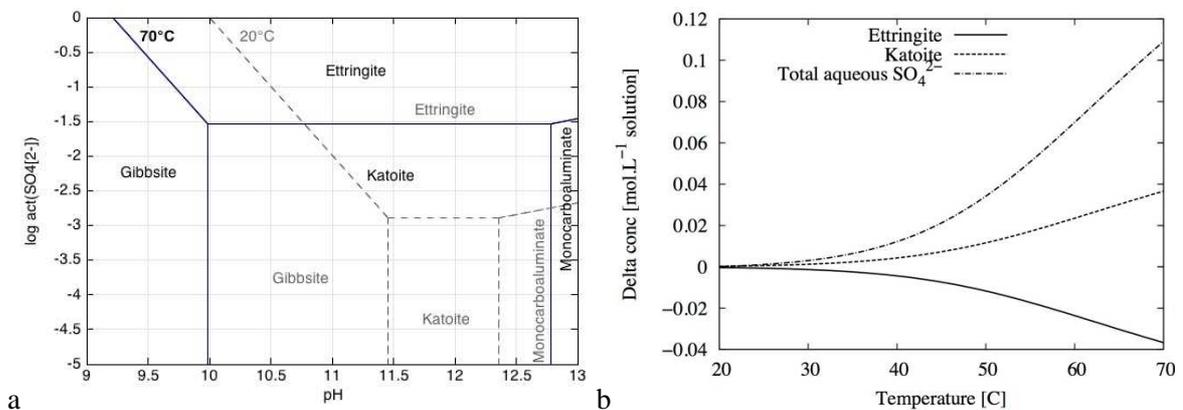


Figure 23 – Simulations CHESS de l'équilibre ettringite/katoïte : a) diagramme de stabilité des phases aluminates à 20 et 70°C (act. Ca²⁺ = act. AlO₂⁻ = 10⁻³, [HCO₃⁻]_{total} = [H₄SiO₄]_{total} = 10⁻³ molal); b) évolution de la concentration en sulfates dans la solution porale de la pâte de ciment en parallèle de l'augmentation de la température (Lalan et al., 2016).

- *Etude en laboratoire dédiée à la compréhension des évolutions physico-chimiques des matériaux cimentaires CEM I à 70°C en conditions maîtrisées*

L'approche expérimentale en laboratoire se veut complémentaire de l'approche *in situ* qui est présentée par la suite. Plusieurs objectifs sont associés :

- Maintenir des conditions de saturation et thermiques constantes tout au long de l'essai ;

- Maîtriser les conditions aux limites du point de vue chimique ;
- Evaluer la représentativité des processus réactionnels aux interfaces par rapport aux essais *in situ* ;
- Identifier l'évolution de la chimie des solutions porales ;
- Evaluer l'impact de l'évolution de la microstructure à l'interface sur les propriétés de transfert diffusif du matériau.

Pour répondre à ces objectifs, une campagne de 6 essais expérimentaux, consistant à placer un disque de pâte de ciment CEM I au contact d'un disque d'argilite dans une cellule type « through diffusion » spécifiquement développé pour ces essais, est réalisée. L'intérêt d'utiliser ce type de cellule complémentaire aux essais *in situ* est la présence de réservoirs au contact de chaque pastille. Ils permettent, d'une part, d'imposer les conditions de saturation avec des solutions à l'équilibre et d'autre part, de suivre de manière continue l'évolution de la chimie dans ces réservoirs en parallèle des interactions se produisant à l'interface. Il s'agit d'une certaine manière de pouvoir suivre indirectement l'évolution de la chimie de la solution porale dans le temps.

Trois essais sont réalisés sur 2 mois (essais A, B et C), un sur 6 mois (D), deux sur un an (E et T), le dernier ayant fait l'objet de l'injection d'un traceur. Dans le cas des cellules A et B, essais réalisés pour vérifier la faisabilité du dispositif, le matériau cimentaire est coulé au préalable (gâché pendant 1 mois) avant d'être placé au contact de la pastille d'argilite. Dans tous les autres essais, le matériau cimentaire est coulé directement contre l'argilite dans le porte échantillon. L'idée est de provoquer des zones d'interfaces hétérogènes (jointes et non jointes) afin de regarder l'influence sur l'extension de la perturbation.

Les cellules de diffusion conçues sont en polypropylène, longues de 25 cm, chaque réservoir a une contenance de 165 mL et les matériaux montés dans le porte-échantillon sont des disques de 52 mm de diamètre et 1 cm de hauteur (Figure 24). Des bouchons sur le dessus de chaque réservoir permettent la réalisation de prélèvements des solutions en temps voulu. Le protocole expérimental de mise en place des échantillons, du prélèvement et du renouvellement des solutions des réservoirs est décrit par Lalan (Lalan, 2016).

Une fois préparées, les cellules sont placées dans une enceinte climatique imposant une température constante de 70°C (+/- 0,2°C) et une humidité de l'ordre de 90%.

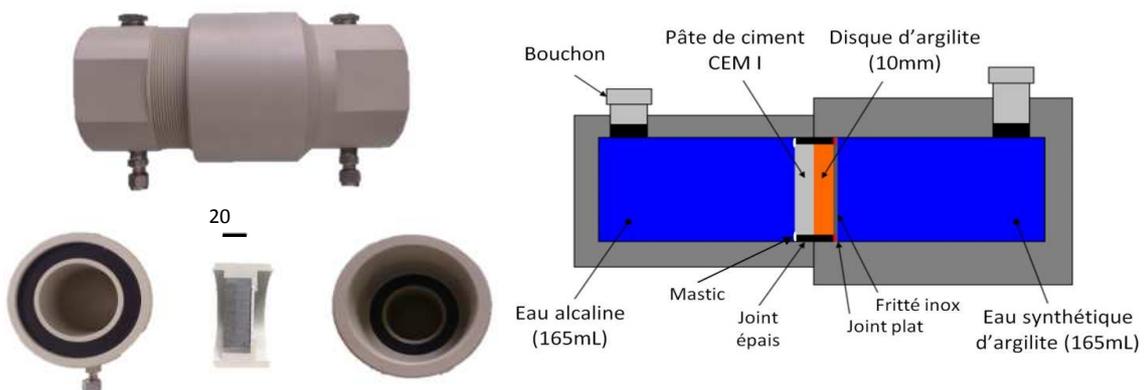


Figure 24 – Cellule de diffusion utilisée pour les essais en laboratoire sur les interfaces matériaux cimentaires/argilite dans le projet CEMTEX (Lalan, 2016).

Après chaque essai, les échantillons sont préparés pour être analysés par DRX, MEB-EDS, tomographie RX et autoradiographie après imprégnation par une résine PMMA dopée en ^{14}C .

Il est intéressant, tout d'abord, de noter qu'après l'arrêt de la première cellule après 2 mois de contact, lors des coupes, le contact entre les deux matériaux s'est maintenu intimement. Pour la totalité des autres cellules (6 et 12 mois avec et sans traceur), dès les premières coupes, les deux matériaux se sont séparés d'eux-mêmes,

laissant apparaître sur les surfaces de séparation des phases blanches. Les caractérisations minéralogiques sur lesquelles nous reviendrons mettent en avant la présence de tobermorite à 6 mois et un an alors que celle-ci n'est pas présente après 2 mois. Cela pourrait expliquer l'évolution des propriétés liantes au contact des deux matériaux.

Les résultats mettent en avant une altération très peu intense et surtout une extension limitée à quelques centaines de microns dans le matériau cimentaire après 1 an d'essai. Les analyses par DRX montrent une diminution de l'intensité de la portlandite à partir de l'interface sur environ 200 à 400 μm pour toutes les échéances (Figure 25). Le même profil se retrouve sur les trois cellules sans traceur à 2, 6 et 12 mois. La Figure 25 propose également un graphique représentant l'évolution dans le temps du rapport C/S dans le matériau cimentaire. Très clairement il n'est pas observé d'évolution franche dans le temps. Il semble que l'essentiel des perturbations se produise dès la mise en contact, puis ralentissent très fortement par la suite. Au contraire même il semble que la décalcification soit moins intense après 12 mois qu'après 2 et 6 mois. A noter tout de même qu'une carbonatation systématique est observée dans le matériau cimentaire et au contact pouvant atténuer l'impact de la décalcification. Du point de vue minéralogique, le matériau argileux ne présente pas réellement de perturbation, même si Lalan (Lalan, 2016), basée sur ses analyses en DRX, propose une altération de la kaolinite au profit de l'illite, ce qui demanderait des analyses complémentaires.

La présence de tobermorite est clairement mise en évidence par son signal en DRX dès 6 mois (Figure 26), avec la présence d'un bandeau mesurant entre 30 et 50 μm , puis 100 μm après 1 an. Très clairement il y a une progression de la précipitation de tobermorite dans le temps.

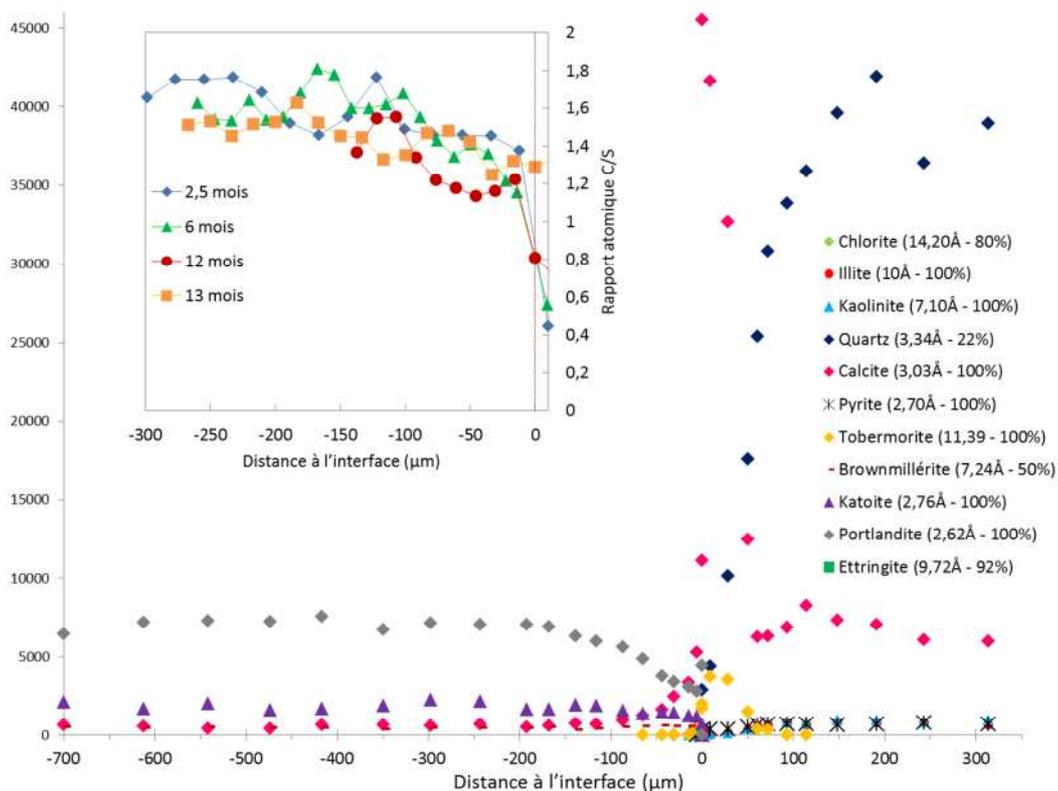


Figure 25 – a) Evolution dans la profondeur du rapport C/S dans les matériaux cimentaires en fonction du temps ; b) Evolution de la croissance du ruban de C-S-H (Tobermorite) à l'interface pâte de ciment CEM I/argilite à 70°C dans les essais sur cellules de diffusion (Lalan, 2016).

La précipitation de C-S-H, est également parfaitement identifiable sur les images MEB (sans pour autant pouvoir conclure à la tobermorite avec cette technique seule) par la morphologie en nid d'abeille. Cette phase incorpore également de l'aluminium comme le montre les analyses EDS, dans des proportions caractéristiques de phases types C-A-S-H (Al/Si \approx 0,15).

Il est à noter au final que les processus réactifs pour les phases minérales se déroulent essentiellement au voisinage extrêmement proche de l'interface. L'altération très faible de la matrice cimentaire ne semble pas évoluer après quelques mois, ce qui vient en opposition à ce qui a pu être observé par le passé à des températures plus faibles (Dauzères et al., 2010 ; Bartier et al., 2013 ; Techer et al., 2012 ; Jenni et al., 2014). La réactivité de l'argilite semble faible à l'exception de la précipitation de tobermorite.

Se pose dès lors la question des causes de cette faible réactivité, alors qu'il est attendu avec l'augmentation de la température une accélération de certains processus.

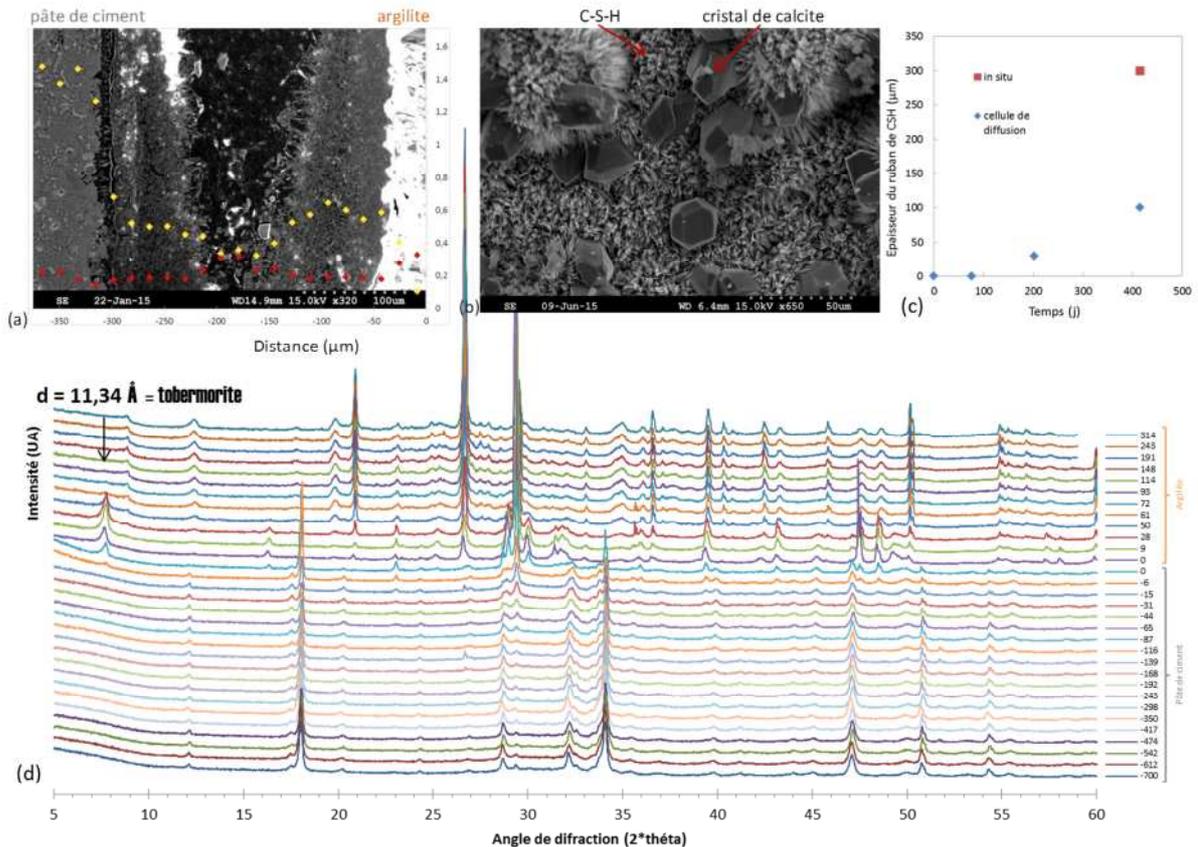


Figure 26 – a) Image MEB-SE et analyse EDS couplée (jaune Ca/Si ; Rouge : Al/Si) de la zone de précipitation de C-S-H type tobermorite dans l'échantillon après 6 mois; b) image MEB zoomée de la surface de l'échantillon après 6 mois présentant la précipitation de tobermorite ; c) évolution dans le temps de l'épaisseur du ruban de tobermorite ; d) profils de diffractogrammes de RX dans la zone d'interface CEM I / argilite après 6 mois d'interaction ; mise en évidence de la précipitation de tobermorite à la surface de l'argilite (Lalan, 2016).

L'analyse de la microstructure apporte un premier élément de réponse. La totalité des échantillons est analysée par microtomographie RX et autoradiographie. Les résultats mettent en évidence, au contraire de ce qui est observé classiquement à température moins élevée, une diminution du volume poral globale grâce à l'autoradiographie (Figure 27). Cependant, à l'échelle mésoscopique, voir macroscopique, les résultats montrent une ouverture de porosité pour des tailles de pores supérieures à 0,5 μm. La confusion est dès lors aisée et a sans doute induit dans le passé de possibles erreurs d'interprétations. Ainsi Dauzères (Dauzères, 2010) conclut-il sur une augmentation de la porosité dans ses essais sur la base seule de la microtomographie RX. Pour arriver à une telle conclusion, il est nécessaire de recourir à des techniques permettant d'analyser la totalité de la porosité. Dans la présente étude, l'évolution de la macroporosité est opposée à l'évolution de la porosité totale. Cela sous-entend qu'un mécanisme d'ouverture lié à des dissolutions de cristaux de grandes tailles (portlandite) au contact de l'interface est à l'œuvre, mais qu'à une échelle plus basse, il y a un processus de colmatage qui se produit, peut-être à l'échelle des C-S-H. En mettant ces résultats en parallèle de l'évolution minéralogique, la précipitation de calcite sub-micrométrique serait l'explication la plus probable et prendrait le pas sur tous les

autres processus, tout comme la formation du ruban de C-A-S-H/tobermorite/calcite qui semble au regard des résultats de microtomographie être une couche très dense (Figure 28).

Il semble à la lecture du profil de macroporosité qu'il y ait une très légère évolution dans le temps de la dégradation, même si cette ouverture reste inférieure à 100 μm .

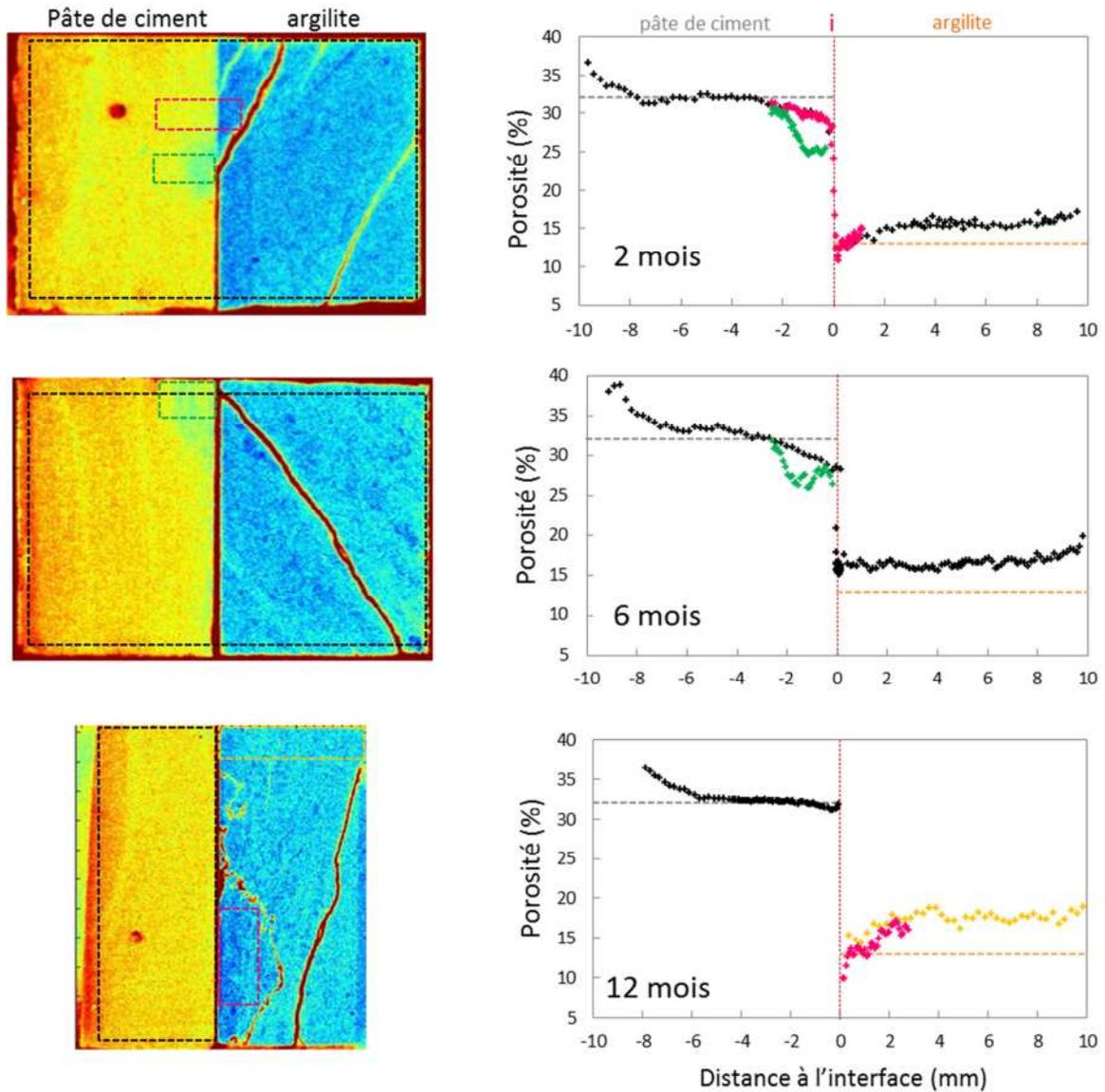


Figure 27 – Evolution dans le temps des profils de porosité aux interfaces CEM I / argilite – résultats d'autoradiographie (Lalan, 2016).

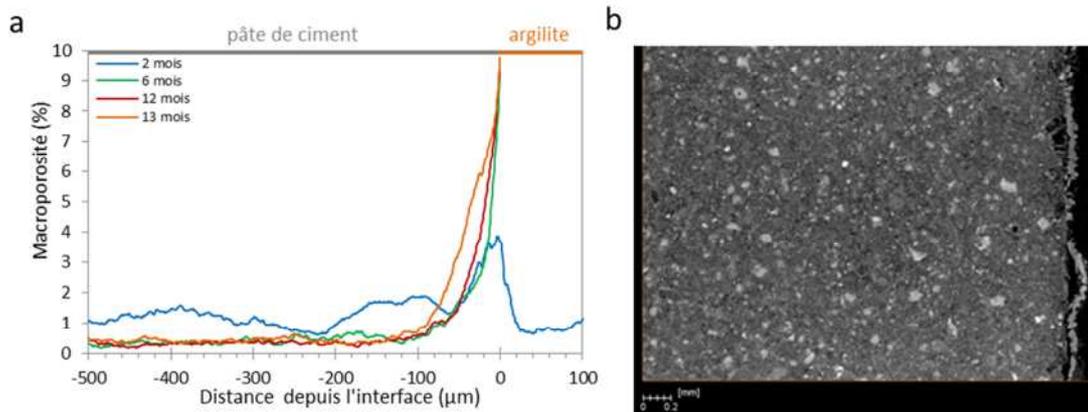


Figure 28 – Analyses par microtomographie RX : a) évolution dans le temps du profil de macroporosité dans la pâte de ciment CEM I ; b) reconstruction microtomographique de la pâte de ciment CEM I restée 1 an en contact avec l'argilite dans la cellule E (contact avec l'argilite à gauche) (Lalan, 2016).

Il est intéressant de noter que les fissures présentes pendant l'essai sont des voies de transferts plus rapides. Les zones cimentaires au niveau de l'interface en contact avec ces fissures voient leur porosité diminuer de façon plus drastique que dans le reste du matériau.

L'analyse des solutions dans les réservoirs apporte également de nombreuses informations sur l'évolution dans le temps de la chimie minérale des essais. L'augmentation de la température rend la matière organique dans l'argilite plus soluble. De plus, des études préalables (Claret et al., 2002 ; Elie et al., 2004 ; Chautard et al., 2015) montrent que l'interaction avec un fluide alcalin cause une dissolution de la matière organique. Ce résultat est retrouvé dans la présente étude avec une mesure du carbone organique total (COT) dans la solution synthétique au contact de l'argilite (Figure 29). Ce constat est fait sur l'ensemble des essais dans des proportions identiques. Si l'augmentation est importante elle n'engage pas la totalité de la matière organique, la concentration après 1 an ne dépassant pas 30 mmol/L. Alors que les analyses minéralogiques ne montrent pas de perturbation particulière des phases composant l'argilite, cette analyse permet tout de même de voir que la roche subit une altération. Cette évolution entre en échos avec l'analyse de la porosité totale mesurée par autoradiographie (Figure 27). Alors que la porosité moyenne de l'argilite de Tournemire est connue pour être autour de 10%, en dehors de la zone d'interface où la porosité baisse (formation de C-S-H), la porosité augmente uniformément sur le reste de la pastille : environ 15% après 2 mois, 16 % après 6 mois et entre 17 et 18 % après 1 an. La dissolution de la matière organique pourrait expliquer cette ouverture de porosité, la dynamique d'enrichissement en COT se poursuivant dans le temps. En regardant en parallèle l'évolution des pH en fonction du temps dans les réservoirs d'eau en contact de l'argilite, l'augmentation est homogène sur tous les essais et très importante, jusqu'à un pH de 11 (à 70°C), pouvant expliquer la dissolution de la matière organique. Le réservoir alcalin semble contrôler tout le composite ciment/argile.

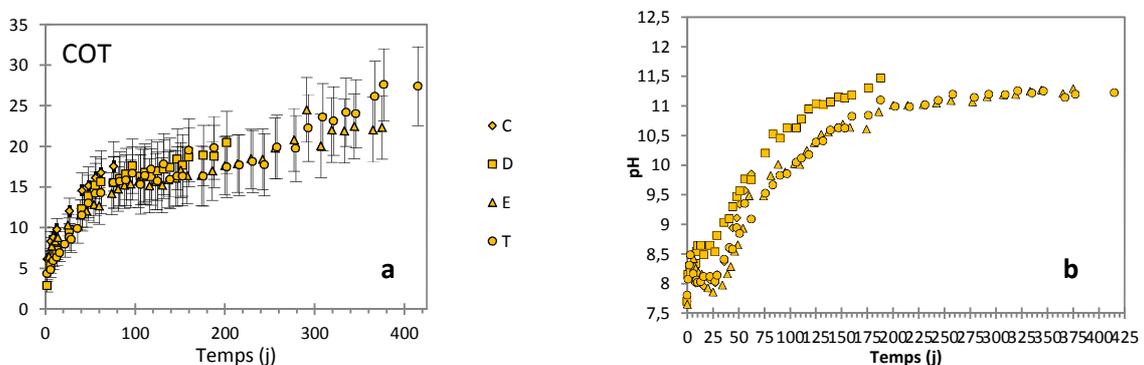


Figure 29 – Analyse de l'évolution chimique des réservoirs d'eau d'argilite : a) évolution des concentrations en COT ; b) évolution des pH (Lalan, 2016).

Ces derniers résultats posent question sur la représentativité de l'essai. Il semble que le volume de solution alcaline côté ciment induise une perturbation bien trop importante de l'argilite, ce qui pourrait expliquer en retour le peu d'altération du matériau cimentaire.

Pour essayer d'interpréter l'évolution de la chimie des réservoirs et la relier potentiellement aux évolutions minéralogiques, un travail important de simulation numérique avec le code HYTEC est réalisé en parallèle. Le principe de l'approche est de partir d'un modèle simple (modèle de diffusion pure), et petit à petit de venir le complexifier (ajout d'échangeurs cationiques, de la minéralogie, puis de vitesses réactionnelles) pour tenter de reproduire les évolutions observées expérimentalement (Lalan, 2016).

Ce travail de simulation peut se résumer à 3 informations importantes :

Les sites échangeables dans l'argilite sont rapidement saturés par le panache de KOH diffusant depuis la pâte de ciment (Figure 30).

Initialement le magnésium, le calcium, le potassium et le sodium occupent de façon équivalente les sites échangeables de la roche argileuse. Seule l'illite et la montmorillonite sont considérées comme des échangeurs. Très rapidement, le potassium qui diffuse chasse les trois autres cations des sites pour les saturer. En dix jours le potassium sature l'ensemble de la roche argileuse.

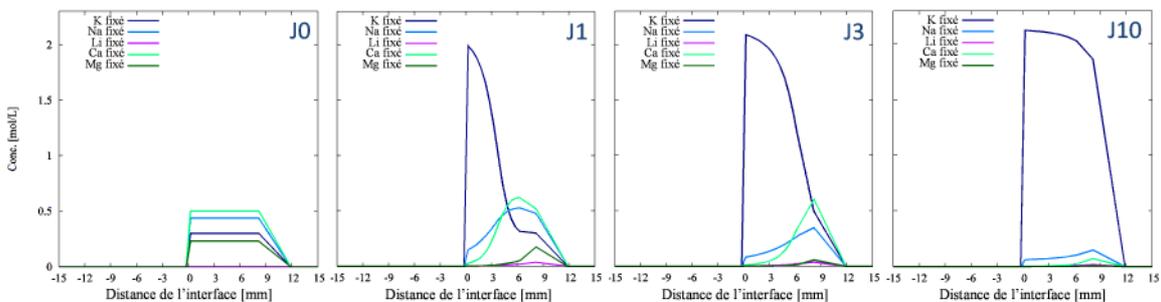


Figure 30 – Evolution de la composition des échangeurs cationiques dans l'argilite durant les dix premiers jours. (Lalan, 2016)

Les évolutions minéralogiques sont cohérentes avec ce qui est observé expérimentalement (Figure 31).

Volontairement, la base de données thermodynamiques (Thermodynam) est limitée. Toutes les phases ne sont pas autorisées à précipiter. Les phases maintenues sont des phases, soit mises en évidence expérimentalement, soit des phases mises en évidence dans des conditions proches d'après la littérature. Les phillipsites K, Na et Ca sont autorisées à précipiter uniquement pour le calcul en thermodynamique pure (Figure 31a). La séquence minéralogique thermodynamique mise en évidence de la pâte de ciment à l'argilite est la suivante : portlandite (matériau cimentaire sain), calcite, katoite silicatée (proxy des C-A-S-H), tobermorite, illite, phillipsite, kaolinite (matériau argileux sain). La tobermorite pénètre légèrement dans l'argilite et prend la place des C-S-H dans la pâte de ciment. Thermodynamiquement plus stable que les C-S-H, elle les remplace dès le premier pas de temps de calcul. Cette transformation est uniquement numérique et ne se produit pas dans les matériaux. L'entrée du panache de potassium et d'ion hydroxyde provoque la consommation de montmorillonite et de kaolinite au profit de l'illite et de la phillipsite. La phillipsite est la phase qui s'étend le plus profondément dans l'argilite car elle nécessite un pH relativement bas, tamponnée par l'argilite. La séquence C-A-S-H, tobermorite (C-S-H à bas rapport C/S), illite, phillipsite est en accord avec celle proposée par Savage et al. (2007). La précipitation de calcite à lieu à l'interface et peu profondément dans la pâte de ciment.

La tobermorite est très stable thermodynamiquement et précipite à la place des C-S-H dans la pâte de ciment. Pour éviter cet artefact, une cinétique de réaction est imposée seulement à la tobermorite (Figure 31b). Les phillipsites sont retirées des phases secondaires. Dans cette situation, la séquence minéralogique rencontrée est la suivante : portlandite (matériau cimentaire sain), ettringite, katoite silicatée / CSH1,6, CSH1,2 / tobermorite, CSH0,8 / illite, kaolinite / montmorillonite (matériau argileux sain). La cinétique imposée sur la tobermorite

empêche qu'elle ne précipite aux dépens des C-S-H. Ce résultat est plus cohérent avec les résultats expérimentaux. Sa précipitation est concomitante à celle des CSH1,2, un mélange de ces deux phases à l'interface est alors possible. La décalcification progressive de la pâte de ciment se retrouve avec la séquence portlandite (matériau sain), CSH1.6, CSH1.2, tobermorite, CSH0,8. L'ajout de la cinétique sur la tobermorite limite la profondeur d'altération dans la pâte de ciment. Le front de dissolution de la portlandite est ainsi moins profond et la carbonatation limitée. La profondeur des fronts de perturbation, notamment dans le matériau cimentaire (< 1 mm) est cohérente avec les observations expérimentales. Cela s'explique par deux facteurs principaux : i/ la réduction de la base de données à une sélection d'espèces minérales attendues dans ce type de système ; ii/ la faible évolution de la microstructure constatée expérimentalement dans le matériau cimentaire. Le calcul étant réalisé sans loi de rétroaction sur le transfert diffusif, il n'y a pas d'effet de fort ralentissement lors de la formation des phases colmatantes (calcite notamment), ce qui a été observé par ailleurs dans la littérature.

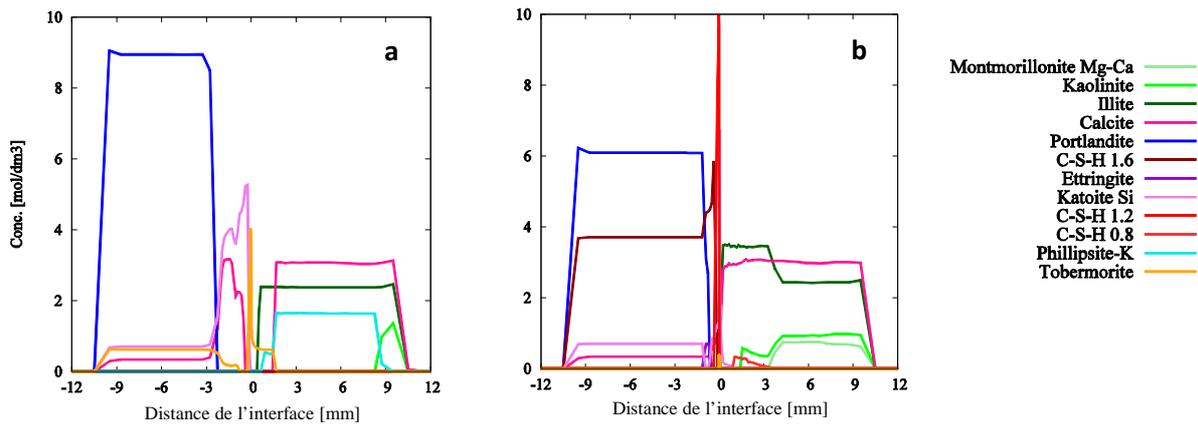


Figure 31 – Evolution minéralogique après 1 an (a) en thermodynamique pure, (b) avec ajout d'une cinétique de précipitation sur la tobermorite (Lalan et al., 2016).

Les concentrations en solutions mesurées expérimentalement, permettant de calculer l'indice de saturation des minéraux, aboutit à un résultat cohérent avec les évolutions minéralogiques observées (Figure 32).

L'indice de saturation (IS) des minéraux rencontrés expérimentalement ou attendus sur la base de l'étude bibliographique est calculé à l'aide de CHESSE dans chacun des réservoirs à l'échéance de chacune des cellules de diffusion. Ces calculs sont effectués sur les données de la cellule T à l'échéance d'une année. L'aluminium n'a pas été mesuré au cours de cette étude. Néanmoins, cet élément est présent dans plusieurs minéraux d'intérêt. C'est pourquoi une valeur raisonnable de $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ lui est assignée afin de pouvoir suivre également le comportement des phases minérales alumineuses. Une phase est considérée à l'équilibre lorsque son indice de saturation est compris entre -0,5 et 0,5.

Sur la base des analyses du réservoir alcalin, la portlandite, les C-S-H, la katoite silicatée et la calcite, les minéraux du cortège minéralogique initial de la pâte de ciment à 70°C , sont à l'équilibre durant toute la durée expérimentale (Figure 32a). La tobermorite est rapidement sursaturée avec un indice de saturation très élevé (supérieur à 4 dès 100 jours). Cette phase est thermodynamiquement plus stable que les C-S-H, moins bien cristallisés. Elle n'est pourtant pas identifiée dans la pâte de ciment en dehors de la zone d'interface. L'ettringite et les autres phases contenant du soufre sont sous-saturées et n'ont pas été mises en évidence dans les matériaux. Ces conclusions sont validées par les résultats observés dans le matériau. Il est intéressant de noter que l'indice de saturation de la phillipsite potassique, une zéolithe, quoique faible, tend vers l'équilibre avec le temps. Si l'essai se déroulait sur une période plus longue, sa formation pourrait avoir lieu si les conditions d'altération restaient constantes.

Sur la base des analyses du réservoir d'eau de site, dès le premier jour, l'indice de saturation des phases argileuses est rapidement négatif. Ces phases sont thermodynamiquement instables dans ces conditions (Figure 32b). Le pH qui augmente dans le réservoir d'eau de site en est la raison principale. Des éléments en DRX semblent indiquer une déstabilisation des phases argileuses à l'interface. Le quartz présente également un indice

de saturation négatif, cette phase étant sous-saturée. Le quartz a donc d'après le calcul également tendance à se dissoudre dans le disque d'argilite. Les carbonates sont légèrement sursaturés. La calcite est la seule phase primaire de l'argilite à avoir un indice de saturation proche de l'équilibre. L'argilite est donc dans des conditions lointaines de son équilibre. La tendance est donc à la dissolution de la roche. Ce que confirme également l'ouverture de la porosité totale dans toute l'épaisseur du disque d'argilite après un an. Néanmoins, les vitesses lentes de dissolution des phases argileuses, son pouvoir tampon, ainsi que l'effet protecteur de la matière organique limitent l'effet du pH sur la roche.

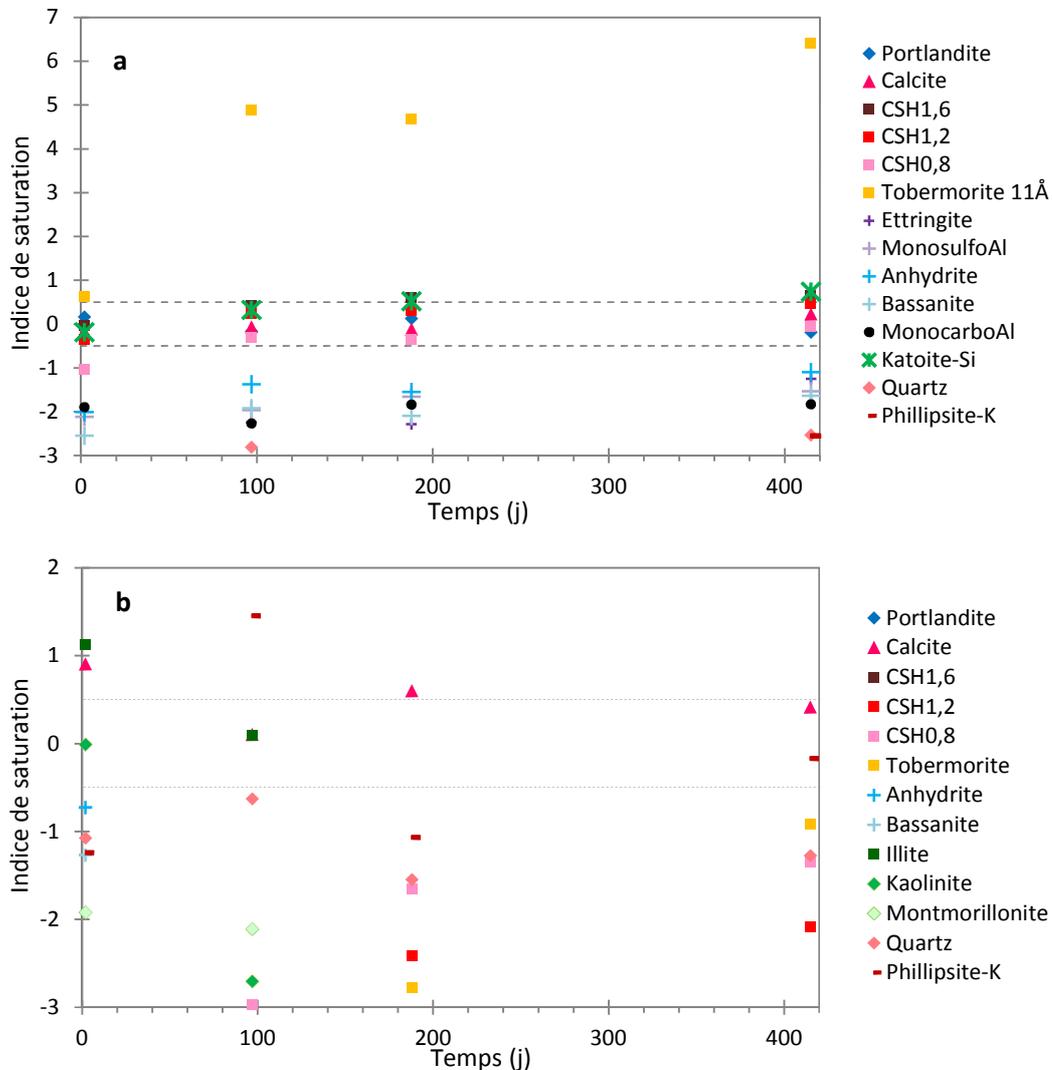


Figure 32 – Indices de saturation calculés à partir des concentrations : a) dans le réservoir alcalin de la cellule T (1 an) avec $[Al^{3+}] = 0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $[CO_3^{2-}] = 0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$; b) dans le réservoir d'eau de site de la cellule T (1 an) avec $[Al^{3+}] = 0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ (Lalan, 2016).

➤ *Etude de l'impact d'une température de 70°C sur les interfaces matériaux cimentaire/argilite en conditions in situ*

L'approche par les essais en laboratoire apporte de nombreuses informations sur les équilibres solution/solide, y compris en terme de cinétique de formation, pour la tobermorite par exemple. Dans le but de s'assurer que ces expériences sont représentatives des interactions à plus grande échelle, deux campagnes d'essais sont réalisées en parallèle dans la SET. Une première démarre en 2012 et consiste à placer des plots de pâtes de ciment de type CEM I et bas-pH (formulation T1_{CV}) au contact de l'argilite. Six essais sont réalisés. Chaque essai représente une durée expérimentale (1 an, 2 ans et 5 ans d'interaction). Une seconde campagne d'essais consistant, cette fois, à tester la seconde formulation de référence de l'Andra (T3_L) dans les mêmes

conditions, démarre en 2016, pour des durées de 1, 2 et 3 ans. L'ensemble des résultats du projet est intégré au projet européen CEBAMA (Work package n°1).

Les essais consistent en neuf forages de 1,25 m de profondeur et 250 mm de diamètre. Les forages sont effectués suffisamment profondément pour s'extraire de l'EDZ (Excavation Disturbed Zone), zone fracturée de quelques dizaines de centimètres de profondeur créée lors du creusement et la ventilation de la galerie. Le fond de chaque forage est finement poli ($<100 \mu\text{m}$) avec une fraise de nettoyage de 250 mm de diamètre spécifiquement développée pour les besoins du projet. La poudre d'argilite présente dans le fond du forage est ensuite aspirée. La hauteur du forage est alors isolée par un tube PVC. Une étape importante du protocole est la resaturation de l'argilite avant le démarrage de l'essai. En effet, les découpes ainsi que la mise à nu de l'argilite par les forages entraînent nécessairement une désaturation de la porosité de la roche sur quelques millimètres de profondeur. La resaturation de la roche est faite par phase vapeur et contrôlée par une sonde d'hygrométrie placée au fond du forage.

L'étape suivante consiste en la mise en place du système de chauffe. Celui-ci est composé d'un serpentin de cuivre nickelé (Figure 33). Le serpentin est fixé à une coque en PVC. A cette coque, sont également fixées les sondes de température. Les sondes sont placées de manière à ce que deux soient au niveau de l'interface (M1 au milieu et M2 à la périphérie) et deux au milieu de la colonne de pâte de ciment (M0 au centre et M3 à la périphérie). Le serpentin est ensuite relié via des tuyaux PFA au thermostat et à la chaudière. Ce dispositif de chauffe est ensuite descendu dans le forage de l'argilite sur un joint en caoutchouc pour assurer l'étanchéité entre le tubage interne et externe.

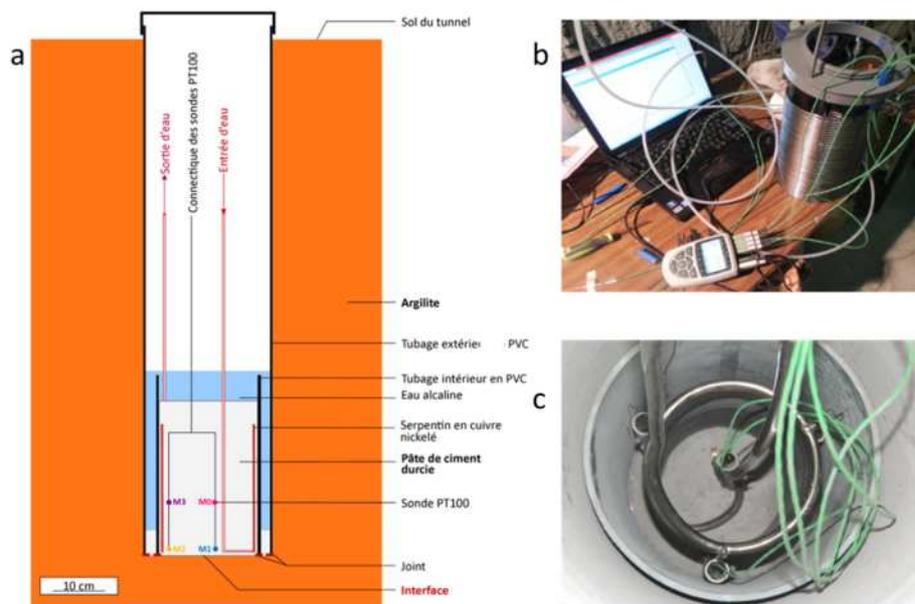


Figure 33 – a) Schéma de principe du dispositif expérimental ; b) dispositif de chauffe et système d'enregistrement de la température ; c) mise en place du dispositif de chauffe dans le fond d'un forage contre la surface d'argilite polie (Lalan et al., 2016).

La pâte de ciment est ensuite coulée à l'aide d'une pompe sur le dispositif de chauffe jusqu'en haut du serpentin, soit sur 35 cm. Un mois après le début de l'hydratation du ciment, le chauffage est déclenché par palier de 20°C par cycles de 15 jours pour ne pas imposer une contrainte thermique trop violente. Le dispositif est recouvert d'une solution synthétique en équilibre avec le matériau cimentaire considéré, pour assurer la saturation de la pâte de ciment tout au long de l'essai. Le forage est ensuite fermé grâce à un dispositif étanche pour éviter les pertes en eau par évaporation et les pertes thermiques. La valeur de consigne de la chaudière est adaptée de manière à ce que la température mesurée par la sonde M1 soit comprise entre 65 et 70°C . Une mesure est enregistrée toutes les deux heures (Figure 34). La différence de température mesurée entre les quatre sondes s'explique par la position de celles-ci dans le dispositif.

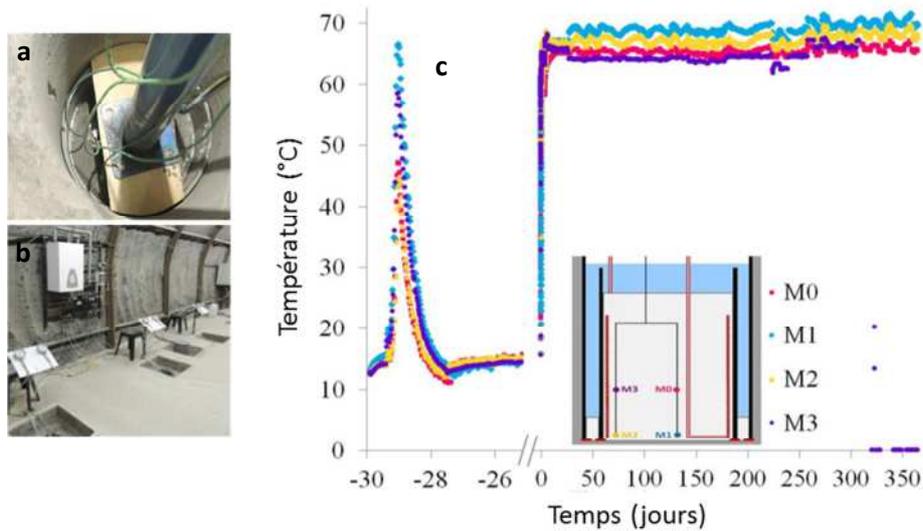


Figure 34 – a) Mise en place de la pâte de ciment par-dessus le système de chauffe ; b) essais en cours ; c) mesures enregistrées sur l'essai CEM I_1 depuis la coulée de la pâte de ciment sur le dispositif jusqu'à 1 an d'essai.

Comme le montre le suivi de la température sur l'essai CEM I_1, lors de la prise, après quelques heures, la pâte de ciment atteint 66°C au cœur du plot. C'est seulement au bout d'1 mois d'hydratation qu'est enclenchée la température. Les courbes des différents capteurs mettent en évidence la bonne qualité de la régulation pendant ces essais, avec une température constante, la plus froide, à 65°C en haut du plot de ciment et une température la plus chaude contre l'interface avec l'argilite au centre du plot, entre 68 et 70°C. Les objectifs de régulation de la température dans les essais sont atteints.

Un dispositif spécifique est développé pour l'extraction des échantillons, la découpe et la préparation pour analyses suivant un protocole s'étalant sur plusieurs jours. Le lecteur peut se référer à l'article de Lalan (Lalan et al., 2016) pour connaître les conditions des différentes étapes de préparation des solides. Une approche multi-techniques est adoptée pour caractériser les zones d'interfaces entre les matériaux. Les évolutions recherchées portent : sur la chimie, la minéralogie et la microstructure. Notre attention ici se porte sur l'état d'altération du matériau CEM I après 1, 2 et 5 ans d'altération.

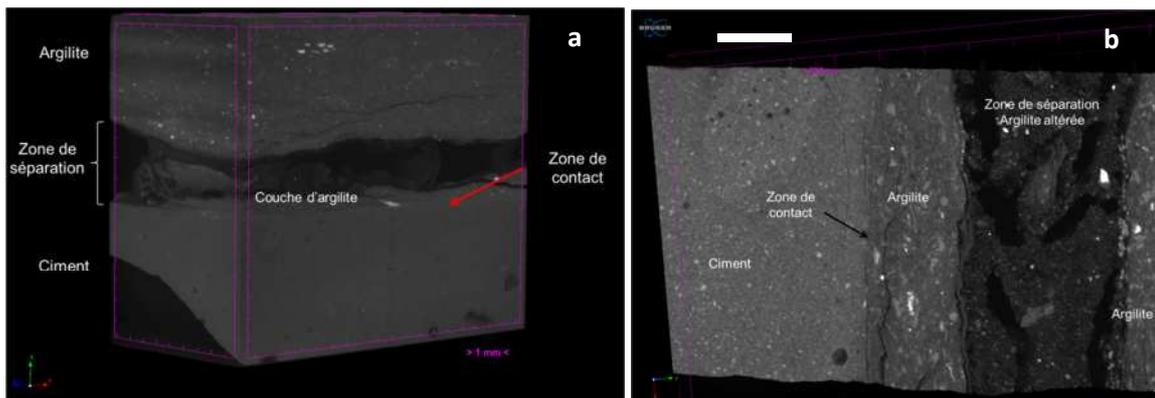


Figure 35 – Analyse par microtomographie RX moyenne (a) et haute résolution (b) de l'état de l'interface après extraction de l'essais CEM I / argilite de 2 ans.

Après chaque extraction, pour l'ensemble des essais, les échantillons présentent une interface particulière comme le montre les analyses préalables par microtomographie (Figure 35) : le matériau cimentaire, texturalement homogène, est accolé à une couche d'argilite mesurant environ 1 mm. Derrière cette couche, parallèlement à l'interface et suivant la stratification de la roche, une zone d'ouverture d'environ 2 mm est

observée. La présence de phases néoformées prouve que cette zone d'ouverture était déjà présente lors de l'essai durant les interactions. Elle est due au déconfinement de la roche durant le creusement et la période de resaturation qui a suivi avant la mise en place du ciment. Il est cependant probable qu'elle ne présente pas une telle épaisseur durant l'essai. L'extraction a sans doute participé à son écartement.

Les chemins réactionnels identifiés pour le matériau cimentaire à 70°C sont les mêmes que ceux déjà observés à des températures plus faibles : décalcification, carbonatation par précipitation de calcite notamment. Élément intéressant, l'essentiel de l'altération de la matrice cimentaire se déroule durant la première année. Après 2 et 5 ans, la progression en terme de profondeur d'altération est quasiment nulle. De l'autre côté de l'interface, une altération de certaines phases argileuses semble être à l'œuvre mais est difficilement caractérisable. Il est à noter tout de même la diminution de la teneur en kaolinite et chlorite dans l'échantillon.

Une attention particulière est portée sur la zone de remplissage dans l'argilite en retrait de l'interface. Les analyses en MEB et EDS mettent en lumière, dans cette zone, à toutes les échéances, la formation d'un bandeau riche en aluminium, silicium et potassium (Figure 36). Celui-ci recouvre la surface de l'argilite dans cette zone d'ouverture. Les analyses par DRX pour les trois échéances démontrent la formation d'une phillipsite potassique, une zéolithe.

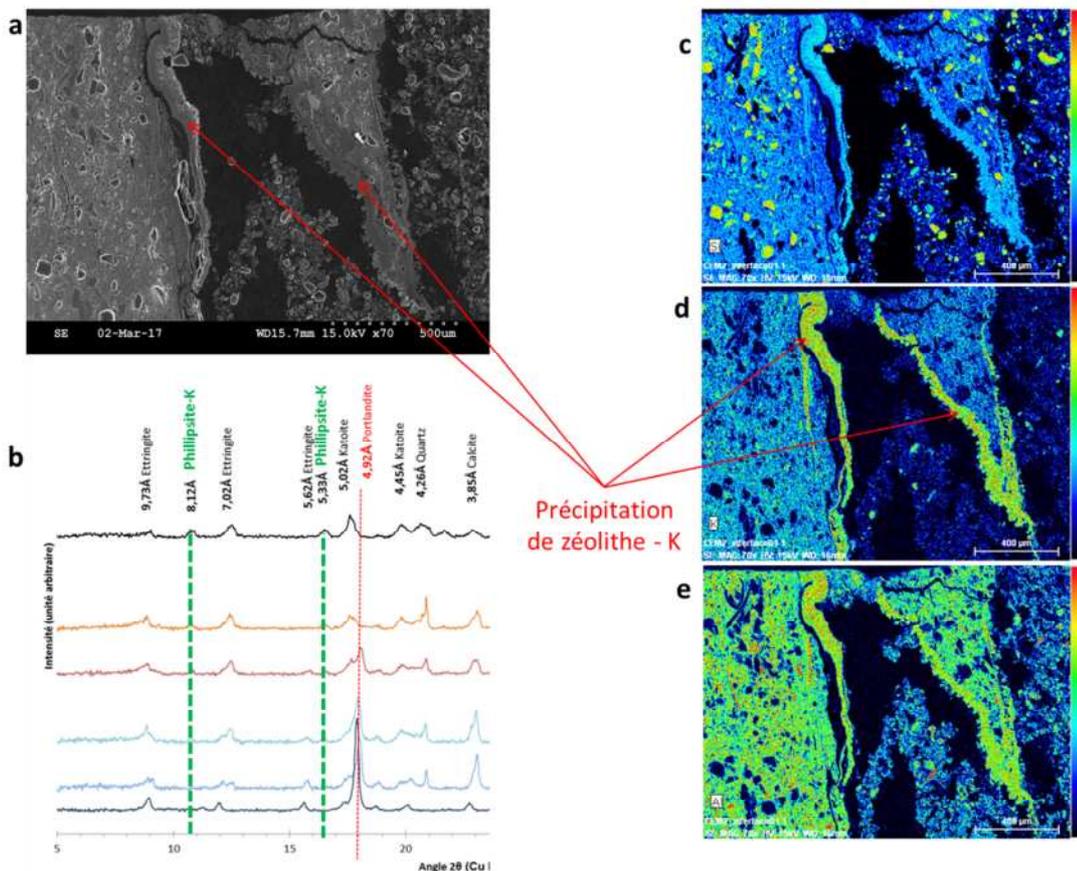


Figure 36 – Analyse de la zone de remplissage dans l'argilite en retrait de l'interface et mise en évidence de la précipitation de zéolithe-K après 2 ans d'interaction : a) image MEB-SE de la zone de remplissage ; b) profils de diffractogrammes de rayons X de la surface de l'interface ; c) cartographie EDS du silicium ; d) cartographie EDS du potassium ; e) cartographie EDS de l'aluminium.

Ce résultat est tout à fait unique, car il n'est jamais mis en avant dans des essais aux interfaces de ce type. Surtout, il fait écho à l'extrapolation réalisée plus tôt lors de la présentation des résultats sur les essais en laboratoire. La simulation de la précipitation de la zéolithe-K tend vers l'équilibre sur la base des calculs des indices de saturation mesurés en laboratoire. Il n'est donc pas surprenant d'observer la formation de zéolithe dans les essais *in situ*. Le fait de l'observer dès un an témoigne tout de même d'un décalage de la réactivité

chimique entre les deux campagnes d'essais (laboratoire/*in situ*). Cela démontre la robustesse des calculs des indices de saturation et l'intérêt du suivi du réservoir dans les essais en laboratoire.

La formation de tobermorite est également observée, mais seulement à un an. Elle disparaît pour les autres échéances, au profit, peut-être, de la formation de la phillipsite. Cela permet une nouvelle fois de disposer de données sur les vitesses de formation et de dissolution de ce type de phase. La zéolithe potassique présente une densification avec le temps, prouvant que le mécanisme de formation continue d'être nourri (Figure 37).

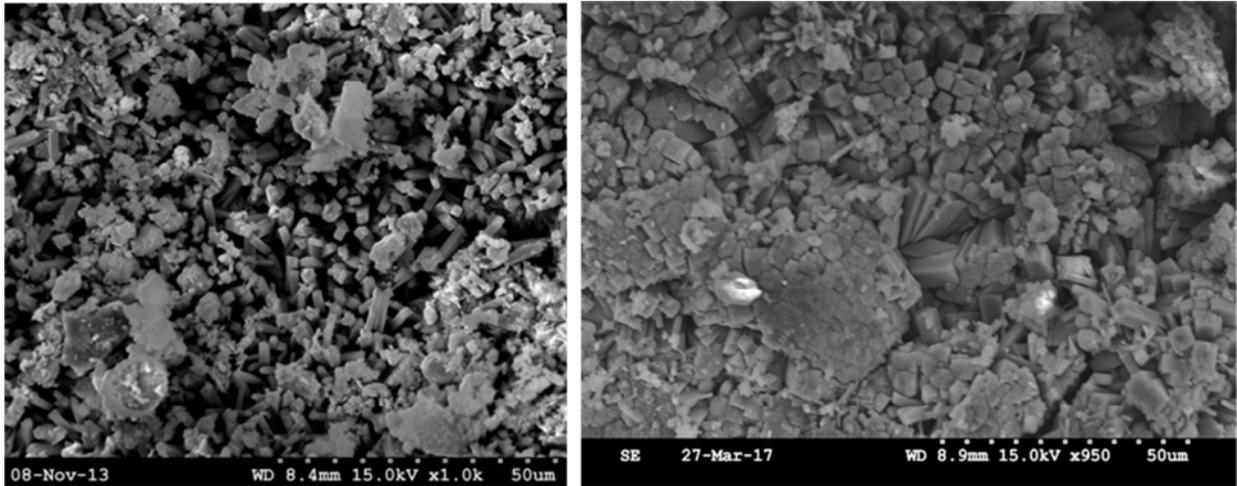


Figure 37 – Densification dans le temps du ruban de phillipsite –K (zéolithe) – observations MEB sur la surface du matériau cimentaire après 1 an (à gauche) et 2 ans (à droite) de contact avec l'argilite (Lalan, 2016).

La réactivité de l'interface en conditions *in situ* est au final très proche de ce qui est observé dans les essais en cellule. Il semble qu'il y ait seulement une différence de réactivité dans le temps, l'équilibre avec la zéolithe étant plus vite atteint. Cette différence peut s'expliquer par la présence de micro-environnements dans les zones de fissures, où des fluides alcalins peuvent pénétrer et créer des sortes d'essais batch où l'argilite baigne dans un fluide essentiellement cimentaire au départ. Cela peut potentiellement exacerber la réactivité du système et expliquer pourquoi la zéolithe se forme plus vite. La présence de vides permet également la croissance de ces cristaux qui peuvent atteindre une vingtaine de microns.

L'extension des fronts de transformations minéralogiques reste limitée, comme dans les essais en laboratoire, au voisinage de l'interface (Lalan et al., 2016), dans le premier millimètre des matériaux même après 5 ans d'interaction. Dans le but d'identifier l'extension du panache alcalin dans le matériau argileux, des mesures du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sont effectuées dans la profondeur des deux matériaux (cf. Techer et al., 2012 pour plus de détails sur les mesures et prélèvements).

Chaque matériau ou roche possède une signature isotopique qui lui est propre. Les valeurs de référence du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ choisies pour les matériaux sont, pour la pâte de ciment, la valeur moyenne mesurée sur une éprouvette de pâte de ciment coulée lors de la mise en place du dispositif *in situ* et issue de la même gâchée, soit $0,708627 \pm 3,7 \cdot 10^{-6}$ et pour l'argilite, la valeur moyenne de l'argilite âgée du Toarcien supérieur à Tournemire, soit 0,70779 (Michel, 1999). Cette valeur est confirmée par des études plus récentes (Techer et al. 2012; Bartier et al. 2013) et sur des échantillons d'argilite prélevés à proximité du dispositif d'étude.

L'évolution du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ à l'interface pâte de ciment / argilite renseigne sur la profondeur atteinte par les flux élémentaires de strontium, et donc, par extrapolation, de calcium (Figure 38). Au moins deux flux sont mis en évidence. Un flux de calcium provenant de l'argilite et pénétrant sur au moins $450 \mu\text{m}$ dans la pâte de ciment et un flux beaucoup important provenant de la pâte de ciment et traversant l'argilite sur plus de 3 mm. Cela illustre le fait que le panache alcalin provenant du matériau cimentaire diffuse très largement au-delà de la zone de transformations minéralogiques.

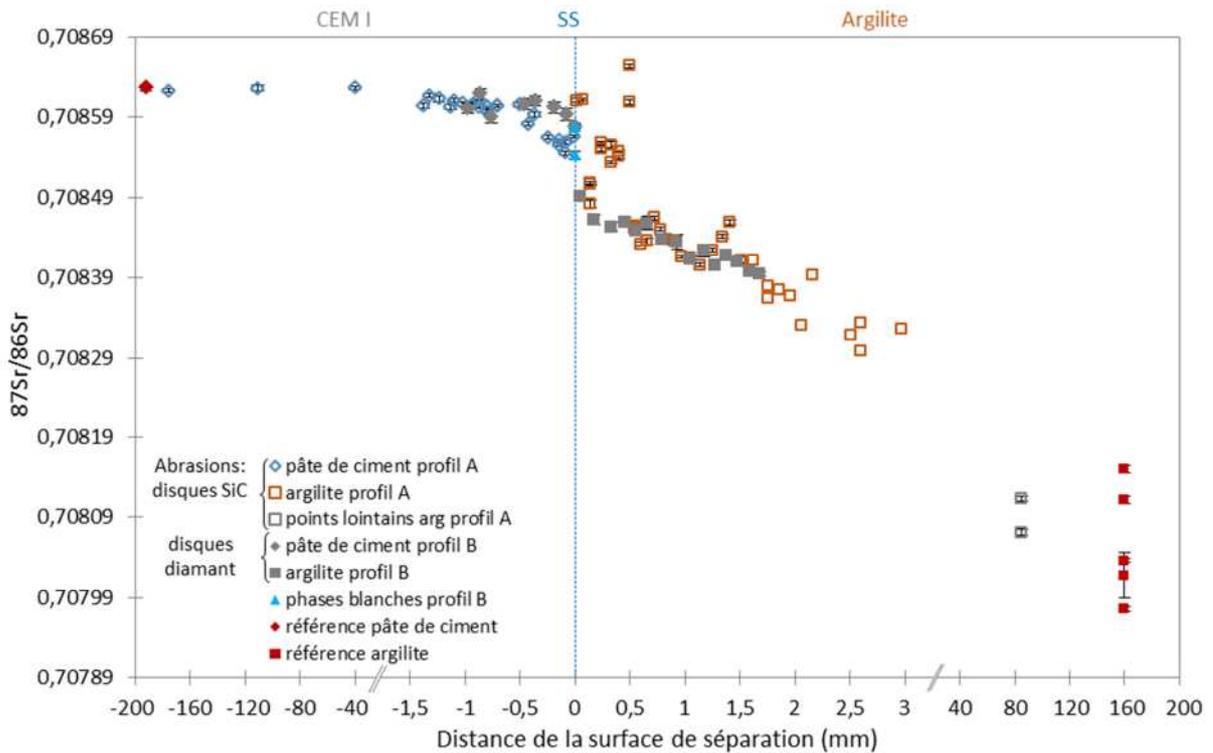


Figure 38 – Evolution des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ au sein de la pâte de ciment et de l'argilite (Lalan, 2016).

L'ensemble de ces processus provoque une évolution des porosités des matériaux tout à fait comparable aux évolutions observées *in situ* au niveau de l'interface (Figure 39) : une chute importante de la porosité est observée au niveau de l'interface en raison notamment de processus de carbonatation. La zone non perturbée du matériau cimentaire est retrouvée au voisinage de 500 μm après 2 ans. Cette épaisseur reste à peu près constante dans le temps. Le matériau argileux présente, après 1 mm, une ouverture de porosité importante qui correspond à la zone d'écartement d'une des strates de la roche qui s'est partiellement remplie de zéolithe, puis la roche retrouve plus en profondeur, autour de 2 mm, sa porosité initiale proche de 10%. Il n'est pas observé dans ces expériences *in situ*, l'ouverture de porosité importante dans la roche qui est observée dans les essais en laboratoire. Cela confirme bien le biais expérimental dans les essais laboratoire avec le maintien du réservoir de solution alcaline qui impose sa chimie à l'ensemble du système. Ce fait peut expliquer le décalage dans le temps de la formation de zéolithe.

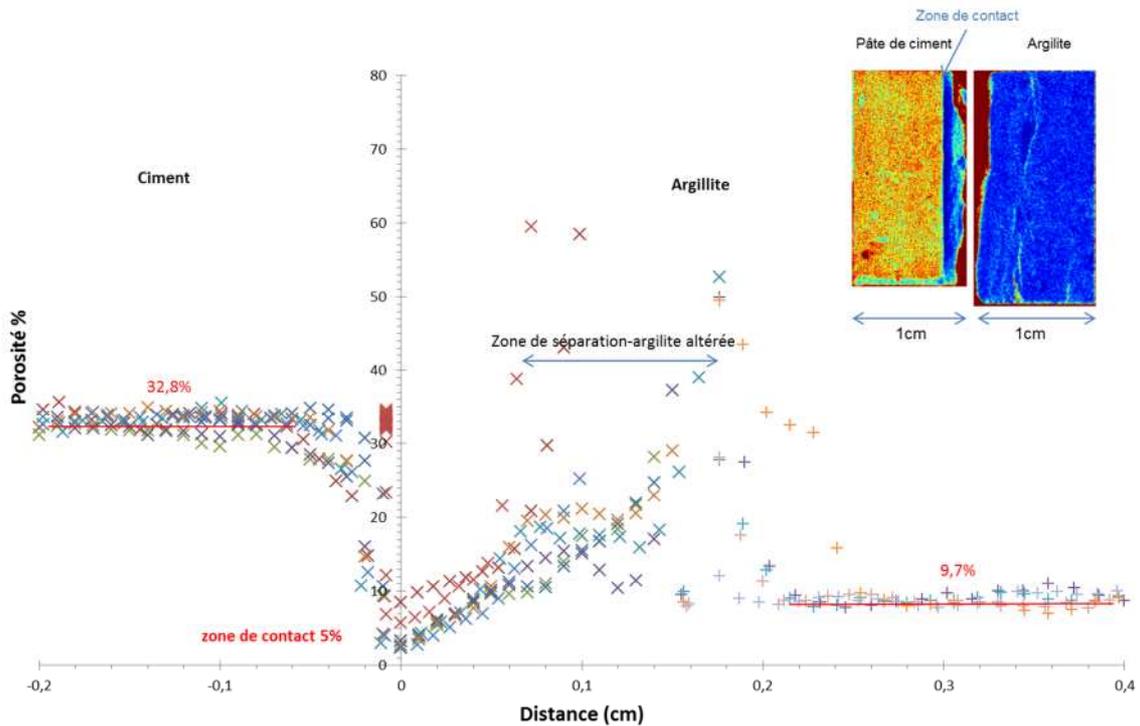
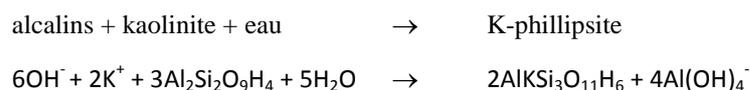


Figure 39 – Mesure de l'évolution de la porosité totale par autoradiographie sur échantillons CEM I/argilite après 2 ans d'interaction enrésinés avec de la résine PMMA dopée en ^{14}C .

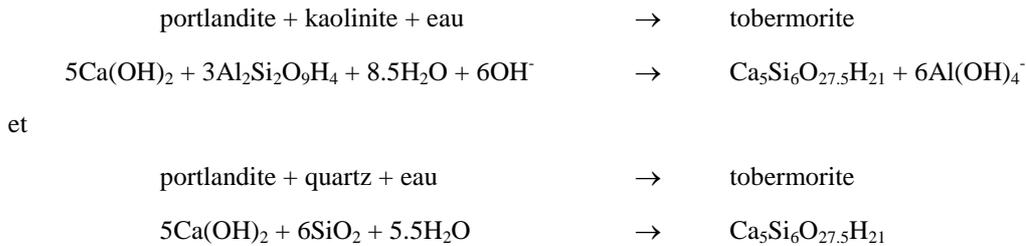
Les modélisations en transport réactif des essais *in situ* (Lalan et al., 2016) sont similaires à celles réalisées sur les essais en laboratoire et n'apportent pas d'éléments nouveaux. Il reste cependant intéressant de regarder les équilibres géochimiques entre les phases qui se forment tout proche de l'interface.

La Figure 40 propose un diagramme simplifié des phases calco-silicatées à 70 °C. Bien que certains auteurs (Savage et al., 2007) aient insisté sur le manque de données thermodynamiques pour les zéolithes, quelques résultats en accord avec leur étude méritent d'être soulignés. Dans les deux cas, la tobermorite est stable sur un large domaine recouvrant les C-S-H et une partie de la phillipsite à 70°C. La tobermorite et la phillipsite peuvent coexister dans un domaine de pH correspondant au pH dans une zone décalcifiée (pH \approx 9 à 20 °C en absence de portlandite) ou dans une zone de panache alcalin atténué (proximité avec l'argilite neutre), conditions correspondant à la situation à une interface argilite / pâte de ciment.

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



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



D'après le diagramme de stabilité défini à l'équilibre thermodynamique, la tobermorite devrait être plus stable que les autres C-S-H. On peut en déduire qu'une cinétique de formation ainsi qu'une énergie d'activation contrôle l'apparition de ce minéral tout comme la formation de la zéolithe.

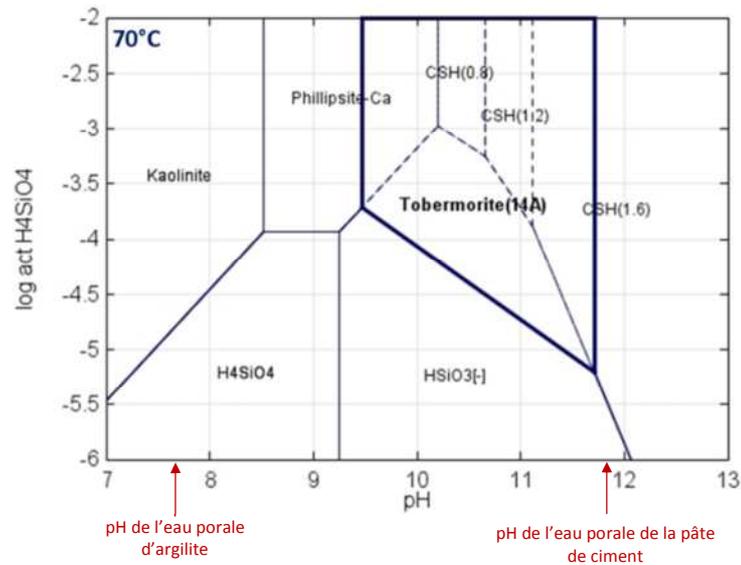


Figure 40 – Diagramme de stabilité des phases calco-siliceuses à 70°C (act. $\text{Ca}^{2+} = 10^{-3}$, $[\text{Al}^{3+}]_{\text{totale}} = 10^{-5}$ molal) (Lalan, 2016).

À retenir sur l'impact d'une température de 70°C sur l'évolution des interfaces matériaux cimentaires/argilite !

- L'augmentation de la température modifie les équilibres chimiques et les vitesses de réaction. Des études antérieures (Chautard, 2013) montrent que la minéralogie de l'argilite de Tournemire est peu sensible à un changement de température de cet ordre de grandeur. Néanmoins, la composition de l'eau porale est légèrement affectée et c'est un élément pris en compte dans le projet CEMTEX.
- Au contraire, pour les matériaux cimentaires, la température de 70°C est connue pour être une température charnière pour la solubilité de l'ettringite. L'augmentation de la température favorise la formation de katoïte silicatée, piégeant une partie de l'aluminium et du calcium. Les sulfates seraient en partie retenus dans les C-S-H. La précipitation de phases contenant du soufre, notamment monosulfoaluminate n'est pas mise en évidence. Ce cortège minéralogique déterminé expérimentalement est éprouvé par la modélisation, permettant de définir un modèle de ce matériau cimentaire et de son eau porale à 70°C.
- Les deux dispositifs mettent en évidence une évolution commune de la minéralogie et de la microstructure des interfaces pâte de ciment / argilite à 70°C. La pâte de ciment est décalcifiée (dissolution de la portlandite, décalcification des C-S-H) et carbonatée par la précipitation de la calcite de manière diffuse dans la zone décalcifiée de la pâte de ciment. L'argilite subit une dissolution partielle de sa matière organique et des indices forts plaident pour la dissolution de phases types kaolinite/chlorite au profit de l'illite, sans toutefois en avoir apporté les éléments de démonstration directs. Elle est légèrement décarbonatée au contact de l'interface et la dissolution partielle du quartz est également suspectée.
- A l'interface se met en place une zone de fragilité mécanique constituée de C-(A)-S-H, tobermorite, phillipsite (*in situ* seulement) et de calcite. Au regard du calcul des indices de saturation, il semble que la phillipsite se rapproche de l'équilibre dans les cellules de diffusion et qu'elle finira par se former, potentiellement au détriment de la tobermorite qui est présente initialement dans l'essai *in situ* après un an, puis disparaît en parallèle de l'augmentation et de la densification du ruban de zéolithe.
- L'étude de la microstructure montre une légère réduction de la porosité totale dans la pâte de ciment liée notamment à la précipitation de carbonates malgré une ouverture de la macroporosité liée à la dissolution de la portlandite. Dans l'argilite, le panache alcalin a pénétré assez profondément augmentant la porosité de la roche. Une zone de porosité plus faible, mais non colmatante, se met en place sur certains échantillons contre l'interface.
- Les cellules de diffusion, de par leur géométrie, apportent des informations complémentaires au dispositif *in situ*, notamment sur l'évolution des eaux porales, difficiles à caractériser dans ces matériaux microporeux tout comme l'effet éventuel du colmatage sur la diffusion.
- Elles génèrent par contre certains artefacts. Le disque d'argilite n'est pas capable de tamponner le panache alcalin provenant du matériau cimentaire et nourri par le réservoir alcalin. Les conditions dans le réservoir d'eau de site deviennent très alcalines et lointaines des conditions d'équilibre de l'argilite.
- La porosité dans l'argilite à même échéance de temps est plus importante que dans le dispositif *in situ*. La pâte de ciment, protégée par le réservoir est moins altérée. Le front de décalcification est deux fois moins profond à même échéance de temps. Enfin, ces cellules de diffusion permettent d'apporter des indications originales et quantitatives sur la cinétique de précipitation de la tobermorite à l'interface qui sont intégrées dans les modèles.
- Un modèle satisfaisant des interactions argilite / pâte de ciment à 70°C est obtenu en prenant en compte l'effet de la température. Les séquences minéralogiques sont retrouvées, mais nécessitent de

3.2. Etude des interfaces composants métalliques / environnement argileux

La problématique des interactions fer/argile est initialement en décalage avec mon champ de recherche porté davantage sur les matériaux cimentaires. Cependant à mon arrivée à l'IRSN en 2010 et en l'absence de corrosionniste sur la thématique, j'ai dû prendre la responsabilité d'actions dans ce domaine et acquérir une culture sur la réactivité de ce type de matériaux et comprendre les paramètres qui pilotent cette réactivité. Clairement, mon volume d'activité dans ce domaine n'est en rien comparable avec ce qui est fait sur les matériaux cimentaires, mais l'importance des actions menées et des résultats obtenus demandent logiquement à être reportés dans le présent document.

L'étude de la corrosion est tout d'abord regardée sous l'angle des interactions fer/argile en milieu saturé, milieu représentatif des conditions qui seront retrouvées après la fermeture des alvéoles. Alors que la compréhension progresse quant aux conditions environnementales qui devraient prévaloir pendant toute la durée de vie des alvéoles de stockage, et notamment sur la problématique des transitoires (hydrique, thermique, bactérien, chimique...), les recherches évoluent pour notamment regarder le rôle des environnements ponctuels ou locaux sur les vitesses de corrosion et l'impact de cette corrosion sur la roche hôte. Ainsi, les actions de recherche sur la problématique des interactions fer/argile s'organisent ces dernières années autour de trois thèmes principaux :

- **L'étude des interfaces matériaux métalliques / argile dans différentes conditions représentatives du stockage ;**
- **L'influence et l'origine du soufre dans les zones de corrosion ;**
- **La compréhension et l'évolution du transitoire oxydant.**

Ces actions couplant expérimentations et simulations numériques sont menées à la suite ou en parallèle de nombreux travaux de recherche internationaux sur ce sujet, en raison de l'importance des enjeux de sûreté associés. Les approches et les résultats principaux sont discutés ci-dessous.

3.2.1. Synthèse bibliographique sur les interactions matériaux métalliques / argiles

L'incorporation de matériaux métalliques, acier inoxydable pour les colis de déchets et aciers carbone pour les conteneurs et le chemisage des alvéoles HA, entraînera inévitablement une corrosion de ces composants et une diffusion du fer vers la roche hôte. La corrosion en milieu argileux est influencée par la chimie (pH, Eh, concentrations anioniques et cationiques) de l'eau porale de la roche argileuse, sa capacité à évacuer les éléments produits, ainsi que l'épaisseur de la couche de produits de corrosion qui peut influencer la diffusion des éléments. De nombreuses études expérimentales sont menées afin de mieux comprendre l'ensemble des phénomènes mis en jeu.

La plupart des expérimentations se déroulent en système fermé dans lesquelles les matériaux se trouvent sous forme de poudre et sont chauffés pour activer les cinétiques de réaction. Cependant, des études mettant en oeuvre des expérimentations intégrées où les échantillons sont sous forme massive commencent à être développées à la fin des années 2000. Dans ce cas, les conditions expérimentales sont plus proches des conditions réelles (matériaux compactés ou sous forme intègre). Des expérimentations *in situ* et des études sur des analogues archéologiques permettent d'obtenir des informations sur les phases formées à plus long terme. Afin de caractériser au mieux la nature des réactions chimiques liées aux interactions fer/argile et les perturbations de chacun des deux matériaux, les produits secondaires néoformés sont caractérisés à différentes échelles par une approche multi-techniques.

Différents matériaux représentatifs des matériaux métalliques et des matériaux argileux sont utilisés : le fer métal, représentatif des matériaux métalliques, sous forme pulvérulente ou sous forme massive, via des coupons ou des tiges. Ponctuellement, des produits de corrosion tels que la magnétite ou l'hématite sont également

utilisés en remplacement du fer métal. Pour les matériaux argileux, des argiles purifiées (smectites, kaolinites...), des bentonites (MX80 et FoCa7) et des argilites de sites (Tournemire et Callovo-Oxfordien) sont employées. Au regard de la complexité de compréhension de l'évolution des phases argileuses, l'étude de leurs interactions avec le fer est réalisée avec des phases purifiées ou bentonite, permettant de mieux discriminer et de comprendre leur réactivité en réponse au panache de Fe(II) provenant de la corrosion des matériaux métalliques.

Ces études ont pour but d'identifier et de caractériser les réactions physico-chimiques susceptibles de se produire lors des interactions entre le fer métal et le milieu argileux. Il est également mis en évidence dans ces essais les paramètres qui contrôlent et influencent ces réactions (température, pH, conditions redox). L'étude des interactions entre le fer et les matériaux argileux montre une déstabilisation partielle mais systématique des phases argileuses initiales et la formation de minéraux secondaires, cristallisés ou non. La nature de ces minéraux néoformés dépend principalement des conditions expérimentales, à savoir la température et la composition chimique de la solution au contact.

Pour ce qui concerne les produits de corrosion, la magnétite est le produit secondaire principalement observé (Charpentier et al., 2001 ; Lantenois et al., 2005; Carlson et al., 2007; De Combarieu et al., 2007; Martin et al., 2008; Schlegel et al., 2008; Schlegel et al., 2010). Des carbonates de fer telle la sidérite-Fe sont parfois identifiés (Martin et al., 2008; Schlegel et al., 2008; Schlegel et al., 2010) ainsi que la chukanovite (Schlegel et al., 2010). L'épaisseur de la couche de produit de corrosion observée en présence de phases argileuse est généralement plus fine que lors d'études en corrosion aqueuse. Le fer migre généralement dans la bentonite où la matrice argileuse peut le sorber, une quantité plus faible de fer est alors disponible pour former la couche passivante, diminuant donc son épaisseur. Les vitesses de corrosion rencontrées dans ces systèmes sont alors plus élevées que dans l'eau (De Combarieu et al., 2007). La nature de l'interface et la microstructure de la couche argileuse a également une importance sur le type de corrosion rencontré. La formation du film semble être plus compliquée dans le cas d'une interface jointe (Carlson et al., 2007; Jeannin et al., 2011). Des phénomènes de corrosion localisée sont mis en évidence au niveau des pores de la couche minérale déposée (Jeannin et al., 2010). L'ensemble des études menées jusqu'alors et portant sur les interactions fer/bentonite ou fer/argilites purifiées mettent en évidence une réactivité importante des smectites et leur altération. (Lantenois et al., 2005).

En augmentant la température et en présence de smectites, des phases gels Si-Al-Fe, non cristallisées, sont souvent mises en évidence. Ces gels peuvent cristalliser pour former des phases riches en fer, de la famille des serpentines de type berthiérine (phase à 7 Å) (Lantenois et al., 2005; Perronnet et al., 2008; Rivard et al., 2013a; Rivard et al., 2013b). La cronstedtite et la greenalite semblent être des précurseurs de la formation de berthiérine. Logiquement, la température est déterminante dans les cinétiques des chemins réactionnels et influe sur l'avancement de la réaction. Un mûrissement plus important des gels Si-Al-Fe est ainsi mis en évidence lors de l'augmentation de la température (150 °C) (temps d'expérimentation identiques) ainsi qu'une cristallisation plus marquée des phases pour des temps d'expérimentations identiques, lors de l'étude d'interactions entre fer et FoCa (Perronnet et al., 2008). La température influe également dans les mécanismes réactionnels de transformation des phases argileuses (Lantenois et al., 2003; Guillaume D. et al., 2004; Lantenois et al., 2005). Les phases observées à très haute température (300 °C) sont généralement des chlorites riches en fer. La présence de zéolite est également notée.

Enfin, le pH est également un paramètre important. L'altération des smectites dioctaédriques est en effet dépendante de celui-ci. A pH basique, la formation d'une phase gel provenant de la déstabilisation de la smectite et de la magnétite est observée, tandis qu'à pH acide, l'argile n'est pas altérée. Un mécanisme de déstabilisation des smectites riches en Fe(III), avec la formation concomitante d'une phase gel, sont constatées à pH basique (Lantenois, 2003).

Les interactions fer/argile sont également étudiées via des systèmes intégrés plus représentatifs des conditions réelles. L'influence du transport des éléments dans les matériaux peut alors être évaluée, tout comme l'extension des perturbations. Lors de ce genre d'expérimentations, le même type de réactivité à l'interface est mis en évidence que lors de la caractérisation des analogues archéologiques (Carlson et al., 2007; Schlegel et al.,

2008; Schlegel et al., 2010). La précipitation de goethite (minéral se formant généralement en conditions oxydantes) lors des caractérisations est expliquée soit par la présence d'oxygène résiduel en début d'expérimentation, soit par l'oxydation de certaines phases lors du polissage et du stockage des échantillons.

Des études menées sur l'argilite de Tournemire consistent à regarder les interactions entre cette roche et du fer sous forme de poudre. Aucune évidence de réactivité des phases argileuse n'est mise en évidence. Cette observation est attribuée au fait que l'argilite de Tournemire ne contient que très peu de smectite.

Enfin, l'influence de bactéries sulfato-réductrices (BSR) sur la corrosion de matériaux métalliques est étudiée dans des expérimentations en systèmes intégrés où un coupon d'acier au carbone est placé entre deux échantillons d'argilite du COx (El Hajj et al., 2010). La survie des BSR est démontrée après 400 jours d'expérimentation. Leur activité est mise en évidence par une forte diminution de la concentration en sulfates et l'observation de mackinawite, cette phase n'est pas identifiée dans le témoin abiotique. La vitesse de corrosion a doublé en présence de bactéries : 27 $\mu\text{m}/\text{an}$ contre 11 $\mu\text{m}/\text{an}$.

3.2.2. Etude de l'évolution physico-chimique des interfaces fer/argile

En collaboration avec EDF, des coupons d'acier sont piégés dans la SET en 1999, dans des forages au cœur de la roche argileuse, avant d'être récupérés 2, 6 et 10 ans plus tard. Un programme de recherche sur les interactions entre l'argilite du Toarcien et ces coupons en aciers carbone ou inox en conditions *in situ* est donc démarré, avec en parallèle une étude en laboratoire à 60°C, en présence et absence de bactéries entre l'argilite et des composants ferrières (poudre, barreau).

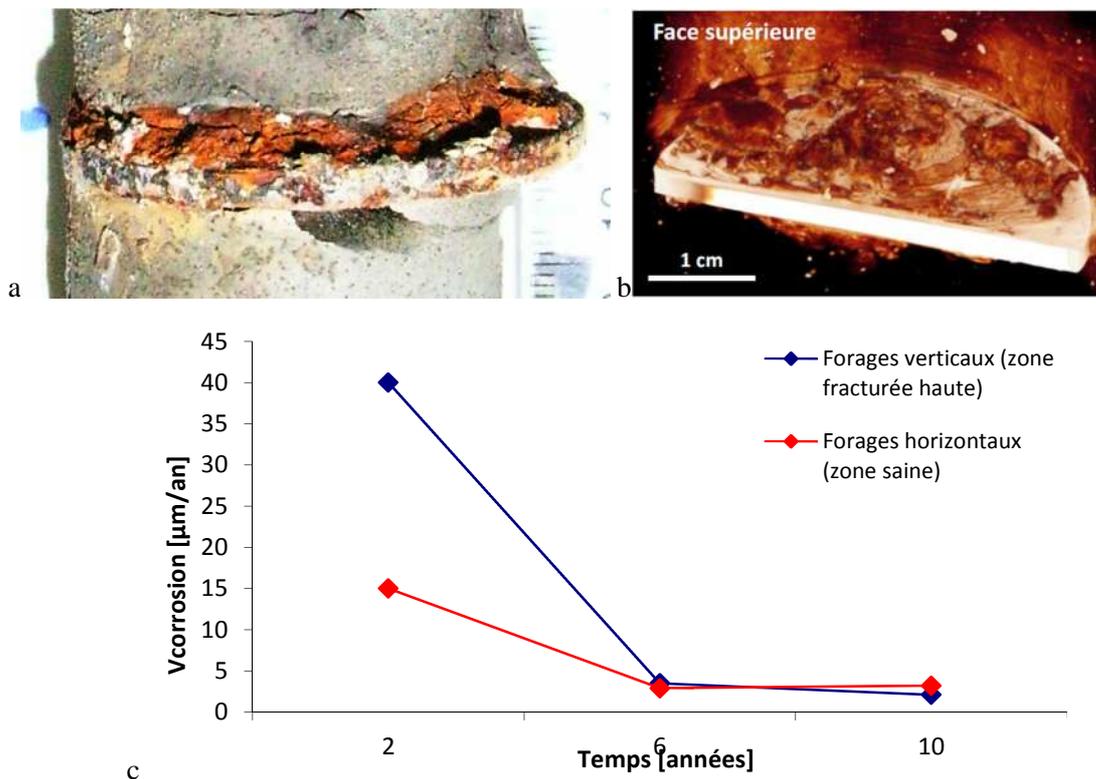


Figure 42 – Résultat d'une interface acier carbone/argilite après 10 ans d'interaction, a) Photographie de l'interface acier carbone / argilite après 10 ans d'interaction dans la SET b) reconstruction 3D du contact à partir des analyses microtomographiques et visualisation du panache de fer autour du disque d'acier dans la roche hôte ; c) évolution des vitesses de corrosion des disques d'acier carbone après 2, 6 et 10 ans d'interaction avec l'argilite de Tournemire (Maillet, 2012).

Dans le cadre des essais *in situ*, les disques d'acier carbone subissent une forte corrosion à la fois généralisée et localisée qui permet la libération de fer en grande quantité dans le milieu (Figure 42). La corrosion localisée entraîne également une acidification et crée des microenvironnements de conditions pH-Eh différentes du reste du système. Des enrichissements en soufre sont systématiquement observés dans les produits de corrosion.

Les disques d'acier inoxydables (réfractaire et austénitique) montrent une très faible corrosion localisée par piqûres ne causant aucune modification identifiable dans la roche hôte.

Au contact de l'acier carbone, l'argilite recompressée de Tournemire est altérée avec l'apparition d'une succession de zones plus ou moins perturbées. La précipitation d'oxy-hydroxydes de fer est identifiée dans l'argilite. Ces néoformations ont lieu dans la porosité du matériau argileux, entraînant un colmatage partiel de celui-ci. Cette zone est également le siège d'une dissolution de la calcite et des feuilletts smectitiques des interstratifiés illite/smectite.

Les campagnes successives de prélèvements d'interfaces permettent de suivre l'évolution des vitesses de corrosion des pièces d'acier carbone dans le temps. Après deux ans, les vitesses de corrosion sont mesurées entre 15 et 40 $\mu\text{m}/\text{an}$, puis celles-ci se sont réduites à moins de 5 $\mu\text{m}/\text{an}$ entre 2 et 6 ans et ce jusqu'à 10 ans. Les vitesses mesurées après 2 ans mettent en évidence que le système sur cette période évolue préférentiellement en milieu oxydant avant de passer en milieu réducteur avant 6 ans.

Il est intéressant de noter que les vitesses de corrosion sont entre 4 et 10 fois supérieures en milieu oxydant par rapport au milieu réducteur. Il s'avère donc capital de connaître précisément la durée du transitoire oxydant dans les futures alvéoles HA, pour dimensionner correctement l'épaisseur des composants métalliques. Ce point sera approfondi dans la partie portant sur le transitoire oxydant.

Comme déjà discuté sur les matériaux cimentaires, si les essais *in situ* ont le mérite de placer les systèmes expérimentaux dans des conditions potentiellement représentatives du stockage, ils ne permettent pas d'atteindre une bonne maîtrise des conditions aux limites et notamment dans le cas présent de la chimie du milieu (resaturation, phase gazeuse, chimie de la solution...). Notamment pour ces raisons, une campagne expérimentale effectuée dans le cadre de la thèse de Chautard (Chautard, 2013) consiste à réaliser deux essais en cellule de transport permettant de générer différents types d'interfaces fer métal/argilite de Tournemire à 60°C pendant 13 mois, en présence ou en absence de bactéries (Figure 49).



Figure 43 – Dispositif expérimental utilisé pour générer des interfaces fer/argile en conditions réductrices (Chautard, 2013).

L'objectif de ce travail consiste à étudier l'influence d'hétérogénéités (interfaces entre matériaux, vides technologiques, fissures) et d'activités bactériennes, dans le cas présent celles des bactéries sulfato-réductrices et ferri-réductrices, sur les interactions fer/argile en conditions réductrices, telles qu'attendues dans un stockage en formation argileuse profonde à moyen terme. Cette influence doit notamment être décrite en termes d'impact de transformations minéralogiques sur les propriétés de transport de l'argilite. L'extension des perturbations en présence et en l'absence de bactéries est également étudiée.

La survie de bactéries sulfato-réductrices dans la cellule de percolation biotique est confirmée, bien qu'une chute de leur population soit observée en fin d'essai. Un lien entre la survie de bactéries sulfato-réductrices, la

consommation de sulfates et la précipitation de sulfures de fer à l'interface fer pulvérulent/argile est en effet établi. La localisation des sulfures à l'interface fer massif/argilite démontre que le vide initialement présent entre les deux matériaux, assimilable à un vide technologique, est suffisant pour permettre la migration de bactéries et leur activité.

En outre, des expérimentations complémentaires prouvent que l'hydrogène produit par la corrosion du fer est particulièrement important dans le développement de cette souche, la matière organique de l'argilite de Tournemire (caractérisée au préalable) n'étant pas suffisante pour maintenir un métabolisme actif de la souche choisie. Par ailleurs, la réaction bactérienne de consommation de sulfates, couplée à l'utilisation d'hydrogène ou de matière organique, est prise en compte dans les modélisations géochimiques et permet de quantifier une cinétique globale de consommation de sulfates dans les cellules de percolation. En revanche, aucun élément ne permet de confirmer la survie des bactéries ferri-réductrices dans le système étudié.

Sans bactérie, à l'interface fer pulvérulent/argilite, la magnétite et la chukanovite sont observées, tandis qu'à l'interface fer massif/argilite la sidérite et la chukanovite sont identifiées, la magnétite n'étant alors pas mise en évidence. Ces faciès sont conformes à ceux caractérisés dans les études antérieures menées sur les interactions fer/argile en conditions anoxiques ou lors de l'étude d'analogues archéologiques. La vitesse moyenne de corrosion du fer pulvérulent est estimée inférieure à 1 $\mu\text{m}/\text{an}$. Bien que faible par rapport à celles observées dans les travaux de Maillet (2012), cette vitesse est en accord avec les vitesses moyennes de corrosion rapportées dans la littérature. En revanche, à l'interface fer massif/argilite, la vitesse de corrosion est estimée entre 9 et 15 $\mu\text{m}/\text{an}$. Cette valeur élevée suggère un rôle important du vide initial entre le barreau et l'argilite, bien qu'il se soit colmaté au cours de l'essai par la formation de phases secondaires.

En présence de bactéries, des sulfures de fer de type mackinawite (FeS), uniquement observés dans le vide initialement présent à l'interface entre le fer massif et l'argilite, laissent présager un mécanisme de corrosion hétérogène par piqûration (Figure 44). La vitesse de corrosion moyenne est estimée entre 7 et 18 $\mu\text{m}/\text{an}$ et est du même ordre de grandeur que celle mesurée sans bactérie à cette même interface. Toutefois, les piqûrations observées ne sont pas prises en compte dans cette estimation.

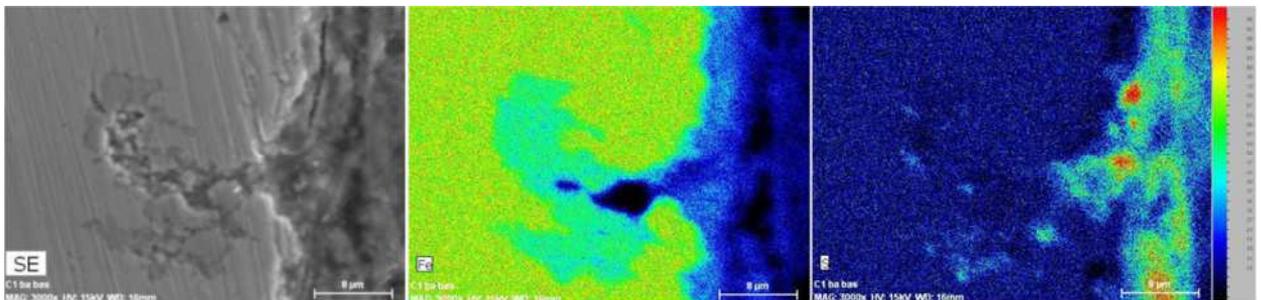


Figure 44 – Image MEB-SE et cartographies élémentaires par EDS du fer et du soufre à l'interface barreau de fer/argilite de Tournemire après 13 mois à 60°C dans la cellule avec bactérie. Mise en évidence d'un enrichissement en soufre dans une zone de piqûre (Chautard, 2013).

Ces résultats, s'ils ne permettent pas de conclure directement sur l'influence des bactéries, mettent en évidence le rôle important des vides technologiques aux interfaces ainsi que celui du soufre (potentiellement d'origine bactérienne) sur le type et les vitesses de corrosion.

3.2.3. L'influence et l'origine du soufre aux interfaces Fer/argile

Comme illustré dans les lignes qui précèdent, des enrichissements en soufre sont régulièrement observés dans les faciès de corrosion profonds des composants métalliques aux interfaces fer/argilite (Maillet, 2012, Chautard, 2013). S'il semble avoir une influence sur le type de corrosion ou bien si leur origine semble bactérienne, des preuves scientifiques demandent encore à être apportées. La thèse de Grousset (Grousset, 2016) a pour objectif de mettre au point une méthode isotopique permettant d'identifier de façon indiscutable l'origine biotique ou minérale de ces enrichissements en soufre par suivi du rapport $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$. Ces formations riches en soufre sont systématiquement associées à la précipitation de sulfures de fer.

Le premier axe d'étude consiste en la caractérisation précise de ces sulfures de fer présents dans les systèmes réels de corrosion étudiés : objets archéologiques provenant des sites anoxiques terrestres de Glinet (Normandie, France, XVIème s.) et de Raadhushpladsen (Copenhague, Danemark, XVIIème s.) ainsi que du site anoxique subaquatique d'Arles Rhône 3 (Bouches-du-Rhône, France, Ier s.), échantillon MCO 1202 canne 3ter provenant des expériences MCO menées par l'Andra au laboratoire de recherche souterrain de Bure (Meuse-Haute-Marne), échantillon CBCC provenant de la cellule de percolation biotique (Figure 43) réalisée dans le cadre de l'étude des interactions fer/argile. Deux faciès principaux sont distingués sur ces systèmes réels. Dans le premier faciès associé aux échantillons archéologiques et à l'échantillon CBCC, la couche de produits de corrosion est essentiellement composée de sidérite avec localement la présence de chukanovite ainsi que de magnétite. Par ailleurs, les sulfures de fer sont situés en externe de la couche de produits de corrosion et jusque dans le milieu transformé, zone localisée en externe de la couche de produits de corrosion et constituée par un mélange de produits de corrosion et de marqueurs du sol environnant. Ils sont composés : d'un mélange de mackinawite cristalline et de greigite dans le cas des échantillons du site de Glinet ; de greigite pure dans les cas des échantillons du site de Raadhushpladsen ; d'un mélange de greigite et de mackinawite cristalline en externe de la couche de produits de corrosion ou de pyrite dans le milieu transformé sur les échantillons du site d'Arles Rhône 3 ; d'un mélange de mackinawite (nanocristalline, cristalline ou partiellement oxydée), de greigite et de pyrite dans le cas de l'échantillon CBCC.

Dans le second faciès associé à l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter, les sulfures de fer sont uniquement composés de mackinawite nanocristalline. En outre, ils sont présents sous forme de strates dans toute la couche de produits de corrosion jusqu'à être en contact avec le métal. Ces strates de sulfures de fer alternent avec des zones essentiellement composées de magnétite ou d'akaganéite avec la présence locale de chukanovite.

Le deuxième axe d'étude se focalise sur la mise au point d'une méthodologie d'analyse isotopique locale non destructrice permettant de déterminer l'origine des sulfures de fer observés dans les systèmes réels de corrosion.

Dans un premier temps, les méthodes d'analyse isotopique du soufre en spectrométrie de masse à ions secondaires par nanoSIMS et ToF-SIMS sont optimisées en fonction des particularités (dimensions, environnement) de ces liserés de sulfures de fer. La méthodologie développée en nanoSIMS permet d'obtenir des valeurs exactes et précises de fractionnements isotopiques de manière directe. En revanche, la composition isotopique des sulfures de fer ne peut pas être obtenue directement par ToF-SIMS puisque, du fait de l'existence d'un fort effet de matrice, il est nécessaire de réaliser au préalable des analyses en nanoSIMS sur des « zones standards » d'un échantillon du corpus expérimental de composition similaire aux zones d'intérêt que nous souhaitons analyser en ToF-SIMS. Néanmoins, les analyses isotopiques en ToF-SIMS sont complémentaires des analyses en nanoSIMS car elles permettent d'étudier des zones plus étendues : plusieurs centaines de μm^2 au lieu d'une dizaine de μm^2 .

Dans un second temps, l'étude isotopique des sulfures de fer formés sur des coupons de fer corrodés en laboratoire, en solution carbonatée anoxique en présence ou en absence d'une souche bactérienne sulfato-réductrice, permet de valider la faisabilité et la pertinence de l'étude de la composition isotopique des sulfures de fer par les techniques de spectrométrie de masse à ions secondaires pour la détermination de leur origine, biotique ou abiotique. Les analyses réalisées en nanoSIMS sur les sulfures de fer d'origine biotique mettent ainsi en évidence une déplétion en soufre 34 par rapport aux sulfates de la solution d'immersion.

Enfin, la comparaison de la gamme de fractionnements isotopiques obtenue en nanoSIMS sur les sulfures de fer formés dans l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter, avec la gamme de fractionnements isotopiques obtenue sur les pyrites de l'argilite environnante, permet de conclure à une origine bactérienne des sulfures de fer dans cet échantillon (Figure 45).

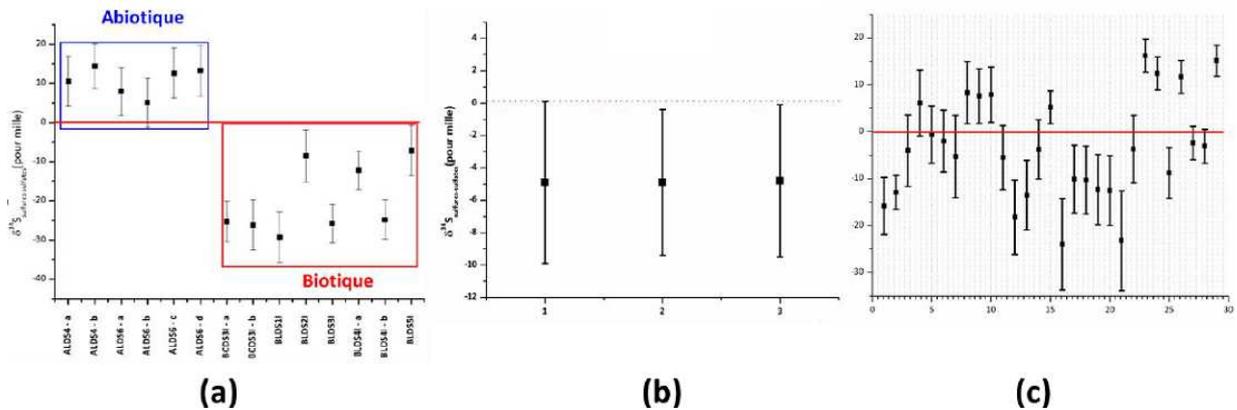


Figure 45 - fractionnements isotopiques des sulfures de fer par rapport aux sulfates en fonction des échantillons ; (a) systèmes modèles ; (b) CBCC (Chautard) ; (c) MCO 1202 Canne 3ter (Andra) (Grousset, 2016).

En revanche, dans le cas de l'échantillon CBCC et des échantillons archéologiques des sites de Glinet et d'Arles Rhône 3, l'analyse isotopique des systèmes ne permet pas à elle seule de conclure sur l'origine des sulfures de fer détectés. Néanmoins, l'analyse isotopique associée à l'étude du système de corrosion (composition du milieu, localisation des bactéries par rapport à la couche de produits de corrosion, nature des sulfures de fer) permet d'émettre l'hypothèse solide d'une origine biotique des sulfures de fer présents dans les couches de produits de corrosion de l'ensemble de ces échantillons.

Il est particulièrement intéressant de noter que, contrairement au premier faciès pour lequel une corrosion généralisée uniforme modérée (moins de 20 $\mu\text{m}/\text{an}$) est observée, le second faciès présente une corrosion généralisée non uniforme avec des avancées locales de corrosion très importantes (jusqu'à 200 μm en deux ans) alors que, quel que soit le faciès considéré, les sulfures de fer résultent très probablement d'un phénomène de réduction microbienne des sulfates. Ces observations soulèvent de nouveau la question de l'aggravation des phénomènes de corrosion par la présence de bactéries dans le milieu. Les prochaines études sur cette thématique doivent se pencher sur l'impact de l'activité bactérienne et de l'enrichissement en soufre sur le type et les vitesses de corrosion.

3.2.4. Etude du transitoire oxydant

Au regard des vitesses de corrosion élevées en milieu aéré, connaître la durée du transitoire oxydant dans les futures alvéoles après fermeture s'avère crucial. L'Andra mène actuellement ses propres recherches (Vinsot et al., 2017) sur ce paramètre environnemental très peu étudié par la communauté internationale, dans les laboratoires souterrains de Bure et du Mont Terri. Des résultats étant soumis à l'expertise en vue de la Demande d'Autorisation de Construction (DAC) de Cigéo, il s'agit alors de disposer d'un recul suffisant sur ces essais et de pouvoir acquérir des données de comparaison à faire valoir. C'est dans cette optique très appliquée que le projet OXITRAN (OXIdising TRANsient) est initié et développé à partir de la fin 2011.

Les expériences ont pour objectif général de quantifier la cinétique du transitoire oxydant dans l'argilite, que ce soit en présence ou en absence de matériaux métalliques. Les objectifs sont de mesurer le temps nécessaire pour atteindre une concentration en oxygène nulle ou quasi-nulle dans les chambres de mesure, d'identifier les parts de consommation d'oxygène imputables respectivement à la réactivité de la roche et à la corrosion du métal et enfin d'obtenir une cinétique de réactivité pour la roche et pour le métal.

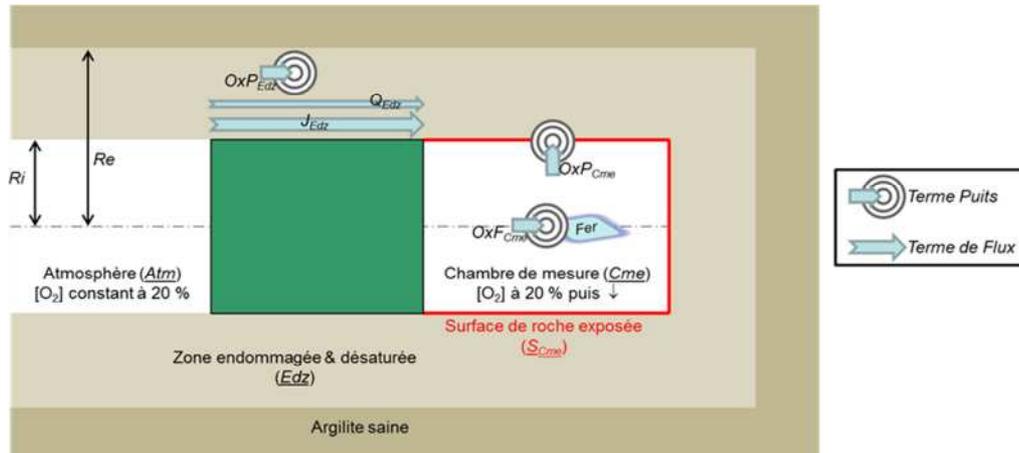


Figure 46 - Schématisation des différents compartiments (Atm = atmosphère, Cme = chambre de mesure, Sre = surface réactive de roche, Edz), des termes de flux et des termes réactifs en jeu dans les essais *in situ* OXITRAN.

Sommairement, le programme expérimental de ce projet consiste à isoler à l'aide d'obturateur des chambres de mesure en fond de forages horizontaux, de 8 m de profondeur, chaque forage étant équipé d'une sonde de pression partielle en oxygènes et en pression totale. Une seule expérience est équipée de coupons en fer métal sur les quatre expériences menées. La Figure 46 schématise le dispositif expérimental ainsi que les flux et termes puits responsables de l'évolution de la concentration en oxygène dans chacun des essais. Chaque essai vise à mesurer l'évolution temporelle de la concentration en oxygène dans une chambre de mesure isolée de l'atmosphère. Cette évolution dépend des flux entre les différents compartiments ainsi que de la variabilité des termes sources ou puits au sein de ceux-ci.

Les 3 essais sont réalisés dans des conditions différentes : mode de foration (air vs. argon), présence ou non de fer métal, surface d'échanges avec la roche au sein de la chambre de mesure. Les essais permettent d'obtenir des informations clés sur l'évolution du transitoire oxydant : i/le transport advectif d' O_2 (Q_{Edz}) est négligeable dans les conditions des expériences mises en œuvre ; ii/ Le terme puits lié à la corrosion de l'acier OxF_{Cme} est négligeable en comparaison de la réactivité de la roche ; iii/ A partir de deux essais (OXI 1-1 et OXI 1-2), les résultats obtenus à court terme permettent de quantifier le terme puits d' O_2 résultant de la réactivité de la roche (oxydation des pyrites) à : $OxP_{Cme} = OxP_{Edz} = 4,587 \cdot 10^{-9} \text{ mol/s/m}^2$ (soit encore 0,4 mmol/jour/m²).

L'analyse des régimes permanents obtenus pour 2 autres essais (OXI 1-2 et OXI 2-1) permet de quantifier les phénomènes en jeu dans l'Edz au droit de l'obturateur : terme diffusif et terme puits. La surface réactive dans l'Edz paraît relativement bien contrainte à 0,66 m², seule cette valeur permettant d'obtenir une valeur unique du coefficient D_e . Enfin, un couple moyen de valeurs (D_e , épaisseur de l'Edz) cohérent pour les 2 essais est obtenu : $D_e = 4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, épaisseur de l'Edz = 2 cm.

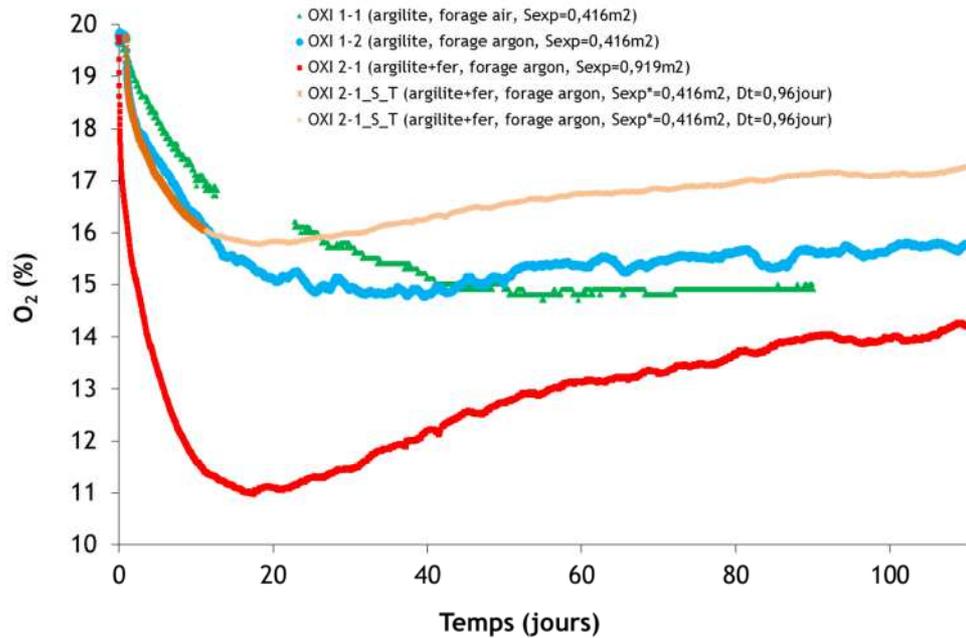


Figure 47 - Evolution en fonction du temps de la teneur en oxygène mesurée dans la chambre lors des essais OXI 1-1 (vert), OXI 1-2 (bleu) et OXI 2-1 (rouge) – Corrections de l'essai OXI 2-1 du facteur de surface et du décalage temporel (OXI 2-1_S_T, orange).

Au-delà de l'aspect quantitatif, les données expérimentales acquises indiquent que, quel que soit le dispositif, l'oxygène n'est jamais totalement consommé dans la chambre de mesure (Figure 47). En d'autres termes, l'environnement reste oxydant tout au long de ces expériences. L'hypothèse d'un terme source d' O_2 connecté à la chambre de mesure par l'intermédiaire de la zone endommagée est ainsi clairement confirmée. Elle met en évidence que tout système de bouchon n'interceptant pas l'Edz autour d'une excavation (forage, galerie) ne peut *in fine* empêcher le retour d'oxygène dans l'ouvrage. Appliquée à Cigéo, une telle conclusion impliquerait que la phase oxydante au droit des alvéoles HA pourrait durer tant que les galeries d'accès seraient ventilées, alors qu'il était considéré initialement que ce transitoire oxydant était limité dans le temps en raison de la consommation rapide de l'oxygène piégé, sans terme source constant.

À retenir sur les interactions fer/argile !

Ce volet d'actions de recherche sur la problématique des interactions fer/argile représente un faible volume d'activité quand il est mis en parallèle des activités sur le vieillissement des matériaux cimentaires. Cependant, les enjeux de sûreté associés à cette thématique sont capitaux, les aciers étant utilisés dans les alvéoles HA comme première barrière de confinement des colis les plus actifs. Dès lors, il est nécessaire de conduire des actions de recherche sur ces potentielles interactions avec l'environnement de stockage.

- Les interactions avec la roche argileuse hôte mettent en évidence une réactivité fortement dépendante des variables environnementales : la température, l'activité bactérienne et les conditions redox.
- La roche argileuse au contact des aciers corrodés ne subit quant à elle pas de perturbation très importante. La réactivité face au panache de fer reste limitée à la zone proche de l'interface et ne produit pas une transformation intense de la matrice argileuse.
- Les aciers au carbone présentent par contre une vitesse de corrosion très hétérogène en fonction des expériences. En milieu oxydant, des vitesses jusqu'à 40 $\mu\text{m}/\text{an}$ sont mesurées. Le problème réside dans le fait que nous ne connaissons pas la durée de ce transitoire oxydant. Il est dépendant de l'architecture de l'alvéole.
- L'étude réalisée sur ce transitoire met en évidence une recharge permanente en oxygène via l'Edz micro-fissurée le long de la zone de creusement, recharge qui ne s'arrêterait que si l'Edz était interceptée.
- L'activité des BSR a une influence sur la corrosion avec la précipitation de phases soufrées. Ponctuellement, des piqûres sont constatées dans le matériau métallique associées à un enrichissement en soufre. Le lien direct n'a pas pu être démontré.
- Le développement d'un outil de caractérisation par nanoSIMS, permettant de mesurer le fractionnement isotopique $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, a été réalisé et est désormais un outil de référence pour ce type d'application.

Les travaux de recherche sur cette thématique, même s'ils sont peu nombreux, permettent un progrès certain sur notamment l'influence des variables environnementales sur les interactions fer/argilite. Les efforts désormais devront porter sur les conséquences des environnements, voir micro-environnements, sur les vitesses de corrosion.

4. Conclusion sur les programmes de recherche portant sur l'évolution physico-chimique des interfaces

La complémentarité dans la quête de la compréhension. C'est ainsi en quelques mots que je pourrais résumer l'organisation de ces sept dernières années de recherche sur la problématique de l'évolution chimique des interfaces. Une complémentarité sur le plan des approches expérimentales et des simulations numériques.

Les résultats expérimentaux apportent une information sur le devenir des phases solides, leur évolution dans le temps mais aussi dans l'espace en réponse aux perturbations associées. Une information également sur l'évolution des solutions au contact des matériaux sensées donner accès en quelques sortes de façon indirecte à l'évolution de la solution porale (même si cette approche est très critiquable) et par ce cheminement aux propriétés de transfert des matériaux. La simulation numérique est utilisée comme un outil de caractérisation pour avoir accès principalement à des évolutions chimiques qui ne sont techniquement pas encore caractérisables. Ainsi, on estime que si les chemins réactionnels sont cohérents entre résultats de modèles et expérimentaux, alors l'évolution de la chimie de la solution porale doit être correctement reproduite. Cela demande de contraindre fortement les bases de données aux phases observées expérimentalement.

Une complémentarité qui est retrouvée entre les outils de caractérisation : la vérité d'un outil est toujours vérifiée par un second. Ainsi pour la chimie-minéralogie, le couplage DRX, ATG, MEB –EDS, MET est quasiment systématique (voir Raman) et pour l'analyse de la microstructure, l'utilisation de la tomographie RX est associée à la caractérisation par autoradiographie. D'autres outils comme la RMN ^{29}Si , ou du ^1H , le FIB, la calcimétrie et d'autres encore sont ponctuellement utilisés.

Une complémentarité qui se retrouve enfin au niveau des approches expérimentales. Désormais, chaque projet de recherche sur la thématique des interfaces répond à une difficulté potentielle vis-à-vis d'un enjeu de sûreté. Dès lors, l'approche *in situ* (dans la SET) est une condition obligatoire pour identifier le comportement physico-chimique de l'objet étudié en conditions représentatives. Si cette approche *in situ* à une époque était gage de suffisance en appuis aux enjeux de sûreté, ce n'est plus le cas. Le couplage systématique avec des essais en laboratoire est capital pour vérifier, par exemple, que l'évolution des variables environnementales ne remet pas en question l'évolution identifiée dans l'approche *in situ*. Les expériences de laboratoire permettent aussi de mieux contraindre les conditions aux limites et de mieux suivre dans le temps les évolutions (prélèvements de solutions...).

Sur le plan des résultats, les grands enseignements qui ressortent sur les essais aux interfaces sont les suivants (le classement suit l'organisation du manuscrit et n'a pas vocation à hiérarchiser l'ordre d'importance):

- Le panache alcalin issu d'un matériau cimentaire CEM I n'entraîne pas sur une roche argileuse une perturbation très profonde qui remettrait en question leur utilisation. Les interactions les plus marquées (pas forcément négatives) se situent au voisinage de l'interface. Après 15 ou 20 ans d'interaction, certaines phases qui sont rapportées dans les codes de calcul (zéolithes notamment) pour ce type d'interaction ne sont toujours pas formées. Se pose la légitimité de les maintenir dans les modélisations.
- L'augmentation de la température de façon contre-intuitive n'accélère pas l'altération du béton ou de l'argile mais au contraire favorise la carbonatation qui réduit sensiblement le volume poral, ainsi que l'apparition de phases telles des zéolithes potentiellement intéressantes comme barrière à la diffusion des cations, voir des radionucléides.
- Les essais de type batch à 70°C décrits dans la littérature, mettant en contact des phases ou roches argileuses avec des fluides alcalins, sont représentatifs des interactions qui se produisent aux interfaces béton/argilite, à cette même température, d'un point de vue chemins réactionnels.
- Les matériaux cimentaires de type bas-pH présentent de façon très claire, en comparaison avec un matériau de types Portland, une sensibilité physico-chimique plus importante (érosion du matériau en surface) avec à la fois l'eau du Callovo-Oxfordien, mais également avec l'eau de l'Oxfordien

calcaire. Ceci est valable pour les deux formulations de référence prévues à ce jour pour Cigéo ($T1_{CV}$ et $T3_L$).

- A 70°C, la réactivité des interfaces béton bas-pH/argilite est plus marquée, notamment dans l'argilite où des dissolutions de phases argileuses magnésiennes sont identifiées permettant la formation de M-S-H à l'interface. Ces dissolutions de phases argileuses ne sont pas observées à 20°C habituellement.
- Les matériaux métalliques de type acier carbone peuvent atteindre dans la SET des vitesses de corrosion de l'ordre de 40µm/an au contact de l'argilite en conditions aérées. Des piqûres sont constatées dans des zones enrichies en soufre dans des essais à 20 et 70°C.
- L'argilite au contact du fer ou de l'acier carbone présente une réactivité limitée à la zone d'interface (moins de 5mm de profondeur après 10 ans). Des enrichissements en soufre sont constatés sur toutes les zones d'interface fer/argile ou acier/argile, en laboratoire ou dans la SET.
- Les analyses NanoSIMS montrent que le fractionnement isotopique du soufre est caractéristique d'une activité bactérienne sur certains échantillons. Se pose dès lors la question de l'impact sur les vitesses et le type de corrosion qui n'est pas encore établi.
- Le transitoire oxydant, d'après les essais réalisés dans la SET, présente une longévité plus importante que ce qui pouvait être envisagé initialement. En effet, la zone endommagée du forage (Edz) joue un rôle clé dans la recharge du fond de forage pourtant isolé. Tout système d'obturation qui n'intercepterait pas l'Edz ne sera pas efficace et permettra un maintien des conditions oxydantes et donc des vitesses de corrosion plus rapides des composants métalliques.

Dans la totalité des projets de recherche, la simulation numérique n'est à aucun moment utilisée comme un outil de prédiction. Les calculs actuels ayant la plus grande difficulté à reproduire ce qui se passe expérimentalement, j'ai volontairement orienté une grande partie de l'effort sur l'amélioration des modèles traitant de l'évolution physico-chimique des matériaux cimentaires, pour tenter de rendre les calculs plus robustes. La seconde partie du manuscrit s'attache à décrire ces approches qui demandent un retour à une étape plus amont par rapport à l'étude des systèmes aux interfaces complexes.

5. Production scientifique associée

D. Bartier, I. Techer, A. Dauzères, P. Boulvais, M. Blanc-Valleron, J. Cabrera, In situ investigations and reactive transport modelling of cement paste / argillite interactions in a saturated context and outside an excavated disturbed zone, *Applied Geochemistry*, Volume 31: (2013) 94-108.

C. Chautard, Interactions fer/argile en conditions de stockage géologique profond – Impacts d'activité bactériennes et d'hétérogénéités, Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (2013) 251 p.

C. Chautard, D. Neff, A. Dauzères, L. De Windt, E. Barker, J.-E. Lartigue, F. Marsal, E. Foy, P. Dillman, Integrated experiment on bacteria activity and effect on iron corrosion in deep clay formation, *Corrosion Science*, submitted in September 2015.

C. Chautard, A. Dauzères, E. Vega, D. Neff, J.-P. Gallien, P. Dillman, J.-E. Lartigue, F. Marsal, L. De Windt, Impact of bacterial activities and heterogeneities on iron/clay reactivity in argillaceous media, Eurocorr 2013 Conference.

C. Chautard, A. Dauzères, A. Maillet, Iron/Argillite Interactions in Radioactive Waste Disposal Context: Oxidizing Transient and Bacterial Activities Influence, Symposium NEA OECD The Safety Case for Deep Geological Disposal of Radioactive Waste, 2013.

A. Dauzères, A. Maillet, A. Gaudin, A. El Albani, P. Vieillard, Ten years of Toarcian argillite – carbon steel *in situ* Interaction, *Procedia Earth and Planetary Science* 7 (2013) 195 – 198.

A. Dauzères, G. Achiedo, D. Nied, E. Bernard, S. Alahache, B. Lothenbach, Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment - solid characterizations and modelling, *Cement and Concrete Research*: 79 (2016) 137 – 150.

- A. Dauzères, G. Achiedo, D. Nied, E. L'Hopital, S. Alahrache, B. Lothenbach, M-S-H precipitation in Low-pH concretes in clayey environment, NUWCEM conference, June 2014.
- A. Dauzères, P. Lalan, T.M. Tang, T. Van De Velde, CEMTEX Project – CEMent Temperature EXperiment: Physico-chemical evolution of concrete at high temperature in a high-level radioactive waste repository in deep clay formation, Eurosafe Conference, Cologne, 2013: <http://www.eurosafe-forum.org/userfiles/file/Eurosafe2013/Poster/03.pdf>
- S. Grousset, M. Bayle, A. Dauzères, D. Crusset, C. Martin, V. Deydier, Y. Linard, P. Dillmann, F. Mercier-Bion, D. Neff, Study of irons sulfides in long-term iron corrosion processes: Characterizations of archeological artefacts, Corrosion Science, 112: (2016) 264-275.
- S. Grousset, Détermination de la composition du soufre pour l'étude de l'origine, biotique ou abiotique, des sulfures de fer en corrosion anoxique. Thèse de Doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie (Paris VI) : (2016) 282 p.
- S. Grousset, S. Mostefaoui, C. Chautard, A. Dauzères, D. Crusset, V. Deydier, Y. Linard, P. Dillmann, F. Mercier-Bion, D. Neff, Characterisation and determination of the bio-origin of iron sulphides in anoxic corrosion systems thanks to isotopic analyses by nanoSIMS, *Matériaux & Techniques*: (2017) in press.
- P. Lalan, A. Dauzères, L. De Windt, V. Detilleux, P. Desveaux, Evolution of the argillite/CEM I interface at 70°C: in situ tests and modeling results, NUWCEM Conference, June 2014.
- P. Lalan, L. De Windt, A. Dauzères, V. Detilleux, Modelling of temperature impacts on cement paste in clayey environment constrained by field experiment, RILEM International Symposium on Concrete Modelling, 12-14 October 2014, Beijing, China, pp. 335 – 342.
- P. Lalan, A. Dauzères, L. De Windt, D. Bartier, J.-D. Barnichon, V. Detilleux, Impacts of 70°C temperature on an OPC paste in an in situ clayey environment: chemical and microstructural characterizations coupled with reactive transport modelling, *Cement and Concrete Research*, : 83 (2016) 164-178.
- P. Lalan, Influence d'une température de 70 °C sur la géochimie, la microstructure et la diffusion aux interfaces béton / argile : expérimentations en laboratoire, in situ et modélisation, thèse de doctorat de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres, 2016, 182p.
- A. Maillet, Interactions argilite de Tournemire / Fer métal en contexte in situ : résultats à 10 ans de contact, Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers : (2012) 164 pages.
- A. Pérez, L. Urios, C. Wittebroodt, F. Mercier, A. Dauzères, F. Marsal, M. Flachet, M. Magot, D. Neff, P. Dillmann, Microbial corrosion of steel in Toarcian argillite: potential influence of biofilms, EUROCORR 2013.
- I. Techer, D. Bartier, Ph. Boulvais, E. Tinsseau, K. Suchorski, J. Cabrera, A. Dauzères, Tracing interactions between natural argillites and hyper-alkaline fluids from engineered cement paste and concrete: Chemical and isotopic monitoring of a 15-years old deep-disposal analogue, *Applied Geochemistry*, Volume 27-7 (2012) 1384-1402.
- L. Urios, A. Maillet, A. Dauzères, M. Flachet, M. Magot, Tournemire argillite/carbon steel evolution under bacterial influence after 10 years of in situ interaction, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Volume 49, Issue 6 (September 2014), pp. 554-561.

2

Contribution

à la consolidation de la modélisation de l'évolution physico-chimique des matrices cimentaires dans les environnements de stockage

1. Introduction

Le premier chapitre de ce manuscrit décrit les principales actions de recherche traitant de la problématique des interactions entre matériaux prévus d'être utilisés dans le stockage. Elle synthétise majoritairement les travaux portant sur la problématique impliquant les matériaux cimentaires et leur évolution physico-chimique dans le temps et dans différents environnements (environnement argileux, influence de la température, comportement sous eaux...). L'ensemble de ces projets apportent des éléments clés à la compréhension du vieillissement de ce type de matériau dans le futur potentiel site de stockage. Cependant, ces études mettent aussi en évidence des manques de connaissances importants dans certains domaines limitant le pouvoir des modélisations.

Basé sur la synthèse bibliographique et les études réalisées, il n'est pas possible en l'état de réaliser des modélisations acceptables sur le vieillissement des matériaux cimentaires à base de liants bas-pH disposés dans un environnement argileux. Sur les mécanismes majeurs identifiés, à savoir la décalcification, la carbonatation et l'attaque magnésienne, cette dernière n'est jamais prise en compte ou alors de façon erronée, les phases types M-S-H n'existant pas dans les bases de données thermodynamiques. Pour tenter de dépasser cette lacune limitant la robustesse des simulations numériques, un programme de recherche est développé sur la caractérisation de ce type de phase. Il s'agit de déterminer dans différents environnements chimiques (différentes alcalinités, températures, en présence d'aluminium ou de calcium) leurs propriétés thermodynamiques et leurs stabilités géochimiques afin de les incorporer dans les bases de données pour réaliser de nouveau des calculs permettant de reproduire plus fidèlement la réalité expérimentale. Le détail de ce travail fera l'objet de la première partie du présent chapitre.

Depuis près d'une décennie, les équipes de recherche traitant la thématique du vieillissement des matériaux cimentaires en environnement multi-ionique saturé, pointent la grande difficulté à reproduire, par la modélisation, l'extension des fronts de perturbation. Cela est essentiellement vrai pour les environnements aqueux causant sur le matériau cimentaire une réduction du volume poral par des processus de précipitations minérales. Le cas de la carbonatation en est une illustration parfaite. Les codes de calculs relient l'évolution de la microstructure à l'évolution des propriétés de transfert (diffusives dans le cas présent) par des lois empiriques (Archie-Winsauer, Tognazzi...) qui ne tiennent pas compte de la réalité physique du matériau et de l'hétérogénéité de son réseau poreux. Ce type de loi provoque souvent dans les systèmes en colmatage une surévaluation de la réduction des transferts, limitant la reproductibilité des calculs. Cette difficulté identifiée de longue date par la communauté peine à être résolue. La seconde partie de ce chapitre propose une approche différente des lois empiriques à travers un couplage expérimentation/modélisation sur des matériaux cimentaires modèles subissant des mécanismes d'ouverture et de fermeture de la porosité. Le but est de déterminer une relation entre l'évolution des volumes minéraux et donc de la porosité, et les propriétés de transfert, à travers une relation qui prendra en compte la complexité physique de la structure des matériaux.

Au regard des lacunes importantes limitant la robustesse des modèles, tout résultat de simulation numérique tentant de décrire l'évolution à très long terme (10 000 ans, voir 1 000 000 d'années) des matériaux cimentaires en environnement argileux ou équivalents, apparaît comme très précoce, voir obsolète. Il est donc nécessaire d'avoir recours à une approche plus amont, plus fondamentale, avant d'envisager cette étape. Ce chapitre s'attache justement à tenter de dépasser ces barrières pour améliorer la représentativité des modèles.

2. Consolidation de la modélisation d'un matériau cimentaire de type bas-pH placé dans un environnement agressif argileux.

Le point de départ de ce programme de recherche remonte à la période 2010-2011. Il s'agit de deux actions de recherche séparées, étudiant d'une part un type de formulation de ciment bas-pH placé dans des cellules de confinement en contact d'une roche argileuse (Dauzères, 2010) et d'autre part deux autres formulations de bétons bas-pH piégées dans le laboratoire du Mont Terri au cœur de l'Argile à Opalines (OPA) (Jenni et al., 2014). Dans les deux cas, les analyses mettent en évidence la formation de phases silico-magnésiennes type M-S-H, nommées ainsi par leur aspect non cristallin se rapprochant des gels de C-S-H. Mais de toute évidence,

dans le but d'améliorer la robustesse des résultats de simulations à long terme, les connaissances sur cette phase doivent faire un saut en avant.

Toute une série d'interrogations se font jour : ces phases sont-elles aussi proches que cela des C-S-H, en termes de texture, de propriétés thermodynamiques ? La transformation C-S-H / M-S-H est-elle un processus de substitution ou de dissolution/précipitation ? Dans quelles conditions se forment-elles ? Cette phase peut-elle contenir à la fois du calcium et du magnésium pour former des M-C-S-H ? Quel est le domaine de stabilité des M-S-H ... ? Toute une liste de questions découle de la découverte dans les systèmes béton/argile de ce type de phase. *In fine*, l'objectif est d'incorporer les données thermodynamiques des phases M-S-H à différentes stœchiométries dans les bases, pour essayer de modéliser plus fidèlement le vieillissement des matériaux cimentaires type bas-pH piégés en environnement argileux.

Le programme de recherche développé pour répondre à l'ensemble de ces questions prévoit une approche en deux parties :

- Etudier la cinétique de formation des M-S-H par la fabrication de phases de synthèses à 20, 50 et 70°C et la possibilité de fabriquer des M-S-H à partir de C-S-H exposés à une solution magnésienne à différents pH ;
- Etudier la possible incorporation de magnésium dans les C-S-H et de calcium dans les M-S-H et comprendre les mécanismes d'échanges de magnésium à l'interface ciment bas-pH/environnement magnésien (argilite, solution riche en Mg) par une approche mettant en contact des matériaux modèles type C-S-H/M-S-H.

2.1. Etude de la cinétique de formation des M-S-H et de l'influence du pH

La présente partie s'attache à décrire deux approches menées en parallèle pour tenter de fabriquer des M-S-H. La première repose sur un travail de synthèse minérale consistant à mélanger des réactifs, MgO et SiO₂, à différentes températures et à suivre la formation du produit dans le temps. La seconde, plus représentative des interactions réelles aux interfaces béton bas-pH/argile, propose d'étudier la possibilité de former des M-S-H à partir de l'addition de MgCl₂ ou de MgO à des C-S-H de synthèse pour évaluer la réactivité en fonction du domaine de pH.

2.1.1. Cinétique de formation de M-S-H de synthèse à 20, 50 et 70°C à partir de SiO₂ et MgO

Des travaux sur la synthèse de M-S-H existent déjà dans le but d'étudier leurs propriétés et leurs solubilités (Brew et Glasser, 2005 ; d'Espinose de Lacaillerie et al., 1995 ; Rossz et al., 2015 ; Walling et al., 2015). D'après Roosz, le M-S-H est une phase semi-amorphe caractérisée par de larges pics en DRX. Les caractérisations sur la structure de gels type M-S-H par RMN ²⁹Si ou encore par IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier) mettent en évidence un degré élevé de polymérisation, en opposition aux C-S-H (principalement des tétraèdres de silicates de type Q3), donnant une structure en plan de silicates, comme les argiles. Des imprécisions existent toujours sur la structure de ces phases. Elle est rapprochée par certains auteurs à la sépiolite (Brew et Glasser, 2005), ou encore à des nanoparticules de talc hydratées (Walling et al., 2015), du talc hydraté ou de l'antigorite hydratée (Nied et al., 2016), voir la lizardite (Walling et al., 2015). Tous ces minéraux font partis du groupe des serpentines avec une structure soit de type T : O (tétraèdres de silices : une couche d'octaèdres de magnésium) soit de type T : O : T, dépendant de la teneur en magnésium.

En conditions de laboratoire, plusieurs auteurs (Li et al., 2014 ; Szczerba et al., 2013 ; Zhang et al., 2011) montrent que la formation de M-S-H est très lente, notamment avec l'utilisation d'oxyde de magnésium (MgO) qui, au contact de l'eau, forme de la brucite, qui par la suite est très lente à se dissoudre pour former les M-S-H. A 20°C, Szczerba (Szczerba et al., 2013) précise qu'il faut plus de 6 mois pour faire réagir totalement la brucite qui s'est formée initialement pour obtenir du M-S-H.

Sur la base de l'ensemble de l'état de l'art réalisé (cf. Bernard et al., 2017a), un temps long d'équilibre et une température élevée sont nécessaires pour étudier l'effet du rapport Mg/Si sur la formation de M-S-H. Dans les expériences menées, nous avons dû, à 20°C, imposer des temps de synthèse jusqu'à 2 ans et jusqu'à 1 an pour des températures de 50 et 70°C. Les produits de solubilité des M-S-H sont calculés sur la base des concentrations mesurées en solution et des valeurs de pH. Le Tableau 4 montre l'ensemble des synthèses minérales réalisées pour les trois températures. Les lecteurs peuvent se reporter à l'article de Bernard (Bernard et al., 2017a) pour avoir plus de précisions sur le protocole expérimental suivi.

Tableau 4 – Matériaux de départ préparés pour différents rapports Mg/Si de M-S-H (Mg/Si = rapport molaire).

Mg/Si	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6
MgO (g)	1,60	1,75	1,88	2,01	2,12	2,23	2,33	2,42	2,51	2,59
SiO ₂ (g)	3,40	3,25	3,12	2,99	2,88	2,77	2,67	2,58	2,49	2,41

Après trois mois de synthèse à 20°C, les valeurs de pH sont comprises entre 9,3 et 9,6 quel que soit le rapport Mg/Si (Figure 48a). Après six mois, l'échelle de pH est beaucoup plus marquée en fonction de la stoechiométrie visée du M-S-H. A haut rapport Mg/Si, une augmentation de pH est observée alors qu'elle décroît pour les plus faibles rapports. Au bout d'un an et plus, pour un M-S-H de rapport Mg/Si de 0,8, le pH est de 8,4 contre 9,2 pour un rapport de 1 et 10,3 pour un rapport de 1,3 et il se stabilise ensuite pour les plus hauts rapports. Cette stabilisation s'explique par le fait que le rapport Mg/Si de 1,3 est la stoechiométrie la plus élevée d'un M-S-H. En effet, comme le montre la Figure 48b avec les Analyses Thermo Gravimétriques (ATG), si pour tous les ratios inférieurs à 1,4 avec le temps d'hydratation, la brucite initialement formée se dissout pour former uniquement du M-S-H, pour le rapport de 1,4 et plus, même après 2 ans d'hydratation, de la brucite persiste.

Afin de caractériser la maturité des échantillons et la pleine réactivité des composants (silice + brucite), la Figure 49 compare l'évolution de l'hydratation de la silice et de la brucite en fonction du temps et de la température. Le premier élément qui apparaît et qui est attendu est la plus lente hydratation de la brucite que de la silice quelle que soit la température. Ensuite une période de 3 mois, n'est jamais suffisante pour atteindre la maturité de l'hydratation excepté pour le M-S-H avec un rapport de 1, à 50 et 70°C.

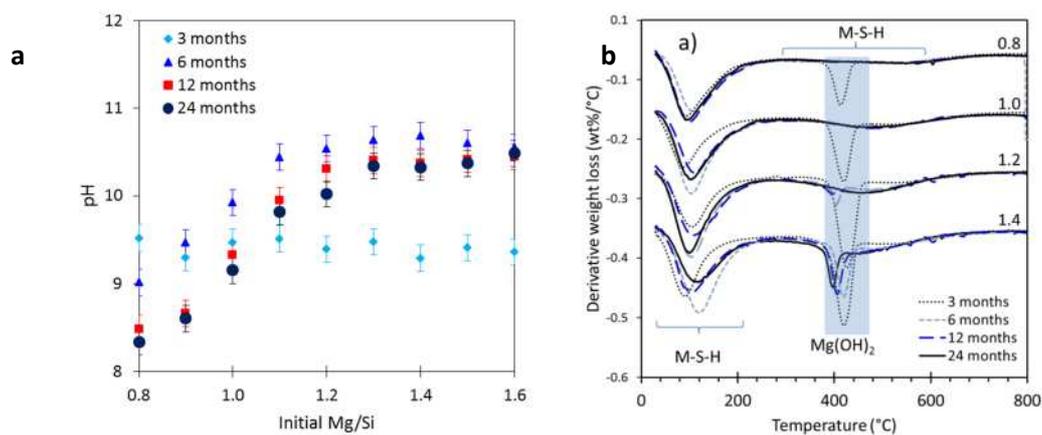


Figure 48 – Evolution du pH à 20°C dans le temps en fonction du rapport initial Mg/Si (0,8-1,6). b) Dérivée de l'ATG des échantillons de M-S-H synthétisés à 20°C, Mg/Si = 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 âgés de 3 mois (ligne pointillée noire) 6 mois (ligne pointillée grise), 1 an (ligne pointillée bleue) et 2 ans (ligne noire) zone surlignée en gris : perte en eau de la brucite (Bernard et al., 2017a).

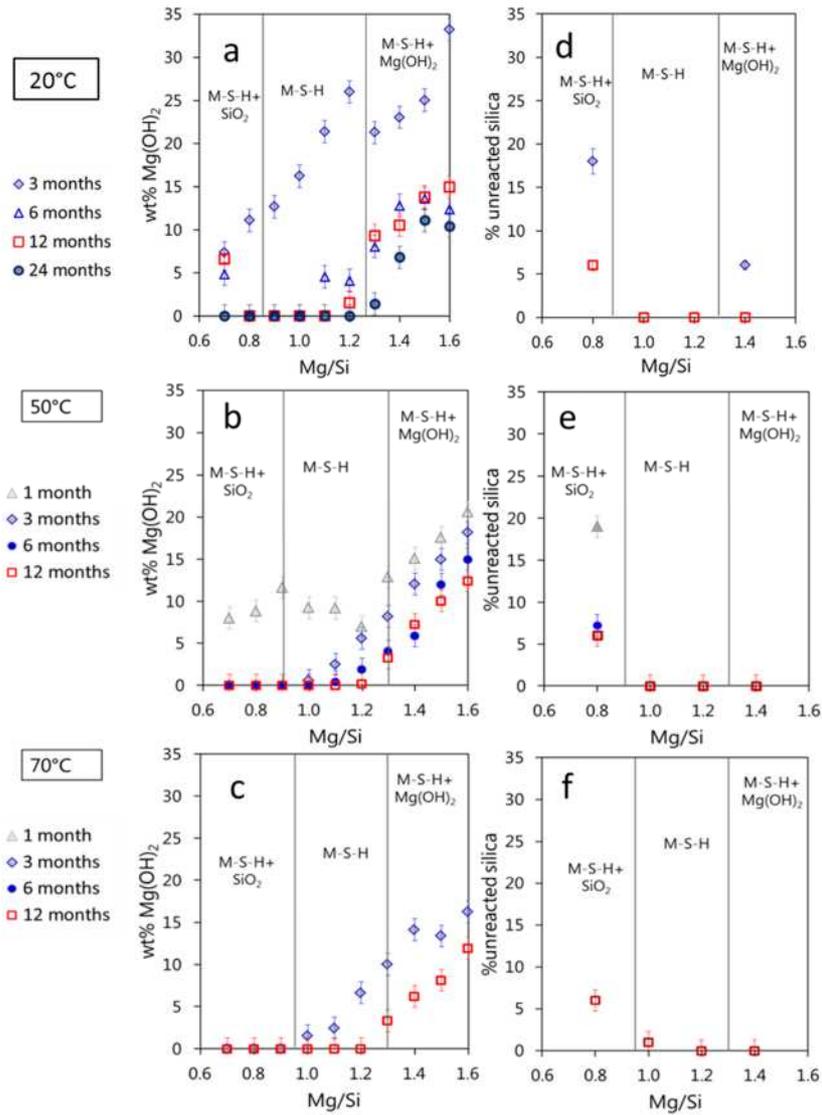
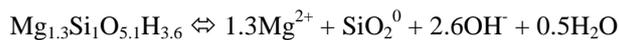
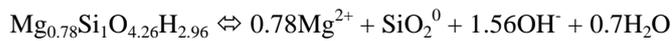


Figure 49 – Taux de a) brucite (résultat ATG) à 20°C ; b) à 50°C et c) à 70°C et d) silice résiduelle (résultats de ^{29}Si RMN) à 20°C ; e) à 50°C et f) à 70°C en fonction du rapport Mg/Si initial et du temps (Bernard et al.,2017a).

Sur la base des analyses en solution (composition ionique + pH), les produits de solubilité des phases M-S-H sont calculés (Figure 50). Les deux bornes du domaine d'existence de cette phase sont définies pour des rapports Mg/Si de 0,78 et 1,3. Les équations d'équilibre suivantes sont retenues :



Les résultats mettent en évidence une diminution du produit de solubilité avec le temps et une légère augmentation avec la température.

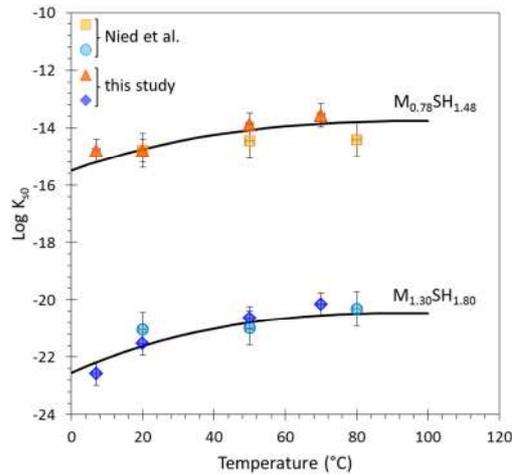


Figure 50 – Evolution du produit de solubilité des bornes basses et hautes de la stoechiométrie des M-S-H en fonction de la température ; les lignes représentent la solubilité calculée à partir des données thermodynamiques déterminées dans le cadre de cette étude (Bernard et al., 2017a).

2.1.2. Formation de M-S-H à partir de l'addition de magnésium à des C-S-H de synthèse en fonction du pH

Des études préalables suggèrent que le magnésium pourrait être incorporé dans le C-S-H (Qian et al., 1997 ; Diamond et al., 1963 ; Malolepszy et Pytel, 2000). Mais jusqu'à présent il n'existe pas de preuve évidente de cette incorporation. Par ailleurs, il est proposé que des échanges très limités entre le calcium et la magnésium pourraient avoir lieu à la surface de tobermorite (phase naturelle similaire à des C-S-H) (Kormaneni et al., 1988 ; Shrivastava et al, 1991). Dans un travail préliminaire (Lothenbach et al., 2015), la différence de structure entre M-S-H et C-S-H ne plaide pas pour la formation de M-C-S-H mais plutôt pour deux phases distinctes, même s'il peut être envisagé de très faibles substitutions.

Dans cette étude, l'effet du magnésium sur la stabilité des C-S-H est réalisé dans des expériences de type batch, où le magnésium est ajouté à des C-S-H de rapport C/S 0,8, sous forme de $MgCl_2$ d'une part et de MgO d'autre part, pour couvrir une large gamme de pH (cf. Bernard et al., 2017b pour plus de détails sur le protocole). Le Tableau 5 décrit les différentes conditions expérimentales testées en fonction de l'ajout de $MgCl_2$ ou de MgO .

Tableau 5 – Matériaux de départ préparés pour 2 g théorique de C-S-H de rapport C/S = 0,8 pour différents rapports Mg/Si de M-S-H (Mg/Si = rapport molaire).

	Mg/Si	Echantillon	g			mmol/L			mmol		
			CaO ^a	SiO ₂ ^a	MgCl ₂ ^b	Ca ^a	Si ^a	Mg ^b	Ca ^a	Si ^a	Mg ^b
MgCl ₂	0.05	0.05MgCl₂	0,85	1,15	0,09	138,5	173,3	9,0	15,2	19,1	1,0
	0.26	0.26MgCl₂	0,85	1,15	0,48	138,5	173,3	45,4	15,2	19,1	5,0
	0.87	0.87MgCl₂	0,85	1,15	1,57	138,5	173,3	149,7	15,2	19,1	16,5
	1.34	1.34MgCl ₂	0,85	1,15	2,42	138,5	173,3	231,5	15,2	19,1	25,5
					MgO ^b						
MgO	0.04	0.04MgO	0,85	1,15	0,03	138,5	173,3	6,8	15,2	19,1	0,7
	0.23	0.23MgO	0,85	1,15	0,18	138,5	173,3	40,6	15,2	19,1	4,5
	0.59	0.59MgO	0,85	1,15	0,45	138,5	173,3	101,5	15,2	19,1	11,2
	0.86	0.86MgO	0,85	1,15	1,38	138,5	173,3	149,0	15,2	19,1	16,4

En gras = échantillons totalement analysés ; ^a valeurs théoriques ; ^b valeurs mesurées

Les caractérisations par RMN et DRX montrent que l'addition de MgCl_2 qui entraîne une baisse du pH conduit à une décalcification du C-S-H de faible rapport C/S et à la formation de M-S-H. A une valeur de pH en dessous 9,6, le C-S-H est dissout alors que le M-S-H est stable jusqu'à une valeur de pH proche de 7,5. La structure des M-S-H formés à partir de l'attaque des C-S-H par du MgCl_2 est comparable aux M-S-H préparés à partir d'un mélange de MgO et de SiO_2 .

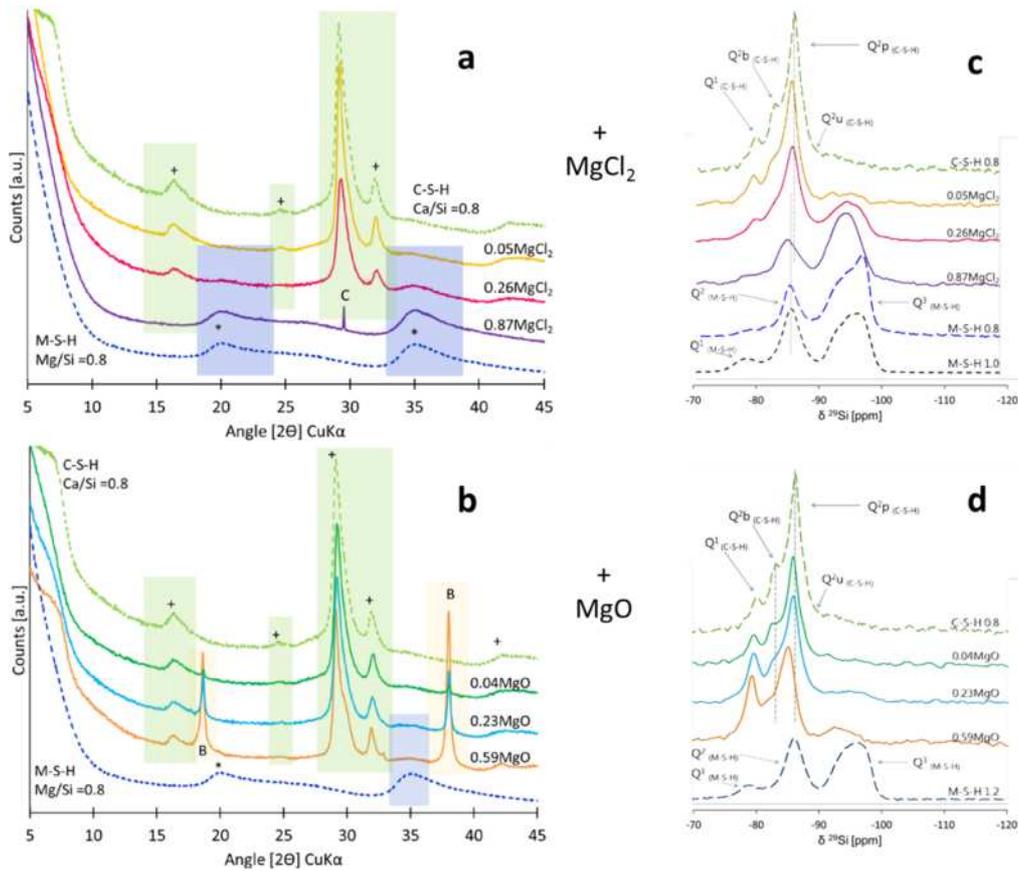


Figure 51 – Diffractogrammes de rayons X des C-S-H avec a) une addition de MgCl_2 et b) de MgO et comparaison avec les phases pures de C-S-H (+) et de M-S-H (*) après 1 an de cure à 20°C ; RMN ^{29}Si des C-S-H avec c) ajout de MgCl_2 et d) ajout de MgO après 1 an de cure à 20°C (Bernard et al., 2017b).

Si le pH est augmenté de 10 à 11,5 par l'addition de MgO, l'augmentation du rapport C/S dans les C-S-H est constatée. En effet, une augmentation du rapport Q^1/Q^2 des tétraèdres de silicates témoignent d'un raccourcissement des chaînes et donc d'une augmentation du rapport C/S dans les C-S-H. La persistance de brucite est une nouvelle fois constatée, due à la très lente dissolution de cette phase. Des traces de M-S-H sont suspectées mais difficilement démontrées. Cependant les simulations géochimiques montrent que le M-S-H est stable dans ces conditions de pH.

Les simulations thermodynamiques sont réalisées avec le programme GEMS (Kulik et al., 2013). Les détails du calcul sont reportés dans Bernard et al., 2017b. Le Tableau 6 précise l'ensemble des phases et leurs propriétés thermodynamiques utilisés dans les simulations.

Tableau 6 – Propriétés thermodynamiques utilisées pour les calculs avec le code GEMS à 25°C.

	*	LogK ₅₀ ^a	Δ _r G° [kJ/mol]	V° [cm ³ /mol]	density [g/cm ³]
Brucite	MH	-11,16	-832,23	24,6	2,37
M-S-H					
Mg/Si = 0.78	M _{0,78} SH _{1,48}	-14,59	-1682,2	57	2,1 ^b
Mg/Si=1.30	M _{1,3} SH _{1,80}	-21,44	-2073,5	71	2,0 ^b
Portlandite	CH	-5,2	-897,01	33,1	2,24
C-S-H					
Ca/Si = 0.67	C _{0,67} SH _{1,60}	-10,24	-1707,3	56,6	2,25
Ca/Si = 1.0	C _{1,00} SH _{2,00}	-13,41	-2014,5	63,4	2,4
Ca/Si = 1.5	C _{1,5} SH _{2,50}	-16,61	-2466,0	80,6	2,35
SiO_{2,am}	S	-2,71	-848,9	29	2,07

^a Tous les produits de solubilités sont calculés à partir des espèces de base suivantes : Mg²⁺, Ca²⁺, SiO₂⁰, OH⁻, ou H₂O.

^b Données expérimentales de Bernard et al., 2017a

Les concentrations en calcium, silicium et magnésium ainsi que les courbes de solubilité calculées à 20°C sont reportées en fonction du pH dans la Figure 52a. Les simulations (Figure 52) prévoient la formation de C-S-H et de M-S-H pour des valeurs de pH entre 9,6 et 12. Comme observé expérimentalement, à faible pH (entre 7,8 et 9,6), seule la présence de M-S-H est prédite. Les rapports Mg/Si et Ca/Si décroissent si MgCl₂ est ajouté au C-S-H (pH faible) ou augmente si MgO est ajouté au C-S-H (pH élevé). L'ajout de MgCl₂ diminue le pH et entraîne la formation de M-S-H et les chlorures restent en solution. Un faible ajout conduit à une formation de M-S-H et à la persistance de C-S-H avec un faible rapport C/S, alors qu'un ajout important conduit à la persistance seule de M-S-H. Par ailleurs, l'ajout simulé de MgO conduit à une réactivité identique à ce qui est observé expérimentalement à savoir : l'évolution des solutions en calcium et silicium et l'augmentation du rapport C/S dans les C-S-H. La formation de M-S-H est prédite alors qu'elle n'est pas clairement identifiée dans les expériences en raison de la très lente hydratation de la brucite. Le M-S-H possède donc une stabilité dans une gamme de pH très élevée : entre 7,5 environ et 12.

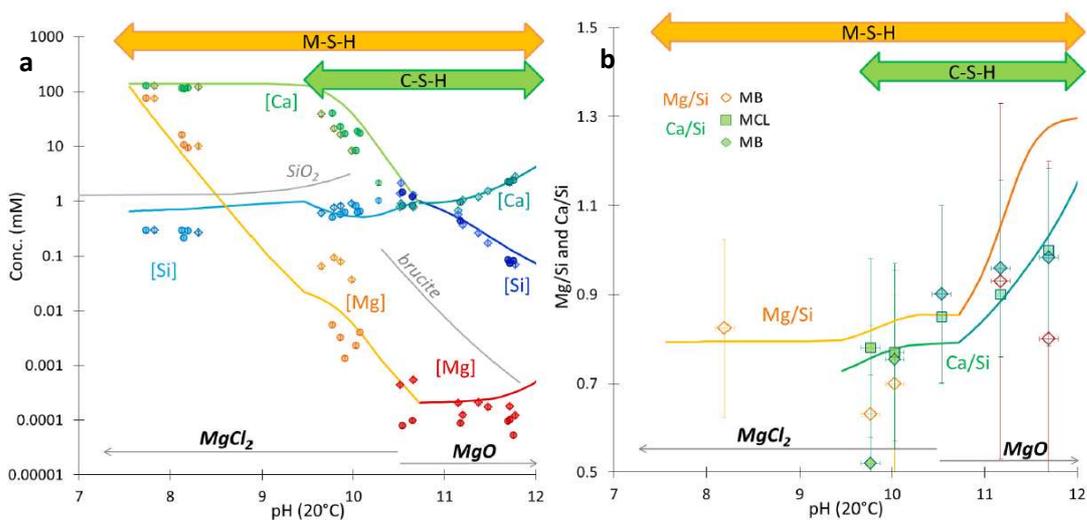


Figure 52 – a) Evolution des concentrations en calcium, magnésium et silicium en fonction du pH (losange : 3 mois, cercle : 12 mois) et courbes calculées de solubilité de C-S-H et de M-S-H utilisant un modèle de solution solide ; b) évolution des rapports atomiques calculés avec GEMS et comparaison avec les rapports obtenus expérimentalement (MCL : à partir des RMN ²⁹Si), MB : balance massique (Bernard et al., 2017b).

À retenir sur la partie cinétique et influence du pH du projet M-S-H !

- Les C-S-H peuvent être déstabilisés en présence de magnésium dans une gamme de pH très large, entre 7,5 et 12.
 - Deux vitesses de réaction sont identifiées, l'une rapide à pH inférieur à 10 et l'autre lente pour des pH supérieurs.
 - Dans le premier cas, cette cinétique rapide peut expliquer pourquoi les M-S-H ont été observés clairement après 1, 2 et 5 ans d'interaction dans les travaux expérimentaux portant sur les interactions bétons bas-pH / argilite et non dans ceux portant sur les interactions béton CEM I / argilite.
 - Ces résultats font apparaître qu'à long terme, y compris pour les CEM I, les matériaux cimentaires devraient être exposés à la formation de M-S-H, comme cela est déjà observé par exemple dans des bétons exposés de longues dates à des eaux marines, contenant des concentrations importantes en magnésium (Jakobsen et al., 2016).
-

2.2. Etude de l'incorporation potentielle de magnésium dans les C-S-H et de calcium dans les M-S-H - focus sur la modélisation des interfaces de matériaux modèles

Cette partie du programme de recherche a pour but d'identifier si oui ou non il est possible de former des C-S-H ou des M-S-H incorporant respectivement du magnésium et du calcium, ou s'il s'agit de deux populations bien distinctes. La première approche traite d'une tentative de synthèse par coprécipitation de gels silico-magnésiens-calcique. La seconde approche consiste en la mise en contact de deux pastilles, une de M-S-H et une de C-S-H, afin d'identifier après une période d'interaction en milieu saturé, si des échanges cationiques se sont produits entre les deux matériaux. Une tentative de calcul à l'interface béton bas-pH/argile est proposée en fin de partie en s'appuyant sur l'ensemble des connaissances acquises sur les synthèses minérales.

2.2.1. Synthèses minérales par coprécipitation

La formation de M-C-S-H, soit par l'incorporation de magnésium dans des C-S-H ou l'inverse, par l'incorporation du calcium dans les M-S-H, ne semble pas être facile au regard des différences de structures entre les deux phases. L'assimilation d'alcalins, de sulfates ou d'aluminium dans les C-S-H est déjà observée (Richardson, 2008 ; Bach et al., 2013 ; L'Hôpital et al., 2015 ; L'Hôpital et al., 2016 ; Renaudin et al., 2009). Pour les alcalins et les sulfates il s'agit surtout de mécanismes de sorption sur la surface ou dans l'interfeuille, pour l'aluminium il est fixé dans la structure des C-S-H, dans l'interfeuille, mais aussi dans les chaînes de silicates. Le magnésium est comme le calcium un cation divalent avec un rayon ionique similaire à l'état hydraté (4,3 Å pour Mg^{2+} , 4,1 Å pour Ca^{2+}) (Conway, 1981). Néanmoins, sa concentration en solution est beaucoup plus faible (10^{-4} à 10^{-1} mmol/L) que pour le calcium (10^{-1} à 1,5 mmol/L) en présence respectivement de M-S-H et de C-S-H d'après les études qui viennent d'être décrites dans les parties précédentes. Dès lors, la fixation de magnésium par les C-S-H est envisagée beaucoup plus faible que pour le calcium.

Cette étude a pour objectif d'identifier la possibilité de fixer du magnésium dans les C-S-H et du calcium dans les M-S-H. Les M-S-H sont synthétisés en présence de calcium et les C-S-H en présence de magnésium pour des concentrations identiques allant de 6,25 à 12,5 % molaire. Le Tableau 7 détaille la liste des échantillons préparés.

Tableau 7 – Liste des échantillons purs et coprécipités préparés.

M-S-H	0.8							
Echantillons coprécipités	Co-0,05	Co-0,10	Co-0,40	Co-0,50	Co-0,70	Co-0,75		
C-S-H								0.8
Total Mg/Si	0,8	0,75	0,70	0,40	0,30	0,10	0,05	
Total Ca/Si		0,05	0,10	0,40	0,50	0,70	0,75	0,80
Total (Mg+Ca)/Si	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80

Comme observé dans la partie précédente, le C-S-H est instable pour une valeur de pH inférieure à 10. Lorsqu'une faible teneur en calcium est ajoutée durant la synthèse de M-S-H (pour $(Mg+Ca)/Si = 0,8$, $Ca/Si = 0,05$ ou $0,1$), la fixation de calcium par le M-S-H est identifiée (Figure 53a). Des mesures de CEC réalisées en parallèle montrent que le calcium est présent comme un cation échangeable dans le M-S-H et est responsable de la densité de charge de surface moins négative des particules de M-S-H identifiées par les mesures de zéta potentiel. Toutefois, une fraction, faible, de calcium est incorporé dans le M-S-H et n'est pas échangeable, confirmé par les calculs thermodynamiques montrant que la présence d'une faible fraction de calcium stabilise le M-S-H formé. Le site d'incorporation du calcium dans le M-C-S-H n'est pas totalement déterminé tout comme le potentiel maximal de fixation. Mais deux formulations de M-C-S-H ($M_{0.68}C_{0.1}SH_{1.48}$ et $M_{1.2}C_{0.1}SH_{1.80}$), déterminées à l'aide des calculs, permettent de décrire correctement les concentrations aqueuses et les compositions des solides observés expérimentalement.

Pour les valeurs de pH supérieures à 10, les deux phases C-S-H et M-S-H coexistent avec pour ce dernier, toujours la possibilité de fixer une petite partie de calcium dans sa structure. Il ne semble pas possible de piéger du magnésium dans la structure des C-S-H ou dans les sites échangeables en raison de la très faible concentration en magnésium dans la solution contrôlée par le M-S-H.

Ce nouveau résultat avec la construction d'un nouveau modèle de solution solide (Figure 53b) prenant en compte la fixation de magnésium dans les C-S-H est une étape clé dans l'objectif d'améliorer la robustesse des modèles géochimiques et de transport réactif, afin de décrire l'évolution physico-chimique des bétons bas-pH placés dans des environnements contenant du magnésium (roches argileuses, eau de mer, eaux souterraines...).

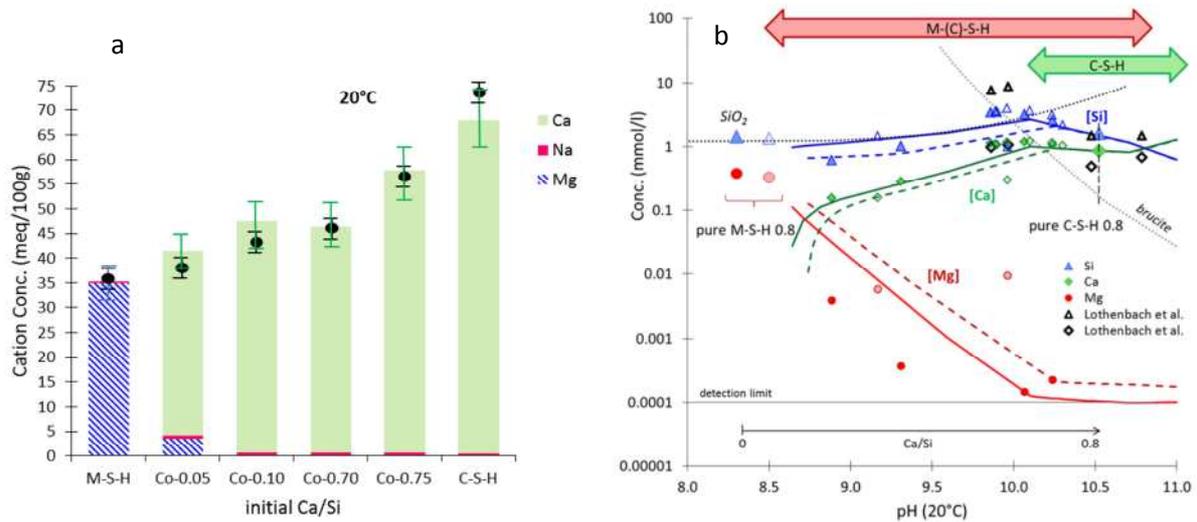


Figure 53 – a) Concentrations des cations sorbés sur les échantillons coprécipités comparés aux pôles purs de M-S-H 0,8 et de C-S-H 0,8 mesurés par la méthode d'hexamine de cobalt en fonction du rapport initial C/S. En cercle noir sont précisées les mesures de CEC à titre de comparaison. b) Courbes de solubilités calculées (lignes pleines) associées aux échantillons coprécipités utilisant le modèle de solution solide M-(C)-S-H et C-S-H comparés aux courbes de solubilités calculées (lignes pointillées) utilisant le modèle de solution solide M-S-H et C-S-H. Les solubilités de la brucite et de la silice amorphe sont montrées en lignes pointillées noires (Bernard et al., in review).

2.2.2. Echanges aux interfaces par une approche solide/solide avec l'appui de matériaux modèles

Dans l'optique de représenter correctement les perturbations magnésiennes aux interfaces bétons bas-pH/argile, une dernière étape de ce grand projet M-S-H consiste à réaliser d'une part des expériences mettant en contact une pastille de M-S-H (simule l'environnement magnésien) avec une pastille de C-S-H (simule le bas-pH). Le but est de valider les mécanismes d'échanges Ca/Mg, entre les deux milieux dans un système solide/solide, et d'autre part de modéliser, en transport réactif, à l'aide du code HYTEC, les échanges de matières à l'interface à l'aide des nouvelles données thermodynamiques acquises grâce à l'effort réalisé en amont.

Les matériaux modèles, le C-S-H et le M-S-H sont synthétisés de la même façon que dans le reste du projet. Ils sont ensuite compactés à l'aide d'une presse à 10 kN pour le C-S-H et 5 kN pour le M-S-H pour obtenir des pastilles de 32 mm de diamètre. Il est à noter la très grande différence de comportement entre les deux matériaux lors de la réalisation des pastilles. Alors que les C-S-H de par leur propriété liante/collante se compactent extrêmement bien, le M-S-H quant à lui ne présente peu ou pas ce type de propriété et de nombreux essais sont nécessaires pour réussir à fabriquer ces pastilles. Cela démontre d'ores et déjà qu'une zone dans un béton subissant un remplacement des C-S-H par des M-S-H voit une partie de ses propriétés mécaniques modifiées (cf. 3.1.3 de la partie 1).

Les pastilles sont ensuite mises en contact dans des cellules de diffusion (Figure 54) où le porte-échantillon est spécifiquement développé pour cette géométrie. Des joints toriques assurent l'étanchéité entre les réservoirs

d'eau et les pastilles. Ces réservoirs sont remplis de part et d'autre des pastilles pour assurer une saturation des matériaux. Les eaux utilisées sont les solutions de synthèse de chacun des matériaux pour assurer un équilibre parfait. Le système est ensuite fermé hermétiquement et disposé dans une enceinte climatique régulée à 25°C pendant 3 et 12 mois (deux essais au total).



Figure 54 – Photographies des montages expérimentaux permettant de générer des interfaces C-S-H/M-S-H en conditions saturées à 25°C. Sur la photographie de droite est superposé un schéma représentant le principe de l'essai (Bernard et al., in review).

Les résultats à 3 mois et un an sont identiques en termes de réactivité. Seule évolue la profondeur d'altération. Ce dernier point ne présente pas d'intérêt dans la présente étude et de plus, les propriétés de transport de ces matériaux ne sont pas connues étant dépendantes de la force de compaction notamment.

Les résultats montrent une décalcification de la surface de la pastille de C-S-H associée à un enrichissement en magnésium (Figure 55a). Ce comportement est tout à fait comparable au comportement chimique d'un béton bas-pH au contact d'une argilite.

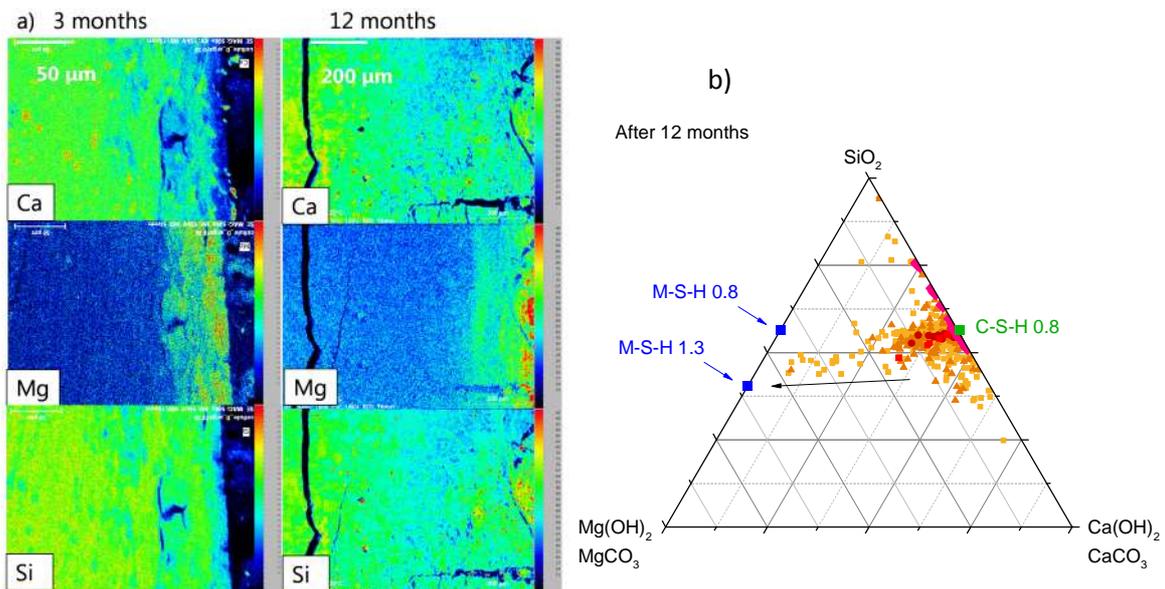


Figure 55 – a) Cartographies EDS de la surface de la pastille de C-S-H (contact avec la pastille de M-S-H à droite des images) ; b) Diagramme ternaire $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{CaO}$ obtenu à partir des mesures EDS sur le disque de C-S-H en contact avec le disque de M-S-H pendant 12 mois (Bernard et al., in review).

Le diagramme ternaire (Figure 55b) montre une décalcification du C-S-H avec un enrichissement relatif en silicium. Il montre également que certaines analyses réalisées au voisinage de l'interface avec la pastille de M-S-H sont très proches des pôles pures de M-S-H. La très faible teneur en calcium sur ces dernières analyses laisse

imaginer la formation de M-C-S-H. La pastille M-S-H présente quant à elle une perturbation toute autre. Les images EDS (non illustrées ici mais disponibles dans Bernard et al. (in review) montrent des tâches régulières de calcium sur toute l'épaisseur du matériau, réparties de façon homogène. Quand les analyses EDS sont reportées dans le même type de diagramme ternaire (Figure 56), l'enrichissement ne se fait pas vers le pôle C-S-H, mais vers le pôle CaO, qui soit correspond à la calcite soit à la portlandite. Les gammes de pH dans le présent système ne peuvent permettre la formation de la portlandite, donc il s'agit très certainement d'une carbonatation de la pastille de C-S-H.

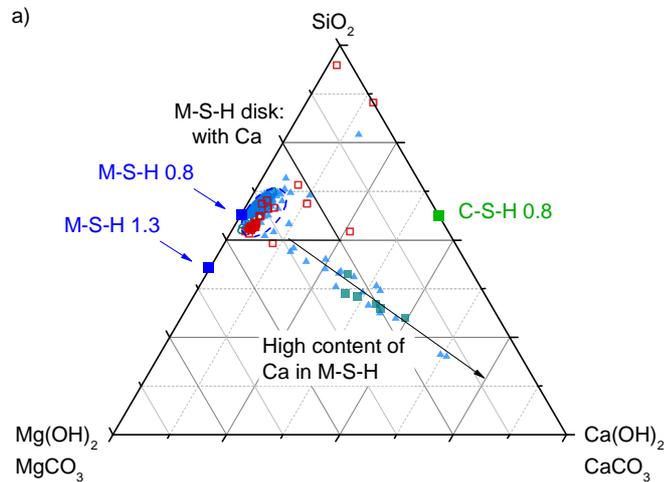


Figure 56 – Diagramme ternaire SiO_2 – MgO – CaO obtenu à partir des mesures EDS sur le disque de M-S-H en contact avec le disque de C-S-H pendant 12 mois (Bernard et al., in review).

La modélisation en transport réactif pour tenter de reproduire les essais est réalisée à l'aide du code HYTEC et s'appuie sur une base de données spécifiquement développée par les partenaires de l'EMPA dans le cadre notamment de la thèse d'Ellina Bernard (Tableau 8). Les M-S-H notamment, ainsi que les M-(C)-S-H, sont ajoutés à cette base, à partir des résultats obtenus sur l'ensemble du projet.

Tableau 8 – Base de données thermodynamiques utilisée pour les simulations HYTEC.

			Log Kf	Réf.
Brucite		$\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-17.12	(Hummel et al., 2002)
M-S-H	Mg/Si = 0.78	$0.78\text{Mg}^{2+} + \text{SiO}_2 + 2.26 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{MgO})_{0.78}.\text{SiO}_2.(\text{H}_2\text{O})_{1.48} + 1.56\text{H}^+$	-7.25	(Bernard et al., 2017b)
M-S-H	Mg/Si = 0.83 ^a	$0.83\text{Mg}^{2+} + \text{SiO}_2 + 2.33 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{MgO})_{0.83}.\text{SiO}_2.(\text{H}_2\text{O})_{1.50} + 1.66\text{H}^+$	-7.90	Adp.(Bernard et al., 2017b)
M-S-H	Mg/Si = 1.00 ^a	$\text{Mg}^{2+} + \text{SiO}_2 + 2.60 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO}.\text{SiO}_2.(\text{H}_2\text{O})_{1.60} + 2\text{H}^+$	-10.43	Adp.(Bernard et al., 2017b)
M-S-H	Mg/Si = 1.30	$1.3\text{Mg}^{2+} + \text{SiO}_2 + 3.1 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{MgO})_{1.30}.\text{SiO}_2.(\text{H}_2\text{O})_{1.8} + 2.6\text{H}^+$	-14.96	(Bernard et al., 2017b)
M-(C)-S-H	Mg/Si = 0.78 Ca/Si = 0.05 ^b	$0.78\text{Mg}^{2+} + 0.05\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_2 + 2.33 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{MgO})_{0.78}(\text{CaO})_{0.05}.\text{SiO}_2.(\text{H}_2\text{O})_{1.5} + 1.66\text{H}^+$	-7.92	Adp.(Bernard et al., submitted; Bernard et al., 2017b)
C-S-H	Ca/Si = 0.67 ^c	$0.67\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_2 + 2.34 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CaO})_{0.67}.\text{SiO}_2.(\text{H}_2\text{O})_{1.67} + 1.34\text{H}^+$	-8.29	Adp.(Kulik, 2011)
C-S-H	Ca/Si = 0.80 ^c	$0.8\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_2 + 2.74 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CaO})_{0.8}.\text{SiO}_2.(\text{H}_2\text{O})_{1.94} + 1.6\text{H}^+$	-10.60	Adp.(Kulik, 2011)
C-S-H	Ca/Si = 1.00	$\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CaO}).\text{SiO}_2.(\text{H}_2\text{O})_2 + 2\text{H}^+$	-12.15	(Kulik, 2011)
C-S-H	Ca/Si = 1.50	$1.5\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CaO})_{1.5}.\text{SiO}_2.(\text{H}_2\text{O})_{2.5} + 3\text{H}^+$	-25.39	(Kulik, 2011)
SiO_2	amorphous	$\text{SiO}_2 (\text{aq}) \rightarrow \text{SiO}_2 (\text{am})$	2.71	(Hummel et al., 2002)

Log K recalculées pour les espèces de base utilisées par CHESS.

Les résultats de modélisation présentent des résultats tout à fait cohérents avec les observations expérimentales (Figure 57). Ils indiquent une décalcification des C-S-H au contact de la pastille de M-S-H avec une diminution du rapport C/S jusqu'à 0,67 sans atteindre le stade de la silice amorphe. Une progression du front de décalcification entre 3 mois et 12 mois est observée. Une diffusion importante de calcium et de silicium cause une déstabilisation du M-S-H de départ pour former du M-(C)-S-H sur toute l'épaisseur du disque. Pour rappel, les résultats expérimentaux montrent un enrichissement en calcium sur toute l'épaisseur du disque de M-S-H qui avait été attribuée à de la calcite. La précipitation de M-(C)-S-H est également observée en faible quantité à la surface de la pastille de C-S-H. Cette faible quantité est également constatée dans les essais expérimentaux.

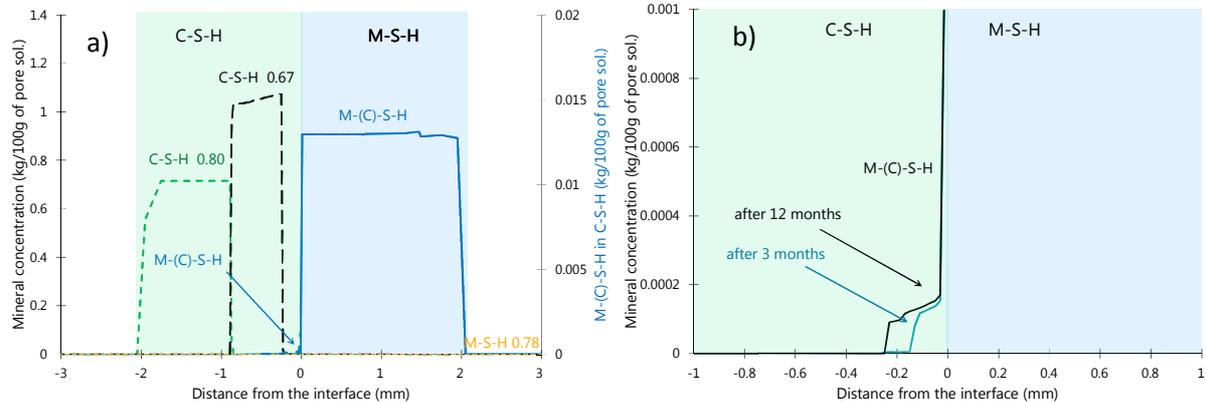


Figure 57 – Résultat des modélisations HYTEC sur les essais à l'interface C-S-H / M-S-H à 25°C : a) évolutions minéralogiques globales ; b) focus sur la zone de précipitation de M-(C)-S-H dans la pastille de C-S-H (Bernard et al, in review).

Le même travail de modélisation est appliqué à la problématique béton bas-pH/argiles à Opalines du Mont-Terri dont les résultats expérimentaux sont décrits plus tôt (cf. 3.1.3). N'est présenté ici que le résultat final de la modélisation et, à titre de comparaison, le résultat d'une simulation réalisée avant de disposer des données thermodynamiques sur les phases M-S-H (Figure 58). Pour plus de précisions sur les conditions de calcul, le lecteur peut se reporter à l'article de Bernard (Bernard et al, in review 2) La phase M-(C)-S-H utilisée dans la modélisation précédente n'apparaît pas dans le présent calcul car ce dernier est réalisé en amont des acquisitions de données sur cette phase et n'a pas profité de la détermination des propriétés thermodynamiques de cette phase.

Les résultats montrent la différence entre un calcul prenant en compte les C-S-H et un calcul ne les prenant pas en compte. Quand le M-S-H n'est pas pris en compte, le code prévoit la précipitation de brucite qui n'est jamais observée expérimentalement. Lorsqu'il prend en compte le M-S-H, alors la brucite n'est plus stable et c'est bien le M-S-H qui se forme comme cela est observé expérimentalement. Carbonatation et décalcification sont les processus déjà identifiés qui complète la perturbation subie par le béton bas-pH.

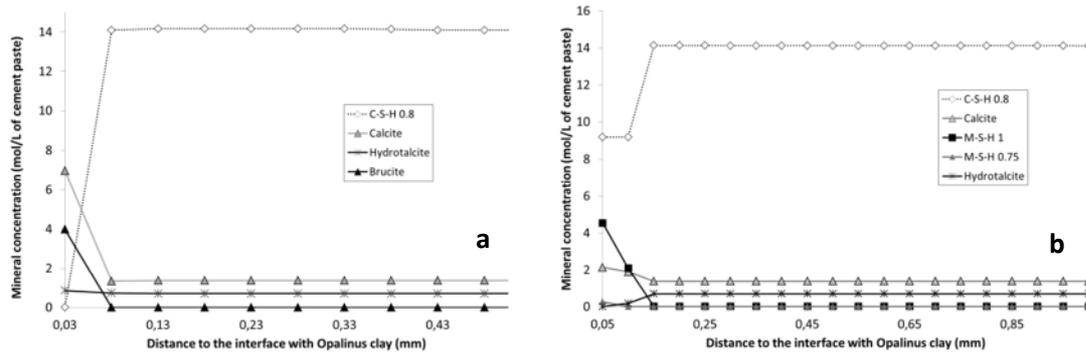


Figure 58 – Résultats des modélisations HYTEC de l’altération du bétons bas-pH (ESDRED) au contact de l’argile à Opalines : a) modélisation à 25°C sans la prise en compte des M-S-H ; b) avec la prise en compte des M-S-H dans la base de données thermodynamiques (Dauzères et al., 2016).

À retenir sur le projet global M-S-H !

L’ensemble du programme très dense portant sur le développement des connaissances de cette phase M-S-H nouvellement identifiée sur la problématique béton/argile apporte un très grand nombre d’informations sur :

- les équilibres solides/solutions,
- sa cinétique de formation,
- ses propriétés structurales,
- sa stabilité en fonction du pH,
- sa potentialité à intégrer du calcium dans sa structure,
- ses indices de solubilité en fonction de la température.

L’approche utilisée via les matériaux modèles C-S-H/M-S-H en interface permet de valider les calculs des propriétés thermodynamiques de cette phase et de phases plus complexes comme les M-C-S-H. Le résultat de simulation sur les interactions béton bas-pH / argilite, bien que simple à première vue, participe à son tour à cette validation. Dorénavant, la communauté scientifique dispose de données sur la perturbation magnésienne permettant de modéliser correctement le vieillissement des matériaux cimentaires de type bas-pH dans le stockage profond.

3. Consolidation de la modélisation de la rétroaction chimie/microstructure/transfert diffusif dans les matériaux cimentaires

Les dégradations chimiques modifient la nature du solide et la structure des pores, ce qui a un impact à la fois sur les propriétés de transfert et les propriétés mécaniques du matériau, en l'occurrence du matériau cimentaire. Ces effets peuvent en outre compromettre les fonctions de sûreté attribuées à ces matériaux. Dans le but de prendre en compte ces effets, il est requis de coupler le transfert des éléments perturbants (sous forme ionique le plus souvent en milieu saturé) avec le calcul des équilibres chimiques qui va piloter les équilibres solides/solutions. C'est l'objet des codes de transport réactif. Ces dégradations peuvent modifier la porosité ou l'assemblage solide des matériaux et donc leurs propriétés macroscopiques. Un code de transport réactif doit prendre en compte ces dégradations grâce à une rétroaction sur les propriétés de transfert. Actuellement, ces codes s'appuient sur des lois empiriques de type Archie (Lagneau, 2000). Cette loi d'Archie notamment, est initialement obtenue pour décrire les propriétés diffusives de roches naturelles avec une porosité fixe associée. Elle n'a pas été prévue pour être appliquée à un matériau subissant une évolution de son volume poral et de sa distribution de taille de pores sous perturbation.

La modélisation en transport réactif à court terme et grande échelle a rencontré un succès limité pour prédire l'extension des perturbations. Comme cette dernière est notamment contrôlée par les propriétés de transfert, il serait trop simpliste d'estimer que l'utilisation inadéquate des lois de rétroaction de la porosité sur le transport explique les différences. Le cas des matériaux cimentaires est en quelque sorte unique de par la complexité de l'assemblage (microstructure en évolution constante avec l'hydratation) dessinant une structure aléatoire et des hétérogénéités de l'échelle nanométrique à millimétrique, avec une microstructure différente à chaque échelle (Garboczi et al., 2013). Une description appropriée de ce type de matériau requiert donc une compréhension fine de la microstructure ainsi que d'identifier son évolution sous perturbations. Dans la littérature, sont identifiées d'autres modèles que la loi d'Archie mais elles ont toutes échoué à reproduire l'évolution fine de la microstructure et sont difficiles à étendre à l'effet des dégradations.

Ce travail a pour objectif d'obtenir une description précise des microstructures ainsi que des propriétés de transfert diffusives de matériaux cimentaires modèles sains et dégradés. Dans un souci de limiter le nombre de paramètres, la décision de revenir sur un matériau modèle est prise (pâte de C3S hydratée : C-S-H + portlandite). Ce matériau sera caractérisé finement à l'état non dégradé, avant de subir une lixiviation ou une carbonatation sous eau, le but final étant de déterminer une loi de rétroaction qui soit capable de reproduire les fronts de perturbation et qui soit intégrable dans un code de transport réactif. Si l'application de ces calculs fonctionne sur les matériaux modèles, alors il pourra être envisagé de l'appliquer à la dégradation des matériaux cimentaires pleine échelle. La Figure 59 synthétise à travers un schéma synoptique la démarche générale complète utilisée dans ce projet pour répondre aux objectifs ambitieux visés.

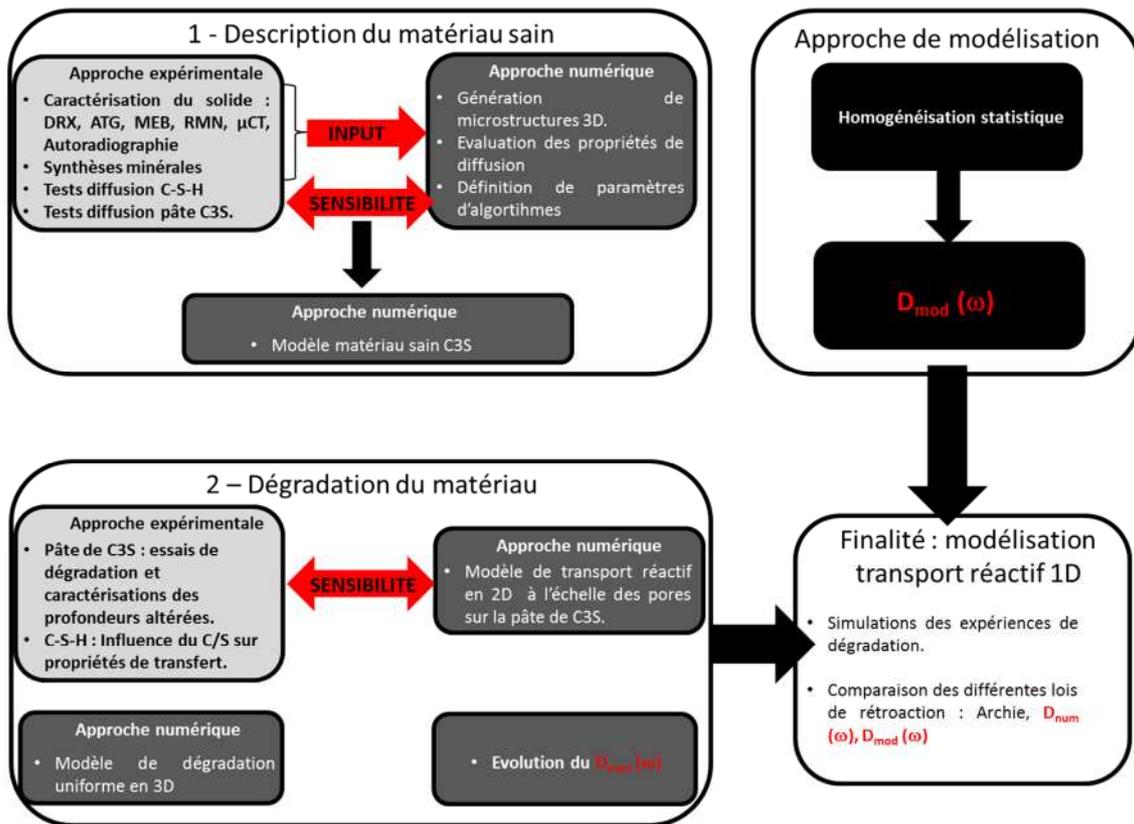


Figure 59 – Schéma synoptique de la méthodologie utilisée (Seigneur, 2016).

3.1. Approche expérimentale sur matériaux modèles

Le premier objectif de ce travail est de comprendre et modéliser les propriétés diffusives des matériaux cimentaires et de regarder comment celles-ci évoluent durant la dégradation. La donnée de sortie désirée étant une loi reliant la porosité au coefficient de diffusion effectif, il est nécessaire d'acquérir des données expérimentales sur : la nature des différentes phases et leur fraction volumique ; la distribution dans l'espace de ces phases ; le coefficient de diffusion de chaque phase ; le coefficient de diffusion du matériau modèle.

Le matériau modèle choisi pour simuler une pâte de ciment simplifiée est une pâte hydratée de C3S. Le C3S est un des composants du ciment, du clinker plus précisément, qui lors de son hydratation complète aboutit à la formation de portlandite et de C-S-H, les deux hydrates majoritaires d'une pâte de ciment occupant à eux deux plus de 85 % du volume solide du matériau. Ce matériau est préparé avec un e/c de 0,47, à l'abri de l'atmosphère pour éviter la carbonatation et est stocké en sac étanche.

Pour les essais de dégradation, la pâte de C3S est immergée soit dans une eau pure à 25°C pour générer majoritairement des mécanismes de lixiviation et une ouverture de porosité du matériau, soit dans une eau légèrement sursaturée avec de la calcite pour provoquer une réduction de la porosité par carbonatation. L'idée à terme est d'arriver par la simulation à reproduire les deux dynamiques d'évolution de la porosité par une approche physiquement représentative de l'évolution du réseau poral. Le matériau cimentaire sain est composé de trois phases minérales et de la porosité. Les phases minérales sont la portlandite et des C-S-H à haut rapport C/S et également des vestiges de grains de C3S anhydres en cours d'hydratation. Le temps d'hydratation de 3 mois ne permet pas en effet d'atteindre une hydratation totale du matériau. Sur ces trois phases, logiquement, la portlandite et le C3S résiduel sont considérés comme non poreux et un coefficient de diffusion nul leur est attribué. La question importante est de savoir quel coefficient de diffusion doit être attribué aux C-S-H.

Pour y répondre, un plan expérimental monté dans le cadre du projet NEEDS MIPOR, en collaboration avec l'Université de Bourgogne notamment, consiste à synthétiser des C-S-H balayant l'ensemble du spectre stoechiométrique de C/S possible, entre 1,7 et 0,8 (L'Hôpital et al., 2015), d'en fabriquer des pastilles (32 mm de

diamètre et entre 3,5 et 5,5 mm d'épaisseur) et de réaliser dessus des essais de « trough diffusion » avec du chlore (LiCl) (cf. L'Hopital et al., in review ; Seigneur, 2016). Le but de cette campagne expérimentale est de déterminer si une évolution du coefficient de diffusion effectif au sein de la matrice C-S-H est observée lorsque celle-ci est progressivement décalcifiée, en partant du principe que lors d'un lessivage du calcium dans les C-S-H, seule les chaînes de tétraèdres de silicates évoluent par réarrangement et qu'il n'y ai pas d'autres facteurs qui influenceraient la porosité de ces phases. La Figure 60 illustre l'ensemble des étapes expérimentales, à savoir la préparation des échantillons et les photographies des cuves destinées aux dégradations de la pâte de C3S et la cellule de diffusion.

Le coefficient de diffusion aux chlorures de la pâte de C3S modèle est mesuré avant et après dégradation en eau pure et en eau de calcite. Les courbes de diffusion obtenues sont les données de validation des simulations réalisées en parallèle.

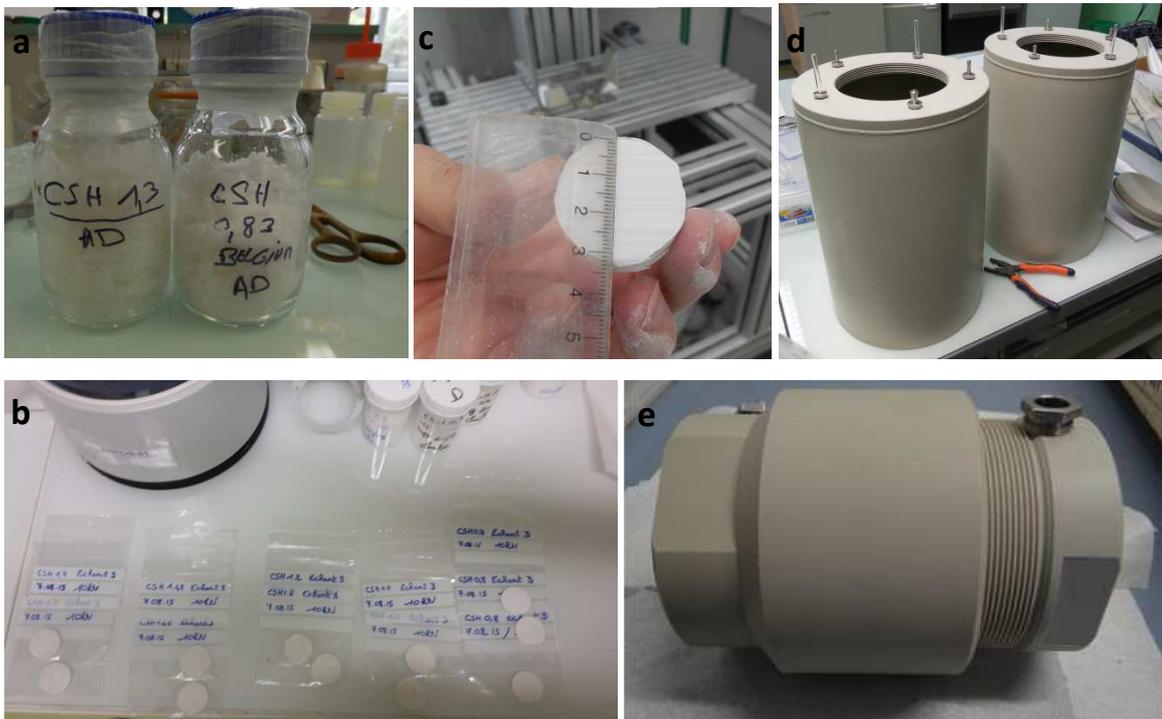


Figure 60 – Préparation des essais expérimentaux : a) Gels C-S-H après synthèse b) pastilles de C-S-H après compaction ; c) pâte de C3S après découpe du matériau hydraté 3 mois ; d) Réservoirs de solutions d'attaque pour les essais de dégradation des pâtes de C3S ; e) cellule de diffusion pour mesurer les propriétés de transfert des C-S-H et de la pâte de C3S avant et après altération dans les solutions d'attaque.

Le suivi des essais de diffusion du chlore sur les C-S-H ne mettent pas en évidence de différence importante en fonction du rapport C/S (Figure 61). Les courbes semblent se suivre. S'il existe certes certains décalages, ils restent dans le domaine des incertitudes et de plus ils ne suivent pas de logique par rapport à la variation du rapport C/S.

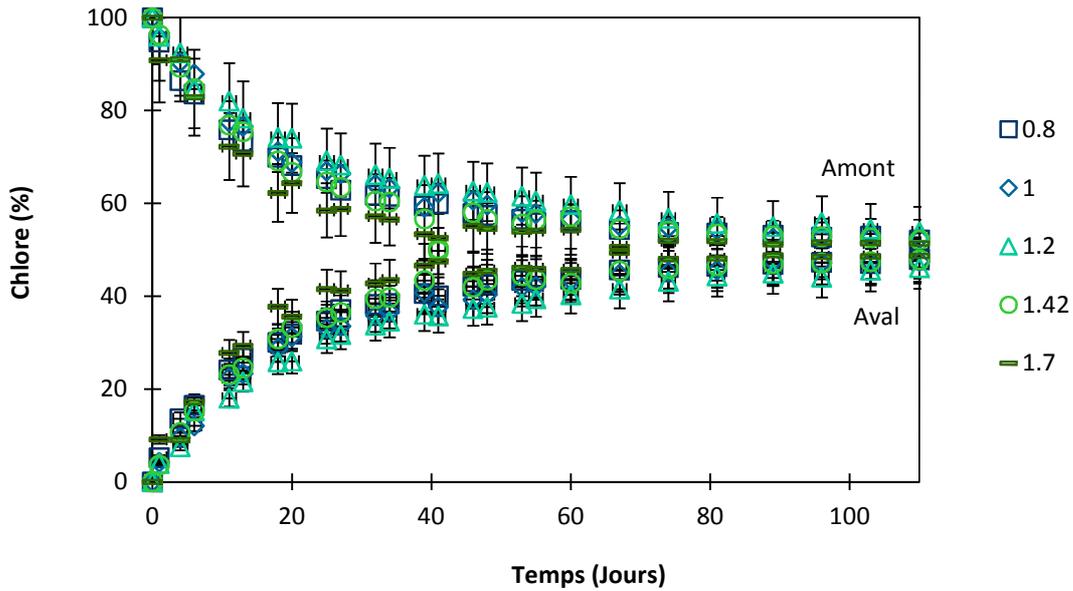


Figure 61 – Résultats des essais de diffusion au chlorure sur les disques de C-S-H et la pâte de C3S non perturbée (Seigneur, 2016).

La pâte de C3S montre quant à elle un comportement très différent (cf. Figure 64). La diffusion est beaucoup plus lente que pour les C-S-H. Les coefficients de diffusion calculés pour les C-S-H sont entre 2.10^{-10} et 3.10^{-10} m^2/s alors que pour la pâte de C3S il est de l'ordre de 2.10^{-11} m^2/s . Il y a donc un ordre de grandeur entre les deux. Ce résultat s'explique : les C-S-H sont des phases microporeuses, des mesures par autoradiographies informent que la porosité dans les pastilles de C-S-H est de l'ordre de 40 à 50%, essentiellement de la microporosité (< 10 nm), d'après les mesures de BET (Figure 62). La pâte de C3S quant à elle contient un volume de 30 % de grains non diffusifs (portlandite + anhydres résiduels) d'après les analyses d'image réalisées sur les mesures par tomographie RX et l'ATG, 67 % de matrice diffuse et 3 % de macropores non connectés (diamètre $> 1,1$ μm).

Il est tout de même à noter que la densité des C-S-H synthétisés est différente de la densité des C-S-H composants la pâte de C3S. Si la gamme de pores autour de 3 nm est identique dans les deux types de matériaux, il existe une autre gamme de pores dans les C-S-H entre 3 et 10 nm qui correspondrait à une partie de la porosité interfeuille, en raison d'une pression de compactage insuffisante lors de la fabrication des pastilles, pour atteindre le niveau de densité lié à la cristallisation des C-S-H dans la pâte de C3S. Cependant il est remarquable de noter la répétabilité de la structure poreuse de ces pastilles de C-S-H sur deux compactages différents, avec deux rapports C/S différents.

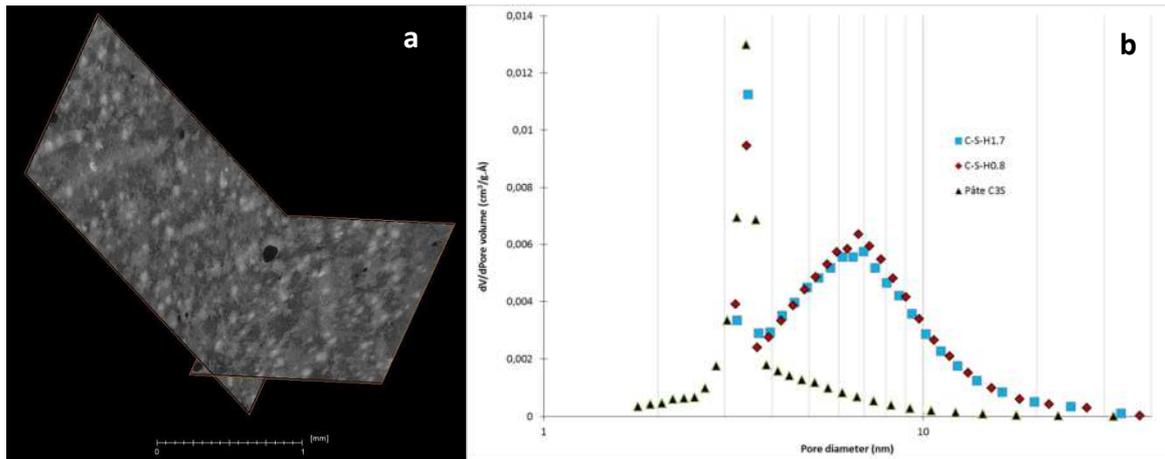


Figure 62 – Caractérisation de la microstructure d'une pâte de C3S par microtomographie X haute résolution et b) comparaison de la distribution des tailles de pores dans les disques de C-S-H et dans la pâte de C3S non altérée par mesures BET.

Les données d'entrée et de validation pour les calculs étant identifiées pour les futurs calculs, la pâte de C3S est ensuite plongée, pour deux échantillons dans une eau pure, durant 1 semaine et 2 mois, et pour deux autres échantillons dans une eau saturée en carbonates de calcium (calcite) pour la même durée. Les résultats (Figure 63) mettent en évidence une altération intense et profonde du matériau plongé en eau pure sur près de 600 μm après une semaine et 1,5 mm après deux mois, traduisant une évolution en racine carré du temps (processus diffusif), classique des processus de lixiviation pure dans les matériaux cimentaires. Pour les matériaux plongés en eau pure le résultat est opposé, la dégradation est quasiment inexistante, ralentit presque totalement dès les premiers jours avec la formation d'une croûte carbonatée recouvrant la surface du matériau. Là aussi il s'agit de processus classiquement observés dans ces milieux (Badouix, 2000 ; Kurashige, 2007 ; Dauzères et al., 2014).

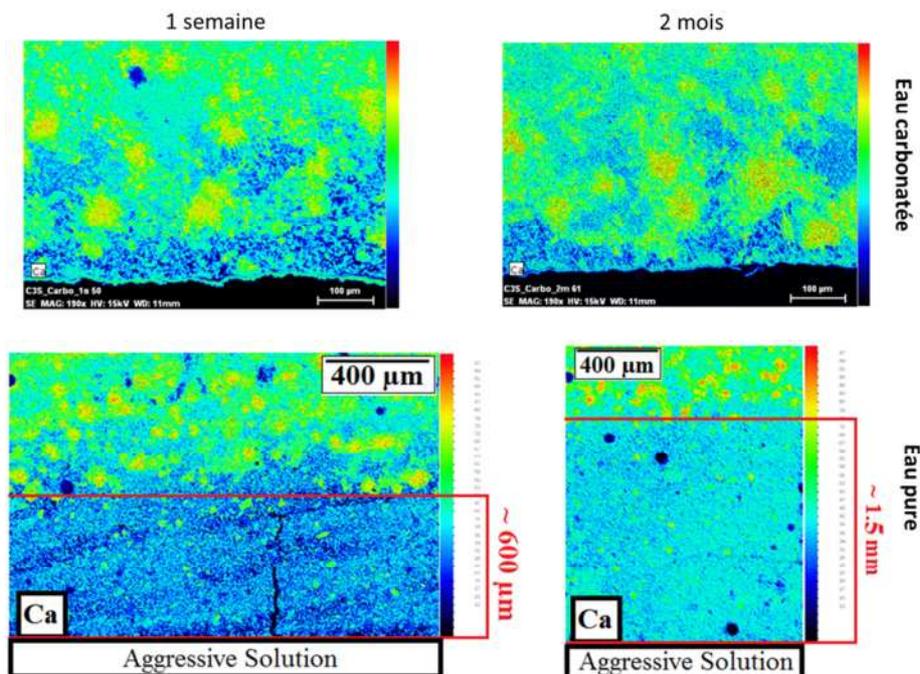


Figure 63 – Comparaison des cartographies EDS du calcium pour les échantillons de pâtes de C3S immergés 1 semaine et 2 mois dans une eau carbonatée ou un eau pure (Seigneur, 2016).

Les échantillons carbonatés sont ensuite testés dans les cellules de diffusion (le réservoir au contact de la face recouverte d'une croûte carbonatée contient une eau à l'équilibre avec cette couche de calcite pour éviter de la dissoudre). Il s'agit de regarder l'évolution des propriétés de transfert du chlore et surtout l'influence de la fine couche de 5 à 10 μm qui recouvre la surface du matériau. Le résultat placé en parallèle du résultat sur le matériau sain est clair. Le chlore ne passe pas même après 100 jours. La croûte de calcite joue un véritable rôle de barrière diffusive à la diffusion des solutés.

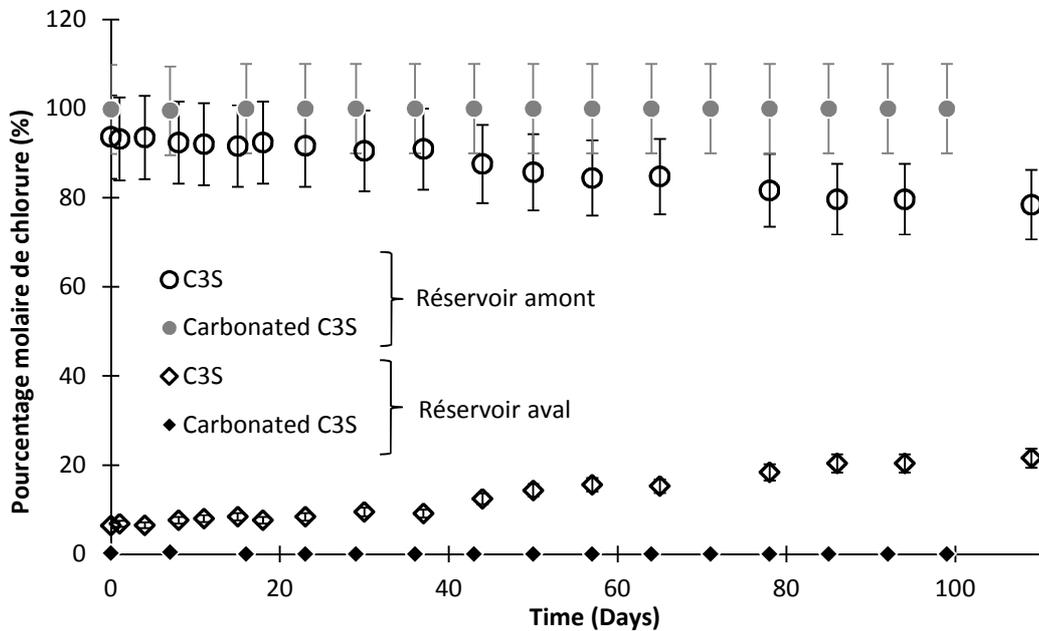


Figure 64 – Comparaison de la diffusion des chlorures entre une pâte de C3S non altérée et une pâte de C3S immergée 2 mois en eau carbonatée. Concentrations en chlorures normalisées en pourcentages molaires (Seigneur, 2016).

Cette campagne expérimentale permet dès lors de disposer d'un jeu de données complet sur les propriétés physico-chimiques du matériau modèle, la pâte de C3S (volume de porosité totale, macroporosité, distribution de taille de pores, composants chimiques, répartition dans l'espace de ces composants, coefficient de diffusion effectif avant et après dégradation, et coefficient de diffusion effectif des C-S-H). Ces données sont utilisées pour la construction du Volume Élémentaire Représentatif (VER) numérique.

3.2. Approche numérique

Cette partie numérique consiste en la génération d'un volume élémentaire représentatif de la pâte de ciment modèle, basée à la fois sur une description physique des processus d'hydratation (genèse de la microstructure), ainsi que sur les caractérisations expérimentales précédentes. Pour ce faire, les différentes fractions volumiques des minéraux, le coefficient de diffusion associé aux C-S-H, les distributions de tailles de particules constituent les différents paramètres nécessaires à la génération d'un modèle numérique. Différentes analyses de sensibilité (cf. Seigneur, 2016) permettent d'obtenir un tel modèle (Figure 65), compatible avec les données expérimentales de minéralogie et de diffusion.

En outre, une évaluation via simulation Monte Carlo des propriétés effectives des matériaux numériques reproduit le coefficient de diffusion effectif mesuré de la pâte de ciment saine.

Sur la base du modèle numérique du matériau sain, l'étude des dégradations est réalisée. Premièrement, une dégradation tri-dimensionnelle est simulée, tant pour la lixiviation que pour la carbonatation. Ces études tentent de simuler l'évolution de la répartition tri-dimensionnelle de la structure porale en réalisant en conséquence le

calcul de l'évolution des propriétés effectives des matériaux. Cette approche produit donc un accès direct à une loi de rétroaction représentative de la dégradation, qui pourrait donc être utilisée en transport réactif.

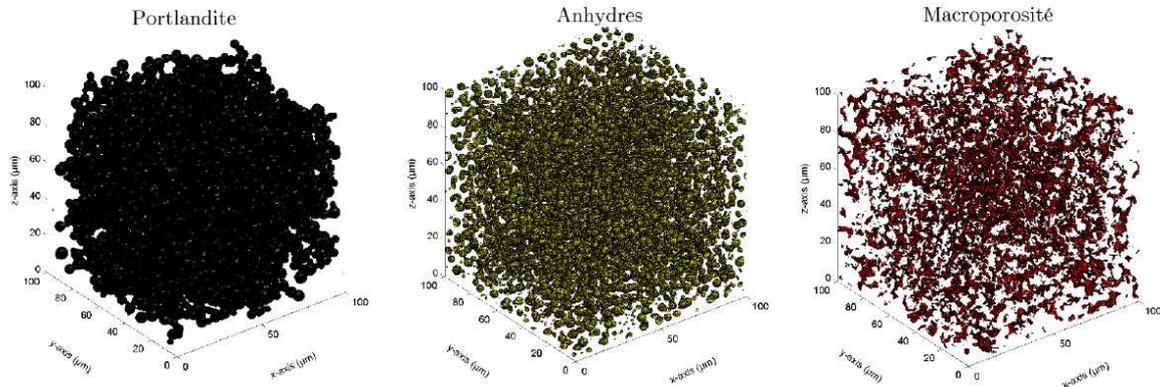


Figure 65 – Définition d'un VER représentatif d'une pâte de C3S hydratée, basée sur la description directe des données microstructurales et minéralogiques représentant les propriétés de transport du matériau (Seigneur et al., 2017).

Pour des dégradations conduisant à l'ouverture de porosité (ex : lixiviation), les différentes courbes correspondant à des dégradations de matériaux différents se superposent parfaitement, et les évolutions ont un comportement exponentiel très régulier (Figure 66). Ceci explique pourquoi des lois empiriques parviennent à reproduire les résultats expérimentaux pour ce genre de dégradation.

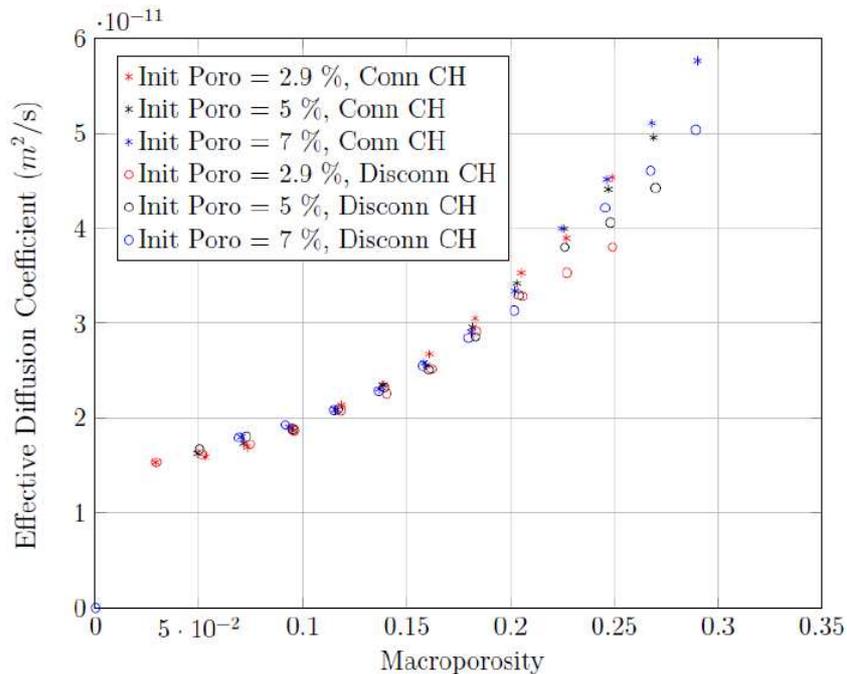


Figure 66 – Simulation de l'évolution du coefficient de diffusion effectif de la pâte de C3S numérique durant la lixiviation pour différentes porosités initiales. Les quantités de portlandite et d'anhydres résiduels sont identiques pour les six calculs (Seigneur et al., 2017).

Pour des dégradations causant des réductions de porosité voir du colmatage, le constat est drastiquement différent. Tout d'abord, en terme d'impact, les propriétés évoluent de manière nettement plus importante, et ce, sur une gamme de porosité très réduite (Figure 67). De plus, les différentes courbes ne se superposent plus du

tout. On constate un effet de dépercolation qui se produit à des valeurs de porosité différentes, réfutant l'hypothèse généralement adoptée d'un seuil de percolation constant.

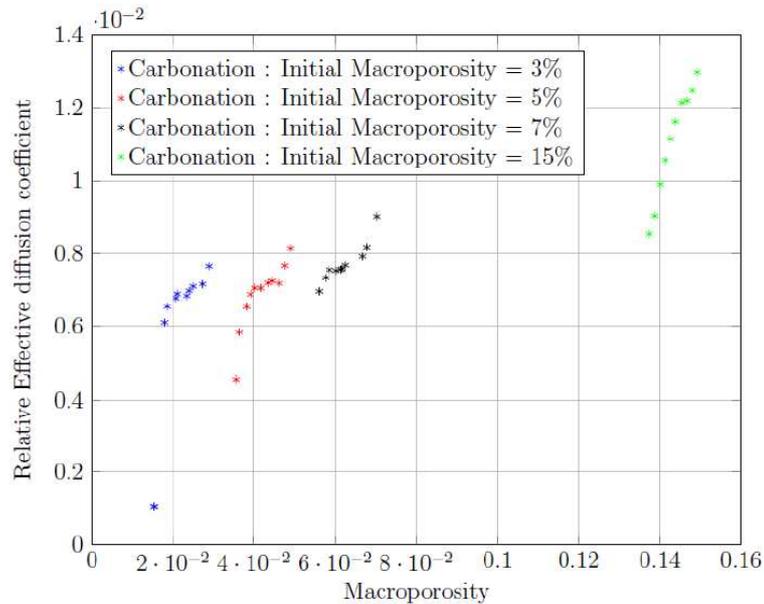


Figure 67 – Simulation de l'impact du colmatage de la porosité de la pâte de C3S par carbonatation sur le coefficient de diffusion effectif pour différentes porosités initiales. Les quantités de portlandite et d'anhydres résiduels sont identiques pour les six calculs (Seigneur et al., 2017).

Une explication géométrique basée sur les processus d'hydratation est fournie. Bien que la dégradation simulée ne soit pas représentative d'une réelle carbonatation sous eau (responsable d'une croûte exogène en surface, et non une carbonatation en profondeur du matériau), cette simulation pourrait être comparée à une carbonatation atmosphérique, pour laquelle la diffusion accélérée du CO₂ gazeux dans le matériau entraîne une précipitation en profondeur. Les valeurs prédites par la simulation sont en accord avec des valeurs reportées de la littérature pour la carbonatation atmosphérique, et expliquent en outre que le résultat présenté a un impact différent pour des porosités initiales différentes.

Ensuite, la dégradation numérique se concentre sur l'évaluation des profondeurs de dégradation. Pour ce faire, une simulation de transport réactif est réalisée sur des coupes bidimensionnelles du modèle numérique. La simulation traite d'une chimie simplifiée adaptée aux matériaux. Les extrapolations des profondeurs de dégradation pour la lixiviation sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux (Figure 68).

Pour la carbonatation, tant la profondeur de dégradation avant colmatage que la précipitation de calcite sont proches des résultats expérimentaux (Figure 69). En outre, différentes configurations sont testées pour la carbonatation afin de comprendre quels paramètres contrôlaient la précipitation de calcite. Bien que peu représentative d'un problème réel étudié, cette étude montre clairement l'influence de paramètres microstructuraux sur cette dégradation et explique pourquoi un traitement homogénéisé à une dimension ne peut pas fidèlement reproduire les processus.

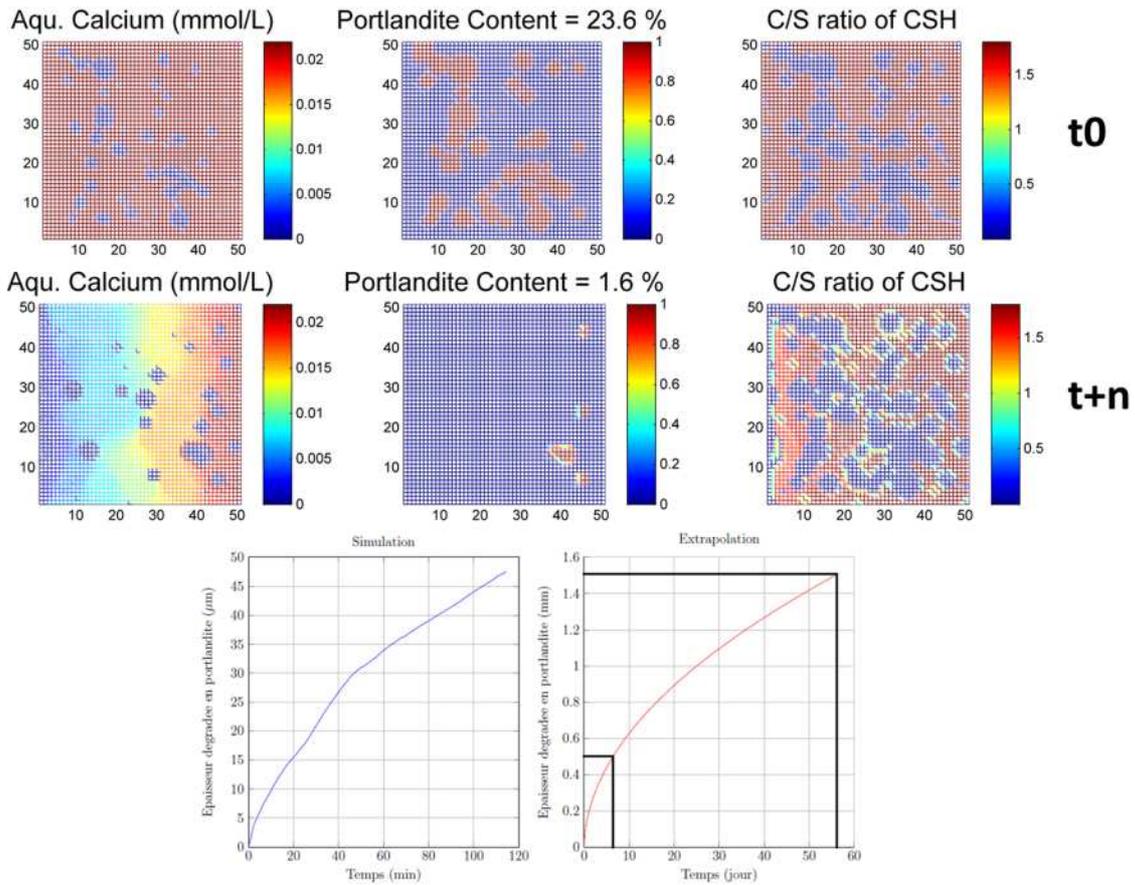


Figure 68 – Simulation de la lixiviation en eau pure de la pâte de C3S sur coupe bidimensionnelle du modèle numérique (Seigneur, 2016).

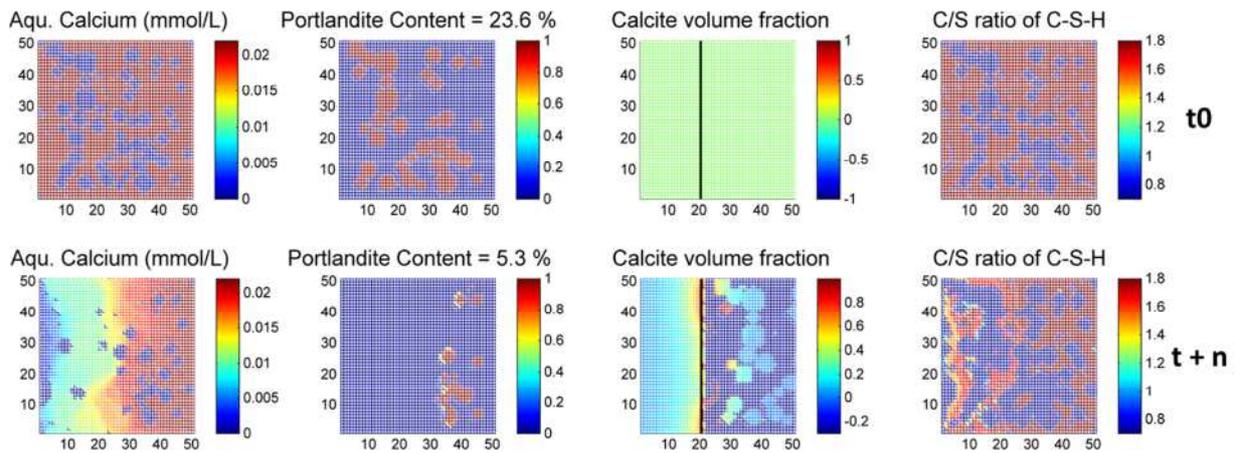


Figure 69 – Modélisation de la dégradation sous eau carbonatée de la pâte de C3S (Seigneur, 2016).

L'approche numérique de dégradation tente d'incorporer les différents résultats précédents au coeur d'un code de transport réactif 1D. L'utilisation de différentes lois de rétroaction (empirique et celles obtenues auparavant) est comparée. Pour la lixiviation, les résultats montrent à nouveau un excellent accord avec l'expérience et il est montré que les résultats sont comparables à une loi empirique (Tableau 9). Pour la carbonatation, le succès est moindre, pour des raisons déjà évoquées ci-dessus : l'impact des hétérogénéités n'est pas représenté ; la relation de rétroaction obtenue auparavant n'est pas représentative d'une carbonatation sous

eau que l'on tente de modéliser mais s'appliquerait parfaitement à un système en interface béton/argile par exemple, où il n'y a pas de possibilité de formation de croûte en raison de la présence de la roche au contact.

Tableau 9 - Comparaison du modèle de VER avec la loi empirique d'Archie sur la base des simulations de la lixiviation.

Loi	Temps (jours)	
	500 µm dégradé (7j)	1500 µm dégradé (60 j)
Pas de retroaction	42	381
Archie (n = 1,8)	12	107
Archie (n = 2,6)	7	64
Archie (n = 3,2)	5	44
VER	6,5	58,5

Rappel sur la loi d'Archie : $D(\omega) = D(\omega_0)(\omega - \omega_0)^n$

À retenir sur la consolidation de la modélisation de la rétroaction chimie/microstructure/transfert diffusif dans les matériaux cimentaires !

- Un programme de recherche ambitieux démarré en 2012, propose de contribuer à la modélisation du couplage porosité ↔ transfert diffusif dans les matériaux cimentaires.
 - Les approches expérimentales sur matériaux modèles et numériques permettent de mettre en évidence l'impossibilité pour toute loi empirique (comme la loi d'Archie par exemple) de résoudre un calcul en transport réactif conduisant à la fermeture de la porosité d'un matériau cimentaire. En effet, un traitement homogénéisé ne peut prendre en compte l'influence des paramètres structuraux. La complexité de la structure solide, les multiples échelles de porosité demandent à être considérées dans le calcul.
 - Comme pressenti, les matériaux cimentaires exposés à des environnements causant une ouverture de leur porosité sont des cas plus simples à traiter (pilotés par des mécanismes diffusifs). Si le modèle de VER développé dans cette étude reproduit parfaitement les évolutions constatées expérimentalement, le traitement homogénéisé par une loi empirique est suffisant pour résoudre ce type de cas.
 - Le modèle de VER n'a cependant pas permis de résoudre le cas d'une fermeture de porosité du matériau cimentaire, objectif principal de ce travail, en raison du choix expérimental non judicieux. La carbonatation sous eau crée le développement d'une croûte de calcite qui inhibe totalement les échanges de solutés. Dans ce cas, la porosité initiale du matériau de départ évolue très peu et limite l'intérêt de l'approche numérique proposée.
 - Des espoirs importants reposent sur cette loi pour traiter les cas de modélisation de la carbonatation atmosphérique, qui provoque une réduction de la porosité au sein du matériau. Une nouvelle étude est en cours sur ce cas précis pour utiliser l'application développée dans le présent travail.
 - Il est proposé de simplifier le traitement de la rétroaction par une approche de distribution de tailles de pores. D'un système initial de porosité bi-modal ou tri-modal, en fonction du type de phase dissoute ou précipitée, une nouvelle distribution de tailles de pores est proposée pour mieux tenir compte des paramètres structuraux, sans pour autant requérir à une description fidèle du matériau de départ. Il s'agit là d'une simplification pour les utilisateurs du code par rapport à la complexité des connaissances de base à obtenir pour utiliser le présent modèle.
 - Des tests sont actuellement en cours pour éprouver la loi sur des cas d'interface béton/argile, où les processus de fermeture de pores sont bien présents, mais sans développement d'une croûte exogène de calcite à la surface. Ce travail se poursuit avec l'Ecole des Mines de Paris.
-

4. Conclusion sur la contribution au développement de la modélisation sur l'évolution physico-chimique des matériaux cimentaires

Depuis maintenant 5 ans, le choix de participer à l'amélioration de la robustesse des codes de calcul en transport réactif sur la problématique des matériaux cimentaires est une constante. Avant cette période, les travaux présentés dans la première partie, étaient tributaires des choix de développement de codes sur lesquels nous avons peu d'influence. Cela a limité la pertinence de nos calculs sur les cas expérimentaux traités. C'est donc un cap franchi, mais cela ne reste qu'une première étape. Celle-ci d'ailleurs est couronnée de niveaux de succès variables.

Le projet portant sur le développement de connaissances sur les M-S-H et l'introduction de leurs propriétés dans les bases de données thermodynamiques est une réussite. Il permet depuis près d'un an de disposer de données incontournables pour la modélisation des interactions physico-chimiques entre béton bas-pH et matériaux argileux. Ce travail est d'ailleurs sanctionné de quatre publications et d'une autre en préparation.

Le second projet sur le développement d'une loi de rétroaction, s'il apporte des éléments importants quant au type d'approche qui peut ou ne peut pas être utilisé en fonction des environnements dans lequel est placé un matériau cimentaire reste encore à finaliser. L'approche développée, fidèle à la microstructure multi-échelle du matériau, gagnerait à être simplifiée et confrontée à un cas de colmatage « diffus », telle la carbonatation atmosphérique. Si l'approche expérimentale choisie n'était pas forcément judicieuse avec le recul, les nouvelles perspectives déjà en cours de réalisation conduisent à un raisonnable optimisme.

L'approche expérimentale choisie, à travers l'utilisation de matériaux modèles, montre tout son intérêt dans les deux projets présentés et demande à être élargie. Nombre d'études traitant notamment de la problématique des interfaces, s'intéressent à l'influence de la multiplicité des facteurs chimiques, physiques, thermiques sur des matériaux complexes et hétérogènes et dont les équilibres solides/solutions ne sont pas forcément parfaitement appréhendés au départ. Ce type d'étude n'aboutit souvent qu'à une compréhension partielle des comportements macroscopiques dont les mécanismes fins nous échappent, ce qui a pour conséquence de limiter la représentativité des modèles réalisés en parallèle. Et j'englobe dans cette critique certaines études présentées dans le chapitre 1 de ce manuscrit.

5. Production scientifique associée

E. Bernard, B. Lothenbach, D. Rentsch, I. Pochard, A. Dauzères, Effect of Magnesium on calcium silicate hydrate (C-S-H), *Cement and Concrete Research*, 97 : (2017) 61-72.

E. Bernard, B. Lothenbach, F. Le Goff, I. Pochard, A. Dauzères, Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H), *Physic and Chemistry of the Earth, Part A/B/C*, 99: (2017) 142 - 157.

E. Bernard, B. Lothenbach, C. Cau-Dit-Coumes, C. Chlique, A. Dauzères, I. Pochard, Investigation of the possible magnesium incorporation in calcium silicate hydrate (C-S-H) and of the calcium in magnesium silicate hydrate (M-S-H), *Dalton Transactions* (in review) submitted in 2017.

E. Bernard, B. Lothenbach, A. Dauzères, Mg-exchange at the interface "low-pH" cement / magnesium environment studied by a C-S-H/M-S-H model system, *Applied Geochemistry*, (in review) submitted in 2017.

E. L'Hôpital, J. Sammaljärvi, M. Voutilainen, J. Parkkonen, M. Vehkamäki, A. Turban, E. Barker, N. Seigneur, A. Dauzères, PORODIF Project – Part 1/2 – Transport properties evolution of cement model system under degradation : experiments dedicated to implement a new approach of the microstructure and diffusion properties relation in reactive transport code, *Physic and Chemistry of the Earth*, submitted in 2016.

B. Lothenbach, D. Nied, E. L'Hôpital, G. Achiedo, A. Dauzères, Magnesium and calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research* : 77 (2015) 60–68.

N. Seigneur, A coupled experimental, numerical and statistical homogenization approach towards an accurate feedback relationship between porosity and diffusive properties of model cementitious materials in the field of reactive transport modelling, Thèse de l'Université Libre de Bruxelles, 2016, 181p.

N. Seigneur, A. Dauzères, A. Dubus, P.E. Labeau, V. Detilleux, Numerical Elementary Representative Volume generation of a simplified cement paste and estimation of its diffusivity and comparison with dedicated experiments, *Journal of Porous Media*, 20, 1, (2017) 29 - 46.

N. Seigneur, E. L'Hôpital, A. Dauzères, J. Sammaljavi, M. Voutilainen, P.E. Labeau, A. Dubus, PORODIF Project – Part 2/2 – Transport properties evolution of cement model system under degradation: Incorporation of a pore scale approach into a reactive transport modelling, *Physic and Chemistry of the Earth*, 99: (2017) 95 - 109.

3

Perspectives à visées thématiques

1. Introduction

Cette dernière et courte partie est le fruit d'une réflexion proposant tout d'abord une vision des voies à emprunter sur les projets de recherche qui nous permettront d'apporter des réponses aux interrogations qui restent prégnantes. Plus technique, elle suggère, sur la base des études présentées préalablement dans ce document, de porter l'effort sur un certain nombre d'actions, qui de mon point de vue, sont insuffisamment traitées et demande de nouveaux efforts, soit sur le plan de l'acquisition de données, soit sur le plan de la modélisation, voire les deux.

S'appuyant sur les grandes conclusions dessinées tout au long de ce manuscrit, cette partie propose une feuille de route non exhaustive des prochaines années de recherche portant sur les interactions entre matériaux anthropiques et naturels, dans les différentes conditions environnementales qui seront rencontrées dans Cigéo.

S'appuyant d'abord sur les actions en cours et les perspectives à donner à chacune d'entre elles, cette partie développe principalement par la suite quelques grandes études de façon plus détaillée, traitant des problématiques jusqu'ici non investiguées, paraissant désormais cruciales au regard des enjeux de sûreté, de l'évolution du concept et évidemment du manque de connaissances.

2. Les perspectives sur les projets en cours

Tout d'abord, nombre d'actions de recherche décrites dans les deux grandes parties qui précèdent se poursuivent. Ainsi le projet européen CEBAMA court jusqu'en 2019 et l'action CEMTE s'intéresse désormais essentiellement au vieillissement des matériaux cimentaires à base de liants bas-pH en environnement argileux à 70°C. Plusieurs études satellites sont nées autour de ce projet, notamment l'étude de ces mêmes matériaux immergés en solutions synthétiques représentatives du CO_x ou de l'oxfordien calcaire. Les conclusions apportées posent question sur l'utilisation de ce type de formulation de ciment dans Cigéo. Mais l'argumentation est incomplète, car seul le comportement mécanique compte et dans le cadre de ces actions, aucune réponse mécanique n'est apportée suite à la dégradation chimique. Il s'agit donc pour la prochaine étape de caractériser le comportement mécanique de ces matériaux dégradés en lien avec les évolutions physico-chimiques. A ce titre, la poursuite de l'action CEMTEX sera proposée dès 2018, avec comme objectif de caractériser l'évolution mécanique des interfaces (caractérisation de la résistance à la contrainte) via une réorientation des collaborations pour atteindre ces objectifs. De nouvelles expériences seront démarrées à la fois au laboratoire LUTECE et sur Tournemire en collaboration avec les laboratoires de Génie Civil de l'IRSN.

Un élargissement à la problématique générale des panaches chimiques (salins et alcalins) et leur impact sur les propriétés de rétention et de confinement des composants argileux est en cours de réflexion. Une attention particulière sera portée sur l'évolution de l'auto-cicatrisation de l'EDZ dans l'argilite suite à ce type de perturbation. Des projets sur ce sujet sont proposés dans le cadre de l'appel à Projet Européen EJP 1 et de l'ANR 2018.

Le projet M-S-H se poursuit également en collaboration avec l'EMPA (Zurich). Riche de nombreuses publications et fort d'avoir fait passer un cap à la thématique pour la modélisation de ces phases dans les interactions béton/argile, le projet prévoit désormais des travaux sur l'incorporation d'aluminium dans la structure des M-S-H, le milieu argileux étant riche en cet élément. L'objectif est de couvrir l'ensemble du spectre chimique des M-S-H, susceptibles d'intégrer d'autres éléments dans leur structure, tel le calcium, mais aussi probablement l'aluminium, afin de nourrir de façon la plus complète possible les bases de données thermodynamiques pour les modélisations.

Le développement d'une loi de rétroaction de la chimie sur la porosité et sur les propriétés de transfert est toujours en cours et est réalisé désormais en parallèle du projet CarboBE (cf. 3 de la présente partie). L'approche diffère légèrement notamment par un effort de simplification. Le but est d'implémenter une loi où la prise en compte de la variabilité des paramètres structuraux serait contrôlée par une distribution de tailles de pores évolutive en fonction de la nature des composants formés ou dissous. Ce travail désormais est intégré dans le cadre d'une collaboration avec l'ENSMP (Fontainebleau).

Les études qui suivent, sommairement décrites, sont, soit des études qui débutent, soit des études en perspectives portant des enjeux forts vis-à-vis de la problématique de sûreté de Cigéo.

3. Projet CarboBE – Identifier expérimentalement l’impact de la cinétique de carbonatation atmosphérique des bétons bas-pH sur leurs propriétés de transfert et mécaniques - Développer dans HYTEC la modélisation de la carbonatation atmosphérique.

Les structures cimentaires qui seront utilisées dans le cadre du stockage géologique profond de déchets radioactifs et notamment celles en bétons bas-pH, se verront également exposées à la carbonatation atmosphérique et à des chemins réactionnels comparables durant la période de transitoire hydrique. L’intérêt vis-à-vis des enjeux de sûreté se situe essentiellement pendant la période d’exploitation, avec une éventuelle utilisation des bétons bas-pH comme revêtement des futures zones de scellement pour ne pas endommager l’argilite en paroi. Il s’agit de s’assurer que la carbonatation atmosphérique ne remettra pas en cause la bonne tenue mécanique de ces ouvrages.

Les résultats de la littérature (Drouet et al. 2015 ; Auroy et al. 2015) montrent que les mécanismes de carbonatation dans les matériaux bas-pH restent inchangés par rapport au béton courant, mais que la cinétique de carbonatation y est significativement augmentée. De plus il apparait une compétition entre le colmatage de la porosité (lié à la précipitation de carbonate de calcium) et la fissuration (liée au retrait de carbonatation) : la perméabilité peut s’en trouver réduite (dans les matériaux à forte teneur en portlandite) ou au contraire augmentée (pour les matériaux à faible teneur en portlandite et plus particulièrement pour les bas-pH). En matière de modélisation, la carbonatation des bétons est difficile à décrire car il existe des incertitudes sur les cinétiques réactionnelles : compétition entre la carbonatation de la portlandite et des C-S-H ainsi que sur la carbonatation des C-S-H à bas rapport C/S. De plus, les conséquences de la carbonatation sur la microstructure des bétons et leur fissuration induisent des modifications importantes des propriétés de transport qui sont une nouvelle fois très mal prises en compte par ce type de code.

Tout comme le traitement programmatique des interactions béton/argile, plusieurs études (deux pour le moment) sont démarrées pour tenter de résoudre sur deux fronts : d’une part le manque de données permettant de comprendre l’évolution de ces matériaux et de nourrir les modèles, d’autre part le développement de codes de calculs en transport réactif, prenant en compte une carbonatation physiquement et chimiquement représentative.

Volet expérimental

Tout d’abord, la démarche expérimentale proposée repose sur la réalisation d’essais dédiés dans le but de fournir des éléments qui permettront l’évaluation des cinétiques de carbonatation des principaux composants de la pâte de ciment durcie, l’impact sur la microstructure et les propriétés de transport, ainsi que l’évolution mécanique (retrait de carbonatation).

Une nouvelle fois, le recours à des matériaux modèles pour discriminer les mécanismes réactifs est réalisé. L’utilisation d’une pâte obtenue par mélange de C3S et de nanosilice permet de simplifier l’assemblage minéralogique initial (portlandite et C-S-H uniquement). La description de ce système simplifié doit limiter les incertitudes sur l’évaluation des cinétiques de carbonatation. En raison de sa réaction extrêmement rapide, la nanosilice permet d’assurer l’hydratation totale de la silice et ainsi de maîtriser le rapport C/S des C-S-H par l’intermédiaire des proportions relatives de C3S et de nanosilice. Quatre pâtes sont utilisées. La première n’incorpore pas de nanosilice, elle est donc composée de portlandite et de C-S-H (rapport C/S = 1,7). Les trois autres incorporent de la nanosilice de manière à faire disparaître la portlandite et d’abaisser le rapport C/S des C-S-H (1,2 – 1,0 – 0,8).

Les éprouvettes de pâtes sont placées dans un dispositif de carbonatation accélérée. Ce dernier est composé d'une enceinte climatique permettant de contrôler précisément la température et l'humidité relative dans la zone d'essai. Un dispositif dédié permet de mesurer en continu la teneur en CO_2 dans l'enceinte et d'en injecter lorsque la consigne n'est pas respectée. Les essais sont effectués à 25°C , 55% HR et 3% CO_2 . Ces conditions permettent de maximiser la cinétique de carbonatation tout en assurant la représentativité des processus par rapport à la carbonatation naturelle.

Le principal type d'essai consiste à effectuer un suivi de la carbonatation accélérée (en phase gazeuse) à long terme de pâtes de ciment durcies. L'utilisation de pâtes de ciment permet d'appliquer efficacement les outils classiques de caractérisation du solide (DRX, ATG, spectro Raman) et ainsi obtenir un suivi précis de l'évolution minéralogique (tant du point de vue qualitatif que quantitatif). Outre la quantité de carbonate formée et la quantité de portlandite consommée, la combinaison de différentes techniques (RMN, balance de sorption) permet d'estimer également, la quantité de C-S-H ainsi que leur rapport C/S. Le prélèvement d'échantillons à différentes profondeurs dans la zone carbonatée permet de tracer des profils minéralogiques et chimiques. La répétition de ces prélèvements à différentes échéances permet quant à elle de suivre l'évolution du processus de carbonatation au cours du temps. L'ensemble des données collectées doit servir de base pour évaluer les cinétiques de carbonatation par analyse inverse à l'aide du code géochimie-transport HYTEC.

Outre la porosimétrie par intrusion de mercure, la microstructure est investiguée par différentes techniques complémentaires. L'autoradiographie par imprégnation de résine MMA dopée au ^{14}C permet de caractériser la porosité totale connectée (cartographies 2D). La microtomographie aux rayons X à haute résolution permet de caractériser la porosité capillaire (supérieure à 0,8 microns) ainsi que les éventuelles fissures.

Les déformations seront suivies au cours de l'essai à l'aide d'éprouvettes dédiées et de capteurs de déplacement (type LVDT) afin de connaître la variation du volume macroscopique. Cela permettra de mettre en évidence le retrait et la fissuration induits par la carbonatation.

Le coefficient de diffusion gazeuse sera mesuré à l'aide du banc de diffusion en conditions insaturées. L'estimation de la cinétique de carbonatation de la portlandite et des C-S-H se fera en post-traitant toutes ces données à l'aide du code de géochimie HYTEC. Il conviendra de construire une modélisation (définition de l'assemblage minéralogique des pâtes saines et évolution en fonction de la carbonatation) qui servira de support à des simulations qui permettront d'identifier la cinétique de carbonatation des C-S-H et de la portlandite.

La même démarche sera appliquée (Figure 70) à des échantillons de pâtes de ciment bas-pH fabriquées avec des ciments industriels. La description théorique de ces matériaux est, *de facto*, plus difficile à réaliser, justifiant l'obligation de recourir à des matériaux modèles. En effet, l'assemblage minéralogique initial des matériaux bas-pH et la persistance d'anhydres qui traduit l'hydratation incomplète des composants (ajouts notamment) rend la description beaucoup plus complexe.

Ce volet expérimental est développé en collaboration avec le CEA/LECBA (Saclay), une unité expérimentée dans la réalisation d'expériences de carbonatation accélérée et de leur caractérisation.

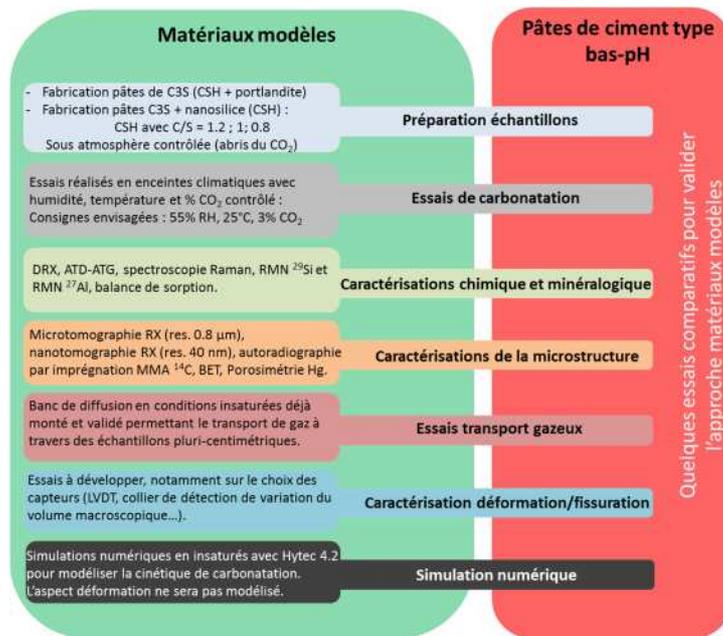


Figure 70 - Schéma synoptique de l'approche expérimentale du projet CarboBE.

Volet modélisation

Parallèlement à ce volet expérimental, en collaboration avec l'Ecole Mines Paris Tech (Fontainebleau), développeur du code HYTEC, un travail approfondi d'amélioration de la description de la carbonatation, ainsi qu'un volet revenant sur l'impact sur la microstructure et des propriétés de transfert est réalisé. L'étude a deux objectifs principaux : i/ développer la capacité de modélisation des phénomènes de carbonatation atmosphérique ; ii/ confronter ces modèles à des applications au laboratoire.

Le schéma général de résolution d'HYTEC pour le transport réactif s'intéresse d'abord à la résolution de l'écoulement puis de la chimie. Au contact de l'air, le matériau cimentaire (initialement saturé) est progressivement désaturé. Par ailleurs, les réactions de carbonatation entretiennent la dissolution du CO_2 gaz dans la zone désaturée. L'évaporation de l'eau et la consommation de CO_2 créent des gradients de concentration et de pression qui génèrent un écoulement. Le transport des espèces chimiques est réalisé à la fois pour la phase gazeuse et la phase liquide. L'effet de la saturation est pris en compte dans le coefficient de diffusion *via* la relation de Millington-Quirk (1960), traduisant les interfaces liquide/gaz qui sont potentiellement piégeantes pour la phase gazeuse.

$$D_p/D_0 = \theta^2 / PT^{2/3}$$

Où D_p est le coefficient de diffusion de gaz dans le sol ; D_0 est le coefficient de diffusion de gaz dans l'air libre ; θ est la porosité remplie d'air dans le sol et PT correspond à la porosité totale du sol permettant d'inclure l'effet du type de sol.

La résolution des équations de transport est couplée de manière itérative au code de chimie, qui calcule les équilibres entre les différentes phases (évolution de porosité, de densité). De plus, le fait que l'eau participe aux réactions est également responsable d'une variation de la teneur en eau. Le transport des espèces chimiques est réalisé à la fois pour la phase gazeuse et pour la phase liquide.

Les paramètres à prendre en compte nécessairement sont les évolutions de l'assemblage minérale, des paramètres hydrodynamiques (perméabilité, perméabilités relatives, pressions capillaires, coefficients de diffusion en phase aqueuse et gazeuse) en parallèle de l'évolution minéralogique du matériau, ainsi que la consommation d'eau (équilibre eau-vapeur, eau de constitution de certains minéraux), et enfin l'évolution de l'activité de l'eau (solvant et vapeur) en fonction de la saturation et de la structure poreuse.

Dans un premier temps, ce travail se focalise principalement sur l'attaque d'un matériau cimentaire initialement hydraté et saturé par une atmosphère à 55% d'humidité avec une pression atmosphérique de CO₂ de 3%. Le matériau cimentaire considéré est un béton, composé de 2/3 de granulats et d'une pâte de ciment CEM I, hydraté à un rapport e/c de 0,4. Ce choix est fait au départ pour disposer de nombreux jeux de données déjà présents dans la littérature. Une fois la nouvelle approche de modélisation validée sur ce matériau ; alors il sera temps de le confronter aux données expérimentales acquises dans le cadre de ce projet sur les matériaux modèles tout d'abord puis sur les matériaux types bas-pH.

De façon générale, pour l'ensemble de la thématique interaction, et quel que soit le type de matériau, métallique, cimentaire ou argileux, la chronologie du stockage imposant un transitoire hydrique de longue durée, il paraît nécessaire d'orienter les travaux vers le domaine de l'insaturé. En effet, les pressions partielles pouvant être générées en fonction de l'état de saturation de la porosité des matériaux peuvent influencer l'état d'équilibre et modifier la nature même des cristallisations dans les pores par rapport à ce qui est attendu en milieu saturé. Des bases de données thermodynamiques proposent une prise en compte de cet état de saturation mais les validations de ces données sont très rares et rendent discutables la robustesse des calculs réalisés. Il s'agit donc de construire un programme expérimental permettant d'aller vérifier que les chemins réactionnels attendus pour certains domaines d'interactions clés sont bien retrouvés. Un effort en ce sens est amorcé en collaboration avec l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO).

4. Projet BACUCE – Evaluer les vitesses et le type de corrosion de matériaux métalliques en environnement moyennement alcalin sous l'influence de l'activité bactérienne et d'hétérogénéités.

Les résultats issus du projet OXITRAN soulignent que l'architecture envisagée pour les alvéoles HA pourrait aboutir à une corrosion très rapide des pièces métalliques par la persistance durant une longue période d'une atmosphère oxydante. Pour éviter ce problème au contact de l'argilite et de son eau porale, l'Andra envisage désormais d'injecter un matériau à base de liant hydraulique (de type ciment bentonitique) dans l'espace annulaire situé entre le chemisage et la roche encaissante. La fonction de sûreté associée à ce matériau de remplissage est essentiellement de tamponner le transitoire acide lié à l'oxydation de la roche (chute du pH jusqu'à 4,5). C'est justement ce transitoire acide qui est responsable de vitesses de corrosion très élevées, relevées sur des composants en acier non allié au contact de la roche. De par sa nature alcaline (pH ≈ 11), le ciment bentonitique envisagé pour l'injection (en cours de développement par l'exploitant) devrait tamponner la perturbation acide et limiter les vitesses de corrosion. Il devrait également permettre de passiver la surface des aciers et d'empêcher le retour de l'oxygène dans l'alvéole.

La longueur des alvéoles à injecter pourrait atteindre une centaine de mètres pour un espace annulaire centimétrique. Il semble difficile d'envisager que le remplissage soit homogène sur toute la longueur de l'alvéole et que le ciment bentonitique épouse intimement la surface de l'acier et de la roche. Ainsi, la présence ponctuelle à la surface des aciers de poches remplies d'air ou d'eau alcaline, d'échelle millimétrique à décimétrique, ne peut être exclue. On peut donc envisager qu'à la fin du transitoire thermique affectant les zones de stockage des déchets HA, l'eau interstitielle de l'argilite du CO_x traverse le matériau cimentaire et qu'*in fine*, la surface externe du chemisage en acier non allié soit mise en contact avec une solution dont la composition chimique, basée sur le mélange entre la solution porale de la roche argileuse et celle du matériau cimentaire, évoluera avec le temps (tamponnage progressif de l'alcalinité de la solution cimentaire par l'apport continu et infini du réservoir « eau de formation »).

Le chemisage et le conteneur en acier carbone subiraient alors des conditions de corrosion anoxique en milieu aqueux basique. Outre les phénomènes de corrosion en solution basique anoxique, la présence potentielle de micro-organismes issus à la fois de l'argilite et du ciment bentonitique doivent être pris en compte pour prévoir les cinétiques de corrosion de l'acier non allié dans ces conditions.

L'objectif principal du projet BACUCE est d'étudier l'impact de la présence d'une couche hétérogène de ciment bentonitique sur les cinétiques de corrosion de l'acier non allié dans les conditions du stockage. En outre, l'impact de la présence de micro-organismes sur les vitesses de corrosion en milieu aqueux basique sera étudié.

Le premier volet du programme expérimental consistera en l'immersion de coupons d'acier non allié dans une solution composée d'un mélange de solution interstitielle de l'argilite du Toarcien et de solution interstitielle du ciment bentonitique seront réalisées en laboratoire. Les expériences seront menées pendant 6 mois à 1 an à une température de 25°C. Pour chaque durée d'immersion en conditions de corrosion, deux conditions seront testées : i/ sans enrichissement bactérien, ii/ avec un enrichissement bactérien de composition proche de ce qui est observé naturellement dans le mélange de l'eau argileuse et de l'eau du ciment bentonitique. Les couches de produits de corrosion formées sur ces coupons seront ensuite analysées par plusieurs techniques complémentaires : i/ analyses MEB-EDS afin d'obtenir des informations sur la composition élémentaire, ii/ la DRX et la microspectroscopie Raman pour déterminer la structure cristalline des produits de corrosion ou encore iii/ la microtomographie afin de déterminer la structure en 3 dimensions des coupons et de leur couche de produits de corrosion. Les solutions d'immersion feront également l'objet d'analyses avant et après les expériences afin de déterminer précisément les conditions de corrosion initiales et finales des coupons et d'évaluer les quantités de produits de corrosion hydrosolubles remises en solution.

Afin d'évaluer les conséquences potentielles de la biodiversité capable de se développer dans ce système expérimental, les populations microbiennes seront suivies au cours du temps, dans les différents compartiments (matériau cimentaire, coupons, solution) et conditions de corrosion testées.

La biodiversité sera caractérisée selon deux techniques. Un comptage en microscopie optique sera effectué après filtration puis marquage avec une sonde fluorescente afin de déterminer la concentration cellulaire. La composition taxonomique sera obtenue par extraction d'ADN puis séquençage à haut débit sur la base du gène codant pour l'ARNr 16S. Ces deux approches permettront de statuer sur le développement éventuel de la fraction biologique dans le système expérimental ainsi que sur des variations de structure de la communauté microbienne.

Le second volet du programme expérimental consistera à étudier les cinétiques de corrosion de l'acier non allié dans les conditions du stockage, un système intégré reproduisant la structure formée par le conteneur, le chemisage, le ciment bentonitique et l'argilite sera mis en place *in situ* dans la SET au contact de l'argilite du Toarcien. Afin d'étudier les cinétiques de corrosion sur le moyen-terme, cette expérimentation sera laissée en place pendant plusieurs années. Un monitoring du dispositif est envisagé, notamment pour suivre l'évolution du pH et des conditions hydriques pendant l'essai.

Cette action est l'héritage direct des études portant sur les interfaces fer/argile et l'étude du transitoire oxydant. Elle peut être considérée comme une approche appliquée au premier ordre. En l'absence de compétences dans le domaine de la microbiologie, la collaboration est montée avec un laboratoire de microbiologie de l'UPPA (Pau). Une approche expérimentale similaire avec des températures plus élevées (jusqu'à 90°C) est envisagée dans le cadre de l'appel à projet européen *EJPI* et du Work package *Chemical Evolution*.

5. Projet PSOME – Développement de sondes spécifiques organiques dédiées au suivi *in situ* de la chimie de la solution porale des matériaux cimentaires

La validation des calculs réalisés par modélisation sur les interactions nécessite à la fois des données expérimentales sur l'évolution des phases solides, mais également des informations sur la chimie de l'eau porale. L'accès à ces dernières par les méthodes classiques de mesure est impossible et rend difficile au final la confiance dans les modèles. En effet, la mesure de l'évolution chimique de la solution interstitielle est réalisée de façon indirecte ou bien modélisée. Pour faire face à cette difficulté une première étude est lancée dans le but de

mesurer l'évolution du pH directement et en temps réel dans le matériau cimentaire, au cours de son hydratation (sa prise) et/ou de sa perturbation par des environnements agressifs.

Des travaux initiaux réalisés dans le cadre de ce projet permettent la fabrication d'une optode de pH par immobilisation d'une sonde fluorescente dans une matrice polymère hydrogel. Une augmentation du signal de fluorescence corrélée à l'augmentation du pH a été observée du fait de la déprotonation de la fonction imide en milieu basique (Figure 71).

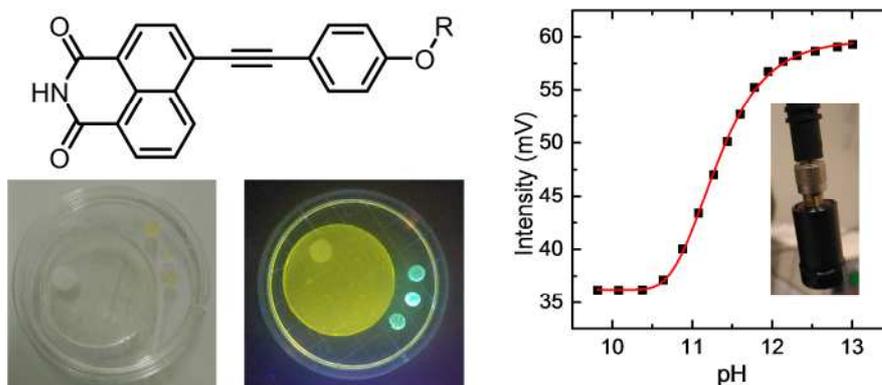


Figure 71 - Gauche : sonde fluorescente et hydrogel. Droite : courbe de calibration et image de l'optode.

L'objectif du projet étant de suivre des variations de pH en milieu très basique, il s'agira de concevoir, de synthétiser et d'étudier les propriétés photophysiques d'une sonde fluorescente moléculaire ayant un pKa très élevé (13-13,5). Ainsi, grâce à cette nouvelle sonde fluorescente, des variations de pH en milieux très alcalins, tels que l'on trouve dans les pâtes ciments de type Portland, pourront être déterminées. En parallèle, les performances du capteur seront améliorées en réalisant un nouveau banc de mesure plus robuste et permettant de s'affranchir des variations de température par l'utilisation d'une référence interne optique.

L'étape suivante consistera à piéger les optodes de pH dans de la pâte de ciment et de pouvoir suivre en temps réel les variations du pH afin d'identifier l'évolution chimique de la solution interstitielle durant l'hydratation avant de construire des dispositifs d'interface avec des environnements agressifs (argiles, eau pure, eaux multi-ioniques...) et d'acquérir des données sur la chimie de l'eau porale en parallèle de la perturbation provenant de l'environnement.

En cas de réussite sur les sondes pH, il est prévu le développement de sonde notamment capable de mesurer les concentrations en alcalins dans la solution porale et de les intégrer à des dispositifs *in situ* dans la SET.

Conclusion générale

Ce manuscrit propose une synthèse de l'ensemble des travaux de recherche que j'ai conduits depuis maintenant sept ans sur la thématique des interactions physico-chimiques des matériaux d'origine anthropique et naturelle dans le contexte d'une installation de stockage au sein d'une roche argileuse. Divisé en trois grandes parties, ce document présente l'évolution de la recherche à travers le temps, la progression des approches expérimentales, la contribution à l'amélioration des travaux de modélisation et propose des pistes pour réduire les lacunes de connaissances persistantes.

La première partie propose une synthèse des travaux expérimentaux réalisés sur les interfaces béton/argile et fer/argile, avec le souci d'une complémentarité entre approches expérimentales et simulations numériques.

Les résultats expérimentaux apportent des connaissances sur : i/ le devenir des phases solides, leur évolution dans le temps mais aussi dans l'espace, en réponse aux perturbations associées ; ii/ l'évolution des solutions au contact des matériaux donnant accès, de façon indirecte, à l'évolution de la solution porale et, *in fine*, aux propriétés de transfert des matériaux. La simulation numérique est ici utilisée comme un outil de caractérisation, permettant d'accéder à des évolutions chimiques qui ne sont techniquement pas encore mesurables : en d'autres termes, la cohérence des chemins réactionnels entre modèles et expériences, laisse entendre une modélisation pertinente de l'évolution chimique de la solution porale. Cela demande de contraindre fortement les bases de données des phases observées expérimentalement. Ce souci de complémentarité est également retrouvé entre les outils de caractérisation du solide et en solution.

Une complémentarité qui se retrouve enfin au niveau des approches expérimentales entre elles. Chaque projet de recherche sur la thématique des interfaces répond à une difficulté potentielle vis-à-vis d'un enjeu de sûreté. Dès lors, l'approche *in situ* est une condition *sine qua non* pour identifier le comportement physico-chimique de l'objet étudié en conditions représentatives. Si cette approche *in situ* était à une époque suffisante en appui aux enjeux de sûreté, ce n'est plus le cas. Le couplage systématique avec des essais en laboratoire est nécessaire pour vérifier, par exemple, que l'évolution des variables environnementales ne remet pas en question l'évolution identifiée dans l'approche *in situ*. Les expériences de laboratoire permettent aussi de mieux contraindre les conditions aux limites et de mieux suivre dans le temps les évolutions fines.

Les résultats importants à retenir sur la problématique des interfaces en général sont les suivants :

- Pour la problématique béton CEM I/argilite : le panache alcalin issu du matériau cimentaire sur la roche argileuse n'entraîne pas une perturbation très profonde qui remettrait en question leur utilisation. Les interactions les plus marquées se situent au voisinage de l'interface. Après 15 ou 20 ans d'interaction à température ambiante, certaines phases qui sont prédites par modélisation (zéolithes notamment) pour ce type d'interaction, ne sont toujours pas formées. La légitimité se pose de les maintenir dans les calculs. Par ailleurs et de façon contre-intuitive, l'augmentation de la température n'accélère pas l'altération du béton ou de l'argile. Au contraire, elle favorise la carbonatation qui réduit le volume poral, ainsi que l'apparition justement de phases telles des zéolithes potentiellement intéressantes comme barrière à la diffusion des cations, voire des radioéléments. En faisant un parallèle, les essais de type batch à 70°C décrits dans la littérature, mettant en contact des phases ou roches argileuses avec des fluides alcalins, sont représentatifs des interactions se produisant aux interfaces béton/argilite, du point de vue des chemins réactionnels.
- Pour la problématique béton bas-pH/argilite : les matériaux cimentaires de type bas-pH présentent de façon très claire, une fragilité physico-chimique importante en comparaison avec un matériau de type Portland, ceci tant avec l'eau du Callovo-Oxfordien, qu'avec l'eau de l'Oxfordien calcaire. Ceci est valable pour les deux formulations de référence prévues à ce jour pour Cigéo (T1_{CV} et T3_L). A 70°C, la réactivité des interfaces béton bas-pH/argilite est plus marquée qu'à 20°C, notamment dans l'argilite où des dissolutions de phases argileuses magnésiennes sont identifiées, permettant la formation de M-S-H à l'interface. Ces dissolutions ne sont pas observées à 20°C habituellement. La réactivité élevée des matériaux cimentaires de type bas-pH avec la chimie des eaux de l'argilite ou de l'aquifère supérieur pose question, quant à l'utilisation de ce type de matériau dans les zones de scellements du stockage.

- Pour la problématique fer/argile : les matériaux métalliques de type acier carbone peuvent atteindre à la SET des vitesses de corrosion de l'ordre de 40 $\mu\text{m}/\text{an}$ au contact de l'argilite en conditions aérées. Des piqûres sont constatées dans des zones enrichies en soufre dans des essais en température. L'argilite au contact du fer ou de l'acier carbone présente une réactivité limitée à la zone d'interface (moins de 5mm de profondeur après 10 ans). Des enrichissements en soufre sont constatés sur toutes les zones d'interface fer/argile ou acier /argile, en laboratoire ou à la SET. Les analyses NanoSIMS montrent que le fractionnement isotopique du soufre est caractéristique d'une activité bactérienne sur certains échantillons. Le lien entre cette activité bactérienne et le type/vitesse de corrosion n'est pour le moment pas clairement démontré et demande à être encore étudié. Par ailleurs, la durée du transitoire oxydant est capitale pour le dimensionnement des pièces métalliques (conteneur de déchets HA notamment). Les essais réalisés à la SET montrent une durée de ce transitoire plus importante que ce qui pouvait être intuitif. En effet, la zone endommagée du forage (Edz) joue un rôle clé dans la recharge en oxygène du fond de forage, pourtant isolé. Tout système d'obturation qui n'intercepte pas l'Edz n'est pas efficace et permet un maintien de conditions oxydantes, et donc des vitesses de corrosion plus rapides des composants métalliques.

Pour tous ces projets de recherche traitant de l'évolution des interfaces, la simulation numérique n'est à aucun moment utilisée comme un outil de prédiction. Les calculs actuels ayant la plus grande difficulté à reproduire les résultats expérimentaux, il est, de mon point de vue, bien trop prématuré de s'aventurer dans la modélisation prédictive à long terme, ou tout du moins de lui accorder trop de crédit dans le cadre de travaux de recherche. J'ai donc volontairement orienté une grande partie de l'effort sur l'amélioration des modèles traitant de l'évolution physico-chimique des matériaux cimentaires. Ceci est l'objet de la seconde grande partie de ce manuscrit.

Depuis 5 ans, l'amélioration de la robustesse des codes de calcul en transport réactif sur la problématique des matériaux cimentaires est un objectif majeur poursuivi dans ce travail. Avant cette période, la pertinence de nos calculs sur les cas expérimentaux traités étaient souvent limitée pour les raisons développées dans la seconde partie de ce document (loi porosité \leftrightarrow diffusion non adaptée, bases de données incomplètes...). C'est donc un cap franchi, mais cela ne reste qu'une première étape, au demeurant couronnée d'un niveau de succès variable.

Le projet portant sur le développement de connaissances sur les M-S-H et l'introduction de leurs propriétés dynamiques dans les bases de données thermodynamiques est clairement une réussite. Il permet désormais, depuis près d'un an, de disposer de données incontournables pour la réussite de la modélisation des interactions physico-chimiques entre béton bas-pH et matériaux argileux, qui jusqu'à présent ne prenait pas en compte la perturbation magnésienne, altération majeure avec la décalcification dans ces matériaux.

Le second projet sur le développement d'une loi de rétroaction entre chimie/porosité et transfert diffusif, s'il apporte des éléments importants quant au type d'approche qui peut ou ne pas être utilisé en fonction des environnements dans lequel est placé un matériau cimentaire, reste encore à finaliser. L'approche développée, fidèle à la microstructure multi-échelle du matériau, demande à être simplifiée et confrontée à par exemple un cas tel que la carbonatation atmosphérique, causant un colmatage diffus dans le matériau.

L'approche expérimentale choisie à travers l'utilisation de matériaux modèles montre tout son intérêt dans les deux projets présentés et demande à être élargie. Nombre d'études traitant notamment la problématique des interfaces, cherchent à regarder l'influence de la multiplicité des facteurs chimiques, physiques et thermiques, sur des matériaux qui eux-mêmes sont déjà complexes et hétérogènes et dont les équilibres solides/solutions ne sont pas forcément au départ parfaitement appréhendés. Souvent ce type d'étude n'aboutit qu'à une compréhension partielle des comportements macroscopiques dont les mécanismes fins nous échappent, ce qui a pour conséquence de limiter la représentativité des modèles réalisés en parallèle.

Enfin la troisième et dernière partie propose une série de perspectives thématiques et techniques pour répondre aux objectifs majeurs qui nous attendent dans un futur proche sur les interactions physico-chimiques. Ces perspectives se focalisent notamment sur la problématique des interactions en milieu insaturé, sur l'impact

des évolutions chimiques et mécaniques des matériaux cimentaires, sous l'influence des différents transitoires (thermiques, chimiques et hydriques principalement), et propose également une action sur les mesures *in situ* de l'évolution chimique des solutions porales (pH, alcalins) dans les matrices cimentaires, une action liée au monitoring, champ de recherche tout à fait nouveau par rapport aux travaux menés jusqu'à ce jour.

L'ensemble de cette production scientifique est le fruit de collaborations nombreuses et variées. Tout d'abord, il s'agit du travail de six doctorants, un post doctorant et trois stagiaires de Master. Dix-huit partenaires nationaux et internationaux ont participé financièrement et/ou techniquement à ces actions, légitimant plus encore l'intérêt de poursuivre dans cette thématique. Les interrogations restent en effet encore nombreuses et le besoin d'une transversalité plus forte, notamment avec le domaine de la mécanique pour les matériaux cimentaires se fait de plus en plus pressant et sera l'un des grands enjeux des prochaines années sur cette thématique notamment, passant par la construction d'un lien entre l'évolution physico-chimique des matériaux (minéralogie, porosité...) et le comportement mécanique de l'ouvrage. Cela demandera inévitablement une évolution de nos raisonnements et de notre approche du matériau.

En prenant du recul et en tentant de se placer sur un plan plus stratégique (à l'échelle des activités de recherche), les points de rencontre entre ces deux domaines, chimie d'une part et mécanique d'autre part, sont extrêmement rares en raison de l'éloignement des contraintes et des approches : échelles macroscopiques et mésoscopiques dans le domaine mécanique et plus microscopique, voir atomistique, pour les chimistes, ou bien encore, des descriptions éloignées dans la définition d'un VER, en termes d'échelles, pour un mécanicien et pour un géochimiste. Au regard des enjeux forts associés au vieillissement des matériaux dans le stockage, il est donc nécessaire de mettre en place les mécanismes qui permettront à ces deux familles de chercheurs de se rapprocher pour développer et conduire de façon plus systématique des actions de recherche communes dans ce domaine. *In fine*, cela peut signifier de considérer qu'un effort est nécessaire pour former de nouveaux profils de chercheurs avec potentiellement cette double compétence (chimie/mécanique).

La construction de projets fédérateurs permettant la rencontre des chercheurs dans ces deux domaines peut-être une solution. Le projet NEEDS Milieux Poreux par exemple est une grande réussite. Il a su entre autre construire des liens entre des équipes de recherche qui ne s'étaient jamais rencontrées auparavant, permettant des avancées concrètes dans certains domaines. L'exemple des travaux de Bartier et al. (2017) en est un parmi tant d'autres très nombreux, montrant qu'il est possible de fédérer des équipes de recherche d'origines variées. Le projet ODOBA (Observatoire sur la Durabilité des Ouvrages en Béton Armés développé par l'IRSN), permet également la rencontre de chercheurs travaillant sur la mécanique et la chimie des bétons. Ce projet peut clairement et doit servir de support à cet objectif d'allier les deux champs de recherche.

Le format est également une clé dans la réussite des futures actions de recherche. La tendance actuelle est de participer aux grands projets planifiés, proposant des agendas de recherche stratégiques et des feuilles de routes : c'est le cas des grands projets européens et des ANR par exemple. Il s'agit d'une part de ne pas rater l'occasion d'accéder à ces réseaux permettant d'obtenir de nouveaux crédits de recherche conséquents et d'autre part, d'avoir la possibilité de construire de futures collaborations. Cependant ces grands projets présentent une certaine inertie et n'effacent pas le besoin de poursuivre les projets de plus petites tailles (collaborations bi ou tripartites) présentant une efficacité plus élevée. Enfin, le développement de projets exploratoires permet d'aller prospecter à la frontière des connaissances et des techniques analytiques abordant des sujets peu ou pas traités par la communauté scientifique. Ces trois formats d'action n'entrent pas en compétition entre eux et leur maintien dans des proportions équilibrées (45/45/10) assure une viabilité de l'activité de recherche. Ce modèle doit être maintenu notamment pour la problématique des interactions et le rapprochement entre les thématiques chimie/mécanique.

Références

- F. Abubaker, C. Lynsdale, J. Cripps, Investigation of concrete–clay interaction with regards to the thaumasite form of sulfate attack, *Construction and Building Materials* 67: (2014a) 88-94.
- F. Abubaker, C. Lynsdale, J. Cripps, Laboratory study of the long-term durability of buried concrete exposed to Lower Lias Clay. *Construction and Building Materials*, 64: (2014b) 130-140.
- M. Adler, U.K. Mäder, H.N. Waber, High pH alteration of argillaceous rocks: an experimental study, *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 79: (1999) 445-454.
- S. Auroy, S. Poyet, P. Le Bescop, J.M. Torrenti, T. Charpentier, M. Moskura, X. Bourbon, Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials, *Cement and Concrete Research* 74: (2015) 44-58.
- F. Badouix, *Modélisation du comportement à long terme des bétons: prise en compte de la carbonatation*: ENS, Cachan, Thèse de doctorat (2000).
- T. Bach, E. Chabas, I. Pochard, C. Cau Dit Coumes, J. Haas, F. Frizon and A. Nonat, *Cement and Concrete Research*, 51 : (2013) 14-21.
- R. Barbarulo, H. Peycelon, S. Leclercq, Chemical equilibria between C–S–H and ettringite, at 20 and 85 C, *Cement and Concrete Research*, 37 : (2007) 1176-1181.
- D. Bartier, I. Techer, A. Dauzères, P. Boulvais, M. Blanc-Valleron, J. Cabrera, In situ investigations and reactive transport modelling of cement paste / argillite interactions in a saturated context and outside an excavated disturbed zone, *Applied Geochemistry*, Volume 31: (2013) 94-108.
- D. Bartier, C. Auvray, Determination of elastic modulus of claystone: Nano-/micro-indentation and meso-compression tests used to investigate impact of alkaline fluid propagation over 18 years, *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 9- 3: (2017) 511-518.
- A. Bauer, G. Berger, Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80°C, *Applied Geochemistry*, 13 : (1998) 905-916.
- E. Bernard, B. Lothenbach, C. Cau-Dit-Coumes, C. Chlique, A. Dauzères, I. Pochard, Investigation of the possible magnesium incorporation in calcium silicate hydrate (C-S-H) and of the calcium in magnesium silicate hydrate (M-S-H), *Dalton Transactions* (in review) submitted in 2017.
- E. Bernard, B. Lothenbach, A. Dauzères, Mg-exchange at the interface "low-pH" cement / magnesium environment studied by a C-S-H/M-S-H model system, *Applied Geochemistry*, (in review) submitted in 2017.
- E. Bernard, B. Lothenbach, F.L. Goff, I. Pochard, A. Dauzères, Effect of magnesium on calcium silicate hydrate (C-S-H), *Cement and Concrete Research*, 97 : (2017a) 61-72.
- E. Bernard, B. Lothenbach, D. Rentsch, I. Pochard, A. Dauzères, Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H), *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 99 : (2017b)142-157.
- D. Bonen & M.D. Cohen, Magnesium sulfate attack on portland cement paste — II. Chemical and mineralogical analyses, *Cement and Concrete Research*, 22 (4): (1992) 707-718.
- D.R.M. Brew, F.P. Glasser, F.P., Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels. *Cement and Concrete Research* 35: (2005) 85-98.
- P. Brown & R. Hooton, Ettringite and thaumasite formation in laboratory concretes prepared using sulfate-resisting cements, *Cement and Concrete Composites*, 24 (3): (2002) 361-370.
- L. Carlson, O. Karnland, V. M. Oversby, A.P. Rance, N. R. Smart, M. Snellman, M. Vähänen, L. O. Werme, Experimental studies of the interactions between anaerobically corroding iron and bentonite, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 32: (2007) 334-345.
- D. Charpentier, M. Cathelineau, R. Mosser-Ruck, G. Bruno, Mineralogical evolution of argillites in dehydrated-oxidised zones: the example of the argillitic walls from Tournemire tunnel, *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser II-A* 332 : (2001) 601-607.
- C. Chautard, *Interactions fer/argile en conditions de stockage géologique profond – Impacts d’activité bactériennes et d’hétérogénéités*, Thèse de Doctorat de l’Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (2013) 251 p.
- C. Chautard, A. Ritt, L. De Windt, M. Libert, D. Stammose, Characterization of low-molecular-weight organic acids isolated from the Toarcian argillite pore water (Tournemire site, France), *C. R. Geoscience* 347: (2015) 77–83.

- C. Chautard, D. Neff, A. Dauzères, L. De Windt, E. Barker, J.-E. Lartigue, F. Marsal, E. Foy, P. Dillman, Integrated experiment on bacteria activity and effect on iron corrosion in deep clay formation, *Corrosion Science*, submitted in September 2015.
- C. Chautard, A. Dauzères, E. Vega, D. Neff, J.-P. Gallien, P. Dillman, J.-E. Lartigue, F. Marsal, L. De Windt, Impact of bacterial activities and heterogeneities on iron/clay reactivity in argillaceous media, *Eurocorr 2013 Conference*.
- C. Chautard, A. Dauzères, A. Maillet, Iron/Argillite Interactions in Radioactive Waste Disposal Context: Oxidizing Transient and Bacterial Activities Influence, *Symposium NEA OECD The Safety Case for Deep Geological Disposal of Radioactive Waste*, 2013.
- J.A. Chermak, Low temperature experimental investigation of the effect of high pH KOH solutions on the Opalinius Shale, Switzerland, *Clays and Clay Minerals* 41: (1993) 365-372.
- F. Claret, A. Bauer, T. Schafer, L. Griffault, B. Lanson, Experimental Investigation of the interaction of clays with high-pH solutions: a case study from the Callovo-Oxfordian formation, Meuse-Haute Marne underground laboratory (France), *Clays and Clay Minerals* 50: (2002) 633-646.
- M. Codina, Les bétons bas pH-Formulation, caractérisation et étude à long terme, INSA de Toulouse, (2007).
- G. de Combarieu, P. Barboux, Y. Minet, Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modelling, *Phys. Chem. Earth*, 32: (2007) 346-358.
- B. Conway, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 123 : (1981) 81-94.
- J. Cuevas, R. Vigil De La Villa, S. Ramirez, L. Sanchez, R. Fernandez, S. Leguey, The alkaline reaction of FEBEX bentonite: a contribution to the study of the performance of bentonite/concrete engineered barrier systems, *Journal of Iberian Geology* 32 (2): (2006) 151-174.
- R. Dähn, D. Popov, P. Schaub, P. Pattison, D. Grolimund, U. Mäder, A. Jenni, E. Wieland, X-ray microdiffraction studies of heterogeneous interfaces between cementitious materials and geological formations, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 70: (2014) 96-103.
- A. Dauzères, P. Le Bescop, P. Sardini, C. Cau Dit Coumes, Physico-chemical investigation of clayey/cement-based materials interaction in the context of geological waste disposal, *Experimental approach and results*, *Cement and Concrete Research* 40 : (2010) 1327-1340.
- A. Dauzères, Etude expérimentale et modélisation des mécanismes physico-chimiques des interactions béton/argile dans le contexte du stockage géologique des déchets radioactifs: Université de Poitiers, Thèse de doctorat, CEA (2010) 250p.
- A. Dauzères, P. Lalan, T.M. Tang, T. Van De Velde, CEMTEX Project – CEMent Temperature EXperiment: Physico-chemical evolution of concrete at high temperature in a high-level radioactive waste repository in deep clay formation, *Eurosafe Conference*, Cologne, 2013: <http://www.eurosafe-forum.org/userfiles/file/Eurosafe2013/Poster/03.pdf>
- A. Dauzères, P. Le Bescop, C. Cau-Dit-Coumes, F. Brunet, X. Bourbon, J. Timonen, M. Voutilainen, L. Chomat and P. Sardini, On the physico-chemical evolution of low-pH and CEM I cement pastes interacting with Callovo-Oxfordian pore water under its in situ CO₂ partial pressure, *Cement and Concrete Research*, 58 : (2014) 76-88.
- A. Dauzères, G. Achiedo, D. Nied, E. L'Hopital, S. Alahrache, B. Lothenbach, M-S-H precipitation in Low-pH concretes in clayey environment, *NUWCEM conference*, June 2014.
- A. Dauzères, G. Achiedo, D. Nied, E. Bernard, S. Alahrache, B. Lothenbach, Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment - solid characterizations and modelling, *Cement and Concrete Research*, 79 : (2016) 137 – 150.
- R.V. De la Villa, J. Cuevas, S. Ramirez, S. Leguey, Zeolite formation during the alkaline reaction of bentonite. *Eur. J. Mineral.* 13: (2001) 635-644.
- G. De Combarieu, P. Barboux, Y. Minet, Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modelling, *Physic and Chemistry of the Earth* 32: (2007) 346-358.
- J. B. d'Espinose de Lacaillerie, M. Kermarec, O. Clause, ²⁹Si NMR observation of an amorphous magnesium silicate formed during impregnation of silica with Mg(II) in aqueous solution, *The Journal of Physical Chemistry* 99 (47) : (1995) 17273-17281.
- L. De Windt, D. Pellegrini, J. van der Lee, Coupled modeling of cement/claystone interactions and radionuclide migration, *Journal of Contaminant Hydrology*, 68 (3-4) : (2004) 165-182.
- L. De Windt, F. Marsal, E. Tinsseau, D. Pelligrini, Reactive transport modeling of geochemical interactions at a concrete/argillite interface, Tournemire site (France), *Physics and Chemistry of the Earth* 33: (2008) 295-305.
- I. Devol-Brown, E. Tinsseau, D. Bartier, D. Mifsud, D. Stammose, Interaction of Tournemire argillite (Aveyron, France) with hyperalkaline fluids : Batch experiments performed with powdered and/or compact materials, *Physics and Chemistry of the Earth*, 32 : (2007) 320-333.
- S. Diamond, W.L. Dolch, J.L. White, Studies on Tobermorite-Like Calcium Silicate Hydrates, Technical Paper, Purdue University Lafayette Indiana, No. 33 (1963).

- E. Drouet, S. Poyet, J. M. Torrenti, Temperature influence on water transport in hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research* 76: (2015) 37-50.
- D. Eberl, B. Velde, T. McCormick, Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH, *Clay Minerals*, 28 : (1993) 49-49.
- H. El Hajj, A. Abdelouas, B. Grambow, C. Martin, M. Dion, Microbial corrosion of P235GH steel under geological conditions, *Physic and Chemistry of the Earth* 35: (2010) 248-253.
- M. Elie, P. Faure, R. Michels, P. Landais, L. Griffault, L. Mansuy, L. Martinez, Effect of watercement solutions on the composition of organic compounds leached from oxidized Callovo-Oxfordian argillaceous sediment, *Applied Clay Science* 26: (2004) 309-323.
- R. Fernandez, J. Cuevas, L. Sanchez, R. V. de la Villa, S. Leguey, Reactivity of the cement-bentonite interface with alkaline solutions using transport cells, *Applied Geochemistry* 21: (2006) 977-992.
- R. Fernández, J. Cuevas, U.K. Mäder, Modelling concrete interaction with a bentonite barrier, *European Journal of Mineralogy*, 21 (1): (2009) 177-191.
- R. Fernández, J. Cuevas, U. Mäder, Modeling experimental results of diffusion of alkaline solutions through a compacted bentonite barrier. *Cement and Concrete Research* 40: (2010) 1255–1264.
- S. Gaboreau, D. Prêt, E. Tinseau, F. Claret, D. Pellegrini, D. Stammose, 15 years of in situ cement–argillite interaction from Tournemire URL: Characterisation of the multi-scale spatial heterogeneities of pore space evolution, *Applied Geochemistry*, 26 (12): (2011) 2159-2171.
- E.J. Garbocz, D.P. Bentz, K.A. Snyder, N.S. Martys, P.E. Stutzman, C.F. Ferraris, J.W. Bullard, An electronic monograph : Modeling and measuring the structure and properties of cement-based materials. Online; accessed 25-June-2013; URL : <http://ciks.cbt.nist.gov/garbocz/monograph/tablecontents.html>.
- J.L. Garcia Calvo, A. Hidalgo, C. Alonso, L. Fernandez Luco, Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories: Resistance against ground waters aggression, *Cement and Concrete Research*, 40,8 : (2010) 1290–1297.
- E. Gaucher, C. Lerouge, Caractérisation géochimique des forages PAC et nouvelles modélisations THERMOAR. 2007, BRGM.
- A. Gaudin, D. Bartier, L. Truche, E. Tinseau, F. Foct, V. Dyja, A. Maillat, D. Beaufort, First corrosion stages in Tournemire claystone/steel interaction: In situ experiment and modelling approach, *Applied Clay Science*, 83–84: (2013) 457–468.
- S. Grousset, Détermination de la composition du soufre pour l'étude de l'origine, biotique ou abiotique, des sulfures de fer en corrosion anoxique. Thèse de Doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie (Paris VI) : (2016) 282 p.
- S. Grousset, M. Bayle, A. Dauzères, D. Crusset, C. Martin, V. Deydier, Y. Linard, P. Dillmann, F. Mercier-Bion, D. Neff, Study of irons sulfides in long-term iron corrosion processes: Characterizations of archeological artefacts, *Corrosion Science*, 112: (2016) 264-275.
- S. Grousset, S. Mostefaoui, C. Chautard, A. Dauzères, D. Crusset, V. Deydier, Y. Linard, P. Dillmann, F. Mercier-Bion, D. Neff, Characterisation and determination of the bio-origin of iron sulphides in anoxic corrosion systems thanks to isotopic analyses by nanoSIMS, *Matériaux & Techniques*: (2017) in press.
- D. Guillaume, A. Neaman, M. Cathelineau, R. Mosser-Ruck, C. Peiffert, M. Abdelmoula, J. Dubessy, N. M. Villieras F., Experimental study of the transformation of smectite at 80 and 300 degrees C in the presence of Fe oxides, *Clay minerals* 39 (1) : (2004) 17-34.
- W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F.J. Pearson, T. Thoenen, Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. Universal Publishers/uPUBLISH.com, USA, also published as Nagra Technical Report NTB 02-16, Wetingen, Switzerland (2002).
- A. Inoue, Potassium fixation by clay minerals during hydrothermal treatment. *Clays and Clay Minerals* 31: (1983) 81-91.
- IRSN, Projet de stockage Cigéo – Ouvrages de fermeture, Rapport IRSN N° 2014 – 00006.
- IRSN, Projet de stockage Cigéo – Examen du Dossier d'Option de Sécurité, Rapport IRSN N° 2017 – 00013.
- U.H. Jakobsen, K. De Weerd, M.R. Geiker, Elemental zonation in marine concrete, *Cement and Concrete Research* 85: (2016) 12-27.
- M. Jeannin, D. Calonnec, R. Sabot, P. Refait, Role of a clay sediment deposit on the corrosion of carbon steel in 0.5 mol/L NaCl solutions, *Corrosion Science* 52: (2010) 2026-2034.
- M. Jeannin, D. Calonnec, R. Sabot, P. Refait, Role of a clay sediment deposit on the passivity of carbon steel in 0.1 mol.dm⁻³ NaHCO₃ solutions, *Electrochimica Acta* 56: (2011) 1466-1475.
- N.L. Jefferies, C.J. Tweed, S.J. Wiseby. The effects of change in pH within a clay surrounding a cementitious repository, In: M. Apter & R.F. Westermann, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Materials Research Society 11: (1988) 43-52.

- A. Jenni, U. Mäder, C. Lerouge, S. Gaboreau, B. Schwyn, In situ interaction between different concretes and Opalinus Clay, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 70–71: (2014) 71-83.
- S. Kamali, M. Moranville, S. Leclercq, Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes: Experiments and modelling., *Cement and Concrete Research* 38: (2008), 575-585.
- S. Komarneni et S. Guggenheim, Comparison of cation exchange in ganophyllite and [Na+ Al]-substituted tobermorite: crystal-chemical implications. *Mineral Magazine*, 52 : (1988) 371-375.
- D.A. Kulik, Improving the structural consistency of CSH solid solution thermodynamic models. *Cement and Concrete Research* 41 : (2011) 477-495.
- D.A. Kulik, T. Wagner, S.V. Dmytrieva, G. Kosakowski, F.F. Hingerl, K.V. Chudnenko, U.R. Berner, GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes. *Computational Geosciences*, 17-1: (2013) 1-24.
- I. Kurashige, M. Hironaga, K. Niwase, Effects of hydrogencarbonate and chloride in groundwater on leaching of cementitious materials, *CONSEC'07 Tours*: (2007) 615-622.
- V. Lagneau, Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux; application au colmatage de barrières de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique. Thèse de doctorat, 2000.
- P. Lalan, L. De Windt, A. Dauzères, V. Detilleux, Modelling of temperature impacts on cement paste in clayey environment constrained by field experiment, *RILEM International Symposium on Concrete Modelling*, 12-14 October 2014, Beijing, China, pp. 335 – 342.
- P. Lalan, A. Dauzères, L. De Windt, V. Detilleux, P. Desveaux, Evolution of the argillite/CEM I interface at 70°C: in situ tests and modeling results, *NUWCEM Conference*, June 2014.
- P. Lalan, A. Dauzères, L. De Windt, D. Bartier, J.-D. Barnichon, V. Detilleux, Impacts of 70°C temperature on an OPC paste in an in situ clayey environment: chemical and microstructural characterizations coupled with reactive transport modelling, *Cement and Concrete Research*, 83 : (2016) 164-178.
- P. Lalan, Influence d'une température de 70 °C sur la géochimie, la microstructure et la diffusion aux interfaces béton / argile : expérimentations en laboratoire, in situ et modélisation, thèse de doctorat de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres, 2016, 182p.
- S. Lantenois, Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80°C, Université d'Orléans, Ecole Doctorale Sciences et Technologies : (2003) p. 188.
- S. Lantenois, B. Lanson, F. Muller, A. Bauer, M. Jullien, A. Plancon, Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. Smectite destabilization, *Clay Clay Minerals* 53 : (2005) 597-612.
- R. W. Lentz, W.D. Horst, J.O Uppot, The permeability of clay to acidic and caustic permeants, In: A.I. Johnson, R.K. Froebel, N.J. Cavalli & C.B. Petterson (eds) *Hydraulic barriers in soil and rock*, American Society for Testing and Materials. ASTM STP 874: (1985) 127-139.
- C. Lerouge, F. Claret, C. Tournassat, S. Grangeon, S. Gaboreau, B. Boyer, D. Borschnek, Y. Linard, Constraints from sulfur isotopes on the origin of gypsum at concrete/claystone interfaces, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 70: (2014) 84-95.
- E. L'Hôpital, B. Lothenbach, G. Le Saout, D. Kulik, K. Scrivener, Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. *Cement and Concrete Research* 75: (2015) 91-103.
- E. L'Hôpital, B. Lothenbach, D. Kulik, K. Scrivener, Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* 85: (2016) 111-121.
- E. L'Hôpital, J. Sarmaljävi, M. Voutilainen, J. Parkkonen, M. Vehkamäki, A. Turban, E. Barker, N. Seigneur, A. Dauzères, PORODIF Project – Part 1/2 – Transport properties evolution of cement model system under degradation : experiments dedicated to implement a new approach of the microstructure and diffusion properties relation in reactive transport code, *Physic and Chemistry of the Earth*, submitted in 2016.
- Z. Li, T. Zhang, J. Hu, Y. Tang, Y. Niu, J. Wei, Q. Yu, Characterization of reaction products and reaction process of MgO–SiO₂–H₂O system at room temperature. *Construction and Building Materials* 61 : (2014) 252.
- B. Lothenbach, G. Le Saout, M. Ben Haha, R. Figi, E. Wieland, Hydration of a low-alkali CEM III/B–SiO₂ cement (LAC). *Cement and Concrete Research* 42: (2012) 410-423.
- B. Lothenbach, D. Rentsch, E. Wieland, Hydration of a silica fume blended low-alkali shotcrete cement. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 70 : (2014) 3-16.
- B. Lothenbach, D. Nied, E. L'Hopital, G. Achiedo, A. Dauzères, Magnesium and calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, 77 : (2015) 60–68.
- A. Maillat, Interactions argilite de Tournemire / Fer métal en contexte in situ : résultats à 10 ans de contact, Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers : (2012) 164 pages.

- J. Malolepszy and Z. Pytel, Effect of Metakaolinite on Strength and Chemical Resistance of Cement Mortars, Special Publication, 192: (2000) 189 – 204.
- F. A. Martin, C. Bataillon, M. L. Schlegel, Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions : An integrated experiment, *Journal of Nuclear Materials* 379: (2008) 80-90.
- N. Marty, C. Tournassat, A. Burnol, E. Giffaut, E. Gaucher, Influence of reaction kinetics and mesh refinement on the numerical modelling of concrete/clay interactions, *Journal of Hydrology*, 364: (2009) 58-72.
- O. Michel, Caractérisation isotopique Rb/Sr et Pb/Pb des roches totales, des minéraux de remplissage de fracture et des eaux de formations sédimentaires jurassique de Tournemire (Aveyron, France). Implications sur les interactions eau/roche passées et actuelles: Université Montpellier II, Thèse de doctorat, 1999.
- R.J. Millington and J.M. Quirk, Transport in porous media, In F.A. Van Beren, et al. (ed.) *Trans. Int. Congr. Soil Sci.*, 7 th, Vol. 1, Madison, WI. 14-24 Aug. 1960. Elsevier, Amsterdam : (1960) 97-106.
- M. Moranville, S. Kamali, E. Guillon, Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments-experiment and modeling, *Cement and Concrete Research*, 34: (2004) 1569-1578.
- V.M. Moskvina, F.M. Ivanov, S.N. Alekseyev, E.A. Suzeyev, Concrete and reinforced concrete deterioration and protection, Mir, Ed., Moscou, (1980).
- R. Mosser-Ruck, M. Cathelineau, Experimental transformation of Na, Ca-smectite under basic conditions at 150 C, *Applied Clay Science*, 26 : (2004) 259-273.
- D. Nied, K. Enemark-Rasmussen, E. L'Hopital, J. Skibsted, B. Lothenbach, Properties of magnesium silicate hydrates (MSH). *Cement and Concrete Research*, 79 : (2016) 323-332.
- F. J. Pearson, D. Arcos, A. Bath, J.Y. Boisson, A.M. Fernandez, H.E. Gäbler, E. Gaucher, A. Gautschi, L. Griffault, P. Hernan, H.N. Waber, Mont-Terri Project – Geochemistry of Water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory. Reports of the FOWG, *Geology Series*, 5: (2003) 319.
- M. Perronnet, M. Jullien, F. Villiéras, J. Raynal, D. Bonnin, G. Bruno, Evidence of a critical content in Fe(0) on FoCa7 bentonite reactivity at 80 °C, *Applied Clay Science*, 38: (2008) 187-202.
- R. Push, Chemical interaction of clay buffer materials and concrete. SKBF/KBS, Report No. SFR 82-01 (1982).
- G. Qian, G. Xu, H. Li, A. Li, Mg-xonotlite and its coexisting phases. *Cement and concrete research*, 27-3: (1997) 315-320.
- S. Ramirez, J. Cuevas, R. Vigil, S. Leguey, Hydrothermal alteration of « La Serrata » bentonite (Almeria, Spain) by alkaline solutions, *Applied Clay Science* 21: (2002) 257-269.
- S. Ramirez, P. Vieillard, A. Bouchet, A. Cassagnabère, A. Meunier, A. Jacquot, Alteration of the Callovo-Oxfordian clay from Meuse-Haute Marne underground laboratory (France) by alkaline solution. I. A XRD and CEC study, *Applied Geochemistry*, 20: (2005) 89-99.
- D. Read, F.P. Glasser, C. Ayora, M.T. Guardiola, A. Sneyers, Mineralogical and microstructural changes accompanying the interaction of Boom Clay with ordinary Portland cement, *Advances in Cement Research*, 13, 4 : (2001) 175-183.
- G. Renaudin, J. Russias, F. Leroux, C. Cau-dit-Coumes and F. Frizon, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 : (2009) 3320-3329.
- I. G. Richardson, The Calcium Silicate Hydrates, *Cement and Concrete Research*, 38 : (2008) 137-158.
- C. Rivard, E. Montargès-Pelletier, D. Vantelon, M. Pelletier, C. Karunakaran, L. Michot, F. Villieras, N. Michau, Combination of multi-scale and multi-edge X-ray spectroscopy for investigating the products obtained from the interaction between kaolinite and metallic iron in anoxic conditions at 90 °C, *Phys Chem Minerals* 40: (2013a) 115-132.
- C. Rivard, M. Pelletier, N. Michau, A. Razafitianamaharavo, I. Bihannic, M. Abdelmoula, J. Ghanbaja, F. Villiéras, Berthierine-like mineral formation and stability during the interaction of kaolinite with metallic iron at 90 °C under anoxic and oxic conditions, *American Mineralogist* 98: (2013b) 163-180.
- C. Roosz, S. Grangeon, P. Blanc, V. Montouillout, B. Lothenbach, P. Henocq, E. Giffaut, P. Vieillard, S. Gaboreau, Crystal structure of magnesium silicate hydrates (MSH): The relation with 2: 1 Mg–Si phyllosilicates. *Cement and Concrete Research*, 73 : (2015) 228-237.
- D. Savage, C. Walker, R. Arthur, C. Rochelle, C. Oda, H. Takase, Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: A review of the role of secondary minerals. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32 (1): (2007) 287-297.
- D. Savage, S. Benbow, C. Watson, H. Takase, K. Ono, C. Oda, A. Honda, Natural systems evidence for the alteration of clay under alkaline conditions: An example from Searles Lake, California. *Applied Clay Science*, 47 (1–2): (2010) 72-81.
- M. L. Schlegel, C. Bataillon, K. Benhamida, C. Blanc, D. Menut, J.-L. Lacour, Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron-clay interface: A microscopic-scale study, *Applied Geochemistry* 23: (2008) 2619-2633.

- M. L. Schlegel, C. Bataillon, C. Blanc, D. Prêt, E. Foy, Anodic Activation of Iron Corrosion in Clay Media under Water-Saturated Conditions at 90 °C: Characterization of the Corrosion Interface, *Environmental Science & Technology* 44 : (2010) 1503-1508.
- N. Seigneur, A. Dauzères, A. Dubus, P.E. Labeau, V. Detilleux, Numerical Elementary Representative Volume generation of a simplified cement paste and estimation of its diffusivity and comparison with dedicated experiments, *Journal of Porous Media*, 20, 1 : (2017) 29-46.
- N. Seigneur, E. L'Hôpital, A. Dauzères, J. Sammaljavi, M. Voutilainen, P.E. Labeau, A. Dubus, PORODIF Project – Part 2/2 – Transport properties evolution of cement model system under degradation: Incorporation of a pore scale approach into a reactive transport modelling, *Physic and Chemistry of the Earth, A/B/C* : (2017) 95 - 109.
- N. Seigneur, A coupled experimental, numerical and statistical homogenization approach towards an accurate feedback relationship between porosity and diffusive properties of model cementitious materials in the field of reactive transport modelling, Thèse de l'Université Libre de Bruxelles, 2016, 181p.
- A. Shafizadeh, T. Gimmi, L. Van Loon, A. Kaestner, E. Lehmann, U. Maeder, S. Churakov, Quantification of water content across a cement-clay interface using high resolution neutron radiography. *Physics Procedia*, 69: (2015) 516-523.
- O.P. Shrivastava, S. Komarneni, E. Breval, Mg²⁺ uptake by synthetic tobermorite and xonotlite, *Cement and Concrete Research*, 21-1: (1991) : 83-90
- J. Szczerba, R. Prorok, E. Śniezek, D. Madej, K. Maślona, Influence of time and temperature on ageing and phases synthesis in the MgO–SiO₂–H₂O system. *Thermochimica Acta* 567 : (2013) 57-64.
- I. Techer, D. Bartier, P. Boulvais, E. Tinseau, K. Suchorski, J. Cabrera, A. Dauzères, Tracing interactions between natural argillites and hyper-alkaline fluids from engineered cement paste and concrete: Chemical and isotopic monitoring of a 15-years old deep-disposal analogue. *Applied Geochemistry*, 27 (7): (2012) 1384-1402.
- E. Tinseau, D. Bartier, L. Hassouta, I. Devol-Brown, D. Stammose, Mineralogical characterization of the Tournemire argillite after in situ interaction with concretes, *Waste Management*, 26: (2006) 789-800.
- J. Tremosa, D. Arcos, J.M. Matray, F. Bensenouci, E.C. Gaucher, C. Tournassat, J. Hadi, Geochemical characterization and modelling of the Toarcian/Domerian porewater at the Tournemire underground research laboratory, *Applied Geochemistry*, 27 : (2012) 1417-1431.
- L. Trotignon, H. Peycelon, X. Bourbon, Comparison of performance of concrete barriers in a clayey geological medium, *Physics and Chemistry of the Earth* 31: (2006) 610-617.
- L. Trotignon, V. Devallois, H. Peycelon, C. Tiffreau, X. Bourbon, Predicting the long term durability of concrete engineered barriers in a geological repository for radioactive waste, *Physics and Chemistry of the Earth* 32: (2007) 259-274.
- L. Urios, A. Maillat, A. Dauzères, M. Flachet, M. Magot, Tournemire argillite/carbon steel evolution under bacterial influence after 10 years of in situ interaction, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Volume 49, Issue 6 : (2014) 554-561.
- J. Van der Lee, Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. Technical Report Nr LHM/RD/98/39 Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France : (1998).
- J. van der Lee, L. De Windt, V. Lagneau, P. Goblet, Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC, *Computers & Geosciences*, 29 : (2003) 265-275.
- A. Vinsot, M. Lundy, Y. Linard, O₂ consumption and CO₂ production at Callovian- Oxfordian rock surfaces, *Procedia Earth and Planetary Science* 17: (2017) 562 – 565.
- S.A. Walling, H. Kinoshita, S.A. Bernal, N.C. Collier, J.L. Provis, Structure and properties of binder gels formed in the system Mg(OH)₂-SiO₂-H₂O for immobilisation of Magnox sludge. *Dalton Transactions* 44 : (2015) 8126-8137.
- T. Yamaguchi, Y. Mitsumoto, M. Kadowaki, S. Hoshino, T. Maeda, T. Tanaka, S. Nakayama, F. Marsal, D. Pellegrini, Verification of a reactive transport model for long-term alteration of cement-clay systems based on laboratory experiments and in-situ observations, CEA - JAEA meeting : (2009).
- T. Zhang, C. Cheeseman, L. Vandeperre, Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (MSH). *Cement and Concrete Research* 41 : (2011) 439-442.

Annexes

Lexique sur la nomenclature cimentière

Le monde de l'industrie et de la recherche sur les matériaux cimentaires utilisent une nomenclature spécifique qui est rappelée dans le Tableau 10.

Tableau 10 - Notation cimentaire des oxydes communs.

Oxydes	Notation cimentaire
CaO	C
MgO	M
Al ₂ O ₃	A
Fe ₂ O ₃	F
SiO ₂	S
SO ₃	\bar{S}
H ₂ O	H

La nomenclature des anhydres et des hydrates des ciments combine celle des oxydes. Les principales phases rencontrées lors de cette étude sont listées dans le Tableau 11.

Tableau 11 - Notation cimentaire des anhydres et des hydrates principaux.

Anhydres		Hydrates	
Dénomination	Notation cimentaire	Dénomination	Notation cimentaire
Silicate tricalcique, alite	C ₃ S	Portlandite	CH
Silicate dicalcique, bélite	C ₂ S	Silicate de calcium hydraté	C-S-H
Aluminate tricalcique	C ₃ A	Ettringite	C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂
Ferro-aluminate tétracalcique, brownmillérite	C ₄ AF	Monosulfoaluminate	C ₄ A \bar{S} H ₁₂
Sulfate de calcium, anhydrite	C \bar{S}	Katoïte silicatée	C ₃ A \bar{S} H ₄
		Gypse	C \bar{S} H ₂

DAUZÈRES Alexandre

Docteur en physico-chimie des matériaux

Ingénieur chercheur au sein de l'IRSN
 Chef du Laboratoire d'Etudes sur les Transferts et les Interactions dans les
 Sous-sols

Domaines de compétences scientifiques

- Conception et conduite d'une démarche expérimentale en laboratoires fond et jour : maîtrise des méthodologies associées à l'étude des matériaux, conception et réalisation d'appareillages et d'expériences spécifiques et innovantes sur les interactions entre matériaux anthropiques et naturels.
- Modélisation/informatique : simulation numérique à l'aide des codes de calcul en transport réactif : CHESS, HYTEC, ALLIANCES. Langage Python. Windows/Linux. Logiciels d'analyses d'images : Image J, APHELION, AVIZO.
- Maîtrise ou connaissances appuyées des techniques de préparation et d'analyse d'échantillons : microscopie optique, MEB-EDS, Raman, Microtomographie RX, Autoradiographie PMMA – ¹⁴C, DRX, ATG, MET.
- Compétence matériaux et interactions eau/roche : connaissance de la cristalochimie des matériaux cimentaires et argileux et du vieillissement des aciers.

Gestion de projets et animation scientifique

- 2012 – 2019 : projet CEMTEX (Tournemire URL + Labo surface) inclus dans le projet européen CEBAMA : Etude de l'évolution des interfaces béton CEM I ou bas-pH / argillite de Tournemire exposés à une température de 70°C.
 Equipe : 5 chercheurs associés + 1 doctorant et 3 stagiaires.
 Collaboration : IRSN / BELV / ARMINES / U. Nîmes / U. de Lorraine
- 2013 – 2017 : projet M-S-H (essais en laboratoire et *in situ*): Identifier l'influence du magnésium sur la durabilité des bétons bas-pH et développer un programme de recherche autour de la formation des gels silico-magnésiens dans les zones altérées (synthèses minérales, détermination des propriétés thermodynamiques).
 Equipe : 4 chercheurs + 1 doctorant
 Collaboration : IRSN / EMPA / CEA / U. Bourgogne.
- 2011 – 2017 : projet OXITRAN (Tournemire URL): Etude de l'évolution du transitoire oxydant dans la roche argileuse en absence ou en présence d'acier. (expériences au laboratoire de Tournemire).
 Equipe : 3 chercheurs associés + 1 post Doc.
 Collaboration : IRSN / CEA-CNRS (LAPA) / ARMINES
- 2012 – 2016 : projet PORODIF (laboratoire et modélisation): Déterminer les propriétés de diffusion d'une série de matériaux modèles type C-S-H et C-S-H + portlandite dans le but d'améliorer la loi de rétroaction porosité/transport dans les codes de transport réactif par l'incorporation d'un VER de pâte de ciment.
 Equipe : 5 chercheurs + 1 post doctorant + 1 doctorant
 Collaboration : IRSN / U. Bourgogne / U. Libre Bruxelles / BEL V
- 2016 - 2020 : projet CarboCiment : étude de l'impact de la carbonatation atmosphérique sur les propriétés de transferts, mécaniques, de rétention de différents matériaux cimentaires.
 Equipe : 8 chercheurs + 2 doctorants
 Collaboration : IRSN / CEA / ESPCI / NRCN

- 2012 – 2015 : projet BIOFILM (Laboratoire): Etude de l'évolution des interfaces acier/argillite sous l'influence de la température et de populations bactériennes.
Equipe : 6 chercheurs associés + 1 post Doc
Collaboration : IRSN / UPPA / CEA-CNRS (LAPA).
- 2008 – 2014 : projet CI Mont-Terri (Laboratoire Souterrain en Suisse): Etude d'interfaces béton/argile à température ambiante dans le tunnel du Mont Terri.
Equipe : une dizaine de partenaires européens.
Collaborations principales : NAGRA, Andra, EMPA, CRIEPI...
- 2008 – 2012 : action Trace 2008-2B (Tournemire) : Etude d'analogues ouvrages béton/argile sur la station expérimentale de Tournemire.
Equipe : 5 chercheurs + 1 post Doc
Collaborations : IRSN / MNHN / Cerege
- Depuis 2014 : organisation annuelle du Workshop « Journées des thèses du SRTG » dans le but d'encourager les échanges transversaux entre chercheurs et experts de l'Institut sur les thématiques du service.
- Depuis 2010 : action permanente de rechercher et rassembler les meilleures partenaires possibles sur la thématique du vieillissement des matériaux cimentaires, thématique non étudiée dans le Service avant 2010, pour faire éclore les nombreux projets précités dans le but d'apporter le maximum de réponses à l'expertise menée par l'IRSN.

Expérience professionnelle

- Depuis Octobre 2010 : Ingénieur – Chercheur à l'IRSN à Fontenay aux Roses (92). En charge de la création et du développement des programmes de recherche sur les interactions géochimiques entre matériaux en formation argileuse géologique profonde dans le cadre du projet Cigéo (stockage profond des déchets radioactifs).
- Octobre 2007 – Septembre 2010 : Chercheur au CEA Saclay au Laboratoire d'Etudes du Comportement des Bétons et des Argiles (LECBA), Gif sur Yvette (91). Doctorat portant sur le stockage des déchets nucléaires en profondeur : étude expérimentale et modélisation physico-chimique des interactions béton-argile.
- Janvier 2007 – Août 2007 : Ingénieur de recherche dans le cadre d'un stage de Master 2 au CEA Saclay, Gif sur Yvette (91). Etude de la pétrofabrique de l'argillite remaniée du site de stockage de Meuse/Haute-Marne.
- Mars 2006 – Juin 2006 : Assistant de Recherche dans le cadre d'un stage de Master 1 au sein de la société RIO TINTO (Talc de Luzenac), Toulouse (31). Caractérisation d'un talc d'une carrière de Yellowstone (Etats-Unis). Mise en place d'une méthodologie expérimentale destinée à la désagglomération d'un talc synthétique.

Expérience d'encadrement d'étudiants

- **Doctorat d'Ekoé Kangni-Foli** (octobre 2016 – octobre 2019)
Pourcentage encadrement : 33 %
Sujet : Etude de la carbonatation de matériaux modèles représentatifs de bétons bas-pH : impact sur le transport de gaz, la microstructure et les propriétés mécaniques.
Directeur de thèse : Jean-Baptiste d'Espinose (ESPCI - Paris)
Devenir de l'étudiant : Thèse en cours
- **Doctorat d'Ellina Bernard** (novembre 2013 – novembre 2017)
Pourcentage encadrement : 50 %
Sujet : Etude des propriétés thermodynamiques des M-S-H.
Directeur de thèse : Isabelle Pochard (U. Bourgogne – Besançon)
Devenir de l'étudiant : Thèse en cours
- **Doctorat de Sophie Grousset** (décembre 2013 – décembre 2016)
Pourcentage encadrement : 33 %
Sujet : Détermination de la composition isotopique du soufre pour l'étude de l'origine, biotique ou abiotique, des sulfures de fer en corrosion anoxique.

Directeur de thèse : Delphine Neff (CEA/CNRS – Saclay)
 Devenir de l'étudiant : Post-Doctorat Université de Pau - IRSN

- **Doctorat de Philippines Lalan** (octobre 2013 – octobre 2016) + **stage M2** (janvier 2013 - août 2013)
 Pourcentage encadrement : 75 %
 Sujet : Influence d'une température de 70°C sur la géochimie, la microstructure et la diffusion aux interfaces béton/argile : expérimentations en laboratoire, *in situ* et modélisation.
 Directeur de thèse : Laurent De Windt (Ecole des Mines – Fontainebleau)
 Devenir de l'étudiant : en recherche d'un Post-Doctorat en Angleterre pour rapprochement familial.
- **Doctorat de Nicolas Seigneur** (octobre 2012 – septembre 2016)
 Pourcentage encadrement : 75 %
 Sujet : Définition d'une nouvelle approche de la rétroaction entre la porosité et les propriétés de diffusion de matériaux cimentaires modèles dans le cadre de la modélisation du transport réactif : une approche couplant expérimentations, développement numérique et homogénéisation statistique.
 Directeur de thèse : Alain Dubus (U. Bruxelles – Belgique)
 Devenir de l'étudiant : Post-Doctorat Ecole des Mines de Fontainebleau
- **Doctorat de Camille Chautard** (octobre 2010 – octobre 2013)
 Pourcentage encadrement : 20 %
 Sujet : Interactions fer/argile en conditions de stockage géologique profond : Impact d'activités bactériennes et d'hétérogénéités.
 Directeur de thèse : Laurent De Windt (Ecole des Mines – Fontainebleau)
 Devenir de l'étudiant : Ingénieure-Chercheuse au CEA
- **Doctorat d'Anaïs Maillet** (octobre 2009 – décembre 2012)
 Pourcentage encadrement : 50 %
 Sujet : Interactions argilite de Tournemire/fer métal en contexte *in situ* : résultats à 10 ans de contact.
 Directeur de thèse : Philippe Vieillard (U. de Poitiers)
 Devenir de l'étudiant : sans information
- **M2 d'Adèle Grellier** (février 2017 – août 2017)
 Pourcentage encadrement : 100%
 Sujet du mémoire : Etude de l'évolution chimique et microstructurale de matériaux cimentaires à 70°C en interaction avec une roche argileuse dans le contexte du stockage des déchets radioactifs.
- **M2 de Grégoire Achiedo** (février 2013 – août 2013)
 Pourcentage encadrement : 100%
 Sujet du mémoire : Caractérisation de la perturbation magnésienne dans les bétons bas-pH – focus sur la formation de gel type M-S-H.
- **M2 de Prisca Matambe** (janvier 2012 – juin 2012)
 Pourcentage encadrement : 100%
 Sujet : Durabilité d'un mur en béton Portland en contact avec l'argilite en conditions insaturées.

Formation

- 2007 – 2010 : Doctorat en Géosciences de l'Université de Poitiers / CEA Saclay.
- 2006 – 2007 : Master 2 Géotechnologie Environnementale de l'Université de Poitiers. Classement : 1/18.
- 2005 – 2006 : Master 1 Géotechnologie Environnementale de l'Université de Poitiers. Classement : 1/18.

Production scientifique

- **Dans des revues avec comités de lecture**

E. Bernard, B. Lothenbach, C. Cau-Dit-Coumes, C. Chlique, **A. Dautères**, I. Pochard, Investigation of the possible magnesium incorporation in calcium silicate hydrate (C-S-H) and of the calcium in magnesium silicate hydrate (M-S-H), Dalton Transactions (in review) submitted in 2017.

E. Bernard, B. Lothenbach, **A. Dautères**, Mg-exchange at the interface "low-pH" cement / magnesium environment studied by a C-S-H/M-S-H model system, Applied Geochemistry, (in review) submitted in 2017.

- E. Bernard, B. Lothenbach, D. Rentsch, I. Pochard, **A. Dautères**, Effect of Magnesium on calcium silicate hydrate (C-S-H), *Cement and Concrete Research*, 97 : (2017) 61-72.
- E. Bernard, B. Lothenbach, F. Le Goff, I. Pochard, **A. Dautères**, Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H), *Physics and Chemistry of the Earth, Part A/B/C*, (2017) 142-157.
- S. Grousset, S. Mostefaoui, C. Chautard, **A. Dautères**, D. Crusset, V. Deydier, Y. Linard, P. Dillmann, F. Mercier-Bion, D. Neff, Characterisation and determination of the bio-origin of iron sulphides in anoxic corrosion systems thanks to isotopic analyses by nanoSIMS, *Matériaux & Techniques*: (2017) in press.
- N. Seigneur, **A. Dautères**, A. Dubus, P.E. Labeau, V. Detilleux, Numerical Elementary Representative Volume generation of a simplified cement paste and estimation of its diffusivity and comparison with dedicated experiments, *Journal of Porous Media*, 20, 1, (2017) 29 - 46.
- A. Dautères**, G. Achiedo, D. Nied, E. Bernard, S. Alahrache, B. Lothenbach, Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment - solid characterizations and modelling, *Cement and Concrete Research*: 79 (2016) 137 – 150.
- P. Lalan, **A. Dautères**, L. De Windt, D. Bartier, J.-D. Barnichon, V. Detilleux, Impacts of 70°C temperature on an OPC paste in an in situ clayey environment: chemical and microstructural characterizations coupled with reactive transport modelling, *Cement and Concrete Research*, : 83 (2016) 164-178.
- P. Dick, C. Wittebroodt, C. Courbet, J. Sammalja, I. Estève, J.-M. Matray, M. Sitari-Kauppi, M. Voutilainen, **A. Dautères**, 2016, The internal architecture and permeability structures of faults in shale formations. *The Clay Minerals Society*, Vol. 21 (2016), Chapter 17, 219–229.
- S. Grousset, M. Bayle, **A. Dautères**, D. Crusset, C. Martin, V. Deydier, Y. Linard, P. Dillmann, F. Mercier-Bion, D. Neff, Study of iron sulfides in long-term iron corrosion processes: Characterizations of archeological artefacts, *Corrosion Science*, 112: (2016) 264-275.
- B. Lothenbach, D. Nied, E. L'Hopital, G. Achiedo, **A. Dautères**, Magnesium and calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research* : 77 (2015) 60–68.
- A. Dautères**, P. Le Bescop, C. Cau-Dit-Coumes, F. Brunet, X. Bourbon, J. Timonen, M. Voutilainen, L. Chomat and P. Sardini, On the physico-chemical evolution of low-pH and CEM I cement pastes interacting with Callovo-Oxfordian pore water under its *in situ* CO₂ partial pressure, *Cement and Concrete Research* : 58 (2014) 76 - 88.
- L. Urios, A. Maillat, **A. Dautères**, M. Flachet, M. Magot, Tournemire argillite/carbon steel evolution under bacterial influence after 10 years of in situ interaction, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Volume 49, Issue 6 (September 2014), pp. 554-561.
- E. Dehouck, A. Gaudin, N. Mangold, L. Lajaunie, **A. Dautères**, O. Grauby, E. Le Menn, Weathering of Olivine under CO₂ atmosphere : a Martian perspective, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 135 (2014) 170 - 189.
- D. Bartier, I. Techer, **A. Dautères**, P. Boulvais, M. Blanc-Valleron, J. Cabrera, In situ investigations and reactive transport modelling of cement paste / argillite interactions in a saturated context and outside an excavated disturbed zone, *Applied Geochemistry*, Volume 31: (2013) 94-108.
- C. Le Gal La Salle, J.M. Matray, F. Bensenouci, J.L. Michelot, **A. Dautères**, C. Wittebroodt, S. Frape, O. Shouakar-Stashe, R. Rebeix, J. Lancelot, Modeling Cl⁻ concentration and δ³⁷Cl profiles in porewater across a 250m-thick indurated argillite at the Tournemire URL (France) , *Procedia Earth and Planetary Science* 7 (2013) 471– 474.
- C. Courbet, C. Simonucci, **A. Dautères**, S. Bassot, A. Mangeret, J.M. Matray, Retention of aqueous ²²⁶Ra fluxes from a subaqueous milltailings disposal at the Bois Noirs site (Loire, France) *Procedia Earth and Planetary Science* 7 (2013) 183 – 186.
- J.M. Matray, **A. Dautères**, Origin of high Cl and δ³⁷Cl values in radiocarbon dated- fracture groundwaters at the Tournemire clayrock URL (France), *Procedia Earth and Planetary Science* 7 (2013), 574-577.
- A. Dautères**, A. Maillat, A. Gaudin, A. El Albani, P. Vieillard, Ten years of Toarcian argillite – carbon steel *in situ* Interaction, *Procedia Earth and Planetary Science* 7 (2013) 195 – 198.
- I. Techer, D. Bartier, Ph. Boulvais, E. Tinsseau, K. Suchorski, J. Cabrera, **A. Dautères**, Tracing interactions between natural argillites and hyper-alkaline fluids from engineered cement paste and concrete: Chemical and isotopic monitoring of a 15-years old deep-disposal analogue, *Applied Geochemistry*, Volume 27-7 (2012) 1384-1402.
- B. Lavielle, J.M. Matray, B. Thomas, **A. Dautères**, F. Bensenouci, E. Gilibert, Stages of evolution of a Toarcian compacted claystone around galleries excavated between 1 and 124 years ago by the study of noble gases dissolved in pore water at the Tournemire Underground Research Laboratory (France), *Applied Geochemistry*, Volume 27-7 (2012) 1403-1416.
- A. Dautères**, P. Le Bescop, P. Sardini, C. Cau Dit Coumes, Physico-chemical investigation of clayey/cement-based materials interaction in the context of geological waste disposal, *Experimental approach and results*, *Cement and Concrete Research* 40 : (2010) 1327-1340.
- E. L'Hôpital, J. Sammaljavi, M. Voutilainen, J. Parkkonen, M. Vehkamäki, A. Turban, E. Barker, N. Seigneur, **A. Dautères**, PORODIF Project – Part 1/2 – Transport properties evolution of cement model system under degradation : experiments

dedicated to implement a new approach of the microstructure and diffusion properties relation in reactive transport code, *Physic and Chemistry of the Earth*, submitted in 2016.

N. Seigneur, E. L'Hôpital, **A. Dauzères**, J. Sammaljavi, M. Voutilainen, P.E. Labeau, A. Dubus, PORODIF Project – Part 2/2 – Transport properties evolution of cement model system under degradation: Incorporation of a pore scale approach into a reactive transport modelling, *Physic and Chemistry of the Earth*, A/B/C : (2017) 95 - 109.

C. Chautard, D. Neff, **A. Dauzères**, L. De Windt, E. Barker, J.-E. Lartigue, F. Marsal, E. Foy, P. Dillman, Integrated experiment on bacteria activity and effect on iron corrosion in deep clay formation, *Corrosion Science*, submitted in September 2015.

- Dans des actes de congrès avec comités de lecture

N. Seigneur, A. Dubus, P.E. Labeau, V. Detilleux, O. Destin, **A. Dauzères**, Multi-scale modeling of the evolution of the transport properties of cement pastes subject to leaching and carbonation, *Proceeding of RILEM International Symposium on Concrete Modelling*, 12-14 October 2014, Beijing, China, pp. 367 – 373.

P. Lalan, L. De Windt, **A. Dauzères**, V. Detilleux, Modelling of temperature impacts on cement paste in clayey environment constrained by field experiment, *RILEM International Symposium on Concrete Modelling*, 12-14 October 2014, Beijing, China, pp. 335 – 342.

P. Lalan, **A. Dauzères**, L. De Windt, V. Detilleux, P. Desveaux, Evolution of the argillite/CEM I interface at 70°C: in situ tests and modeling results, *NUWCEM Conference*, June 2014.

B. Lothenbach, D. Nied, E. L'Hopital, G. Achiedo, **A. Dauzères**, Calcium and Magnesium Silicate Hydrates, *NUWCEM Conference*, June 2014.

A. Dauzères, G. Achiedo, D. Nied, E. L'Hopital, S. Alahrache, B. Lothenbach, M-S-H precipitation in Low-pH concretes in clayey environment, *NUWCEM conference*, June 2014.

C. Chautard, **A. Dauzères**, E. Vega, D. Neff, J-P. Gallien, P. Dillman, J-E. Lartigue, F. Marsal, L. De Windt, Impact of bacterial activities and heterogeneities on iron/clay reactivity in argillaceous media, *Eurocorr 2013 Conference*.

E. Dehouck, A. Gaudin, N. Mangold, L. Lajaunie, **A. Dauzères**, E. Le Menn, Weathering of Olivine under CO₂ atmosphere: a Martian perspective, *Lunar and Planetary Science Conference*, Houston, 2013.

A. Pérez, L. Urios, C. Wittebroodt, F. Mercier, **A. Dauzères**, F. Marsal, M. Flachet, M. Magot, D. Neff, P. Dillmann, Microbial corrosion of steel in Toarcian argillite: potential influence of biofilms, *EUROCORR 2013*.

C. Chautard, **A. Dauzères**, A. Maillet, Iron/Argillite Interactions in Radioactive Waste Disposal Context: Oxidizing Transient and Bacterial Activities Influence, *Symposium NEA OECD The Safety Case for Deep Geological Disposal of Radioactive Waste*, 2013.

A. Dauzères, P. Lalan, T.M. Tang, T. Van De Velde, CEMTEX Project – CEMent Temperature EXperiment: Physico-chemical evolution of concrete at high temperature in a high-level radioactive waste repository in deep clay formation, *Eurosafe Conference*, Cologne, 2013: <http://www.eurosafe-forum.org/userfiles/file/Eurosafe2013/Poster/03.pdf>

A. Dauzères, P. Le Bescop, P. Sardini, C. Cau Dit Coumes, Study of CEM I and Low pH cement paste leaching in multi-ionic underground water, In.: *Concrete Under Severe Conditions-environment and Loading*, CONSEC 10, Merida (Mexique) (1) : (2010) 495 - 503.

A. Dauzères, P. Le Bescop, P. Sardini, Physico-chemical investigation of cement paste degradation in a clayey environment: Experimental approach and preliminary modelling, In.: *Concrete in Aggressive Aqueous Environment, Performance, Testing and Modelling*, 3-5 June 2009, Toulouse, France, *RILEM proceedings PRO 63* (1) : (2009) 228-239.

- Autre

Contribution à la rédaction d'un Etat de l'Art sur le vieillissement des matériaux cimentaires en environnement argileux dans le cadre du projet européen CEBAMA (WP1), 2016.

A. Dauzères, Etude expérimentale et modélisation des mécanismes physico-chimiques des interactions béton-argile dans le contexte du stockage géologique des déchets radioactifs, PhD thesis of the Poitiers University, 2010, 249 p.

- Présentation orale dans des conférences

A. Dauzères, P. Le Bescop, Physico-chemical investigation of clayed rock/cement based-materials interaction in the context of geological waste disposal: experimental approach and preliminary results, *Mechanisms and Modelling of Waste/Cement Interaction*, Le Croisic, France, October 2008.

- A. Dautères**, P. Le Bescop, P. Sardini, Physico-chemical investigation of cement paste degradation in a clayey environment: experimental approach and preliminary modelling, *Concrete in Aggressive Aqueous Environments*, June 2009, Toulouse, France.
- A. Dautères**, P. Le Bescop, P. Sardini, Modelling of the physico-chemical investigation of cement paste degradation in a clayey environment, *CODICE workshop*, Bergamo, Italy, September 2009.
- A. Dautères**, P. Le Bescop, P. Sardini, C. Cau Dit Coumes, C. Gallé, X. Bourbon, Clay/cementitious materials interface evolution in the context of the radioactive waste geological disposal: laboratory experiments and numerical simulations, *Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*, Nantes, France, March 2010.
- A. Dautères**, P. Le Bescop, P. Sardini, C. Cau-Dit-Coumes, Study of CEM I and low-pH cement pastes leaching in multi-ionic underground water, *CONSEC*, Merida, Mexico, June 2010.
- A. Dautères**, B. Lothenbach, E. L'Hopital, I. Estève, B. Schwyn, U. Mäder, A. Jenni, Mg-perturbation in the low-pH cementitious materials in contact with a clayey rock: the M-S-H question, *Mechanisms and Modelling of Waste/Cement Interaction*, Ghent, Belgium, May 2013.
- A. Dautères**, G. Achiedo, D. Nied, E. L'Hôpital, S. Alahrache, B. Lothenbach, M-S-H precipitation in low-pH concretes in clayey environment, Avignon, France, NUWCEM, June 2014.
- J.D. Barnichon, **A. Dautères**, The French Geological Disposal of Radioactive Waste: a TSO R&D Program focused on safety issues, Nuclear Society of Israel, Conférence invitée, Tel Aviv, Israel, April 2016.
- A. Dautères**, P. Lalan, L. De Windt, Temperature effect on the Portland cement / argillite interface - Main results gained from the CEMTEX project, Clay Conference 2017, Davos, 25 Septembre 2017