

50376
1987
337

n° d'ordre: 171
50376
1987
337

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES-ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE en OCEANOLOGIE

par

Hervé COULON

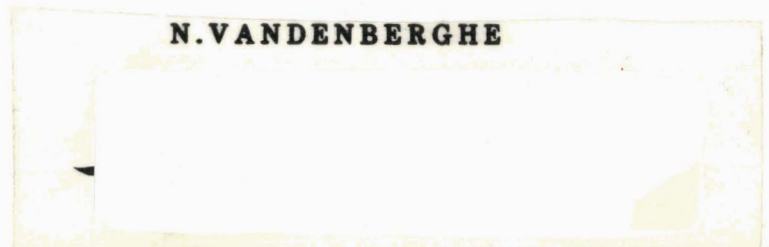


PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE
SEDIMENTS ARGILEUX FRANCAIS :
CONTRIBUTION AU STOCKAGE
DE DECHETS RADIOACTIFS.

Exemplaire corrigé après avis du jury

Soutenue le 3 Décembre 1987 devant la commission d'examen .

- | | | |
|-------------|---|--|
| Président | : | H.CHAMLEY |
| Rapporteurs | : | P.DEBRABANT
A.MEUNIER |
| Examineurs | : | R.ANDRE-JEHAN
A.LAJUDIE
N.VANDENBERGHE |



- AVANT PROPOS -

A l'issue de ce travail, réalisé dans le cadre d'un contrat passé entre l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois et le Commissariat à l'Energie Atomique, il m'est très agréable de remercier tous ceux qui ont aidé à sa réalisation:

- Messieurs H. CHAMLEY et P. DEBRABANT, professeurs à l'Université de Lille, m'ont confié ce sujet et m'ont toujours suivi avec beaucoup de disponibilité et d'intérêt. Leur acharnement devant un diffractogramme rebelle ou une analyse chimique récalcitrante m'a souvent évité de m'engager sur des pentes glissantes. Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude pour le temps qu'ils m'ont consacré et les conseils qu'ils m'ont prodigués.

- Monsieur A. LAJUDIE, ingénieur au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, a dirigé la partie appliquée de ce travail. Les renseignements et les conseils fournis au cours de nos innombrables conversations téléphoniques et de nos rencontres ont tissé la trame de ce mémoire. Je le remercie sincèrement.

- Monsieur A. MEUNIER, Professeur à l'Université de POITIERS, m'a très chaleureusement accueilli dans son laboratoire et m'a initié à une autre approche de la minéralogie des argiles. Il a, de plus, accepté le rôle de rapporteur à ce travail, je lui en suis très reconnaissant.

- Madame R. ANDRE-JEHAN, Chef de la Division des Sites de l'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs, et Monsieur N. VANDENBERGHE, Professeur à l'Université de LEUVEN, ont accepté de juger ce mémoire. Je leurs en sais gré.

- A Fontenay-aux-Roses j'ai pu bénéficier des conseils avisés de Monsieur M. JORDA, de Madame R.M. ATABEK et de Monsieur M. DARDAINE. Ils m'ont accordé leur confiance pour colporter nos résultats outre-Atlantique. Je les en remercie vivement.

- Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à mes nombreux critiques , et plus particulièrement à C.BECK, B.CLEMENT, J.M. DEGARDIN et D. LE MAGUER à Lille, T.HOLTZAPFFEL à Angers, B. FRITZ à Strasbourg, F. MELIERES à Paris, D. CIESIELSKY et D. TESSIER à l'I.N.R.A. d'Arras et de Versailles, M. GUITTARD de la Société Française des Bentonites au Tréport.

- J'ai toujours pu compter sur l'aide efficace et rapide de Jean-François DECONINCK et de Philippe RECOURT, mes compagnons de tous les jours. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

- Fabienne MASTRANGELO, infatigable "tourneuse de tarière", a été une précieuse auxiliaire sur le terrain. Merci beaucoup.

- La réalisation matérielle de ce mémoire a été possible grâce au soin et à la compétence de Madame A. BREBION pour le tirage "offset", et de Messieurs J. CARPENTIER, pour les photographies et R. BALLENGHIEN pour la reliure.

- Je tiens également à remercier tous mes camarades qui, à Lille ou à Fontenay, ont partagé les moments de détente et les "coups de bourre" de la fin de rédaction: Anne BOUQUILLON, Sophie BECKARY, Alain BEZIAT, Hubert BUISSART, Xavier CAPET, Lahcen DAUDI, Bernard DATCHARRY, Yves DESPEYROUX, Christine DESPAQUIS, Daniel DEVRED, Stéphane DEWEZ, Arlette EGLEM, Amar KHATIR, Irène LEFEVRE, Mohamed MAATE, Gilles POREL, Joël RAYNAL, Olivier VICAIRE.....

- L'avant propos de ce mémoire est pour moi l'occasion de rendre hommage à mes parents pour les sacrifices consentis durant ces longues années d'études.

- Enfin, il n'existe pas de mots assez forts pour exprimer ma reconnaissance à mon épouse Annie qui, du terrain à la présentation du mémoire, a toujours participé activement à la réalisation de ce travail. Son énergie et son soutien moral ont été une aide irremplaçable. C'est à elle, et à notre fils Romain, que je dédie cet ouvrage...

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	1
TABLE DES MATIERES	3
INTRODUCTION	11

CHAPITRE I: GENERALITES

I. INTRODUCTION	17
I.1. Importance de l'industrie nucléaire en France	17
I.2. Rappels	17
I.2.1. L'énergie nucléaire	
I.2.2. Principe de fonctionnement d'une centrale nucléaire	
I.3. Cycle du combustible et déchets	20
I.3.1. Les déchets "béta gamma" (catégorie A)	
I.3.2. Les déchets "alpha" (catégorie B)	
I.3.3. Les déchets de "haute activité" (catégorie C)	
II. PRINCIPES DE LA GESTION DES DECHETS RADIOACTIFS	22
II.1. Conditionnement	23
II.2. Evacuation à long terme: différentes possibilités	24
II.2.1. Moyenne et Faible Activité (catégorie A)	
II.2.2. Alpha et Haute Activité (catégories B et C)	
III. BARRIERES OUVRAGEES : PRINCIPE DE L'ISOLEMENT PAR BARRIERES MULTIPLES	28
III.1. Matrice vitreuse	29
III.2. Conteneur	29
III.3. Barrière ouvragée de voisinage	29
III.3.1. Imperméabilité	

- III.3.2. Gonflement et plasticité
- III.3.3. Stabilité à long terme
- III.3.4. Evacuation de la chaleur
- III.3.5. Rétention des radioéléments

CHAPITRE II: METHODES D'ETUDES

I. MINERALOGIE		35
I.1. Diffraction des Rayons X		35
I.1.1. Principe et appareillage		
I.1.2. Techniques de préparation des échantillons		
I.2. Analyses Thermiques		38
I.2.1. Principe		
I.2.2. Appareillage		
I.2.3. Utilisation des résultats		
I.3. Examen des frottis: Application au dosage du quartz		44
I.4. Spectroscopie d'absorption infrarouge		45
I.4.1. Principe		
I.4.2. Préparation des étalons et des échantillons		
I.5. Granulométrie fine des sédiments		49
I.5.1. Principe et appareillage		
I.5.2. Préparation des échantillons		
I.5.3. Critique de la méthode		
I.6. Etablissement d'une minéralogie semi-quantitative de la roche totale		51
II. PROPRIETES CHIMIQUES		51
II.1. Géochimie de la roche totale		51
II.2. Microanalyse par sonde électronique		52
II.2.1. Principe et appareillage		
II.2.2. Préparation des échantillons et traitement des données		

II.3. Dosage du carbone et du soufre organique	55
II.3.1. Principe et appareillage	
II.3.2. Analyse	
III. PROPRIETES D'ECHANGES	56
III.1. Capacité d'échange cationique	56
III.2. Surface spécifique	58
IV. PROPRIETES PHYSIQUES	59
IV.1. Limites d'Atterberg	59
IV.1.1. Définitions	
IV.1.2. Principe de la mesure	
IV.1.3. Discussion	
IV.2. Teneurs en eau	61
IV.3. Aptitude à la compaction et gonflement	61
IV.4. Conductivité thermique	62

CHAPITRE III : RECHERCHE DE MATERIAUX ARGILEUX NATURELS
--

I. INTRODUCTION	65
II. PRESENTATION DES ECHANTILLONS	
II.1. Argiles du Gault du Bassin de Paris	66
II.2. Argiles cénomaniennes du Bassin de Paris	68
II.3. Argiles plastiques du Sparnacien de la région de Gisors	68
II.4. Argiles stampiennes de la région d'Epernay	70
II.5. Argiles de l'Oligocène du Massif Central	71
II.5.1. Bassin de Salins	
II.5.2. Plaine du Forez	
II.6. Argiles paléogènes du Sud-Est de la France	74
II.6.1. Bassin d'Apt	
II.6.2. Bassin de Mormoiron	
II.7. Argiles paléogènes du Périgord Noir	76
II.8. Bentonite commerciale MX 80	77

III. RESULTATS	77
III.1. Minéralogie	77
III.2. Analyses thermiques	79
III.2.1. Matériaux smectitiques	
III.2.2. Matériaux non smectitiques	
III.3. Géochimie	85
III.3.1. Roche totale	
III.3.2. Microchimie	
III.3.3. Carbone organique	
III.4. Granulométrie	92
III.5. Propriétés d'échange	93
III.6. Propriétés physiques	94
III.6.1. Limites d'Atterberg	
III.6.2. Densité, gonflement et conductivité thermique	
IV. DISCUSSION - CHOIX DES MEILLEURS CANDIDATS	97
IV.1. Relations entre propriétés physico-chimiques	97
IV.2. Choix des meilleurs candidats	100

CHAPITRE IV : LES ARGILES PLASTIQUES DU SPARNACIEN DU BASSIN DE PARIS
--

I. ORIGINE DES ARGILES PLASTIQUES	105
I.1. Mécanismes de formation	105
I.2. Paléogéographie	110
II. PROSPECTION	112
II.1. Introduction	112
II.2. Résultats	112
II.3. Discussion	125

III. ETUDE DETAILLEE DES ARGILES DU SECTEUR AUTHEVERNES-REQUIECOURT	127
III.1. Prélèvements de terrain	127
III.1.1. Description	
III.1.2. Minéralogie	
III.1.3. Géochimie de la roche totale	
III.1.4. Granulométrie	
III.1.5. Conclusion	
III.2. Matériaux fournis par la Société Française des Bentonites	131
III.2.1. Minéralogie	
III.2.2. Granulométrie	
III.2.3. Géochimie de la roche totale	
III.2.4. Microchimie des minéraux argileux	
III.2.5. Propriétés d'échange et propriétés physiques	
III.2.6. Etude du taux d'interstratification de l'échantillon Fo Ca 2	
IV. CONCLUSION	136

<p>CHAPITRE V : LES ARGILES OLIGO-MIOCENES DE LA PLAINE DU FOREZ</p>
--

I. INTRODUCTION	141
II. PROSPECTION	143
II.1. Introduction	143
II.2. Résultats	143
II.3. Discussion	151
III. ETUDES DETAILLEES DES MATERIAUX FOURNIS PAR LA S.F.B.	153
III.1. Minéralogie	153
III.2. Granulométrie	153
III.3. Géochimie de la roche totale	154
III.4. Analyses microchimiques	154
III.5. Propriétés d'échange et propriétés physiques	155
IV. CONCLUSIONS	156

CHAPITRE VI : INDICATIONS SUR LE COMPORTEMENT DES BARRIERES OUVRAGEES AU COURS DU TEMPS
--

I. ALTERATION DES SMECTITES: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	160
I.1. Mécanismes de transformations	160
I.2. Cinétique de transformation	163
II. TESTS DE STRIPA : "BUFFER MASS TEST"	165
II.1. Cadre de l'étude	165
II.2. Résultats	167
II.2.1. Matériel initial : MX 80 1	
II.2.2. Argiles des puits n° 1 et 2	
II.3. Discussion	173
III. ALTERATION EXPERIMENTALE DES ARGILES SELECTIONNEES	174
III.1. Conditions expérimentales	174
III.2. Résultats	175
III.2.1. Diffraction des rayons X	
III.2.2. Analyse thermique	
III.3. Evolution du taux d'interstratification des minéraux argileux.....	184
III.4. Conclusion	187

CONCLUSIONS

BIBLIOGRAPHIE	195
LISTE DES TABLEAUX et FIGURES	207
ANNEXES	215

INTRODUCTION

La gestion des déchets radioactifs, et plus particulièrement le problème de leur évacuation à long terme, est l'une des principales difficultés qui s'opposent à un développement rapide des programmes de production d'énergie nucléaire. C'est pourquoi, depuis la fin des années 1970, de nombreux pays industrialisés ont engagé de vastes programmes de recherches visant à proposer avant la fin de ce siècle, des scénarios de stockage des déchets présentant les garanties nécessaires à assurer le degré d'isolement requis vis-à-vis de l'homme, en empêchant le retour des radioéléments à la biosphère.

Le scénario envisagé par la France est dérivé de celui proposé par la Communauté Européenne et consiste à enfouir profondément les colis de déchets de haute activité dans des formations géologiques continentales stables. Ces formations doivent être capables d'isoler les matières radioactives jusqu'au moment où la radioactivité aura décliné jusqu'à un niveau inoffensif.

La plupart des roches "hôtes" envisagées ne possèdent pas l'ensemble des qualités nécessaires à garantir le degré d'isolement demandé (imperméabilité, rétention des radioéléments, évacuation de la chaleur,...). Il est alors nécessaire d'intercaler entre le milieu géologique et les colis de déchets une barrière artificielle, appelée barrière ouvragée de voisinage, afin de pallier le manque d'intégrité du milieu d'accueil.

On envisage d'utiliser des matériaux argileux naturels, riches en smectite, comme composant principal de ces barrières, en raison des propriétés physico-chimiques particulières qui les caractérisent:

- imperméabilité empêchant les circulations d'eau, seules susceptibles de transférer la radioactivité;
- gonflement capable de colmater les éventuelles fissures de la roche d'accueil;
- propriétés d'échange d'ions permettant la rétention des radioéléments pouvant migrer des colis.

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse est une contribution à la caractérisation et au choix de matériaux argileux français pouvant être

utilisés dans la fabrication des barrières ouvragées de voisinage. Il est réalisé dans le cadre d'un contrat passé entre l'Université des Sciences et Techniques de Lille-Flandres-Artois et le Commissariat à l'Energie Atomique.

Ce mémoire s'articule en six chapitres:

- le CHAPITRE I présente les généralités concernant la production des déchets radioactifs et les grands principes de leur gestion;

- le CHAPITRE II décrit les méthodes analytiques mises en oeuvre pour caractériser les propriétés physico-chimiques des matériaux argileux;

- la première partie du CHAPITRE III est une présentation géographique et géologique des bassins argileux français d'où proviennent 18 échantillons représentatifs des matériaux candidats à une utilisation dans la fabrication des barrières ouvragées. La seconde partie fait la synthèse des essais de caractérisation amenant au choix de deux des argiles étudiées:

* les argiles plastiques du Sparnacien de la région de Gisors (Eure);

* les argiles oligo-miocènes de la Plaine du Forez (Loire);

- le CHAPITRE IV présente les résultats d'une prospection de surface entreprise dans la région de Gisors afin de vérifier l'homogénéité des formations argileuses affleurant dans cette région et susceptibles d'y être exploitées. Cette étude amène à sélectionner un secteur où les argiles présentent les meilleures caractéristiques et à entreprendre des investigations plus approfondies;

- de la même manière, le CHAPITRE V présente les résultats de la prospection dans la Plaine du Forez et le choix d'un secteur favorable à l'exploitation;

- Le CHAPITRE VI aborde le problème de la stabilité à long terme des argiles utilisées dans des conditions de stockage, à travers une synthèse bibliographique et la présentation de résultats de quelques études d'altérations expérimentales.

CHAPITRE I
GENERALITES

I. INTRODUCTION

I.1. Importance de l'industrie nucléaire en France

Suite au premier choc pétrolier de 1973, les pays industrialisés, dépourvus de réserves pétrolières suffisantes, ont été amenés à adopter une politique de développement des énergies de remplacement, afin de satisfaire à la demande sans cesse croissante.

Dès 1974, le gouvernement français entame la réalisation d'un programme d'équipement nucléaire capable de couvrir le tiers des besoins nationaux en énergie à partir de 1990.

Aujourd'hui la France est la deuxième puissance électro-nucléaire derrière les Etats-Unis avec l'installation de 43 tranches à la fin de 1985 pour une puissance effective de 37,5 GW *. Le raccordement au réseau de 12 nouvelles tranches d'ici 1990 (14,8 GW supplémentaires) viendra conforter cette position (tabl.I.I).

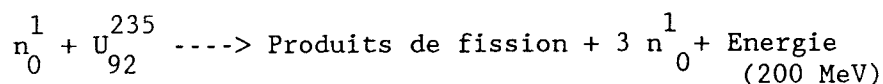
PAYS	NOMBRE DE TRANCHES	PUISSANCE (GW nets)
Etats-Unis	98	83,5
France	43	37,5
U.R.S.S.	50	26,7
Japon	33	23,6
Allemagne Fédérale	19	16,4
Royaume Uni	38	11,8

Tableau I.I : Position de la France parmi les plus gros producteurs d'énergie nucléaire (EDF, 1985)

I.2. Rappels

I.2.1. L'énergie nucléaire

L'énergie nucléaire est l'énergie produite sous forme de chaleur par la fission d'un isotope de l'uranium (^{235}U) selon la réaction:



* 1 GW (Giga Watt)= 10^9 Watt

Un des neutrons formé est alors utilisé pour "casser" un autre noyau d'uranium 235: c'est le principe de la réaction en chaîne. Les deux autres neutrons sont absorbés.

L'uranium naturel est constitué d'environ 99,3 % d'uranium 238 et de 0,7 % d'uranium 235. L'uranium 238 est peu fissile mais par contre il absorbe très facilement les neutrons pour former des actinides tels que le plutonium, le neptunium, l'americium et le curium.

Pour des raisons de rentabilité, l'uranium naturel est enrichi à raison de 3,3 % en ^{235}U pour former le combustible nucléaire.

La réaction de fission s'accompagne de la formation de produits de fission. Ces produits sont pour la plupart radioactifs et se transforment spontanément en d'autres éléments en émettant des rayonnements alpha, bêta et gamma. Citons entre autres le strontium 90 (^{90}Sr) et le césium 137 (^{137}Cs) : ce sont les plus dangereux à la fois parce qu'ils sont de puissants émetteurs bêta-gamma et qu'ils sont les plus abondants.

Le tableau I.II présente les différents types de radioéléments produits au sein du combustible nucléaire et leurs caractéristiques physico-chimiques.

RADIOELEMENTS	PERIODE RADIOACTIVE (années)	RAYONNEMENTS PRINCIPAUX
Césium 137	30	β γ
Strontium 90	30	β γ
Uranium 235	$0,7 \cdot 10^9$	α
Uranium 238	$4,5 \cdot 10^9$	α
Neptunium 237	$2 \cdot 10^6$	α
Plutonium 239	$2,4 \cdot 10^4$	α
Americium 241	430	α
Americium 243	$7,4 \cdot 10^3$	α
Curium 242	162	α

Tableau I.II : Principaux radioéléments issus de la production d'énergie nucléaire

I.2.2. Principe du fonctionnement d'une centrale nucléaire

La plupart des centrales nucléaires françaises sont équipées de réacteurs à eau pressurisée (filière REP), c'est pourquoi nous nous attacherons plus particulièrement à la description de ce principe.

Le combustible est fabriqué à partir d'uranium naturel qui est purifié et transformé dans un premier temps en hexafluorure d'uranium (UF_6). C'est à ce stade que se produit l'enrichissement en ^{235}U . L'hexafluorure est ensuite converti en oxyde d'uranium (UO_2) qui est utilisé pour fabriquer des pastilles qui, empilées dans des gaines en alliage de zirconium (appelé "zircaloy") de 4 m de long, forment les barreaux ou éléments combustibles. L'ensemble des barreaux constitue le coeur du réacteur (fig.I.1).

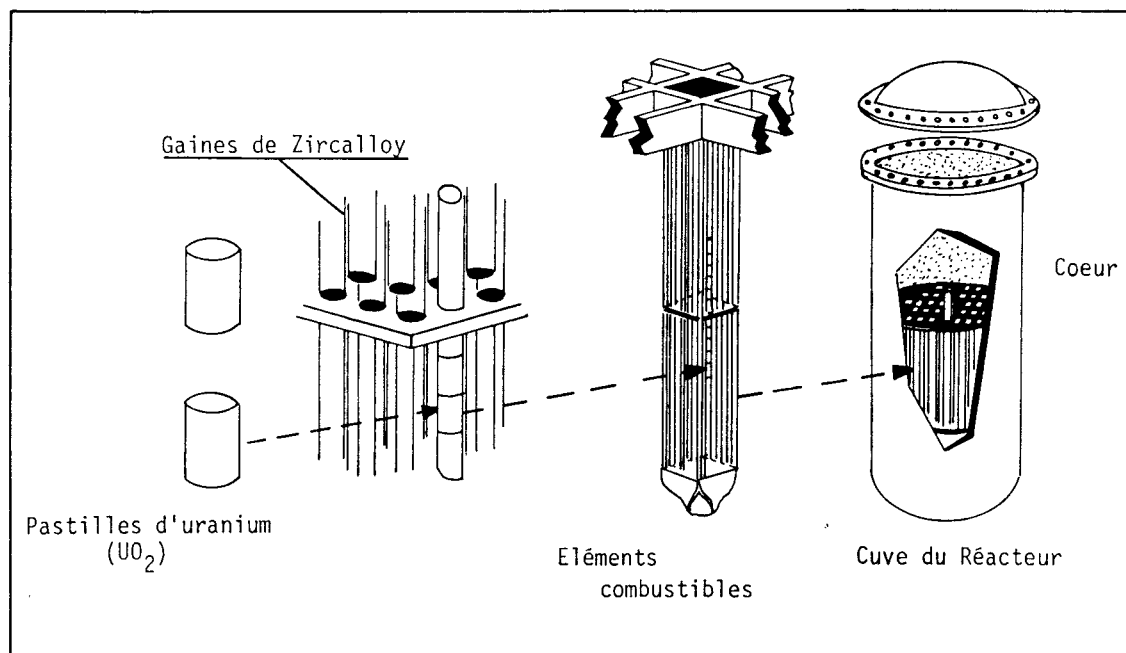


Figure I.1 : Fabrication des éléments de combustible nucléaire (d'après EDF, 1985)

La réaction est amorcée par le bombardement du combustible par des neutrons, pour être ensuite auto-entretenu par les neutrons éjectés au cours de la fission nucléaire, réalisant ainsi le processus de "réaction en chaîne". L'énergie produite sous forme de chaleur au sein du réacteur est transmise, par l'intermédiaire du fluide caloporteur (eau pressurisée du circuit primaire) et d'échangeurs de chaleur, à un circuit secondaire eau-vapeur qui alimente une turbine reliée à un alternateur. La vapeur est ensuite condensée et réinjectée dans le circuit secondaire (fig.I.2).

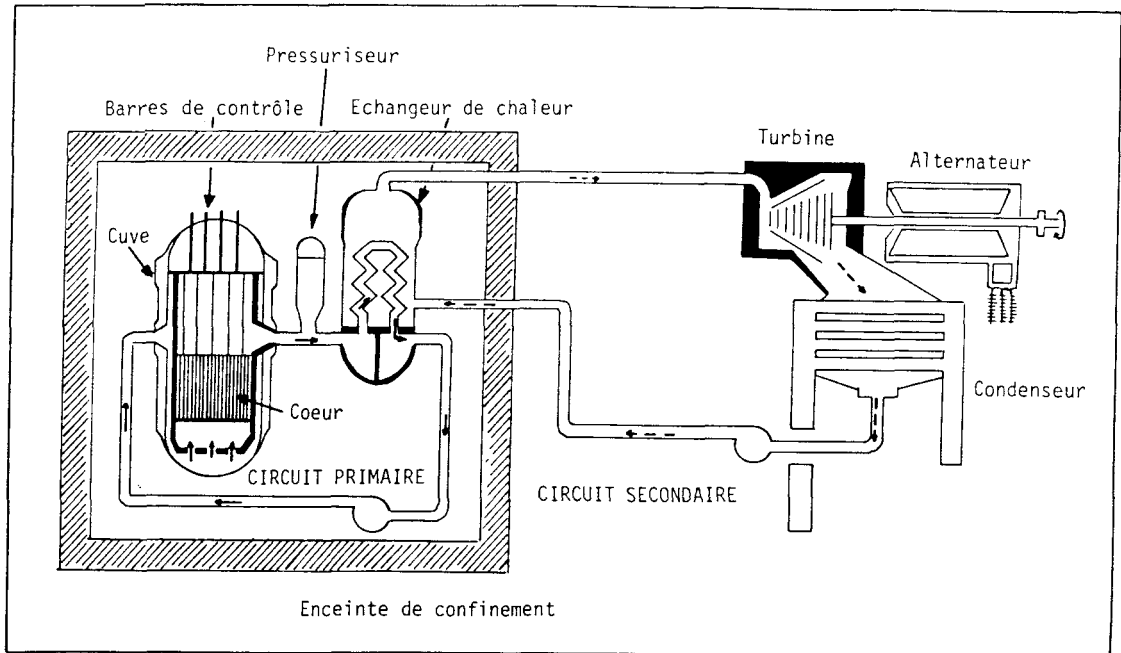


Figure I.2 : Principe de fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée (EDF, 1985)



Après un fonctionnement normal des réacteurs d'environ 3 ans, le rendement du combustible devient trop faible par suite de la fission répétée de l'uranium 235. C'est pourquoi, tous les ans, les réacteurs sont arrêtés pour procéder au renouvellement du tiers du combustible. Le combustible irradié ainsi extrait est alors stocké pendant quatre mois en piscine afin que tous les produits de fission à vie courte disparaissent et que l'eau assure l'évacuation de la chaleur résiduelle issue de cette radioactivité. Il est ensuite transporté en usine de retraitement afin de séparer les produits réutilisables des déchets proprement dits.

L'eau du circuit primaire, qui sert à la fois de fluide caloporteur et de réfrigérant, est contaminée par les produits de fission pouvant s'échapper des barreaux de combustible ainsi que par les produits d'activation dus à la capture de neutrons traversant les gaines de zircaloy. Ces eaux sont donc purifiées par décantation et passage sur des résines échangeuses d'ions, qui sont également renouvelées périodiquement.

I.3. Cycle du combustible et déchets

Tous les stades du cycle du combustible nucléaire s'accompagnent de la production d'un certain nombre de résidus regroupés sous le terme général de "déchets radioactifs" (fig.I. 3).

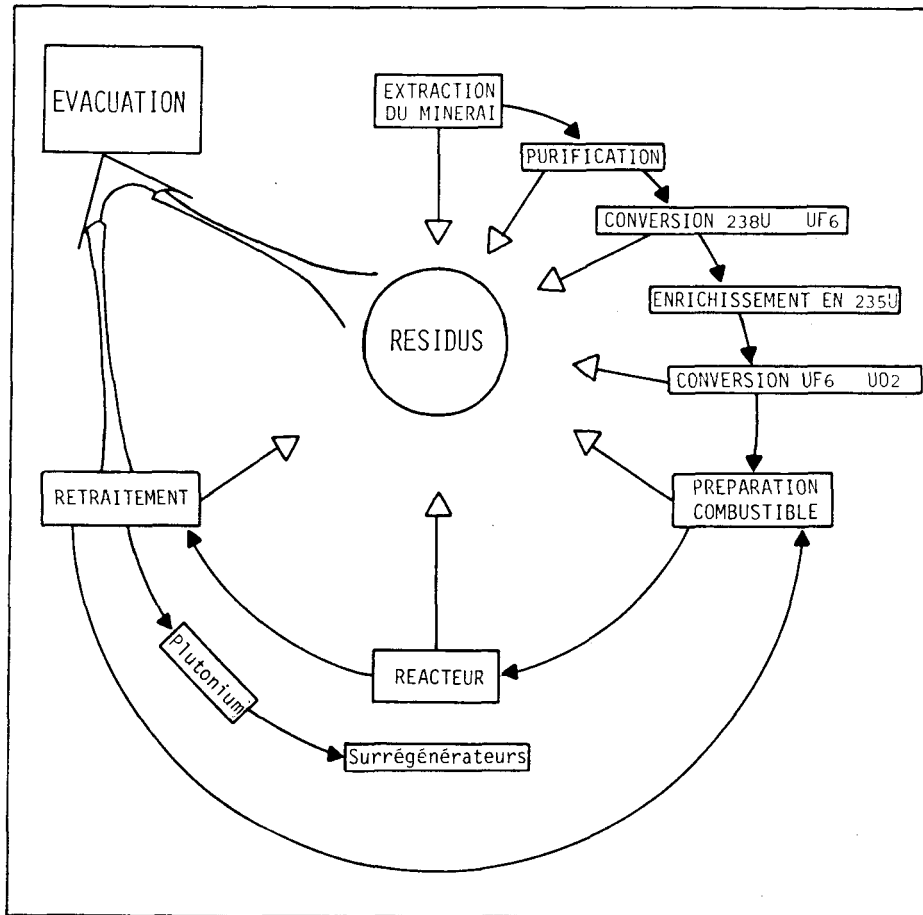


Figure I.3 : Cycle du combustible nucléaire

Ces déchets sont habituellement classés en trois catégories en fonction de leur activité, des rayonnements qu'ils produisent et de leur période de vie.

I.3.1. Les déchets "béta gamma" (catégorie A)

Ils contiennent des radioéléments à période courte ou moyenne (inférieure ou égale à 30 ans) et dont la teneur en radioéléments à période longue (qui sont présents dans tout matériaux même naturel) est faible. Ce sont les déchets communément appelés de faible et moyenne activité qui proviennent, pour l'essentiel, des centrales E.D.F. et pour le reste, des grands laboratoires de recherches (hôpitaux, industries, ...). Les outils et vêtements ayant été contaminés lors de travaux au sein des réacteurs appartiennent également à cette catégorie. Leur volume cumulé d'ici l'an 2000 est estimé entre 700 et 900 000 m³.

1.3.2. Les déchets "alpha" (catégorie B)

Ils contiennent des quantités significatives de radioéléments à période longue (supérieure à 30 ans) qui sont généralement des émetteurs alpha. Ils proviennent essentiellement de la fabrication, de la mise en forme et du retraitement du combustible nucléaire. Leur volume cumulé à l'horizon 2000 est estimé entre 60 et 80 000 m³.

1.3.2. Les déchets de "haute activité" (catégorie C)

Ils renferment des produits de fission et des éléments lourds issus du retraitement des combustibles usagés ou les combustibles eux-mêmes lorsque ceux-ci ne sont pas retraités.

Les barreaux de combustible sont sectionnés en tronçons afin de pouvoir récupérer les pastilles d'UO₂ qui sont ensuite dissoutes dans l'acide nitrique bouillant. Des extractions complexes permettent de récupérer l'uranium 235 non "brûlé" et la plupart du plutonium formé (99,5%). L'uranium sert à la fabrication de nouveaux combustibles et le plutonium peut être utilisé dans les surrégénérateurs.

Le reste des résidus liquides (produits de fission, actinides restants et tous les produits utilisés pendant les phases de retraitement) est réfrigéré pendant une durée de quatre ans avant d'être conditionné (voir II.1).

Le problème essentiel de ce type de déchets est lié à leur forte activité et à leur longue période de vie (tabl.I.II). Leur volume cumulé pour l'an 2000 est estimé à 3000 m³

II. PRINCIPES DE LA GESTION DES DECHETS RADIOACTIFS

Le principe fondamental de la gestion des déchets radioactifs consiste à confiner les déchets de manière à obtenir le meilleur degré d'isolement par rapport au milieu humain.

Les objectifs principaux sont donc les suivants:

- se conformer aux principes généraux de la protection radiologique;

- préserver la qualité du milieu naturel;
- éviter d'entraver l'exploitation présente ou future des ressources naturelles;
- réduire au maximum toute incidence sur les générations futures (AEN, 1984).

En France, la gestion des déchets est assurée par l'A.N.D.R.A (Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs). Ses préoccupations principales sont, d'une part, le conditionnement des déchets et d'autre part la conception, la mise en oeuvre et le suivi technologique d'installations d'évacuation à long terme de ces déchets conditionnés.

II.1. Conditionnement

Il s'effectue dans des matrices de confinement adaptées aux différents types de déchets.

- Les déchets de la catégorie C (sous forme liquide) sont calcinés et incorporés à des verres borosilicatés dans des ateliers de vitrification *. Ce procédé permet d'obtenir des matériaux homogènes et de très faible porosité.

Certains auteurs se basent sur des analogues naturels (altération des verres basaltiques et étude des minéraux métamictes) pour évaluer la stabilité à long terme de ces matrices vitreuses (EWING, 1987). Selon ce dernier, on peut envisager une bonne tenue du verre pendant 10^6 années. Les courbes de décroissance radioactive montrant qu'au cours des 10 000 premières années, l'activité des verres est divisée par un facteur 10 000, on peut raisonnablement estimer que la matrice vitreuse restera stable à l'échelle de la durée du stockage.

- Les déchets "Alpha" et de Moyenne et Faible Activité sont réduits en volume (broyage, compactage, dissolution ou fusion), puis incorporés à différents types de matrice: liants hydrauliques, bitumes et résines thermodurcissables.

* Il existe deux ateliers de vitrification en France, un à La Hague (Manche) et l'autre à Marcoule (Gard)

En ce qui concerne les déchets "alpha", des études sont en cours pour réduire leur quantité et leur volume en extrayant la plus grande partie des émetteurs alpha (TEILLAC, 1984).

II.2. Evacuation à long terme: différentes possibilités

II.2.1. Moyenne et Faible Activité (catégorie A)

- Les déchets de Moyenne et Faible Activité ,dits "à vie courte", seront stockés en sub-surface. Les éléments radioactifs seront alors isolés par une série de barrières constituées par la matrice de confinement, le conteneur, les matériaux de remplissage et une couverture de terrains imperméables, le rôle essentiel de ces ouvrages étant de protéger les déchets des eaux phréatiques et météoriques. La figure I.4 illustre ce type de stockage qui est appliqué au Centre Manche et en projet de réalisation à Soulaines, dans l'Aube, à l'Est de Troyes (AFP Sciences, 1987).

Remarque: Les déchets de très faible activité, liés à l'extraction et à la purification du minerai d'uranium, posent peu de problèmes de par leur faible radioactivité naturelle, seront vraisemblablement dispersés dans le gisement d'où le minerai a été extrait et recouverts de terres argileuses. Ces zones de dépôts seront évidemment contrôlées et interdites à toute activité humaine.

II.2.2. Alpha et Haute Activité (catégories B et C)

Les déchets alpha et de haute activité demandent, en raison de leur longue période de vie et/ou de leur forte activité, à être isolés le plus efficacement possible, de manière à éviter tout contact humain possible, volontaire ou accidentel.

De plus, le milieu d'accueil des colis de déchets doit présenter les garanties d'isolement nécessaires pour empêcher le retour des radioéléments vers la biosphère.

Plusieurs solutions sont proposées par les différents pays producteurs d'énergie nucléaire.

* Evacuation sur les calottes glaciaires

Des experts, américains notamment, ont envisagé cette possibilité qui présente plusieurs avantages:

- les colis posés sur les islandis s'enfonceraient par le fait de la fonte des glaces, fonte causée par le dégagement de chaleur due à la radioactivité. On estime qu'ils atteindraient le socle après une période d'environ 10 ans;

- l'Antarctique est une zone quasi inhabitée et éloignée de toute activité humaine importante.

Cependant ce dispositif est de plus en plus contesté du fait de l'instabilité climatique du globe à l'échelle des temps géologiques et du statut politique particulier de ce continent.

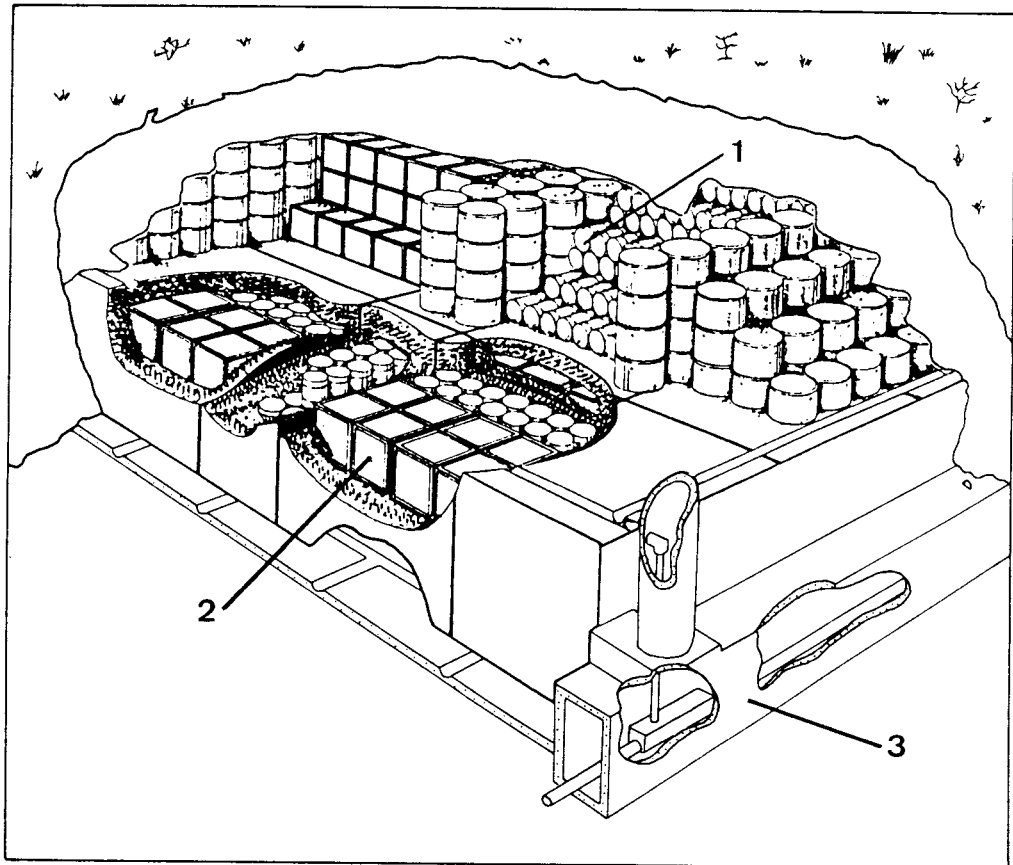


Figure I.4 : Schéma de principe d'un stockage de déchets de Moyenne et Faible Activité (d'après AFP Sciences, 1987)

* Evacuation extra-terrestre

Cette solution serait probablement la plus efficace de part le degré d'isolement parfait qu'elle procurerait. Cependant la technologie spatiale

est trop récente pour présenter les garanties de sécurité suffisantes (on imagine très bien les conséquences catastrophiques que pourrait avoir la défaillance d'un lanceur spatial).

* Evacuation sous-marine

Il ne s'agit pas d'une immersion mais d'un enfouissement. Ce système présente le double avantage d'un isolement presque parfait et d'une dilution rapide des radioéléments en cas d'accident.

Les zones les plus favorables à ce type d'évacuation sont les zones océaniques stables à recouvrement argileux important.

Deux sites potentiels sont actuellement étudiés par le C.E.A. et l'I.F.R.E.MER*** dans l'Océan Atlantique Nord au large des Iles Canaries et des Iles du Cap Vert (TISOT et LE SUARE, 1986).

* Evacuation dans les formations géologiques profondes

Le dépôt en profondeur semble être actuellement la méthode la plus appropriée et la plus facilement réalisable. C'est cette option qui a été retenue par le Conseil Supérieur de Sécurité Nucléaire afin d'en étudier la faisabilité et la mise oeuvre.

Le milieu géologique d'accueil doit présenter un certain nombre de propriétés afin de garantir le maximum de sécurité: absence d'activité sismique et tectonique, faibles circulations d'eau,...

De nombreux pays ont entrepris des recherches afin de déterminer les sites les plus favorables à ce type d'enfouissement en fonction, évidemment, de leur contexte géologique propre.

Examinons brièvement les différents types de formations étudiées, en France, par l'A.N.D.R.A.

* Les formations salifères:

Leur propriétés thermiques et mécaniques constituent des atouts certains. Malheureusement, le sel est susceptible d'être exploité par les générations futures.

*** Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer

Ce type de réceptacle est néanmoins étudié principalement par la République Fédérale d'Allemagne et le Danemark.

La France a choisi les formations salifères de la Bresse dans le département de l'Ain (à l'Ouest de Montrevel).

* Les formations argileuses et schisteuses:

Elles sont principalement étudiées par la Belgique et l'Italie. Elles présentent l'avantage de leur très bonne imperméabilité et plasticité. De plus leur pouvoir de rétention des radioéléments est élevé (BARTHOUX et ANDRE-JEHAN, 1984). Cependant, la tenue mécanique des argiles peut poser des problèmes quant à la réalisation et à la stabilité des ouvrages. Des études sont actuellement en cours au laboratoire souterrain de Mol (Belgique) afin de chercher à résoudre ces problèmes.

En France des recherches seront menées très prochainement dans le département du Maine et Loire, à l'Ouest de Segré (Anticlinal du Lion d'Angers) pour étudier les propriétés des schistes, et dans le département de l'Aisne, à l'Ouest de Montcornet, pour les argiles.

* Les formations granitiques:

Elles sont largement étudiées notamment par la Suède et la Suisse. Ces formations présentent le double avantage d'une grande stabilité tectonique et de propriétés thermiques favorables (évacuation de la chaleur). De plus, la réalisation d'ouvrages ne pose pas de problèmes majeurs. En revanche, ce type de roche, souvent fracturé, peut être le lieu d'importantes circulations d'eaux.

Deux laboratoires souterrains ont été construits, l'un en Suisse (Grimsel) et l'autre en Suède (Stripa), et sont à l'origine d'une étroite collaboration internationale. Certains travaux réalisés dans le cadre du projet Stripa seront présentés dans le cadre de ce mémoire (chapitre VI).

En France, les études ont permis de sélectionner le site de Neuvy-Bouin (à l'ouest de Parthenay, Deux Sèvres).

Un laboratoire souterrain sera construit, d'ici 1991, dans un de ces quatre sites sélectionnés par le programme de reconnaissance en cours. La figure I.5 illustre ce que serait un centre de ce type.

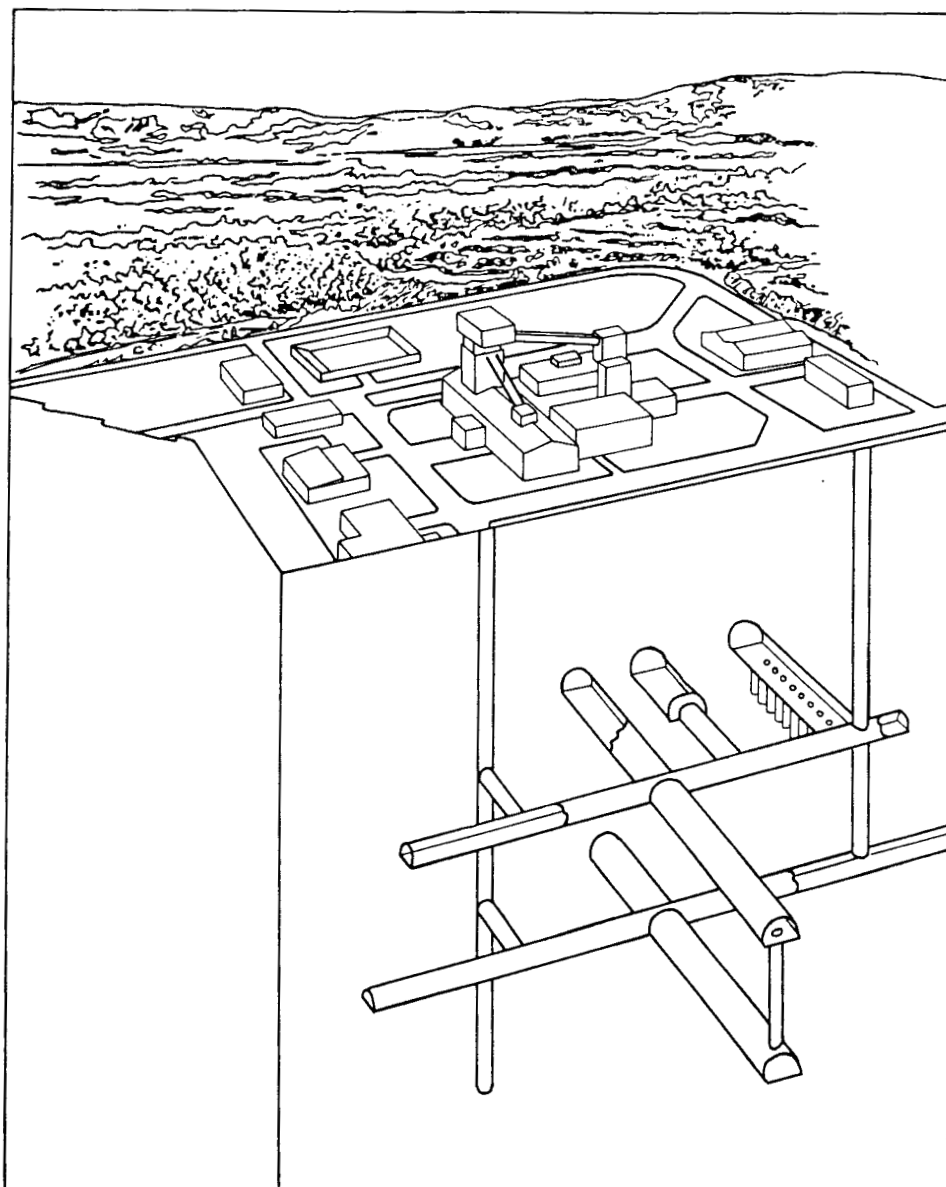


Figure I.5 : Schéma de principe d'un centre de stockage de déchets Alpha et THA
(d'après AFP Sciences, 1987)

III. LES BARRIERES OUVRAGEES : PRINCIPE DE L'ISOLEMENT PAR BARRIERES MULTIPLES

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que chaque type de roche d'accueil présente des avantages et des inconvénients. C'est pourquoi, afin de pallier ces inconvénients, on envisage d'intercaler entre les colis de déchets et la roche "hôte" un certain nombre de barrières artificielles appelées barrières ouvragées. On traitera essentiellement du problème des déchets vitrifiés.

III.1. Matrice vitreuse

Elle constitue la première barrière. Son rôle essentiel est de contenir la radioactivité. Les verres utilisés sont des verres borosilicatés qui restent stables à haute température (> 500 °C).

III.2. Conteneur

La seconde barrière est formée par le conteneur métallique (acier-inox) dans lequel se trouve enfermée la matrice de confinement des résidus. La stabilité à long terme de cette barrière est sujette à discussions. Certains auteurs prévoient des durées de vie allant de dix à quelques centaines d'années, ce qui est nettement insuffisant par rapport à la durée présumée d'activité des déchets (PETIT, 1984). D'autres n'envisagent pas de problème avant cinq cents à mille ans (MARSCH et al., 1987), la durée variant en fonction des circulations et de la chimie des eaux.

III.3. Barrière ouvragée de voisinage (BOV)

Cette troisième barrière va avoir un rôle essentiel dans les stockages car elle doit servir de "rempart" chimique et mécanique entre les colis et le milieu géologique d'accueil. Pour cela elle doit présenter un certain nombre de qualités indispensables.

III.3.1. Imperméabilité

L'eau est le vecteur quasi-unique du transfert de la radioactivité (BARTHOUX et ANDRE-JEHAN, 1984) et de la corrosion des conteneurs métalliques. La barrière devra donc empêcher toute pénétration d'eau au niveau des colis. Ceci constituera son rôle le plus important, surtout dans le cas de milieux géologiques riches en eau (granites fissurés et dômes de sel, par exemples).

III.3.2. Gonflement et plasticité

Dans le cas d'un stockage en milieu granitique, le vide technologique créé par le creusement des puits de stockage doit être colmaté afin d'éviter les circulations d'eau. Aussi la barrière ouvragée de voisinage doit-elle être capable de les colmater par gonflement afin de

sceller l'ensemble. Elle doit également posséder des propriétés plastiques importantes de manière à pouvoir compenser en partie les éventuels mouvements de l'encaissant et maintenir le confinement.

III.3.3. Stabilité à long terme

Etant donnée la durée de vie de certains actinides (2.10^6 ans pour le Neptunium 237) l'efficacité de la barrière à long terme est un problème très délicat. En effet, que l'on fasse appel à des matériaux artificiels ou naturels, il est difficile de prévoir ce qu'ils deviendraient dans les conditions physico-chimiques très particulières d'un stockage. C'est pourquoi, compte tenu de la diminution de la radioactivité au cours du temps, on recherche d'avantage la pérennité de la fonction d'isolement plutôt que la stabilité parfaite de la barrière (BARTHOUX et ANDRE-JEHAN, 1984)

III.3.4. Evacuation de la chaleur

La chaleur résiduelle dégagée pendant quelques dizaines d'années par les déchets de très haute activité doit être évacuée rapidement afin d'éviter une température du colis trop importante (BEZIAT, 1987). Les matériaux de la B.O.V. doivent donc présenter la meilleure conductivité thermique possible.

III.3.5. Rétention des radioéléments

En cas de défaillance des premières barrières (brusque dévitrification de la matrice de confinement, corrosion excessive du conteneur métallique) la barrière géochimique doit pouvoir retenir un maximum de radioéléments afin de limiter leur diffusion dans la biosphère. Le pouvoir de rétention des matériaux utilisés devra donc être très bon.

Les argiles bentonitiques, déjà très utilisées dans les travaux publics et la fonderie, présentent certaines de ces qualités : imperméabilité, gonflement et pouvoir de rétention élevé. Par contre, leur conductivité thermique est souvent médiocre mais peut être améliorée par l'ajout d'additifs (sable, graphite,...). De plus, étant donnée la

diversité minéralogique et chimique des argiles, des interrogations subsistent quant à leur stabilité à long terme.

La plupart des bentonites utilisées dans l'industrie française proviennent de pays étrangers (U.S.A., Grèce, Italie) et leur coût est donc généralement élevé. C'est pourquoi la France a décidé, par l'intermédiaire de l'A.N.D.R.A., de promouvoir ses propres gisements d'argile afin de pouvoir les utiliser comme constituant des barrières ouvragées et comme matériel de remplissage des galeries et des puits d'accès aux centres de stockage. Le choix de ces gisements s'appuie sur les résultats d'études approfondies, à la fois minéralogiques, chimiques et mécaniques. La présentation de ces différentes méthodes d'analyse est l'objet du chapitre II.

Un exemple de schéma d'évacuation des déchets THA envisagé par l'A.N.D.R.A. est inspiré de celui proposé par la Communauté Européenne. Il envisage un stockage à 500 m de profondeur, dans un système de galeries dans lesquelles seront creusés des puits de 30 m de profondeur et de 1 m de diamètre, pouvant accueillir 22 colis de déchets vitrifiés et leur barrière argileuse. La nature du milieu géologique n'est pas actuellement définie. Le diamètre du colis de déchet est de 430 mm, l'épaisseur de la barrière argileuse étant de 215 mm tout autour du colis. On prévoit un jeu de 70 mm tout autour de l'ensemble conteneur-barrière argileuse afin de permettre sa mise en place.

CHAPITRE II
METHODES D'ETUDES

Nous avons choisi de présenter en détail les méthodes d'étude afin d'apporter une opinion critique sur leur limite d'utilisation. Certaines de ces méthodes, qui semblent faire double emploi, permettent en fait de cerner l'intervalle de confiance à apporter aux résultats.

I. MINERALOGIE

Il s'agit de définir de la manière la plus précise possible les quantités de minéraux présents dans les mélanges et de mettre en évidence les impuretés susceptibles d'altérer la qualité de la barrière ouvragée.

I.1. Diffraction des rayons X

I.1.1. Principe et appareillage

I.1.1.1. Principe

Le principe et les techniques d'études des minéraux argileux par diffraction des rayons X ayant été largement décrits (CHAMLEY, 1966; THIRY *et al.*, 1983; HOLTZAPFFEL, 1985), nous n'en présentons que quelques rappels.

Le principe est celui de la diffraction d'un faisceau de rayons X incidents par un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

λ : longueur d'onde des rayons X incidents
 d : espace interréticulaire du réseau de plans cristallins
 θ : angle d'incidence du faisceau sur les plans cristallins

En modifiant θ , par rotation de l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire au faisceau incident, il est possible de caractériser toutes les distances interréticulaires des minéraux présents dans l'échantillon.

I.1.1.2. Appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre Philips 1730. L'installation se compose d'un générateur haute tension, d'un tube fixe de rayons X à anticathode au cuivre, d'un goniomètre et d'une chaîne de comptage reliée à un enregistreur (fig.II.1).

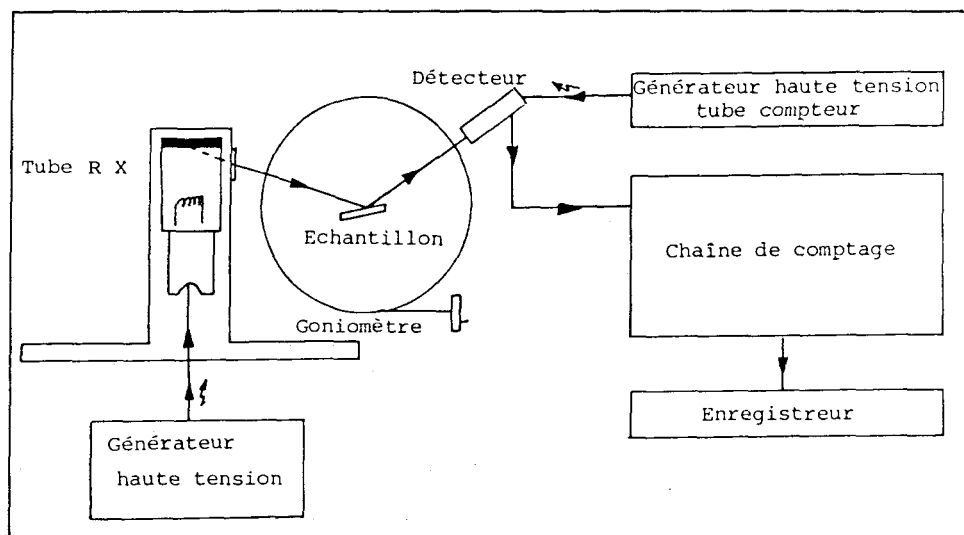


Figure II.1 : Schéma de principe du diffractomètre

En routine, les mesures sont faites sous une tension de 40 Kv et une intensité de 25 mA. Les conditions analytiques complètes sont données dans le tableau II.I.

I.1.2. Techniques de préparation des échantillons

La diffraction des rayons X est utilisée de manière qualitative, pour caractériser les minéraux en présence dans l'échantillon brut (méthode des poudres) et de manière semi-quantitative pour déterminer les proportions des différents minéraux argileux présents dans la fraction granulométrique $< 2 \mu\text{m}$ des échantillons (technique des pâtes orientées).

I.1.2.1. Préparation des poudres et interprétation

La roche est séchée, broyée finement et homogénéisée. La poudre obtenue est ensuite désorientée et déposée dans le logement d'une plaque spéciale en aluminium. L'échantillon est alors passé aux rayons X sur une distance angulaire importante ($2,5$ à $60,1^\circ 2\theta$). Les minéraux, désorientés, donnent des réflexions sur toutes les principales familles de plans réticulaires qui constituent leurs structures cristallines.

L'interprétation des diagrammes obtenus s'effectue au moyen de tableaux et de clefs tels les fichiers de l'A.S.T.M. (American Society for Testing and Materials) et les données de BRINDLEY et BROWN (1980). Les résultats sont exprimés à l'aide d'une échelle d'abondance relative (très abondant, abondant,.....,rare, très rare).

PARAMETRES	REGLAGES EN ROUTINE		
	PATES ORIENTEES	POUDRES DESORIENTEES	
SOURCE	ANTICATHODE	au cuivre : raie $K\alpha 1 = 1,54$	
	INTENSITE	25 mA	
	TENSION	40 kV	
	PUISSANCE (mA x kV)	1000 W	
GONIOMETRE	DISTANCE SOURCE-ECHANTILLON ET ECHANTILLON_FENTE DE DIVERGENCE		173 mm
	OUVERTURE	FENTE FD1	1°
		FENTE F	0,1°
		FENTE FD2	1°
	VITESSE DE ROTATION	1° 2 θ /mn	1 ou 2° 2 θ /mn
DISTANCE ANGULAIRE D'ANALYSE	de 2,49 à 28,51° 2 θ (essais naturels) de 2,49 à 14,51° 2 θ (après traitements)	de 2,49 à 60° 2 θ	
SYSTEME D'ANALYSE	COMPTEUR	proportionnel	
	DIMENSION FENETRE	7 x 18 mm	
	GAIN	x 16	
D'ANALYSE	TENSION DETECTEUR	2 x 905 V	
	SENSIBILITE	1000 cps / sec.	400 ou 1000 cps/sec.
	CONSTANTE TEMPS	2 sec.	2 sec.
ENREGISTREMENT	VITESSE DEFILEMENT	1 cm / mn	1 à 2 cm / mn



Tableau II.I : Paramètres d'analyse diffractométrique
(HOLTZAPFFEL, 1985)

I.1.2.2. Préparation des pâtes orientées

Les échantillons sont mis à déliter dans l'eau permutée puis débarrassés de leur éventuel CaCO_3 par un traitement à l'acide chlorhydrique N/5. L'excès d'acide est lavé par centrifugations successives (2500 tours/mn pendant trois minutes) jusqu'à défloculation du matériel argileux.

La défloculation est améliorée à l'aide d'un micro-homogénéiseur à hélice, puis la fraction inférieure à 2 μm est récupérée par sédimentation suivant la loi de Stokes (prélèvement des deux centimètres supérieurs de la suspension après 100 mn de décantation). Le culot de cette fraction, récupéré après centrifugation (3500 t/mn pendant 40 mn), est étalé sur des lames de verre rainurées pour fabriquer des pâtes orientées.

Trois diffractogrammes sont réalisés:

- de 2,5° à 28,5° 2 θ sur les échantillons naturels;
- de 2,5° à 14,5° 2 θ sur les échantillons saturés à l'éthylène glycol (saturation sous vide primaire pendant 12 heures). Ce traitement a pour but de faire gonfler les smectites et dans certains cas, la vermiculite;

- de $2,5^\circ$ à $14,5^\circ$ 2θ sur les échantillons chauffés à 490°C pendant deux heures (température réglée dans un four à moufle). Cette température limite est choisie pour détruire la kaolinite tout en conservant les chlorites (LUCAS et JEHL, 1961). Après ce traitement, les minéraux de la famille des vermiculites et des smectites sont déshydratés de manière irréversible.

I.1.2.3. Analyse semi-quantitative

Elle consiste à exprimer en pourcentages les quantités relatives des différents minéraux argileux contenus dans le mélange étudié. Pour cela, après avoir déterminé les minéraux argileux en présence, on somme les hauteurs de pics principaux (ordre 001) mesurés par rapport au bruit de fond stabilisé du diagramme de l'essai glycolé et on ramène le total à 100%. Les estimations sont données de 5 % en 5 % .

Diverses corrections sont appliquées à la hauteur des pics mesurés afin de tenir compte de leur surface, des recouvrements d'aires à certaines positions réticulaires et des différents états de cristallinité, variables selon les espèces argileuses.

Le pic à 10 Å de l'illite est pris comme référence. Les minéraux à pics étroits (kaolinite ou minéraux interstratifiés réguliers bien cristallisés) sont corrigés par soustraction (multiplication par 0,7 à 0,5 suivant leur cristallinité). Les minéraux à pics larges (smectite, chlorite dégradée ou minéraux interstratifiés sub-irréguliers) sont affectés d'un coefficient additif (multiplication par 1,5 à 2 suivant la cristallinité).

I.2. Analyses thermiques

I.2.1. Principe

Deux techniques d'analyse thermique sont utilisées: l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

L'analyse thermique différentielle permet de suivre les réactions ou les changements d'état d'un échantillon soumis à une élévation régulière de température. Ces réactions sont marquées par des absorptions ou des libérations d'énergie mesurées à l'aide de thermocouples par référence à un témoin inerte (alumine ou kaolin calciné en général).

Les variations d'énergie sont liées à cinq causes principales:

- formation de phases de transition (par déshydratation ou déshydroxylation par exemple dans le cas des argiles);
- décomposition;
- recristallisation;
- réactions à l'état solide (changement d'état cristallin du quartz par exemple);
- réaction avec des gaz actifs (formés par décomposition de l'échantillon ou introduit volontairement dans le four).

Les courbes obtenues sont donc fonction de la structure cristalline et de la composition chimique des matériaux, et révèlent donc en partie leur nature minéralogique (CAILLERE et HENIN, 1948).

L'analyse thermogravimétrique permet de "relier les pertes de poids aux températures et à la place des constituants dans la structure" (CAILLERE et al., 1982). Les courbes ATG donnent moins d'informations que les courbes ATD mais elles permettent par contre une approche quantitative des réactions. Nous les utilisons essentiellement pour comparer les teneurs en eau d'hydratation (eau adsorbée) et en eau de structure (hydroxyles octaédriques) des différents échantillons d'argile.

I.2.2. Appareillage

Deux analyseurs sont utilisés:

- analyseur thermique simultané NETZSCH STA 409 appartenant au S.E.S.D.*;
- analyseur thermique simultané SETARAM TAG 24 de l'Université de Lille.

Ces appareils sont équipés d'un système de saisie et de traitement de données qui permet de corriger les dérives des signaux ATD (dues à la variation de la conductivité thermique avec l'élévation de la température) et des signaux ATG (dues à la poussée d'Archimède à l'intérieur du four). Le calcul automatique des dérivées des courbes ATD et ATG permet de déterminer avec précision les températures de début et de fin de réaction.

* S.E.S.D.: Service d'Etude des Stockages de Déchets

Les analyses sont réalisées sur la roche totale à l'aide du STA 409 dans le but de mettre en évidence les impuretés éventuelles non déterminées en diffraction X et sur la fraction $< 2 \mu\text{m}$ des argiles avec le TAG 24 (qui permet d'utiliser des quantités faibles de matière - 10 à 50 mg) pour préciser la nature minéralogique des minéraux argileux.

La gamme de température utilisée est de 0 à 1200°C. La vitesse de montée en température est de 10 °C/mn. Le four du TAG 24 est balayé par un courant d'argon afin d'éviter les phénomènes d'oxydation. Le STA 409 peut travailler en atmosphère ambiante. Les produits de recristallisation à 1200 °C sont examinés aux rayons X afin de compléter les données selon les recommandations de GRIM et KULBICKI (1961).

I.2.3. Utilisation des résultats

Les argiles au cours du chauffage subissent trois réactions principales:

- une première réaction endothermique vers 100 à 200 °C liée au départ d'eau adsorbée. Elle est très importante dans le cas des smectites. Ce premier effet endothermique peut être accompagné d'un épaulement traduisant les départs d'eau liée aux cations divalents. Ces réactions s'accompagnent d'une perte de masse importante en ATG;

- un deuxième effet endothermique compris entre 450 et 700 °C qui correspond à la perte d'eau de structure liée aux octaèdres. La température de réaction dépend de la composition chimique de ces derniers. Cette réaction s'accompagne également d'une perte de masse;

- un effet exothermique précédé ou non par un effet endothermique qui correspond à la recristallisation des matériaux. Cette réaction se situe entre 800 et 1000 °C et ne s'accompagne pas de perte de masse.

Les nombreux travaux effectués sur les smectites permettent de définir 10 espèces bien typées appartenant à deux groupes (LUCAS et TRAUTH, 1965; BRADLEY et GRIM, 1951; GRIM et KULBICKI, 1961; TRAUTH, 1977; CHANTRET *et al.*, 1971)(fig.II.2.):

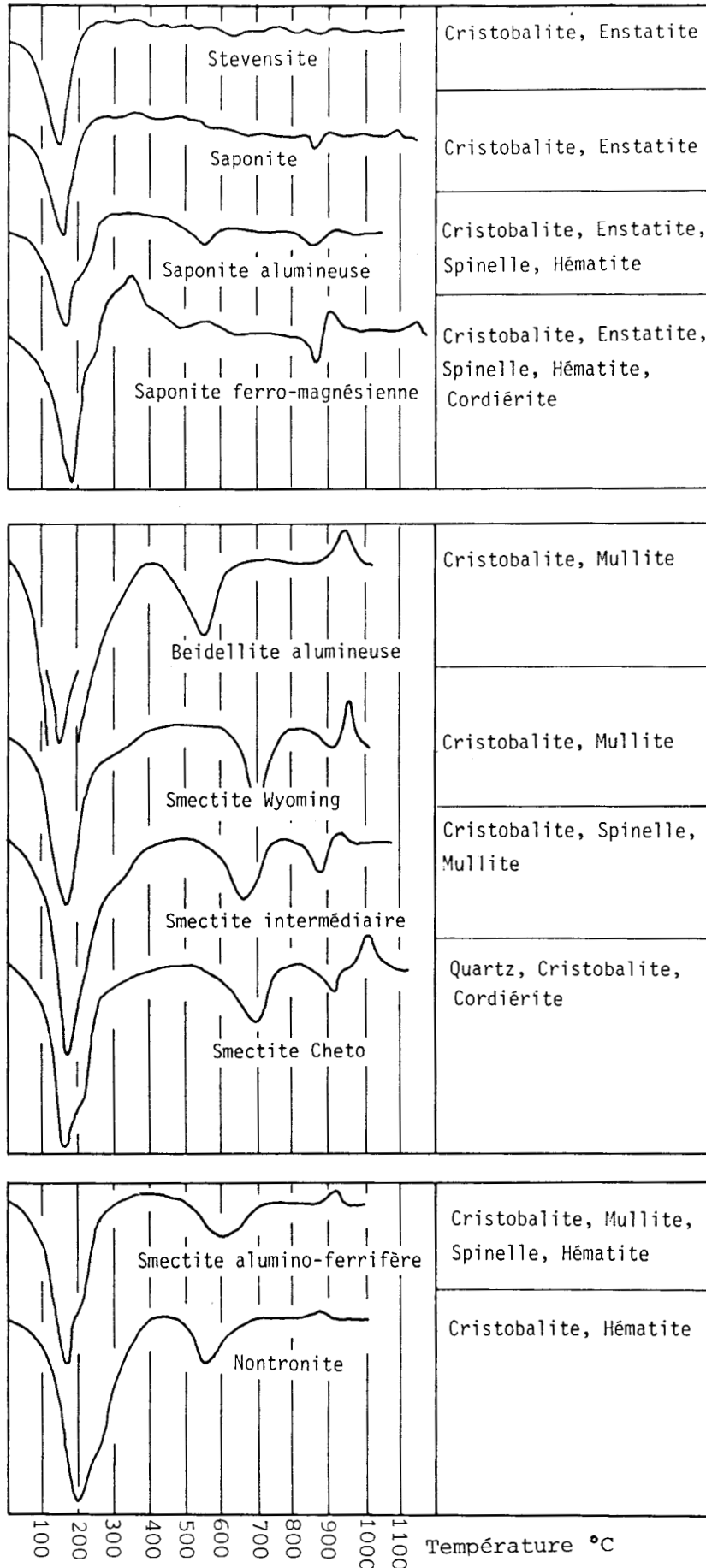


Figure II.2 : Courbes d'analyse thermique différentielle des principales familles de smectites (d'après CHANTRET et al., 1971)

- les smectites trioctaédriques (magnésiennes) (fig.II.2) sont caractérisées par la formation de minéraux de recristallisation magnésiens: enstatite ($MgSiO_3$) et cordiérite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$). Le deuxième pic endothermique, quand il existe, n'apparaît généralement pas avant 800 à 900 °C. Il est suivi immédiatement de la recristallisation. Il n'existe donc pas de phase de transition anhydre entre la déshydroxylation et la recristallisation des smectites trioctaédriques.

Dans ce groupe on distingue quatre espèces:

- les stévensites (moins de 1% d' Al_2O_3) ne présentent pas de deuxième pic endothermique avant 1000 °C;

- les saponites magnésiennes se distinguent par leur deuxième pic endothermique vers 800-900 °C;

- les saponites ferrifères présentent un faible pic endothermique vers 500-600 °C;

- les saponites alumineuses se caractérisent par la présence d'un pic endothermique précédant immédiatement la recristallisation vers 900°C.

- les smectites dioctaédriques (alumineuses et ferrifères).

Les smectites alumineuses recristallisent avec l'apparition de la mullite ($Al_2Si_2O_{13}$), du spinelle ($MgAl_2O_4$) et de la cordiérite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) quand la teneur en MgO est suffisante. Le deuxième pic endothermique très important est situé entre 500 et 700 °C. On distingue quatre espèces:

- les smectites cheto (alumino-magnésiennes): la réaction exothermique est séparée de la troisième réaction endothermique par un plateau d'autant plus long que le rapport MgO/Fe_2O_3 est important (LUCAS et TRAUTH, 1965);

- les smectites intermédiaires à tendance cheto: l'écart entre les deux réactions endothermique-exothermique entre 850 et 1000 °C est moins important que pour les smectites cheto;

- les smectites Wyoming (alumineuses) sont caractérisées par un pic endothermique suivi immédiatement d'un pic exothermique entre 900 et 950 °C;

- les beidellites très alumineuses sont marquées par un deuxième pic endothermique entre 500 et 600 °C et un pic exothermique seul entre 900 et 950 °C.

Les smectites ferrifères voient l'apparition de l'hématite (Fe_2O_3) au cours de la recristallisation. On distingue deux types:

- les beidellites (alumino-ferrifères) dont la courbe est proche de celles des smectites Wyoming mais avec un deuxième pic endothermique vers 500-650 °C et un troisième effet endothermique très atténué comme pour les beidellites très alumineuses;

- les nontronites se caractérisent par un pic endothermique à relativement faible température (500-550 °C) et un effet endothermique faible vers 800-900 °C.

Tous les intermédiaires entre ces espèces bien typées sont possibles. On définit alors les minéraux comme appartenant à une série comprise entre deux pôles. Les variations au sein d'une même série ou entre les séries sont fonction de nombreux facteurs:

- la position du premier pic endothermique de déshydratation est influencée par la nature des cations interfoliaires et par l'énergie d'hydratation des molécules d'eau qui leurs sont associées. Il peut y avoir un écart de température de l'ordre de 30 °C entre une smectite sodique et une potassique (CAILLERE *et al.* 1982). L'eau liée aux cations divalents a une énergie d'hydratation plus importante et est libérée à des températures plus élevées, créant un épaulement sur le premier pic endothermique;

- la position du deuxième pic endothermique de déshydroxylation est liée au rapport $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ et au taux de substitution tétraédrique, les argiles les plus substituées et/ou les plus ferrifères présentant en général un deuxième pic endothermique à des températures plus basses (CHANTRET *et al.*, 1971);

- la position et l'intensité des pics liées aux réactions de recristallisation vers 900-1000 °C pour la série dioctaédrique sont aussi

liées aux teneurs en MgO et Fe₂O₃ (GRIM et KULBICKI, 1961; TRAUTH et LUCAS, 1967, 1968 ;CHANTRET *et al.*, 1971): la température du troisième pic endothermique et/ou son intensité diminuent au fur et à mesure de la diminution relative du MgO par rapport à la somme Al₂O₃ +Fe₂O₃.

- la diversité des produits de recristallisation est expliquée en partie par les céramistes (notamment LERTORT, 1950; FLÖRKE, 1950, COQUERELLE, 1961; KEYSER et WOLLAST, 1961) dont les travaux sont repris par TRAUTH et LUCAS (1968) et résumés ici:

Les constituants principaux des argiles sont la silice et l'aluminium. Au cours de la recristallisation à haute température du système SiO₂-Al₂O₃, les autres oxydes, quand ils sont en faible quantité, jouent le rôle de minéralisateurs ou de ralentisseurs, ainsi:

* K₂O favorise la formation de cristobalite, alors que MgO et CaO la retardent en maintenant le quartz;

* Na₂O, H₂O, CaO et MgO empêchent la formation de la mullite s'ils sont en concentration < 1 % ;

* si les concentrations en Fe₂O₃ et MgO sont importantes, ces oxydes jouent un rôle actif dans les recristallisations, en participant à la formation de l'hématite, du spinelle ou de la cordiérite.

I.3. Examen des frottis : application au dosage du quartz

La méthode de dosage des teneurs en quartz et/ou opale est dérivée du principe de l'analyse modale (ROUBAULT, 1968). L'analyse modale d'une roche est la détermination la plus exacte possible de sa composition minéralogique quantitative. Elle conduit à attribuer à chaque minéral un certain pourcentage (en volume) de la roche.

Une des techniques couramment utilisée est celle dite du "compteur de points": le compteur de points se compose d'une surplatine qui se fixe sur la platine d'un microscope polarisant classique et qui est reliée par un câble électrique à un tabulateur. Chaque touche de ce dernier comporte un totalisateur automatique et correspond à l'un des constituants de la lame mince examinée.

On détermine le minéral placé à la croisée des réticules de l'oculaire du microscope et on appuie sur la touche correspondante. La surplatine se déplace d'une distance réglée d'avance (1/3, 1/6, 1/10 ou 1/20

de mm selon la granulométrie du sédiment) et on détermine la nouvelle phase se trouvant à la croisée des fils etc... On peut ainsi balayer régulièrement, point par point, toute la surface de la préparation .

Cette technique s'utilise habituellement avec des lames minces de roches consolidées qui permettent une détermination très précise des minéraux présents. Dans le cas de roches meubles, étudiées dans le présent travail, on utilise des frottis obtenus en déposant une pincée de sédiment mélangée à une goutte d'eau, sur une lame de verre. On étale le mélange de la manière la plus homogène possible pour obtenir une surface fine et translucide. La préparation est ensuite séchée puis scellée par une goutte de baume du Canada et une lamelle.

Seul le quartz est dosé par cette méthode. Un des totalisateurs du compteur de points est attribué aux quartz et un autre aux "non-quartz".

Les résultats sont exprimés en % volumique après comptage de 200 à 300 points par préparation.

Inconvénients de la méthode

Les erreurs de détermination peuvent altérer les résultats de manière importante. En effet, dans les frottis, il est courant que certains grains de quartz restent enrobés dans une gangue argileuse et passent inaperçus. De plus, la limite de détection au microscope optique (= 0,03 mm) ne permet pas de totaliser les grains trop petits. C'est pourquoi cette méthode relativement rapide n'est appliquée que pour la détermination approchée des teneurs en quartz des échantillons récoltés par prospection de surface (chapitres IV et V). Pour des déterminations plus précises, nous avons utilisé la spectrométrie d'absorption infrarouge.

I.4. Spectroscopie d'absorption infrarouge

I.4.1. Principe

Le passage d'un rayonnement infrarouge (0,76 à 1000 μm de longueur d'onde) à travers un milieu matériel se traduit par une perte d'énergie due surtout à l'absorption et pour partie à la diffusion (réflexion-réfraction).

La perte par absorption est fonction de la longueur d'onde. Elle se produit lorsque la longueur du faisceau infrarouge incident coïncide

précisément au niveau d'énergie requis pour faire passer les molécules rencontrées d'un état de vibration normale à un état de vibration excitée.

Chaque groupement chimique sera donc caractérisé par des fréquences spécifiques permettant de différencier les carbonates, sulfates, silicates, silice, ... (VAN der MAREL et BEUTELSPACHER, 1976). En faisant varier de manière régulière la longueur d'onde du faisceau infrarouge, on obtient un spectre de bandes d'absorptions caractéristiques de chaque groupement chimique et donc de chaque minéral présent.

L'application de la loi de Lambert-Beer (calculée pour les liquides) permet d'aborder l'analyse quantitative.

$$(1) J = J_0 e^{-\epsilon l c}$$

J = Energie transmise après la traversée de la matière
 J_0 = Energie incidente émise par la source infrarouge
 ϵ = Coefficient d'extinction spécifique qui caractérise l'absorption du rayonnement électromagnétique de fréquence ν pour un type de molécule donné
 l = Longueur du trajet optique (épaisseur de l'échantillon)
 c = Concentration de la substance à doser (Moles/litres)

de (1) on peut tirer:

$$(2) J/J_0 = e^{-\epsilon l c}$$

J/J_0 est appelé "Transmission" (T) et est exprimé en %

$$\ln T = -\epsilon l c \text{ d'où } c = \ln 1/T \times 1/\epsilon l$$

En travaillant avec une épaisseur d'échantillon constante, la quantité $1/\epsilon l$ devient constante et il est possible de construire des courbes d'étalonnage selon la fonction:

$$c = f(\ln 1/T)$$

Remarque: dans le cas de phases solides, la loi de Lambert-Beer n'est applicable que pour des trajets optiques courts et des concentrations faibles (DUYCKAERTS, 1959).

La mesure de T se fait directement sur les enregistrements (fig.II.3). To n'est jamais à 100 % de transmission à cause de l'effet du diluant. Il faut donc tracer la ligne de base de manière empirique, ce qui augmente l'incertitude de la mesure.

$$\text{On aura donc: } \ln 1/T = \ln 1/To - \ln 1/T1$$

$$\text{d'où } \ln 1/T = \ln To/T1$$

Remarque: dans la pratique, on utilise de préférence aux longueurs d'ondes une échelle en nombre d'ondes par centimètre (ν) dont l'unité est le cm^{-1}

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = 10\,000 / \lambda (\mu\text{m})$$

I.4.2. Préparation des étalons et des échantillons

Comme nous l'avons vu précédemment, la loi de Lambert-Beer ne peut être valable que pour des concentrations et des trajets optiques faibles. C'est pourquoi les conditions de préparation doivent être très rigoureuses.

On utilise le bromure de potassium (KBr) comme diluant qui, outre sa transparence aux rayonnements infrarouges, présente de très bonnes propriétés plastiques qui permettent la confection de pastilles d'épaisseur constante.

Les étalons et les échantillons sont broyés très finement pendant une heure dans un broyeur à mortier et billes d'agate, en phase liquide (acétone), afin d'obtenir une poudre d'un grain moyen proche de $2 \mu\text{m}$. Une telle finesse de poudre est indispensable pour éviter les phénomènes de diffusion qui pourraient se produire lorsque l'on travaille dans l'infrarouge proche et moyen ($2,5$ à $15 \mu\text{m}$ de longueur d'onde).

Les échantillons sont dilués à raison de $0,25\%$ en mélangeant 5 mg de poudre à 1995 mg de KBr. L'ensemble est broyé de nouveau au mortier d'agate pendant 15 mn . On prend ensuite une masse standard de ce mélange (150 mg) pour fabriquer des pastilles d'épaisseur constante par pressage (10 tonnes/cm^2) pendant une minute. Les pastilles ont un diamètre de 13 mm et une épaisseur d'environ $0,41 \text{ mm}$ (BADIA, 1974; FROHLICH et LECLAIRE, 1981).

Les étalons pour le dosage du quartz sont réalisés selon la même méthode avec du sable de Fontainebleau dont la pureté a été vérifiée par diffraction des rayons X.

Pour éviter des imprécisions trop importantes dues aux pesées, les étalons sont fabriqués à partir d'un mélange "100 % de quartz" (C_{100}) composé de 5 mg de sable dilué dans 1995 mg de KBr auquel on rajoute du KBr en proportion variable pour obtenir des concentrations de 1 à 30% (tabl.II.II).

Concentrations	Dilutions
C 30 %	0,6 g C100 + 1,4 g KBr
C 20 %	0,4 g C100 + 1,6 g KBr
C 15 %	0,3 g C100 + 1,7 g KBr
C 10 %	0,2 g C100 + 1,8 g KBr
C 7,5 %	0,15 g C100 + 1,85 g KBr
C 5 %	0,10 g C100 + 1,90 g KBr
C 2,5 %	0,05 g C100 + 1,95 g KBr
C 1 %	0,02 g C100 + 1,98 g KBr

Tableau II.II : Préparation des étalons pour le dosage du quartz par spectrométrie infrarouge

Le quartz est caractérisé en spectroscopie infrarouge par trois bandes d'absorption principales situées à 1085, 798 et 462 cm^{-1} correspondant aux trois modes de vibration des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ constituant le réseau cristallin du quartz (FROHLICH, 1981). L'attribution des autres bandes (780, 695, 395 et 375 cm^{-1}), plus délicate, est probablement liée à des effets de symétrie cristalline (fig.II.3).

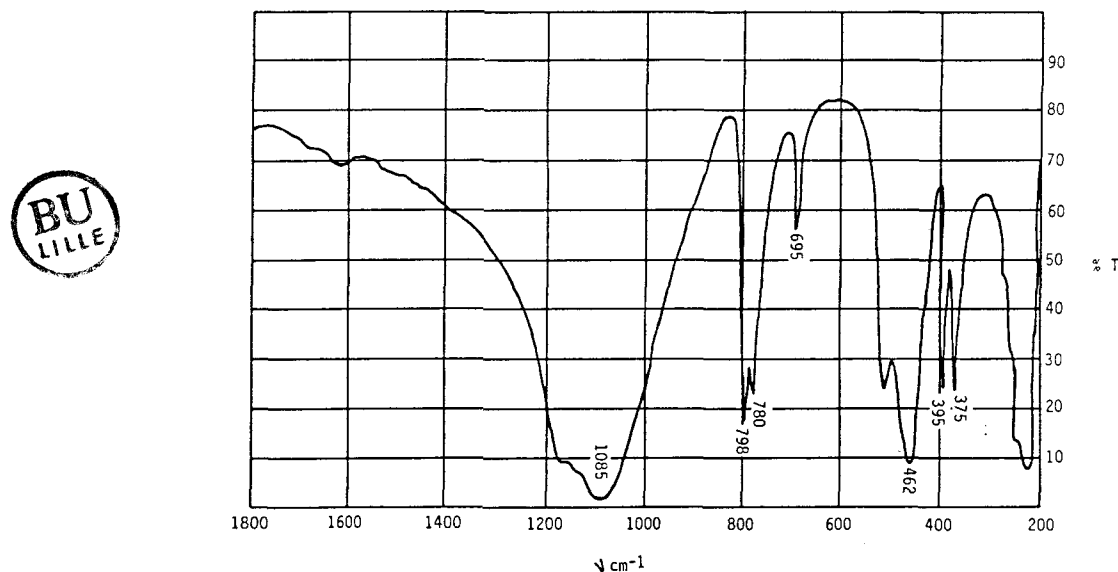


Figure II.3 : Spectre d'absorption infrarouge du quartz

Les courbes d'étalonnage sont généralement réalisées d'après la bande d'absorption à 695 cm^{-1} qui présente le plus faible coefficient d'extinction spécifique. Cependant, cette bande correspond également à une bande de la kaolinite qui est pratiquement toujours présente dans les

échantillons que nous avons étudiés. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser celle à 798 cm^{-1} pour réaliser l'abaque de dosage (fig.II.4).

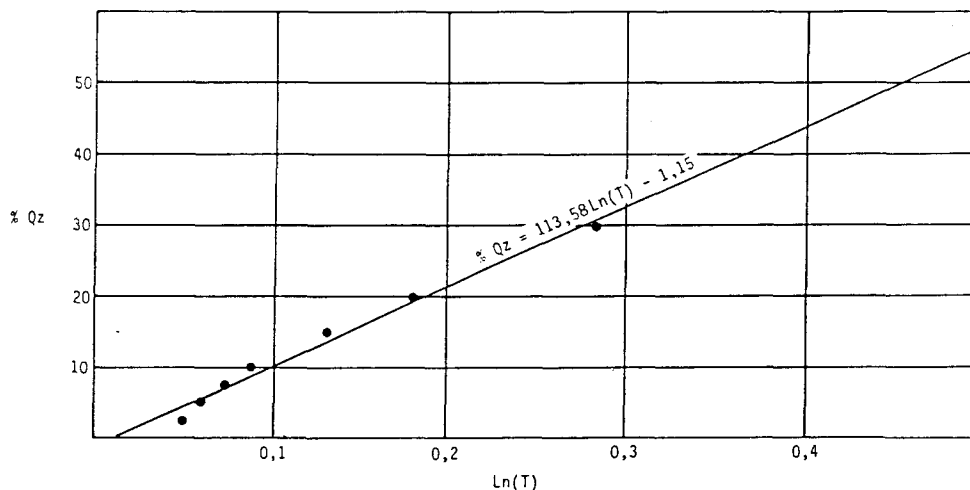


Figure II.4 : Abaque de dosage du quartz par spectrométrie infrarouge

I.5. Granulométrie fine de sédiments

I.5.1. Principe et appareillage

Le Sédigraph 5000 est un analyseur de dimensions de particules qui mesure, par l'intermédiaire d'un faisceau de rayons X, le taux de sédimentation de ces particules en suspension (fig.II.5). Il enregistre automatiquement les données en une distribution très précise des pourcentages cumulatifs des poids en fonction des diamètres de Stokes. Le Sédigraph permet principalement l'étude granulométrique dans la gamme 100 à $0,1\ \mu\text{m}$.

L'appareil est constitué de deux ensembles principaux:

- un tube à rayons X et un système de détection relié par l'intermédiaire d'un convertisseur à un enregistreur X,Y et à une table traçante donnant immédiatement les courbes granulométriques (sous forme cumulative).

- une cellule de sédimentation thermostatée remplie d'une suspension homogène de l'échantillon à analyser. Afin d'écourter le temps d'analyse, la position de la cellule est constamment modifiée. En effet, en baissant cette cellule par rapport au faisceau de rayons X on rend la hauteur de sédimentation inversement proportionnelle au temps écoulé. La vitesse de descente de la cellule est programmée par l'affichage du "taux" qui tient compte des caractéristiques de l'échantillon et des

conditions analytiques (densité des particules, température d'analyse, densité et viscosité du liquide, diamètre maximum des particules prises en compte dans l'analyse).

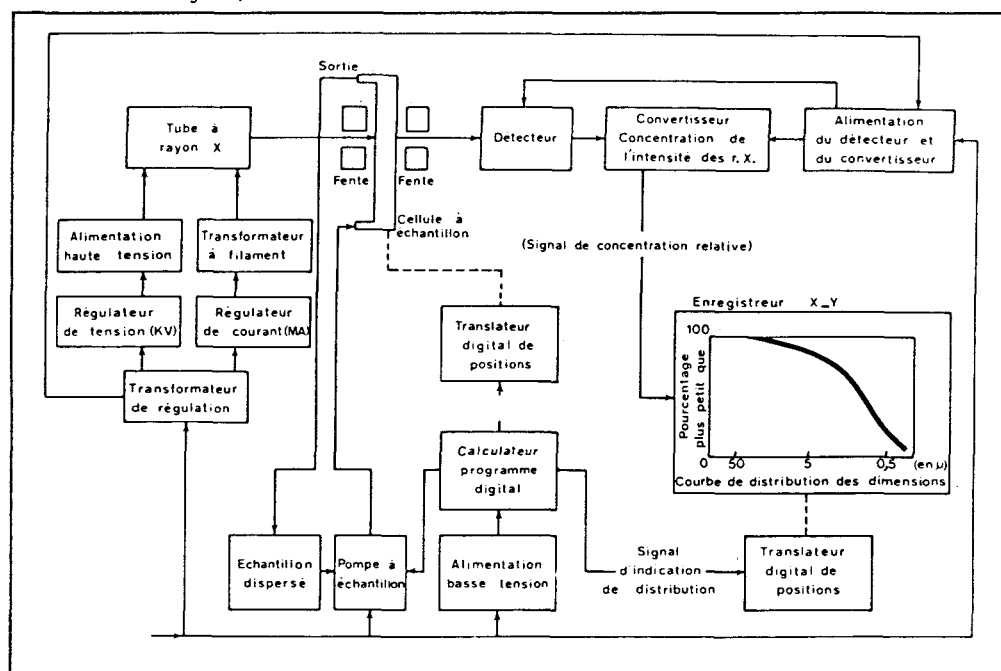


Figure II.5 : Schéma de principe du sédigraph (CALATAYUD, 1981)

I.5.2. Préparation des échantillons (CALATAYUD, 1981)

L'échantillon à analyser, sous forme d'une poudre est tamisé sous l'eau à $63 \mu\text{m}$; le passant est recueilli dans un cristalliseur où il décante. L'eau surnageante est éliminée. On homogénéise le tout et une prise d'essai de 50 ml est placée dans un tube éprouvette de 150 ml. Après avoir complété à 90 ml avec une solution à 2g/l d'hexamétaphosphate de sodium, le pH de la solution est amené à 9 avec de la soude 1N, afin d'éviter la floculation des argiles.

Le tube éprouvette est alors placé pendant 4 heures sur agitateur magnétique pour bien dissocier les particules. La suspension est ensuite passée aux ultrasons pendant 2 mn avant d'être introduite dans la cellule d'analyse.

I.5.3. Critique de la méthode

Le Sédigraph 5000 autorise une certaine tolérance dans les concentrations et traitements préliminaires et permet de diminuer considérablement les temps d'analyse de la granulométrie fine des



sédiments. La chambre de mesure du Sédigraph étant thermostatée à 30°C, les variations de température sont très faibles, ce qui contribue à la justesse des résultats. La préparation de l'échantillon est l'opération primordiale pour l'obtention d'un résultat le plus fiable possible, particulièrement dans le cas de matériaux riches en argiles, sensibles aux phénomènes de floculation-défloculation.

Si toutes ces conditions sont respectées, le résultat de l'étude est excellent et reproductible avec une marge d'incertitude de 2 à 3% (FAUDOT, 1974).

I.6. Etablissement d'une minéralogie semi-quantitative de la roche totale

En considérant que les mélanges étudiés sont constitués uniquement de quartz, d'argile et de CaCO_3 , il est possible de définir une composition minéralogique approchée. La somme du CaCO_3 , déterminé par calcimétrie, et du quartz, déterminé par infrarouge, donne la quantité de minéraux non argileux. La différence à 100 % donne la quantité de minéraux argileux. Les proportions de ces différents minéraux argileux, obtenus par diffraction des RX sur la fraction $< 2\mu\text{m}$, sont recalculées par rapport à cette quantité d'argile déduite.

II. PROPRIETES CHIMIQUES

II.1. Géochimie de la roche totale

Le principe et la préparation des échantillons en vue de l'analyse géochimique par spectrométrie d'absorption atomique et moléculaire ont été largement décrits (PINTA, 1971; C.E.A., 1963; DECONINCK, 1982), c'est pourquoi nous nous limitons à un exposé très sommaire des techniques.

Les échantillons séchés à 105°C, broyés et homogénéisés sont mis en solution par trois types d'attaque:

- attaque fluo-nitrique sous pression pour le dosage spectrophotométrique (absorption atomique) de la silice et de l'alumine, en flamme protoxyde-acétylène (2900°C);

- attaque alcaline pour le dosage spectro-photométrique de CaO, MgO, Fe₂O₃, Sr, Mn et Zn, en flamme air-acétylène (2100°C);

- attaque fluo-perchlorique permettant le dosage par émission atomique de Na₂O et K₂O et absorption atomique de Li, Ni, Cr, Co, Cu, Pb et V. La solution issue de cette attaque est également utilisée pour le dosage par absorption moléculaire (colorimétrie) de TiO₂.

Le matériel de mesure se compose d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 5000 automatisé et d'un colorimètre Perkin-Elmer 55 E. La précision analytique est de 3 % pour les éléments majeurs et de 10 % pour les éléments traces.

II.2. Microanalyse par sonde électronique

II.2. 1. Principe et appareillage

Le microanalyseur à sonde électronique (abrégé couramment en "microsonde électronique") peut être considéré comme un tube à rayons X à foyer fin, dont on aurait remplacé l'anticathode en métal par l'échantillon à étudier, le rayonnement X primaire caractéristique étant analysé par un spectromètre.

La figure II.6 représente le schéma de principe de l'appareil: dans une colonne sous vide (analogue à celle d'un microscope électronique), un ensemble d'optique électronique (canon à électrons, anode à la masse et lentilles électroniques) produit un faisceau d'électrons très fin (environ 1 μm de diamètre) au niveau de la préparation: ce faisceau constitue la sonde électronique.

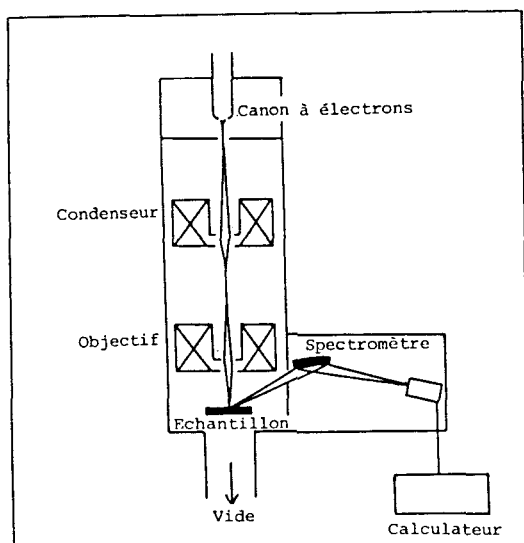


Figure II.6 : Schéma de principe de la microsonde électronique

L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon est responsable de la formation de différents signaux, notamment:

- des électrons secondaires qui permettent de donner une image de l'objet analysé (microscope électronique à balayage);
- des rayons X, de longueur d'onde spécifique pour chaque élément chimique, dont les intensités comparées à celles de témoins massiques de composition parfaitement connue permettent l'analyse chimique quantitative.

L'appareil utilisé est une microsonde électronique CAMEBAX entièrement automatisée selon la version "micro". Elle est équipée de trois spectromètres qui permettent l'utilisation simultanée des trois cristaux analyseurs (PET, TAP, LIF *). Les éléments suivants sont analysés dans leur raie K : Si et Ca par référence à l'andradite, Al et Na par référence à l'albite, K par référence à l'orthose, Fe^{3+} , Mg, Ti et S par référence à des oxydes purs. Les résultats obtenus sont corrigés des effets de numéro atomique, absorption et fluorescence (méthode Z.A.F.) et sont exprimés en concentration massique d'oxydes (DEBRABANT *et al.*, 1986).

La microsonde ne permettant pas de distinguer Fe^{3+} de Fe^{2+} , tout est comptabilisé sous forme de Fe^{3+} .

II.2.2. Préparation des échantillons et traitement des données

II.2.2.1. Analyse semi quantitative ponctuelle

* Préparation des échantillons (DELBART, 1983)

La technique de récupération de la fraction inférieure à 2 μm est identique à celle utilisée pour la fabrication des pâtes orientées en vue de l'analyse diffractométrique (cf. I.1.2.). 0,1 g de cette fraction sèche dilués dans 10 ml d'eau permutée. On prélève 2 ml de cette solution auxquels on ajoute 10 ml de butylamine-synthèse avant de disperser aux ultrasons pendant 15 mn. Une goutte de cette préparation est ensuite déposée sur un support en graphite pur poli (électrode pour spectrographie d'arc). Après séchage à température ambiante on vaporise sur la préparation un film de carbone d'environ 250 Å d'épaisseur.

* Exploitation des résultats

Pour limiter les erreurs dues à la petite taille des particules, on procède à un grand nombre d'analyses (40) sur un même échantillon. Pour que le choix des particules à analyser soit le plus représentatif possible de

l'échantillon, on choisit sur l'objet une plage quelconque d'environ 100 μm^2 et on analyse systématiquement toutes les particules (l'utilisation d'une photo de la zone explorée permet d'éviter les répétitions accidentelles).

Les résultats sont ensuite normés à 100 % afin de permettre des comparaisons directes, puis sont classés en fonction de leurs caractéristiques chimiques. Ce classement met en évidence une ou plusieurs classes géochimiques dont les moyennes sont utilisées pour calculer les formules structurales des minéraux argileux et pour définir leurs caractéristiques.

Dans le cas où une famille de particules montre une évolution entre deux pôles chimiques, les formules sont calculées à la fois pour la moyenne et pour les deux pôles.

II.2.2.2. Analyse de la roche totale

Dans certains cas, afin de gagner du temps par rapport aux analyses géochimiques classiques, la roche totale est analysée à la microsonde. Les échantillons sont broyés très finement pour confectionner des pastilles compactées à la presse infrarouge (paragraphe I.4). Les pastilles sont métallisées et on réalise 10 analyses sur une surface de 100 μm^2 . La moyenne des analyses donne la composition chimique approchée.

II.2.2.3. Analyse continue et cartes de répartition élémentaires

Les échantillons compactés provenant de la simulation de stockage du projet Stripa (chapitre VI) sont analysés selon un profil continu en programmant par avance le pas de déplacement du porte échantillon et les surfaces successives d'analyse.

Les échantillons enrobés dans une résine (Araldite) sont finement polis (pâte diamantée de 0,2 μm). L'équidistance est réglée à 100 μm et la surface d'analyse à 100 μm^2 . Les résultats sont normés à 100 % (pour permettre des comparaisons directes) et sont utilisés pour construire des profils chimiques qui mettent en évidence d'éventuelles zones d'hétérogénéité ou des gradients de concentration.

Lorsqu'une telle zone apparaît, il est important de savoir si elle est due à la présence de minéraux particuliers (ou d'impuretés accidentelles) ou si elle est diffuse dans la zone analysée. Pour cela, il est possible de réaliser des images X des rayonnements spécifiques d'un

élément chimique sélectionné qui en donnent la carte de répartition (COULON, 1986).

II.3. Dosage du carbone et du soufre organique

II.3.1. Principe et appareillage

Le principe de l'analyse est proche de celui de la spectrométrie d'absorption infrarouge (paragraphe I.4.). Le CO_2 et le SO_2 absorbent l'énergie aux longueurs d'ondes respectives de 4,3 μm et 7,4 μm du spectre infrarouge.

L'appareil utilisé est un analyseur carbone-soufre LECO CS 125. Il est équipé d'un four à induction à haute fréquence qui permet la combustion très rapide des échantillons. Le CO_2 et le SO_2 formés, sont portés par un courant d'oxygène pur dans des cellules de mesures. Ces dernières sont identiques pour le dosage du carbone et du soufre. La source infrarouge est constituée d'un filament en nichrome porté à une température approximative de 850°C.

Le détecteur est constitué d'un filtre sélectionnant les fréquences spécifiques d'absorption du CO_2 et du SO_2 et d'un détecteur semi-conducteur sensible aux variations d'énergie I.R..

Les variations d'énergie sont transmises, par l'intermédiaire d'un amplificateur, à un calculateur qui les compare à celles d'étalons en intégrant les masses d'échantillons utilisées. Les résultats sont donnés en pourcentages pondéraux de carbone et de soufre avec une précision de la mesure de $\pm 5\%$ (Notice LECO CS 125, 1986)(fig.II.7).

Remarque: Les échantillons sont introduits dans le four à l'aide d'un système pneumatique. Le four est ensuite purgé par un courant d'oxygène ce qui permet d'éviter toute introduction accidentelle de gaz carbonique.

II.3.2. Analyse

Les analyses sont réalisées à la fois sur la roche totale et sur la fraction décarbonatée afin de faire la part entre le carbone organique et le carbone minéral.

La décarbonatation s'effectue à l'HCl N/10 dans des creusets filtrants en porcelaine calcinée. Après rinçage à l'eau permutée et séchage, les creusets sont directement introduits dans le four, ce qui

présente l'avantage d'éviter de nombreuses manipulations responsables d'erreurs plus ou moins importantes.

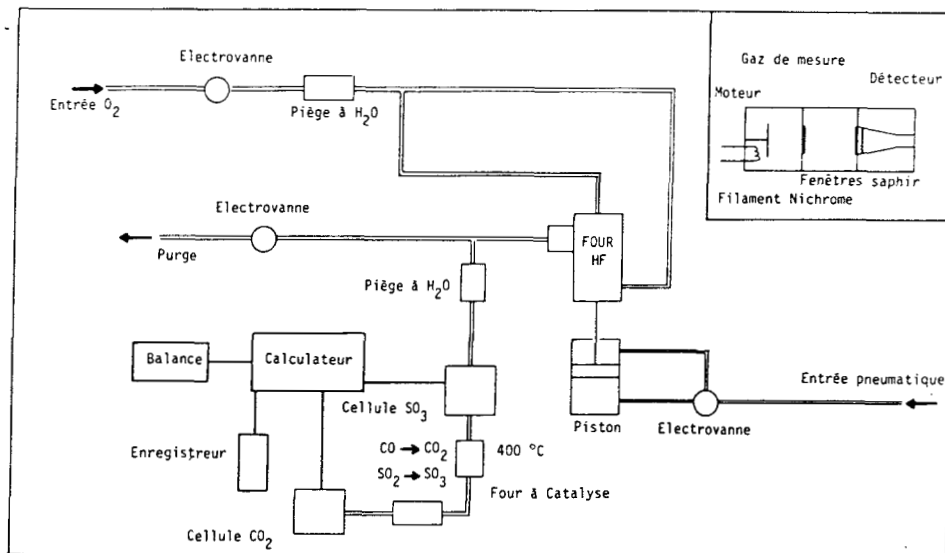


Figure II.7 : Schéma de principe de l'analyseur carbone-soufre

III. PROPRIETES D'ECHANGE

III.1. Capacité d'échange cationique

Une des particularités principales des smectites est la présence de cations échangeables adsorbés à la surface et entre les feuillets. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et H^+ sont les cations échangeables les plus courants mais de faibles quantités de K^+ et Li^+ peuvent s'échanger également.

La capacité d'échange cationique (CEC) représente la quantité maximale de cations susceptibles d'être fixés par une argile. Elle est induite par les déficits de charge créés par les substitutions isomorphiques (tétraédriques et octaédriques) et par les phénomènes de bordure liés aux cassures des minéraux. Dans les minéraux non gonflants, la CEC est due exclusivement aux charges libérées par cassure en bordure de minéraux. Pour les smectites et vermiculites, ces phénomènes ne représentent que 20 % de la CEC, le reste étant lié aux déficits de charges compensés en position interfoliaire.

La CEC n'est pas équivalente à la charge du feuillet qui comprend, en plus des cations échangeables, un certain nombre de gros cations (potassium notamment) difficilement échangeables. CAILLERE *et al.*, (1947)



montrent que le magnésium peut également être parfois fixé dans les smectites.

Le principe de la mesure consiste à saturer la capacité par un cation (dit de saturation) et à le doser après l'avoir déplacé par un deuxième cation (dit d'extraction). Les résultats sont exprimés en milliéquivalents par 100 g d'argile sèche (méq/100g). Un méq/100g exprimé sous forme d'oxyde est égal à 0,031 % de Na_2O , 0,028 % de CaO ou 0,047 % de K_2O (GRIM, 1968).

La présence de phases non argileuses associées aux argiles peut modifier considérablement la capacité d'échange: les zéolites et certaines matières organiques ont une capacité pouvant atteindre respectivement 300 et 500 méq/100g (GRIM, 1968).

De nombreuses techniques de dosage de la CEC utilisant des cations de saturation et d'extraction, et travaillant à des pH variés, sont utilisables. Les résultats obtenus sont souvent différents du fait de la plus ou moins grande aptitude des cations de saturation à déplacer les cations échangeables et à saturer la capacité.

Quatre méthodes ont été expérimentées au S.E.S.D.:

- la méthode "Césium/Potassium" utilise Cs^+ pour la saturation et K^+ pour l'extraction;
- la méthode METSON utilise l'acétate d'ammonium comme cation de saturation et le sodium comme cation d'extraction;
- la méthode "Baryum" ne nécessite pas de cation d'extraction. On échange Ba^{++} avec les autres cations et on le dose directement après mise en solution par attaque acide;
- la méthode "Cobaltihexamine" consiste à saturer l'argile avec une solution titrée de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ et doser en retour sur le filtrat soit l'ammonium, soit le cobalt.

Les résultats obtenus, bien que différents, présentent de bonnes corrélations (fig.II.8). C'est la méthode METSON qui est finalement retenue parce qu'elle est la moins coûteuse et la plus utilisée (elle permet donc des comparaisons plus faciles avec les données publiées).

Les analyses sont effectuées à l'Institut National de Recherche Agronomique (INRA) d'Arras. La précision des mesures est de 4 % .

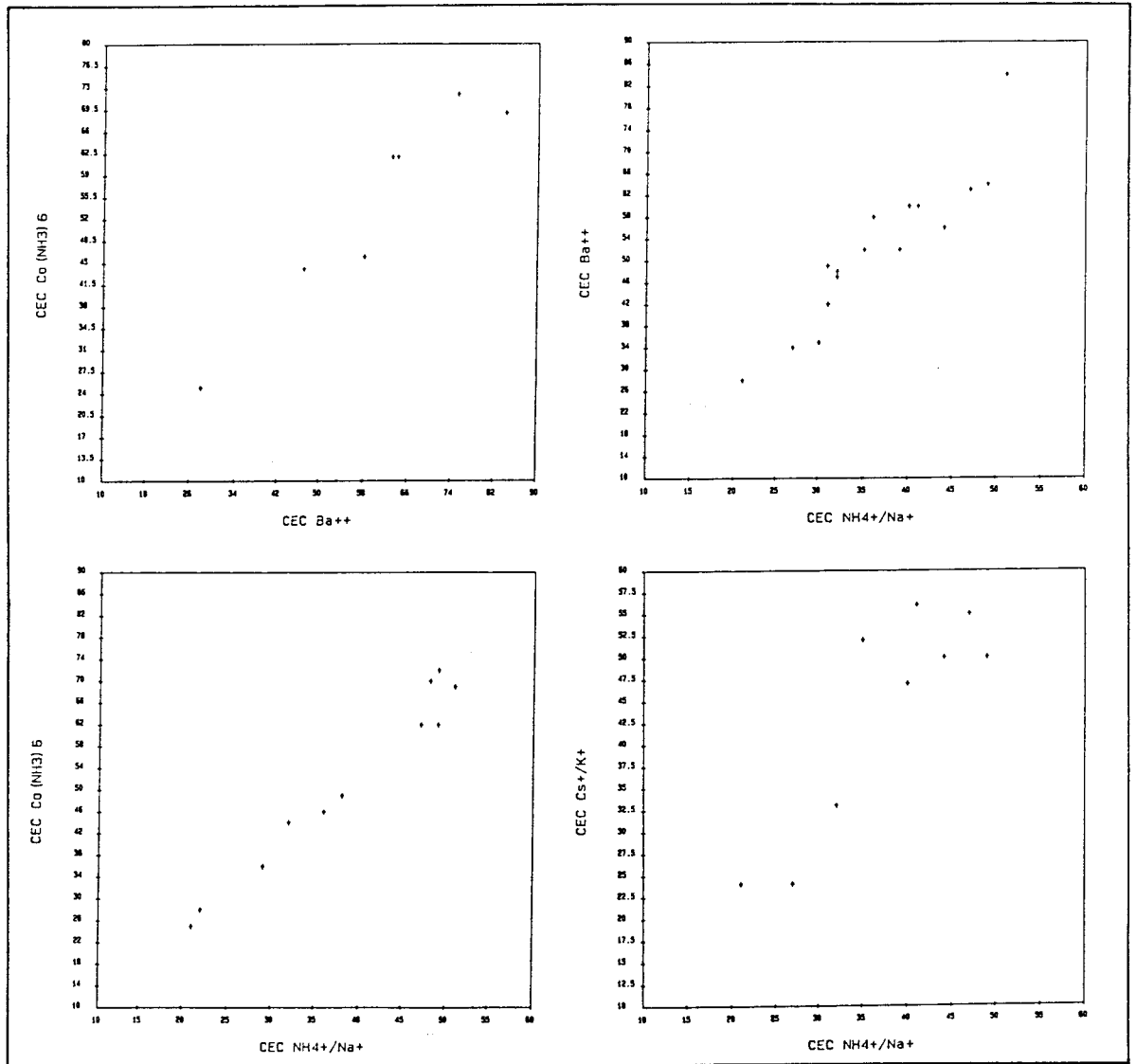


Figure II.8 : Corrélations entre différentes méthodes d'analyse des capacités d'échange cationique

III.2. Surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau représente sa surface totale par unité de poids. Dans le cas des argiles, elle est égale à la somme des surfaces externes et internes: elle est donc fortement liée à la minéralogie, la taille des particules et la capacité d'échange.

Les analyses sont réalisées au S.E.S.D. où l'on utilise la "méthode du bleu de méthylène" décrite par WHITE et COWAN (1960). Cette technique facilement réalisable, est très utilisée en prospection et en génie civil pour classer les sols argileux et a fait l'objet d'une standardisation (norme AFNOR P 18.592) (Laboratoire Central des Ponts et

Chaussées, 1979). Elle consiste à verser des doses élémentaires d'une solution titrée de bleu de méthylène dans une suspension aqueuse contenant une masse connue d'argile sèche (105 °C pendant 24 h) à analyser. Après chaque ajout, on contrôle l'adsorption jusqu'à ce que le bleu de méthylène soit en excès dans la suspension. On mesure alors la quantité de bleu de méthylène utilisée et on calcul la surface correspondant à cette quantité en sachant que l'aire occupée par une molécule de bleu de méthylène est de 130 \AA^2 et que sa masse moléculaire est 373 (LEFEVRE et LAJUDIE, 1987). Les résultats sont exprimés en m^2/g . La précision relative sur la mesure du "bleu" est de 7 % (LCPC, 1979).

IV. PROPRIETES PHYSIQUES

Toutes les études des propriétés physiques ont été réalisées par le S.E.S.D.

IV.1. Limites d'Atterberg

IV.1.1. Définitions

La consistance d'une argile est fonction de sa teneur en eau. Par convention, on définit quatre états: l'état liquide, l'état plastique, l'état solide avec retrait et l'état solide sans retrait.

Les limites d'Atterberg représentent les teneurs en eau qui marquent les frontières entre les différents états:

- la limite de liquidité W_L correspond au passage de l'état liquide à l'état plastique;

- la limite de plasticité W_p marque le passage de l'état plastique à l'état solide avec retrait (appelé également état friable) ;

- la limite de retrait W_R coïncide au seuil entre l'état solide avec retrait et l'état solide sans retrait (PELTIER, 1969).

L'intervalle entre deux limites consécutives définit la zone des teneurs en eau qui correspond à un état déterminé. La différence $W_L - W_p$, qui définit l'étendue du domaine plastique, est appelée indice de plasticité et notée I_p .

IV.1.2. Principe de la mesure

L'ensemble des mesures de limites d'Atterberg a été réalisé au S.E.S.D.

IV.1.2.1. Limite de liquidité

C'est la teneur en eau au dessus de laquelle un sol s'écoule sous son propre poids. Elle est mesurée par la méthode du *Fall-Cone* (pénétrromètre de consistance): on mesure la hauteur d'enfoncement d'un cône qu'on laisse tomber dans l'argile . En reliant cette hauteur à la teneur en eau, on obtient la limite de liquidité.

IV.1.2.2. Limite de plasticité

Elle correspond à la teneur en eau pour laquelle le mortier peut encore se pétrir avant de perdre toute cohérence.

Expérimentalement, on forme un boudin qu'on amincit progressivement. La limite de plasticité correspond à la teneur en eau du mortier qui se brise en tronçons au moment où son diamètre atteint 3 mm.

IV.1.2.3. Limite de retrait

Elle est mesurée en suivant la variation de volume d'un échantillon en fonction de sa teneur en eau. Quand la teneur en eau diminue, le volume de l'échantillon décroît linéairement jusqu'à un seuil, qui correspond à l'entrée en contact des grains, où le volume cesse de décroître. Ce seuil correspond à la limite de retrait.

La construction de la courbe expérimentale de retrait s'effectue habituellement à l'aide de mercure pour mesurer les volumes correspondant aux différentes teneurs en eau (PELTIER, 1969).

IV.1.3. Discussion

Bien que le mode de détermination de ces limites soit empirique et peu scientifique, l'expérience dans le domaine de la géotechnique montre qu'elles sont un précieux élément d'appréhension du comportement d'un sol.

Dans le cas des barrières ouvragées, la connaissance de ces limites permet de choisir les matériaux argileux qui présentent le plus large domaine plastique afin de conserver au maximum la propriété du matériel tampon dans des conditions de circulations d'eaux pouvant varier pendant la durée du stockage.

IV.2. Teneurs en eau

Les argiles s'hydratent naturellement au contact de l'air humide. L'aptitude de l'argile à absorber l'eau est évaluée en mesurant les différences de masse entre deux états standards:

- état humide obtenu en plaçant l'argile en poudre dans une étuve à 20 °C et 60 % d'humidité de l'air;
- état sec de référence obtenu en séchant l'argile à 105 °C pendant 24 h.

IV.3. Aptitude à la compaction et gonflement

L'aptitude à la compaction est estimée en mesurant les densités de blocs d'argiles compactées isostatiquement sous une pression standard (100 MPa). Les mesures de densité sont effectuées pour des teneurs en eau stabilisées* (densités apparentes notées ρ_a) et sont recalculées pour un état anhydre (densité sèche notée ρ_d). Les échantillons sont ensuite usinés afin de réaliser des essais oedométriques (oedomètre de TERZAGHI (1924)) qui permettent de mesurer leur gonflement quand on les soumet à des cycles d'entrée-sortie d'eau pure.

Le gonflement a trois origines:

- le gonflement osmotique, dû à la différence de concentration des ions dans l'eau d'hydratation et entre les particules d'argile;
- le gonflement mécanique, issu de la tendance du liquide à réintégrer le matériel pour combler le déficit de pression hydrostatique créé par la compaction;
- le gonflement cristallin, lié à l'hydratation des ions interfoliaires des minéraux argileux. Le gonflement cristallin est donc lié à l'énergie d'hydratation des cations; il sera beaucoup plus important pour une smectite sodique que pour une illite par exemple.

* Etuve humide à 60 % d'humidité relative et 20°C.

IV.4. Conductivité thermique

La propagation de la chaleur dans un matériau immobile, s'effectue par conduction lorsqu'il y a une différence de température entre deux points. La propriété de conduire cette chaleur s'appelle la conductivité thermique.

Les mesures des conductivités thermiques sont réalisées au S.E.S.D. sur des argiles compactées, pour des teneurs en eau stabilisées. L'appareil utilisé est un conductivimètre Shoterm QTM de chez SHOWA-DENKO qui utilise la technique du fil chaud. Le principe et la méthode de mesure sont décrits par BEZIAT (1987). La conductivité thermique est notée λ et est exprimée en Watt/mètre et par degré Kelvin (W/m.°K).

CHAPITRE III

RECHERCHE DE MATERIAUX ARGILEUX NATURELS

I. INTRODUCTION

L'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (A.N.D.R.A.), soucieuse de valoriser et d'utiliser les ressources françaises en matériaux argileux, a demandé au Bureau de Recherches Géologiques et Minières (B.R.G.M.) de lui proposer un certain nombre d'échantillons, issus de différentes formations géologiques, afin de sélectionner les gisements dont les matériaux possèdent les caractéristiques physico-chimiques adéquates à la fabrication de barrières ouvragées.

18 échantillons ponctuels sont choisis dans 14 gisements (fig.III.1) situés hors contraintes foncières (LE BERRE, 1981). Après les avoir présentés dans leur contexte géologique, nous donnons les résultats des études permettant de choisir les matériaux les plus favorables et nous les comparons à l'argile commerciale Volclay MX 80 utilisée comme composant des barrières ouvragées par la Suède (PUSCH, 1983).

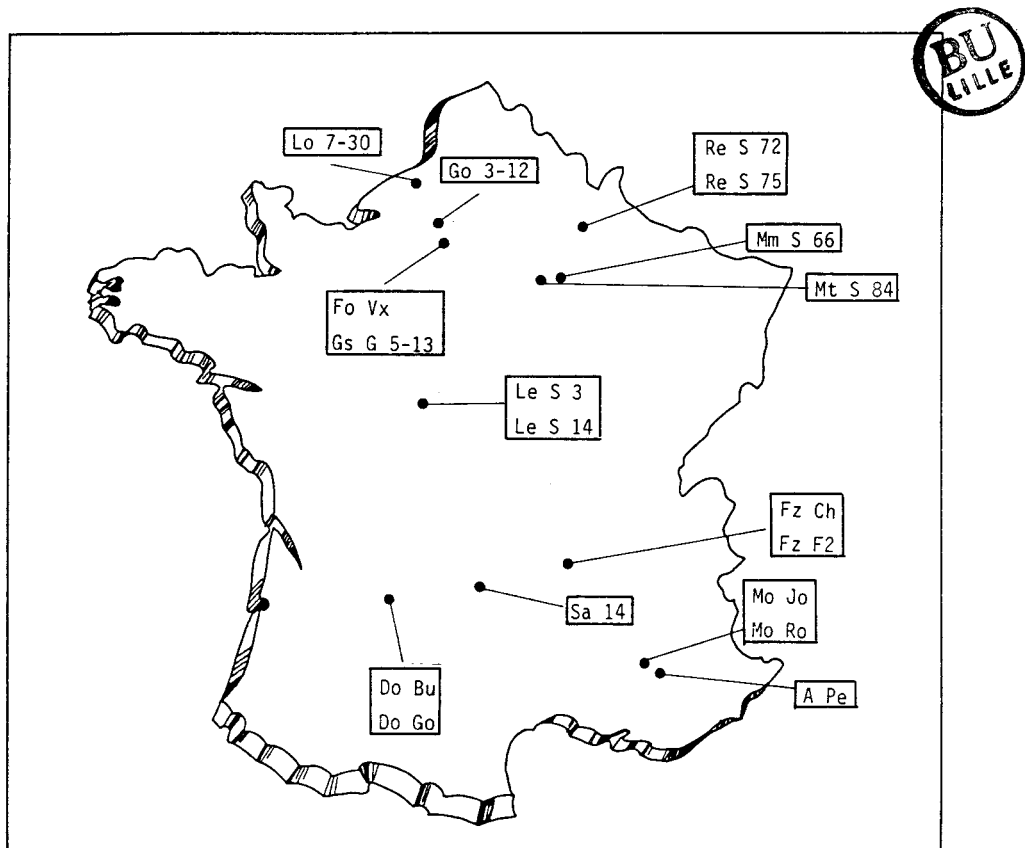


Figure III.1 : Situation géographique des échantillons étudiés

II. PRESENTATION DES ECHANTILLONS.

II.1. Argiles du Gault du Bassin de Paris.

Le faciès des Argiles du Gault est représenté par des argiles noires, plus ou moins plastiques, parfois sableuses, qui s'étendent sur pratiquement toute la bordure du Bassin de Paris (fig.III.2). Ces argiles, utilisées historiquement pour la fabrication de tuiles et de briques, sont très riches en smectite associée à des traces d'illite et de kaolinite.

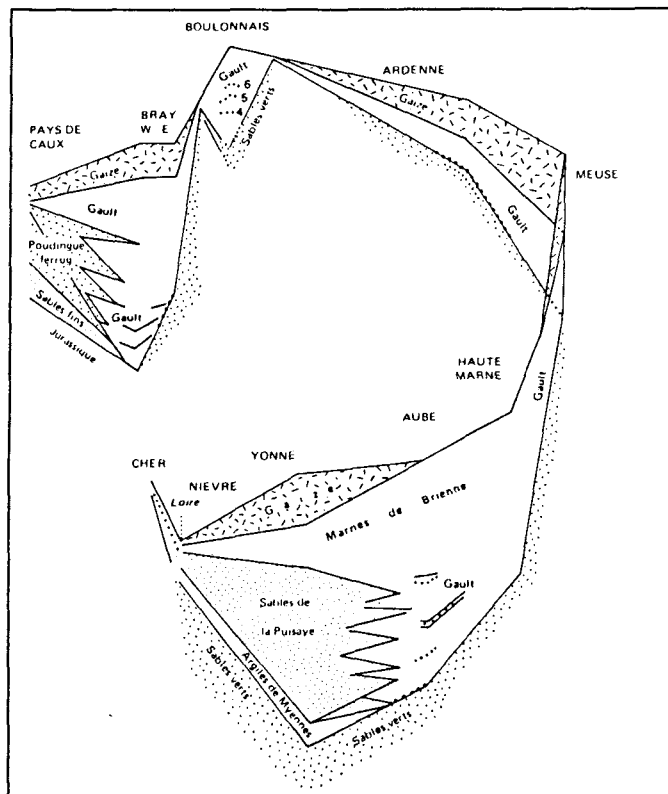


Figure III.2 : Diagramme des variations de faciès dans l'auréole de l'Albien du Bassin de Paris (DESTOMBES, 1980)

Du point de vue paléogéographique, ces sédiments correspondent à des matériaux formés en milieu marin ouvert avec des courants faibles permettant la décantation des argiles.

Nous nous intéressons plus particulièrement à l'Albien de l'Ardennes et du Pays de Bray où sont prélevés les échantillons.

* Dans les Ardennes, l'épaisseur des argiles est faible (2 à 10 m). Elles reposent sur les sables verts de l'Albien inférieur et sont surmontées de la Gaize de l'Albien terminal (BONTE et HATRIVAL, 1966).

Deux échantillons sont prélevés:

- ReS 72 est prélevé au fond d'un puits creusé à la bêche à 2,5 km à l'Est de Wagnon (à 15 km au Nord-Est de Reethel);

- ReS 75 est prélevé à 3 km au Nord-Ouest de Saulces Montclin à 15 km au Nord Est de Reethel (tab.III.I).

Echantillons	Cartes géologiques consultées		COORDONNEES LAMBERT		
			X	Y	Z
Re S 72	Rethel	1/50 000	753,58	1216,56	196
Re S 75	Rethel	1/50 000	753,95	1210,73	103
Lo 7-30	Londinières	1/50 000	530,25	1228,09	95
Go 3-12	Gournay	1/50 000	551,46	1197,46	145
Le S 3	Levroux	1/50 000	546,27	226,99	183
Le S 14	Levroux	1/50 000	549,1	229,7	179
Fo Vx	Gisors	1/50 000	547,2	160,5	135
Gs G 5-13	Gisors	1/50 000	546,09	166,48	115
Mm S 66	Montmort	1/50 000	704,47	124,81	207
Mt S 84	Montmirail	1/50 000	691,50	1131,07	222
Sa 14	Mauriac	1/80 000	602,05	319,26	610
Fz Ch	Montbrison	1/50 000	743,73	73,75	365
Fz F2	Montbrison	1/50 000	743,00	70,51	360
A Pe	Cavaillon	1/50 000	843,05	184,70	400
Mo Jo	Carpentras	1/50 000	829,05	200,05	250
Mo Ro	Carpentras	1/50 000	828,90	199,70	225
Do Bu	Bergerac	1/80 000	487,60	3275,70	175
Do Go	Villereal	1/80 000	484,60	3277,00	179



Tableau III.I : Localisation des échantillons étudiés

* Le Gault du Pays de Bray affleure de part et d'autre de l'anticlinal du Bray sous forme d'argiles plastiques, parfois collantes, de couleur gris-verdâtre à gris-noir. Elles sont très faiblement calcaires et parfois associées à des passées de nodules phosphatés. Les formations, d'une puissance de 20 à 60 m, reposent directement en transgression sur les sables wealdiens ou sur les assises marno-calcaires portlandiennes au Nord (GIOT et MEDIONI, 1976) et sur les sables verts de l'Albien inférieur au Sud (KUNTZ et al., 1978). Elles sont recouvertes par la Gaize de l'Albien terminal.

Deux échantillons sont prélevés:

- Lo 7-30 provient de la région de Londinières (Seine-Maritime) au Nord-Est de Fresles;

- Go 3-12 a été prélevé à 5 km à l'Ouest de Gournay (Seine-Maritime) (tab.III.I).

II.2. Argiles cénomaniennes du Bassin de Paris

Les dépôts du Cénomaniens du Sud-Ouest du Bassin de Paris correspondent à une phase transgressive. Ils sont discordants sur le Jurassique supérieur et débutent par un épisode détritique marqué par les Sables de Vierzon (sables glauconieux verdâtres ou roux d'une puissance de 20 à 30 m). Ils correspondent à un dépôt de milieu marin peu profond avec un système de courants importants remaniant les matériaux déposés (ALCAYDE, 1980). Viennent ensuite les Marnes à Ostracées représentées par des marnes et argiles noires ou gris-vert. Elles sont souvent glauconieuses et correspondent donc également à des dépôts marins de faible profondeur mais cette fois avec un régime de courants plus faibles permettant la sédimentation de matériaux fins. L'épaisseur est d'une vingtaine de mètres. La fraction argileuse de ces sédiments est constituée essentiellement de smectite et d'un peu de kaolinite (ALCAYDE, 1980).

Une prospection de surface réalisée par le B.R.G.M. a permis de mettre en évidence, au sommet des Marnes à Ostracées, des affleurements d'argiles riches en smectite d'où proviennent deux échantillons (LE BERRE, 1981):

- LeS 3 a été prélevé à 7 km au Nord de Levroux (Indre);

- LeS 14 a été prélevé à 2 km de Vicq-sur-Nahon, à 14 km au Nord Ouest de Levroux (tab.III.I).

II.3. Argiles plastiques du Sparnacien de la région de Gisors (Eure)

Après la régression de la mer crétacée au Campanien, le Bassin de Paris n'est plus jamais totalement immergé. La première partie du Paléogène est donc marquée par la présence de faciès continentaux formés au cours de cinq cycles sédimentaires (DEBELMAS, 1974) (tab.III.II).

		W et NW	E. SE ou S	
OLIGOCÈNE	Cycle STAMPIEN	STAMPIEN s.s.	Argile à meulière de Montmorency Marnes à huîtres, sables de Fontainebleau	Calcaire de Beauce (Aquitainien) Calcaire d'Étampes
		SANNOISIEN	Argile verte, calcaire de Sannois	Calcaire de Brie
	Cycle BARTONIEN	LUDIEN	gypses et marnes Marnes à Pholadomya ludensis	Calcaire de Champigny
		MARINESIEN	Sables de Marines Sables de Cresnes	Calcaire de Saint-Ouen
EOCÈNE	Cycle LUTÉTIEN	AUVERSIEN	Paléosoils, grès de Beauchamp Sables d'Auvers et de Beauchamp	Calcaire de Nogent-l'Artaud
		Supérieur	Caillasses	
	Cycle YPRÉSIEN	Moyen	Calcaire à Miliotes	Calcaire de Provins et de Morancez
		Inférieur	Calcaire à Num. laevigatus	
	CUISIEN	Grès de Belleu, argile de Laon Sables d'Hérouval Sables de Cuise	Sables à Unios	
SPARNACIEN	Argiles à lignite	Argile plastique		
PALEOCÈNE	Cycle THANÉTIEN		Calcaires de Mortemer et de Clairoux Sables de Bracheux	Calcaire de Rilly Congl. de Cernay Travertin de Sézanne
		DANO-MONTIEN	Marnes de Meudon Calcaires de Vigny	

Tableau III.II : Les cycles sédimentaires paléogènes du Bassin de Paris (DEBELMAS, 1974)

Le cycle thanétien s'achève avec le dépôt des Sables de Le Bracheux sur la partie ouest nord-ouest du bassin. A la fin de cette époque, et au début du Sparnacien, des mouvements tectoniques relèvent les anticlinaux du Bray et de la Seine (CAVELIER, 1974; CAVELIER et POMEROL, 1979), ce qui conduit à l'individualisation du Bassin des Argiles Plastiques (THIRY, 1981) (fig.III.3).

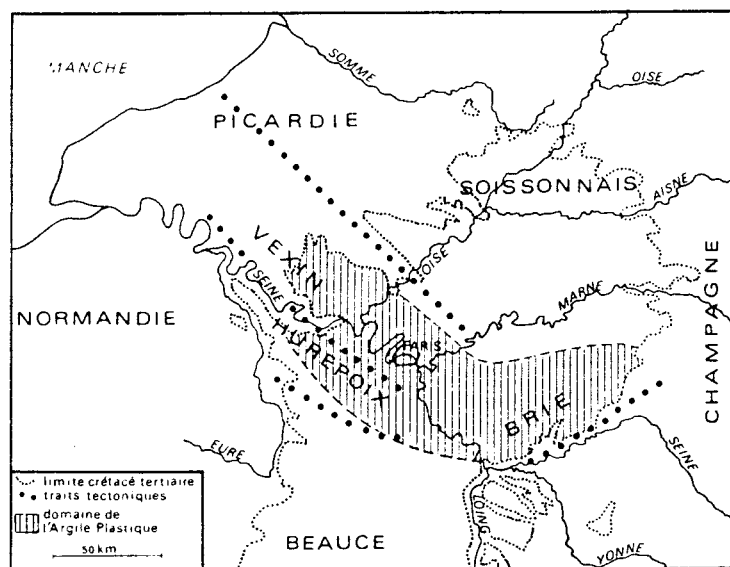


Figure III.3 : Extension du bassin des Argiles Plastiques du Bassin de Paris (THIRY, 1981)

Au Nord de l'Anticlinal du Bray se déposent les Argiles des Flandres (POMEROL, 1967). Au Sud se déposent les Argiles Plastiques, qui sont principalement constituées de smectite à l'Ouest et de kaolinite à l'Est (THIRY et al., 1977; THIRY, 1981). Ces argiles, longtemps considérées comme étant originaires du Massif Central, seraient en fait issues de la remobilisation des produits de l'altération lessivante et de la dissolution de la craie qui constituait l'environnement continental du bassin (THIRY et al., 1977; SOMMER, 1969; TRAUTH et al., 1969). On ne peut cependant exclure qu'une partie du matériel argileux soit d'origine plus lointaine (POMEROL, 1967; TRAUTH et LUCAS, 1968).

Sur la feuille à 1/50 000 de Gisors, le faciès sparnacien atteint 5 à 15 m d'épaisseur. Il est formé à la base d'argiles plastiques de couleur grise, jaune, rose, lie de vin ou verdâtre constituées essentiellement de smectite. Leur épaisseur atteint 9 m au sondage de Montjavoult mais elle est souvent plus réduite (4 à 5 m) (KUNTZ et al., 1976).

Ces argiles passent aux Fausses Glaives par l'intermédiaire d'une couche d'argile verdâtre très compacte.

Deux échantillons sont sélectionnés pour études détaillées:

- FoVx est prélevé à 1 km au Sud-Ouest de Bus-S^t-Rémy, à 15 km au Sud-Ouest de Gisors;

- GsG 5-13 est prélevé à 2 km au Sud de Cahaignes, à 18 km au Sud Ouest de Gisors (tab.III.I).

II.4. Argiles du Stampien de la région d'Epernay (Marne)

Le Stampien est représenté à sa base par le faciès sannoisien constitué d'argiles vertes (Argile verte de Romainville) riches en smectite. Ce faciès correspond à la mise en place d'un régime transgressif "lagunaire". Son épaisseur est comprise entre 0,50 et 8 m.

La transgression se poursuit au Stampien inférieur avec le dépôt des Caillasses d'Orgemont (gypse et alternances argiles-calcaires), des Calcaires de Sannois et des Marnes à Huitres.

Le Stampien supérieur est caractérisé par la grande transgression de la mer des Sables de Fontainebleau (LE BERRE, 1981)..

Deux échantillons sont prélevés dans les argiles vertes sannoisiennes de la région d'Epernay:

- MmS 66 est prélevé à 2 km au Nord,Est de Soizy-aux-Bois, à 3 km de Montmort (Marne);
- MtS 84 est prélevé à 2km à l'Est de Montmirail (Marne) (tab.III.I).

II.5. Argiles de l'Oligocène du Massif Central.

Le Paléogène est marqué en Europe par les premières phases orogéniques importantes des zones internes alpines. Ces phénomènes tectoniques engendrent des fractures qui vont être à l'origine de la formation de nombreux bassins d'effondrement sur un axe Rhône-Saône-Rhin (AUTRAN et PETERLONGO, 1980). Les plus importants de ces bassins sont : la Limagne d'Allier, la Bresse et le Fossé Rhénan; mais il existe de nombreux petits bassins annexes dans le Massif Central, notamment:

- les Limagnes de Loire (plaines de Roanne et du Forez);
- les Bassins du Velay, d'Aurillac, de Salins et de Saint Flour-Planèze (fig.III.4).

Nous nous intéressons plus particulièrement au Bassin de Salins où sont décrits des niveaux riches en illite, et à la Plaine du Forez où l'on connaît des niveaux riches en smectite.

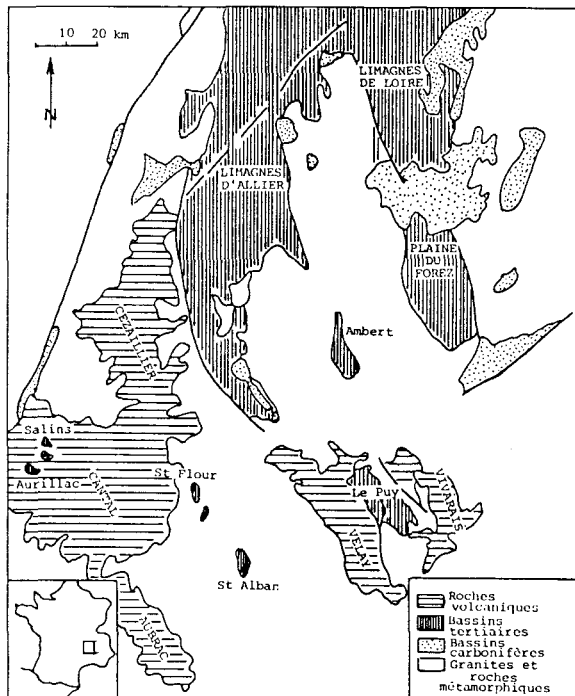


Figure III.4 :

Localisation des bassins sédimentaires cénozoïques du Massif Central (d'après DUCLOS, 1967 et JUNG *et al.* 1954)

II.5.1. Bassin de Salins (Cantal)

Il se situe à 5 km au Sud de Mauriac. Les formations oligocènes, d'une épaisseur de 250 m environ, sont limitées à la base par le socle micaschisteux et au sommet par une couverture basaltique d'âge miocène. Les terrains sédimentaires affleurent sur une surface d'environ 10 km². Des sondages d'exploration réalisés dans les années 1950 par la Société des Minerais d'Auvergne ont permis à JUNG (1954) d'en établir la stratigraphie. Il y distingue quatre zones marquées par des coupures minéralogiques :

- la zone I est formée d'argiles kaoliniques à sable quartzeux, parfois grossier, issu de l'érosion du substratum métamorphique;

- la zone II est constituée d'argiles rouges à illite et kaolinite en proportions à peu près égales;

- la zone III passe à des argiles vertes où l'illite est dominante, et parfois associée à la smectite ou à la kaolinite. Dans cette zone apparaissent des lits de calcaires magnésiens et de gypse, marqueurs d'une sédimentation lagunaire;

- la zone IV est formée de calcaires en gros bancs et d'argiles smectitiques pouvant passer latéralement à des formations kaoliniques parfois sableuses marquant le retour à une sédimentation lacustre torrentielle (JUNG, 1954).

Les mêmes coupures stratigraphiques et minéralogiques sont décrites par GABIS (1963) dans le Bassin du Velay. Selon lui, les illites sont issues de transformations, par enrichissement en potassium, des illites formées originellement par l'altération du socle.

L'échantillon étudié (Sa 14) est prélevé dans la zone III au sens de JUNG (1954), à 500 m d'Apcher et à 7 km au Sud-Est de Mauriac (tab.III.I).

II.5.2. Plaine du Forez

La Plaine du Forez est un bassin fermé de 45 km de long sur 25 km de large, allongé selon l'axe du cours actuel de la Loire.

Elle est limitée:

- au Nord par les tufs volcaniques dévoniens et les microgranites du Seuil de Neulize;

- à l'Est, par les formations métamorphiques des Monts du Lyonnais;
- à l'Ouest et au Sud, par les granites d'anatexie des Monts du Forez.

La stratigraphie des formations sédimentaires est bien connue grâce notamment à deux sondages réalisés par le C.E.A. entre 1959 et 1964 sous la direction de P. DUCLOS. Ce dernier y distingue 4 étages (DUCLOS, 1967) liés à quatre phases de l'histoire tectonique et paléogéographique du bassin (fig.III.5):

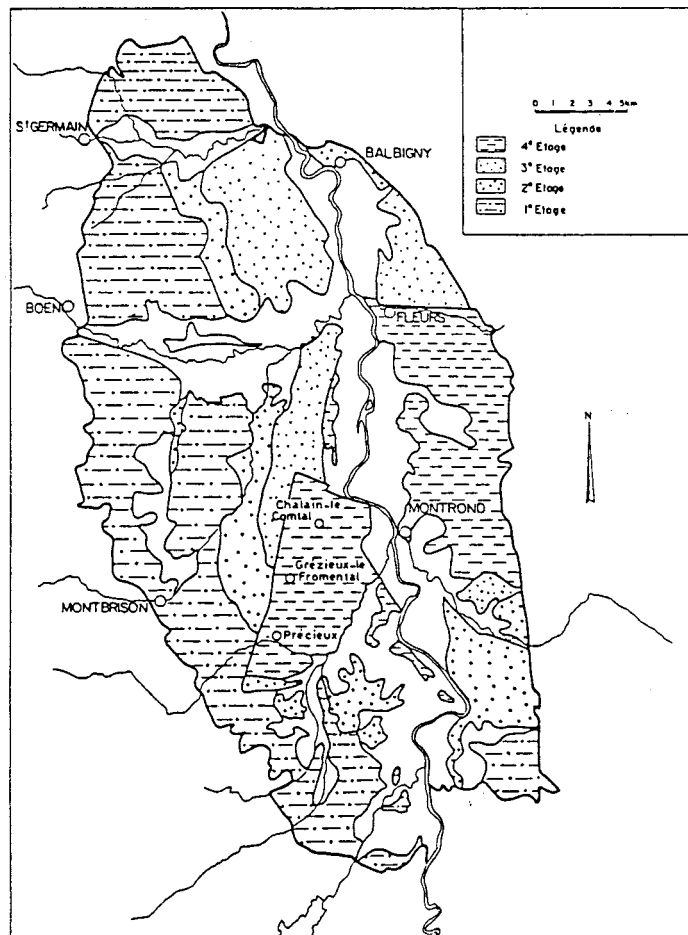


Figure III.5 : Répartition des faciès de la Plaine du Forez
(d'après DUCLOS, 1967)

- le premier étage, ou "étage des sables feldspathiques", débute par un conglomérat de base et par des argiles rouges riches en kaolinite. L'étude des éléments détritiques met en évidence un apport périphérique par ruissellement avec un transport court. Au sommet viennent ensuite des bancs marneux et calcaires;

- la première partie du deuxième étage, "étage des Grès de Veauches", marque une sédimentation calme, marno-calcaire qui ressemble à

celle de la fin du premier étage. La seconde partie voit le dépôt de sédiments détritiques (sables, sables argileux et argiles) issus de la bordure sud du bassin, comme l'indique l'étude des éléments détritiques;

- le troisième étage est constitué de sables quartzeux issus de l'érosion des microgranites situés au Nord de la plaine;

- le quatrième étage, "étage des marnes vertes", débute par une reprise de la sédimentation sablo-argileuse qui est coupée de plusieurs émergences (marquées par des grésifications). Il se poursuit par le dépôt d'importantes couches d'argiles plastiques vertes très homogènes faisant place ensuite à des marnes dolomitiques et des calcaires.

Les marnes vertes sont connues pour leur richesse en smectite associée à un peu d'illite et de kaolinite. Cet étage affleure essentiellement à l'Ouest de Montrond-lès-Bains, dans un secteur compris entre Chalain-le-Comtal, Grézieux-le-Fromental, Précieux et Boisset-lès-Montrond. L'épaisseur des argiles plastiques est comprise entre 4 et 15 m dans ce secteur (LE BERRE, 1983).

Deux échantillons sont sélectionnés dans l'étage des marnes vertes:

- Fz Ch est prélevé à 500 m à l'Est de Chalain-le-Comtal, à 10 km au Nord-Est de Montbrison;

- Fz F2 est prélevé à 1,5 km de Grézieux-le-Fromental, à 7 km à l'Est de Montbrison.

II.6. Argiles paléogènes du Sud-Est de la France

Les structures de Provence sont essentiellement d'âge paléogène. Durant l'Eocène, la sédimentation lacustre et continentale, qui a débuté à la fin du Crétacé résulte de l'érosion des reliefs de bordure et d'apports terrigènes d'origine plus lointaine. Au Lutétien, une phase majeure de plissement (phase fini-éocène) donne à la Provence une morphologie continentale. A l'Oligocène s'établissent des dépressions lacustres dans lesquelles s'accumulent les sédiments dont la nature varie en fonction de la tectonique et de la morphologie des bassins versants. Citons notamment les Bassins d'Aix, d'Apt, de Manosque, de Mormoiron, de Salernes et de Rians (fig.III.6).

Nous nous intéressons aux Bassins d'Apt et de Mormoiron dans lesquels sont connus des niveaux argileux riches en smectite et en palygorskite.

II.6.1. Bassin d'Apt

La colline de Péréal, située à 6 km au Nord Ouest d'Apt, constitue le témoin de la sédimentation continentale paléogène du Bassin d'Apt. La stratigraphie des formations est bien connue et a été souvent décrite (FONTANNES, 1884; TRUC et DEMARCO, 1967; ROCH, 1971).

La série est sub-horizontale. Elle débute par des argiles sableuses bariolées à gypse du Bartonien supérieur et par des sables et marnes sableuses du Ludien inférieur. Elle passe ensuite à des calcaires lacustres (Calcaires à Limnées et à Cyrènes) et aux Argiles du Marronnier et Gypse de Gargas d'âge ludien supérieur. Ces argiles, largement exploitées, sont connues pour leur richesse en smectite. L'épaisseur de la formation, très argileuse à la base et gypseuse au sommet, est d'environ 25 m. L'ensemble est surmonté d'une série de calcaires et marnes lacustres (Calcaires de La Fayette, de Campagne-Cavalon et de Vachères) d'âge sannoisien-stampien.

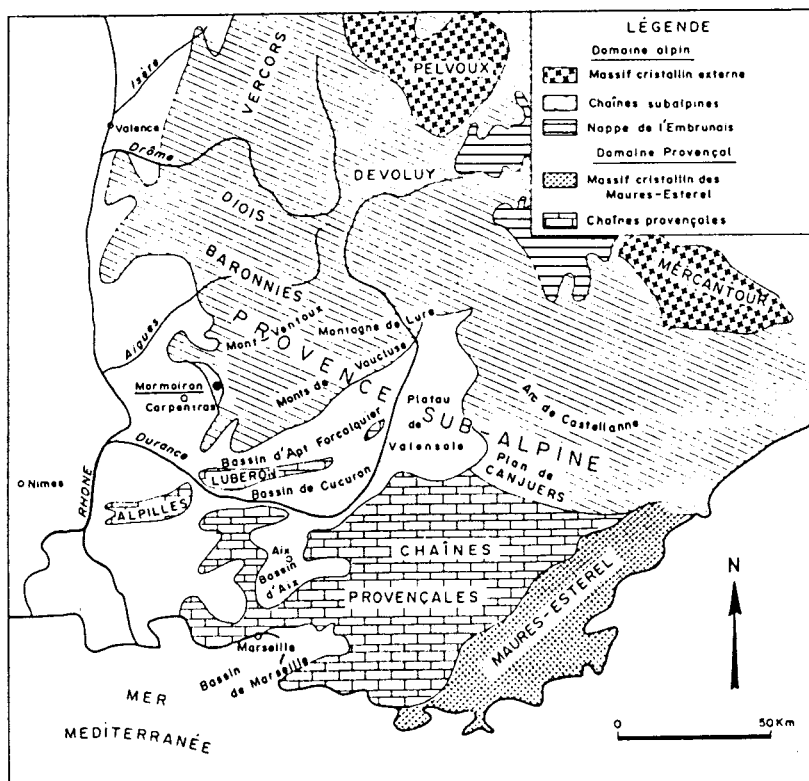


Figure III.6 : Les bassins cénozoïques du Sud-Est de la France (TRAUTH, 1977)

L'échantillon étudié (A Pe) provient des Argiles des Marronniers et a été prélevé sur le flanc ouest de la butte de Péréal, à 6 km au Nord-Ouest d'Apt.

II.6.2. Bassin de Mormoiron.

Il se situe à 15 km à l'Est de Carpentras, au Sud du Mont Ventoux et à l'Est et au Nord des Monts de Vaucluse. La stratigraphie est connue depuis longtemps (LEENHARDT, 1883; LAPPARENT, 1936) et a été reprise plus récemment (TRIAT, 1969; TRIAT et TRAUTH, 1972; TRAUTH, 1977).

On distingue de la base au sommet:

- les formations inférieures, non fossilifères, mais néanmoins attribuées au Bartonien, débutent par des sables et des faciès ferrugineux comparables aux latérites d'Afrique. Elles se poursuivent par un complexe argilo-sableux hétérogène, la terre à foulon et le Calcaire siliceux de Jocas;

- les formations supérieures continentales datées formées par le Complexe Détritique Vert de Mormoiron (équivalent des Sables Glauconieux de la Débruge dans le Bassin d'Apt) et le Complexe Chimique de Blauvac (équivalent des Calcaires à Cyrènes et Argiles des Marronniers du Bassin d'Apt) (TRAUTH, 1977).

Nous nous sommes intéressés à la terre à foulon, très argileuse, riche en smectite à la base et en palygorskite au sommet. L'épaisseur de cette formation est de 15 m au sondage de Roussan (TRAUTH, 1977).

Deux échantillons, Mo Jo et Mo Ro, sont étudiés. Ils sont prélevés dans une carrière à 1 km au Sud-Est de Mormoiron, à 12 km à l'Est de Carpentras: Mo Jo dans la zone à palygorskite, et Mo Ro dans la zone de base à smectite.

II.7. Argiles paléogènes du Périgord Noir.

Le B.R.G.M. a mis en évidence dans la région de Bergerac (Dordogne), des affleurements d'argiles smectitiques (LE BERRE, 1984). Ces argiles font partie d'un ensemble de sédiments lacustres mal datés (Eocène inférieur à Miocène) déposés directement sur le substratum crétacé et préservés à la faveur de karsts. Ces sédiments, fortement sableux et organiques à la base

(Eocène inférieur), passent à des niveaux d'argiles vertes plastiques, parfois carbonatées, d'une épaisseur de 2 à 6 m, attribuées à l'Eocène supérieur-Oligocène (LE BERRE, 1984).

Deux échantillons proviennent de ces bancs argileux:

- Do Bu , prélevé dans la forêt de la Bessède, à 4 km au Sud de Cadouin ;
- Do Go, prélevé à 6 km au Sud-Est de Cadouin, à 40 km de Bergerac (tab.III.I).

II.8. La Bentonite Wyoming commerciale Volclay MX 80

Les argiles sodiques commercialisées sous le nom de "Bentonite Wyoming" proviennent de nombreuses séries crétacées du Wyoming, du Dakota et du Nevada (U.S.A.). C'est pourquoi, leur qualité est souvent très variable d'un lieu à un autre et différente de la véritable bentonite décrite dans le district des Black Hills, au Nord Est de l'état du Wyoming (KNECHTEL et PATTERSON, 1962). De nombreuses couches de bentonite apparaissent dans ces formations mais une seule d'entre elles, la formation "Clay Spur" d'une épaisseur de 0,7 à 2m, est exploitée.

Tous les auteurs s'accordent pour donner une origine volcanique à ces smectites sodiques (VAN OLPHEN et FRIPIAT, 1979). SLAUGHTER et EARLY (1965) rattachent le dépôt des cendres volcaniques à la mise en place du grand batholite de l'Idaho.

La bentonite utilisée par la Suède est la Volclay MX 80 commercialisée par la Société American Colloid (PUSCH, 1983).

III. RESULTATS

III.1. Minéralogie

Les résultats des études minéralogiques sont présentés dans le tableau III.III. Ils comprennent les teneurs en quartz mesurées par absorption infrarouge, les teneurs en CaCO₃ mesurées par calcimétrie, les teneurs en minéraux argileux mesurées par diffraction des rayons X, et des données qualitatives complémentaires concernant les minéraux associés en faible quantité . Les diffractogrammes de la fraction argileuse sont portés en annexe (1 à 18).

Remarque: La détermination des minéraux argileux est basée sur la classification proposée par LUCAS *et al.* (1959) qui est la plus fréquemment utilisée. Notamment, nous appelons smectite, les minéraux présentant une raie 001 à 14-15 Å à l'état naturel, qui évolue à 17 Å après traitement à l'éthylène-glycol et à 10 Å après chauffage à 490 °C pendant 2 heures. Dans les chapitres IV et VI de ce mémoire, nous utiliserons une autre classification qui permet d'apprécier les éventuels degrés d'interstratification des smectites afin d'approfondir les déterminations.

	Qz. %	CaCO ₃ %	Sm. %	Ill. %	Kaol. %	Pal. %	(7-14)	(10-14)	(14-14)	Min.Ass.
ReS 72	25	2	69	4	-	-	-	-	-	-
ReS 75	29	2	62	7	-	-	-	-	-	-
Lo 7-30	29	12	56	3	-	-	-	Tr	-	-
Go 3-12	45	1	49	5	-	-	-	Tr	-	F
LeS 3	19	1	72	4	4	-	-	Tr	Tr	F,Op
LeS 14	27	2	64	7	-	-	-	Tr	-	F,Op
Fo Vx	12	2	86?	-	Tr	-	?	-	-	Gt,Gp
GsG 5-13	6	2	87?	-	5	-	?	-	-	Gt
MmS 66	45	2	47	3	3	-	-	Tr	Tr	-
MtS 84	32	7	46	9	3	-	-	3	Tr	-
Sa 14	8	1	-	68	18	-	-	5	-	F
Fz Ch	12	2	52	25	9	-	-	Tr	-	F,Pyr,Gp
Fz F2	7	4	67	22	-	-	-	Tr	Tr	F,Pyr,Gp
A Pe	29	17	41	8	-	-	-	5	-	-
Mo Jo	12	6	-	-	-	82	-	-	-	-
Mo Ro	23	2	75	-	-	-	-	-	-	-
Do Bu	17	13	36	17	14	-	-	3	Tr	F
Do Go	23	10	47	10	10	-	-	Tr	Tr	F
MX 80	11	3	86	-	-	-	-	-	-	F,Pyr

Tableau III.III: Minéralogie semi-quantitative

Les teneurs en quartz sont très variables (5 à 50 %). Les valeurs les plus faibles sont obtenues pour les échantillons Gs G 5-13, Fz F2, Sa 14, Fo Vx, Fz Ch, et Mo Jo (5 à 15 %), et les plus fortes pour Mm S 66 et Go 3-12 (45 à 50 %). Les autres échantillons contiennent de 15 à 30 % de quartz.

Les carbonates sont en général peu abondants (< 5 %). Quelques échantillons s'individualisent par des teneurs plus importantes (> 10 %) (Lo 7-30, A Pe, Do Bu et Do Go).

La smectite domine les minéraux argileux à l'exception des échantillons Sa 14 et Mo Jo qui sont respectivement riches en illite et en palygorskite. Elles représentent 35 à 87 % de la roche et atteignent un maximum pour les argiles sparnaciennes (Fo Vx et Gs G 5-13). Ces valeurs sont comparables à celles obtenues pour la bentonite commerciale MX 80.

L'illite accompagne la smectite, sauf quand cette dernière est exclusive. Elle est en général peu représentée sauf pour les argiles de la plaine du Forez (20 à 25 %) et les argiles du Périgord (10 à 17 %). Ces dernières ont des teneurs en kaolinite importantes (10 à 14 %) par rapport aux autres (< 10 %).

Les édifices interstratifiés sont peu abondants et sont toujours irréguliers. On soupçonne la présence d'interstratifiés (7-14sm) dans les argiles du Sparnacien; ce problème sera discuté au chapitre IV.

En ce qui concerne les échantillons non smectitiques, Mo Jo est caractérisé par la présence de palygorskite exclusive et Sa 14 par la prédominance de l'illite (68 %) accompagnée de kaolinite (18 %) et d'interstratifiés (10-14sm) (5 %).

Remarque: L'utilisation d'une telle minéralogie, qui intègre les teneurs en quartz et en CaCO_3 , présente l'avantage de relativiser considérablement les teneurs en smectite par rapport à ce que donne le seul examen des diffractogrammes. Par exemple, la smectite des échantillons Go 3-12 et Gs G 5-13 constitue 95 % de la fraction argileuse alors qu'en ramenant ces teneurs à la roche totale, on arrive à 44 % et 87 % de smectite respectivement. En revanche, ce type de calcul confère une précision excessive aux teneurs en minéraux et il est nécessaire de tenir compte d'une erreur de ± 5 %.

III.2. Analyses thermiques

Les informations apportées par l'examen des courbes d'analyses thermiques sont à la frontière entre les propriétés minéralogiques et les propriétés chimiques. Nous présentons uniquement les courbes obtenues sur la fraction $< 2 \mu\text{m}$ des matériaux, les différences avec celles obtenues pour la roche totale ne concernant que la présence de calcite et de quartz mise en évidence précédemment.

Les courbes ATD sont reportées dans la figure III.7 et les températures de réactions et les pertes de masse qui leurs sont associées sont précisées dans le tableau III.IV. La marge d'erreur sur la position des pics est estimée à ± 5 °C. La position et la forme des deux premiers pics endothermiques (déshydratation et déshydroxylation), qui présentent peu de variations, sont discutées globalement. En revanche, les pics correspondant aux réactions de déstabilisation-recristallisation, très variables en forme et en position, sont présentés individuellement pour chaque échantillon.

III.2.1. Matériaux smectitiques

III.2.1.1. Déshydratation

Les températures mesurées au sommet du pic de déshydratation sont comprises entre 91 et 128 °C. Ces températures reflètent les énergies de liaison de l'eau avec les cations interfoliaires (cf. Chapitre II). Elles

semblent donc minimales pour les argiles de la Plaine du Forez (Fz Ch et Fz F2), et maximales pour l'échantillon Mo Ro.

L'épaulement caractéristique de la présence de cations divalents est compris entre 172 et 186 °C. Son intensité est liée à la quantité de cations Ca^{2+} et Mg^{2+} . L'absence de cet épaulement sur les courbes des échantillons Fz Ch et Fz F2 indique que les cations interfoliaires sont essentiellement monovalents.

Les pertes de masse dues aux déshydratations sont comprises entre 2,5 et 10,8 %. Elles sont minimales pour les échantillons Fz F2 et Fz Ch, et maximales pour les échantillons MX 80 et Mm S 66.

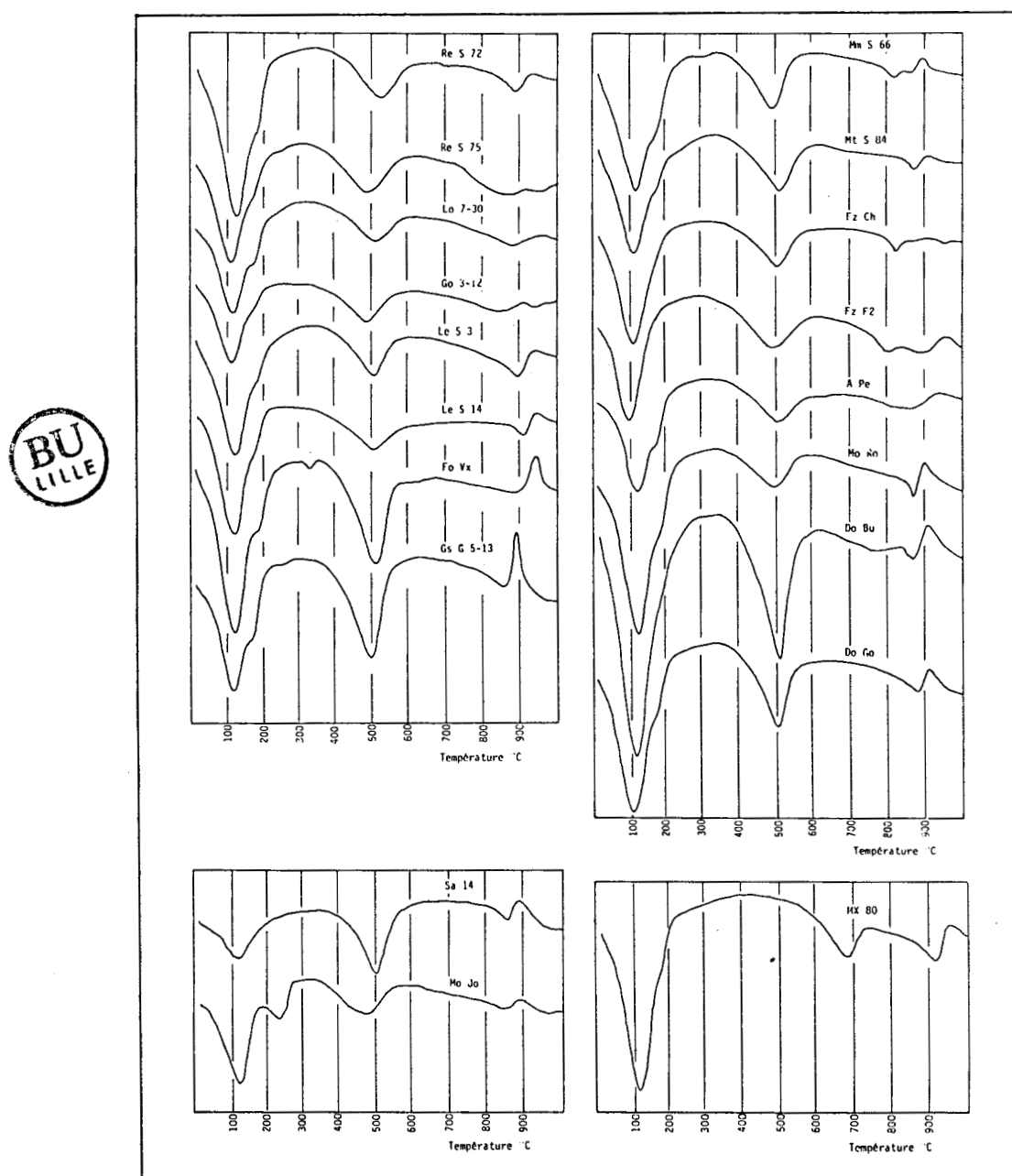


Figure III.7 : Courbes ATD des échantillons étudiés

III.2.1.2. Déshydroxylation

Les températures mesurées au sommet du pic endothermique sont très stables, et comprises entre 493 et 527 °C pour les argiles françaises. Ces températures se rapprochent de celles observées pour les smectites dioctaédriques de type beidellite ou smectite alumino-ferrifère (cf. Chapitre II). Elles indiquent de fortes substitutions $Al^{3+}-Fe^{3+}$ en position octaédrique (GRIM, 1968) et/ou des tétraèdres très substitués.

Dans le cas de la bentonite commerciale MX 80, le maximum de déshydroxylation se situe à 682 °C, température tout à fait typique d'une smectite de type Wyoming (cf. Chapitre II).

Les pertes de masse liées à ces réactions sont comprises entre 3 et 3,5 %. Les valeurs les plus élevées caractérisent les argiles sparnaciennes (Gs G 5-13 et Fo Vx).

III.2.1.3. Déstabilisation-recristallisation et produits de recristallisation

Les pics associés à ces réactions n'étant pas toujours très bien définis, on utilise les dérivées des courbes ATD pour préciser les ruptures de pente des courbes et les températures de réaction. Dans la mesure du possible, la forme des courbes est comparée aux types classiques présentés dans le Chapitre II.

	Déshydratation I	Déshydratation II	Deshydroxylation	Déstabilisation	Recristallisation
Re S 72	122	184	527	883	926
Re S 75	113	172	493	876	918
Lo 7-30	115	176	519	887	956
Go 3-12	110	174	490	845-874	915
Le S 3	122	185	513	900	945
Le S 14	119	178	507	906	939
Fo Vx	119	187	508	890	935
Gs G 5-13	118	173	500	857	892
Mt S 84	112	179	510	874	910
Fz Ch	91	-	493	865	891
Fz F2	100	-	495	804-900	956
A Pe	122	176	506	860	932
Mo Ro	128	186	500	873	898
Do Bu	117	175	507	865	904
Do Go	115	178	508	878	906
MX 80	122	178	682	917	952
Sa 14	121	-	508	860	889
Mo Jo	126	234	476	839-848	889

Tableau III.IV : Températures moyennes de transformations thermiques des matériaux au cours de l'analyse thermique différentielle

* Les argiles de l'Albien des Ardennes

L'échantillon Re S 72 présente un pic endothermique bien marqué (883 °C) suivi d'un pic exothermique moins net (926 °C). Les réactions sont nettement moins marquées pour l'échantillon Re S 75 mais les températures sont comparables. Le pic de déstabilisation se situe à 876 °C et celui de recristallisation à 918 °C.

Dans les deux cas, les produits de recristallisation sont la cristobalite et la mullite.

* Argiles de l'Albien du Pays de Bray

L'échantillon Lo 7-30 présente un pic de déstabilisation peu visible centré à 887 °C, suivi d'un pic de recristallisation à 956 °C.

L'échantillon Go 3-12 donne deux pics endothermiques à 845 et 876 °C qui peuvent être assimilés à la présence de deux types de minéraux ou à la déstabilisation en deux temps d'un même minéral. Le pic exothermique de déstabilisation est situé à 915 °C. Les minéraux de recristallisation sont la cristobalite, la mullite et le spinelle.

L'échantillon Lo 7-30 présente un pic de déstabilisation peu visible centré à 887 °C, suivi d'un pic de recristallisation à 956 °C.

* Argiles cénomaniennes de la région du Levroux.

Les échantillons Le S 3 et Le S 14 présentent le même style de courbe. Le type de crochets endo-exothermique observé ressemble à celui d'une smectite intermédiaire (au sens de TRAUTH, 1964). Les pics de déstabilisation sont situés à 900 et 906 °C et ceux de recristallisation à 945 et 939 °C, respectivement, pour les échantillons Le S 3 et Le S 14. L'écart de température entre ces deux pics est plus important pour Le S 3 (45 °C) et indiquerait un caractère plus ferrifère que pour Le S 14 (33 °C).

Les minéraux de recristallisation sont la cristobalite et la mullite.

* Argiles sparnaciennes de la région de Gisors.

Les échantillons Fo Vx et Gs G 5-13 possèdent un très faible pic endothermique et un pic exothermique de forte intensité. Cette forme de courbe s'apparente à une smectite de type Wyoming. Le pic exothermique de

recristallisation se situe à 935 °C pour Fo Vx et à 892 °C pour Gs G 5-13. Ceci indique un caractère plus ferrifère pour Gs G 5-13 que pour Fo Vx. Les minéraux de recristallisation sont la cristobalite, la mullite et l'hématite (plus abondante pour Fo Vx que pour Gs G 5-13).

* Argiles stampiennes de la région d'Epernay.

L'échantillon Mm S 66 présente un double pic endothermique à 822 et 866 °C. Le pic exothermique est situé à 892 °C.

L'échantillon Mt S 84 possède un seul pic endothermique de haute température situé à 874 °C, suivi d'un pic exothermique à 910 °C. Les crochets endo-exothermiques ont la même forme et correspondent à des températures proches. Il semble donc qu'ils soient issus de la destabilisation-recristallisation d'un même type minéral. Le second pic endothermique de l'échantillon Mm S 66 indiquerait de ce fait une seconde espèce minérale dans cet échantillon.

Les minéraux de recristallisation sont la cristobalite, la mullite et l'hématite en faible quantité.

* Argiles oligocènes de la Plaine du Forez

L'échantillon Fz Ch présente un pic endothermique de destabilisation centré sur 865 °C, et un pic exothermique à peine perceptible à 891 °C.

L'échantillon Fz F2 présente deux pics endothermiques à 804 et 900 °C suivis d'un pic exothermique à 910 °C.

Dans les deux cas, seul le spinelle est décelé parmi les produits de recristallisation. Ce minéral caractérise habituellement la recristallisation des illites.

* Argiles bartoniennes d'Apt-Péral.

L'effet endothermique est peu marqué. Le maximum de son intensité se situe à 860 °C. La réaction exothermique est un peu mieux marquée et atteint son maximum à 932 °C. La cristobalite et le quartz existent parmi les produits de recristallisation et sont accompagnés de spinelle.

* Argiles bartoniennes de Mormoiron.

Mo Ro présente un crochet endo-exothermique de type Wyoming très marqué. L'écart entre les températures de destabilisation (873 °C) et de

recristallisation (908 °C) est faible (25 °C). Les produits de recristallisation sont composés de cristobalite, de spinelle et d'enstatite.

* Argiles paléogènes du Périgord Noir.

Les échantillons Do Bu et Do Go possèdent des courbes de haute température très comparables, de type Wyoming. Les températures de déstabilisation sont situées à 865 et 878 °C et celles de recristallisation à 904 et 906 °C, respectivement, pour Do Bu et Do Go.

Cristobalite, mullite et spinelle constituent les minéraux de recristallisation.

* Bentonite Wyoming MX 80.

Le crochet endo-exothermique de l'échantillon MX 80 est tout à fait classique (en forme et en température) pour une smectite Wyoming. Le pic de déstabilisation est situé à 917 °C, et celui de recristallisation à 952 °C. Les minéraux de recristallisation sont la cristobalite, la mullite, le spinelle et l'enstatite.

III.2.2. Matériaux non smectitiques

* Illite de Salins

La fraction argileuse de cette échantillon se caractérise en ATD par un pic de déshydratation (121 °C) d'intensité plus faible que le pic de déhydroxylation (508 °C). Les réactions de déstabilisation-recristallisation sont marquées par un crochet endo-exothermique de type Wyoming. Seul, le spinelle est décelé parmi les produits de recristallisation.

* Palygorskite de Mormoiron

La déshydratation s'effectue en deux temps. Le premier pic endothermique (126 °C) correspond à la perte d'eau adsorbée à la surface des minéraux, et le second pic (234 °C) correspond à la perte d'eau capillaire contenue dans les canaux des palygorskites. La déhydroxylation est marquée par un pic endothermique large centré à 476 °C. Les effets de déstabilisation-recristallisation se marquent par un double effet endothermique à 839 et 848 °C et un effet exothermique à 889 °C.

III.3. Géochimie

III.3.1. Roche totale

Les résultats sont reportés dans le tableau III.5. Ils reflètent la richesse en argile des matériaux. Les teneurs en SiO_2 sont comprises entre 52 et 75 %. Cette dernière valeur, propre à l'échantillon Go 3-12, est vraisemblablement liée à l'abondance du quartz.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Total
ReS 72	65,00	16,77	2,21	6,90	0,52	2,08	0,20	2,38	96,06
ReS 75	70,50	14,44	1,79	5,78	0,43	2,29	0,21	1,24	96,68
Lo 7-30	57,20	14,22	1,90	4,64	0,48	2,21	0,25	7,26	88,16
Go 3-12	74,40	10,73	1,68	3,86	0,46	2,05	0,18	0,94	94,30
LeS 3	68,60	16,28	2,21	3,90	0,46	1,28	0,10	1,30	94,13
LeS 14	67,40	17,40	2,20	4,44	0,45	1,40	0,13	1,13	94,55
Fo Vx	63,30	22,31	0,56	5,88	0,20	0,12	0,07	1,89	94,33
GsG 5-13	54,10	25,20	0,76	8,75	0,39	0,18	0,05	2,46	91,89
MmS 66	58,40	18,92	1,89	8,72	0,67	1,50	0,08	1,63	91,81
MtS 84	61,40	16,74	2,17	6,67	0,67	2,91	0,15	2,21	92,92
Sa 14	52,50	23,22	3,55	7,25	0,48	5,38	0,11	0,55	93,04
Fz Ch	58,40	16,49	3,20	5,73	0,57	4,00	0,50	1,44	90,33
Fz F2	57,50	16,63	4,14	5,64	0,52	4,08	0,55	2,87	91,93
A Pe	52,90	11,85	2,66	4,72	0,39	1,90	0,39	10,14	84,95
Mo Jo	60,10	12,80	5,36	5,06	0,46	1,96	0,04	4,60	90,38
Mo Ro	71,10	16,24	2,38	5,36	0,61	1,27	0,05	1,80	98,81
Do Bu	57,90	19,49	2,25	6,43	0,44	2,43	0,09	3,81	92,84
Do Go	58,60	15,05	1,95	5,11	0,26	2,52	0,15	4,79	88,43
MX 80	64,10	20,20	2,31	3,88	0,18	0,48	2,21	1,40	94,76

Tableau III.V : Géochimie de la roche totale

Al_2O_3 varie de 10 à 25 %. Les valeurs les plus élevées concernent les argiles du Sparnacien et l'illite de Salins. Les valeurs les plus faibles peuvent être rattachées aux teneurs plus faibles en minéraux argileux.

Les teneurs en MgO sont généralement faibles (0,5 à 3 %). Elles augmentent lorsque l'argile est constituée de palygorskite (minéral magnésien) mais également pour les argiles de la Plaine du Forez et l'illite de Salins. Les quantités les plus faibles s'observent pour les échantillons sparnaciens (< 1 %).

Le fer est toujours développé (3 à 9 %). Les teneurs les plus élevées caractérisent les argiles sparnaciennes et l'illite de Salins.

Le potassium est faiblement présent (0,1 à 2 %) sauf dans l'illite de Salins, et également dans les argiles de la Plaine du Forez où il atteint 4 %. Les plus faibles teneurs s'observent pour les argiles sparnaciennes (0,1 à 0,2 %).

Le sodium est pratiquement inexistant (< 0,3 %) excepté dans la bentonite commerciale MX 80 où il atteint 3,21 %.



Les teneurs en CaO reflètent bien les teneurs en carbonates, elles sont particulièrement importantes pour les échantillons Lo 7-30, A Pe, Do Bu et Do Go.

Conclusion: Les caractères chimiques permettent d'individualiser certains échantillons parmi un groupe dont les compositions chimiques sont assez homogènes:

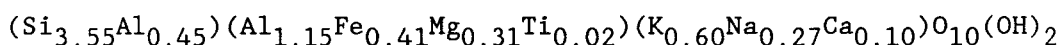
- les argiles sparnaciennes se caractérisent par des teneurs importantes en Al_2O_3 , Fe_2O_3 et faibles en MgO et K_2O ;
- les argiles de la plaine du Forez s'individualisent par des teneurs plus importantes en MgO et K_2O ;
- l'argile commerciale MX 80 est marquée par sa richesse en Na_2O .

III.3.2. Microchimie

Les résultats des analyses microchimiques des smectites sont présentés sous forme de formules structurales et sont discutés pour chaque échantillon. Les analyses, à l'origine de la construction de ces formules, sont présentées dans le tableau III.VI.

Echantillon Re S 72:

Une famille homogène de smectites apparaît. La formule structurale moyenne est la suivante:

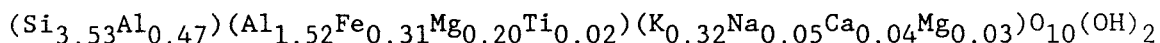


Elles sont de forte charge ($\delta t=1,07$). Le déficit de charge, tétraédrique et octaédrique, est compensé essentiellement par le potassium et le sodium en position interfoliaire.

Echantillon Re S 75:

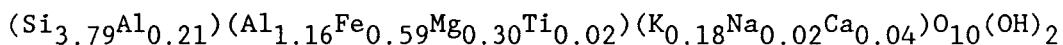
Il contient deux familles distinctes et homogènes de smectites:

- la première (75 % des particules analysées) est très semblable à celle de l'échantillon précédent mais les octaèdres sont saturés:



Le potassium et le magnésium dominent les cations interfoliaires;

- la seconde famille est moins alumineuse et possède un feuillet de faible charge d'origine essentiellement tétraédrique ($\delta t=0,28$).



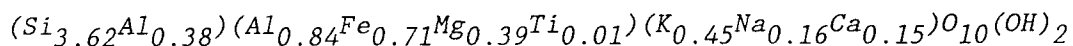
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	
ReS 72	m	55,57	21,24	3,33	8,44	0,34	7,40	2,15	1,53	
ReS 75	s	60,12	25,76	3,25	6,05	0,13	3,82	0,36	0,51	
	m	57,68	27,57	2,62	6,63	0,41	4,03	0,45	0,61	
	a	61,54	18,92	3,30	12,86	0,36	2,20	0,14	0,68	
Lo 7-30	s	56,09	16,00	4,05	14,72	0,22	5,49	1,32	2,11	
	m	56,57	23,34	3,71	8,37	0,23	5,22	1,32	1,24	
	a	53,63	32,02	2,18	5,31	0,17	4,93	1,08	0,68	
Go 3-12	m	64,70	18,95	3,63	7,73	0,22	2,99	1,46	0,32	
LeS 3	s	67,09	18,65	3,67	7,10	0,21	1,49	0,76	1,03	
	m	63,87	20,56	3,68	7,76	0,24	2,01	0,77	1,11	
	a	57,57	20,74	5,16	11,14	0,59	2,78	0,86	1,16	
LeS 14	s	67,37	19,47	3,43	6,75	0,06	1,27	0,30	1,35	
	m	64,65	20,62	3,46	7,64	0,16	1,76	0,35	1,36	
	a	59,47	25,19	3,15	6,65	0,16	3,90	0,50	0,98	
Fo Vx		59,29	30,73	0,94	5,14	0,46	0,59	0,35	2,50	
		56,31	32,81	0,83	6,68	0,23	0,67	0,31	2,16	
GsG 5-13		51,80	29,42	0,82	8,60	1,84	0,24	0,11	7,17	
		56,10	29,36	0,99	9,99	1,42	0,26	0,13	1,75	
MmS 66		51,36	30,68	2,32	6,20	0,24	7,77	0,54	0,89	
		55,57	25,64	3,15	9,70	0,60	3,47	0,22	1,65	
MtS 84	s	59,06	23,33	3,69	7,73	0,23	3,76	0,50	1,70	
	m	57,66	26,88	3,07	5,49	0,22	5,30	0,33	1,05	
	a	53,95	18,53	3,95	15,76	0,18	3,76	0,40	3,47	
Fz Ch	s	57,93	20,80	4,29	7,56	0,34	5,19	2,04	1,85	
	m	53,84	21,74	5,09	8,23	0,47	5,89	2,48	2,26	
	a		50,08	21,73	5,55	8,56	0,88	5,94	3,64	3,62
			49,90	35,51	2,03	4,16	0,21	4,91	1,62	1,66
Fz F2	s	60,72	16,78	5,43	8,52	0,18	5,12	1,90	1,35	
	m	56,88	18,65	5,43	8,89	0,29	5,76	2,07	2,03	
	a		52,27	20,20	6,19	8,81	0,78	6,39	2,49	2,87
			49,47	15,75	5,90	19,10	0,82	5,77	1,67	1,52
A Pe	s	61,89	20,58	6,21	5,74	0,62	3,08	1,07	0,81	
	m	58,15	22,46	4,78	7,80	0,40	4,58	0,84	0,99	
	a	55,24	24,16	4,97	7,73	0,37	5,52	0,92	1,09	
Mo Ro		61,95	19,27	3,68	8,86	0,49	3,70	1,12	0,93	
Do Bu	s	58,31	22,67	3,51	8,76	0,72	3,95	1,20	0,88	
	m	55,67	23,65	3,59	9,68	0,73	4,30	1,41	0,97	
	a	53,09	24,40	3,83	9,97	1,24	4,89	1,60	0,98	
Do Go		57,26	19,06	2,79	16,17	0,52	2,29	0,75	1,16	
		56,58	24,59	2,64	11,12	0,46	3,26	0,53	0,82	
MX 80		64,75	23,45	3,05	4,9	0,27	0,75	2,37	0,46	

Tableau III.VI : Microchimie des smectites (S: pôle siliceux; M: terme moyen; A: pôle alumineux)

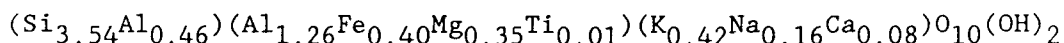
Echantillon Lo 7-30:

Les smectites constituent une famille évolutive passant d'un pôle siliceux à un pôle alumineux:

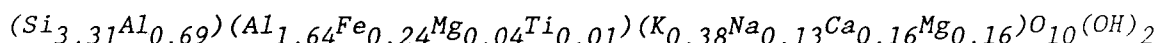
Pôle siliceux:



Terme moyen:



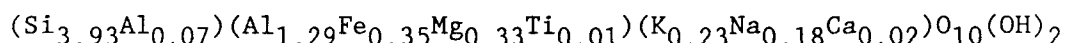
Pôle alumineux:



L'évolution se traduit par un enrichissement en aluminium, à la fois dans les tétraèdres et dans l'octaèdre, si bien que le déficit de charge pour le pôle alumineux est moins important que pour le pôle siliceux.

Echantillon Go 3-12:

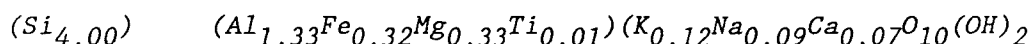
Les smectites constituent une famille homogène dont la charge est essentiellement d'origine octaédrique



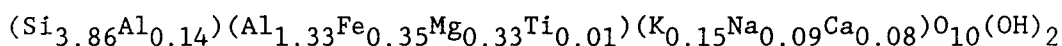
Echantillon Le S 3:

Il présente une famille évolutive de smectites évoluant d'un pôle siliceux à tétraèdres sans substitutions à un pôle alumineux:

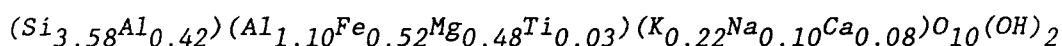
Pôle siliceux:



Terme moyen:



Pôle alumineux:

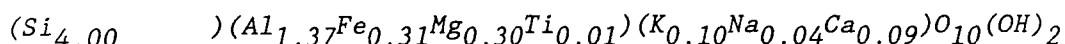


Cette évolution se traduit à la fois par une augmentation de l'Al total et par des substitutions Al-Si de l'octaèdre vers les tétraèdres. L'augmentation du déficit de charge causée par ces substitutions est compensée par l'augmentation du fer et du magnésium en position octaédrique, et par celle du potassium en position interfoliaire. Le calcium et le sodium sont très stables.

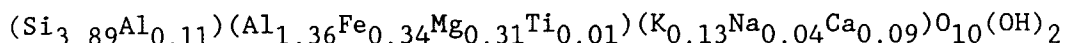
Echantillon Le S 14:

Il comporte le même type de famille de smectite évoluant entre un pôle siliceux et un pôle alumineux:

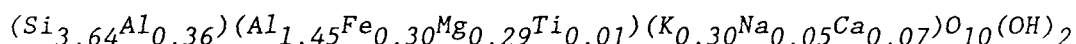
Pôle siliceux:



Terme moyen:



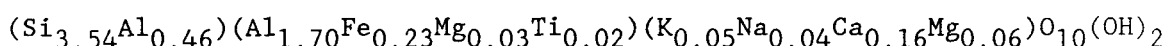
Pôle alumineux:



Cette fois, les teneurs en fer et en magnésium sont très constantes, et la teneur en Al total est plus élevée.

Echantillon Fo Vx:

Deux familles chimiques attribuées à des smectites apparaissent. La première (50 % des particules analysées) montre des fortes teneurs en aluminium et en fer. Les cations interfoliaires sont dominés par Ca⁺⁺. La charge du feuillet (t=0,53) est essentiellement tétraédrique.



La seconde famille est trop alumineuse et ferrifère pour correspondre à une formule de smectite (tab.III.VI). Ceci peut s'expliquer par la présence de goethite en plaquage sur les particules d'argile qui augmente la quantité relative de fer ou par l'existence de feuillets de kaolinite interstratifiés aux smectites, soupçonnées par la diffraction des rayons X, qui augmentent la proportion d'aluminium.

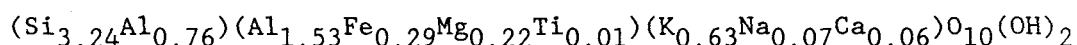
Echantillon Gs G 5-13

Deux familles chimiques se distinguent par leur teneur en CaO. La première (19 % des particules) se caractérise par 7,14 % de CaO et la seconde par 1,75 %. Comme dans l'échantillon précédent, le caractère très alumineux et ferrifère de ces analyses ne permet pas de construire une formule structurale de smectite (tab.III.VI).

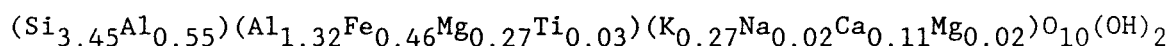
Echantillon Mm S 66:

Deux familles homogènes de smectites apparaissent:

- la première est alumineuse et potassique (46 % des analyses);



- la seconde (54 % des particules) est plus ferrifère et possède un octaèdre saturé. Le potassium domine toujours les cations interfoliaires.

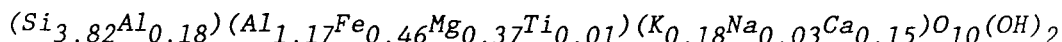


Echantillon Mt S 84:

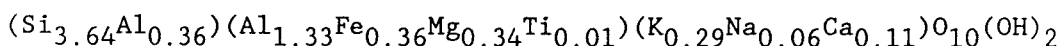
Il contient deux familles de smectites:

- une famille évolutive (91 % des particules) qui passe d'un pôle siliceux à un pôle alumineux par augmentation du déficit de charge tétraédrique et diminution du déficit octaédrique;

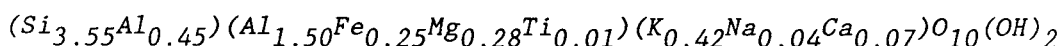
Pôle siliceux:



Terme moyen:



Pôle alumineux:



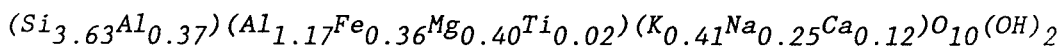
- une famille homogène alumino-ferrifère (9 % des particules) à feuillets de plus haute charge ($\delta t=0,84$).

Echantillon Fz Ch:

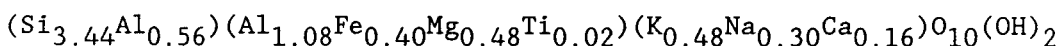
Deux classes de smectites apparaissent:

- une famille évoluant entre un pôle siliceux et un pôle alumineux (90 % des analyses):

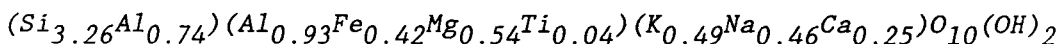
Pôle siliceux:



Terme moyen:



Pôle alumineux:



L'évolution octaédrique se traduit par une augmentation de l' Al^{3+} , Fe^{3+} et Mg^{2+} . Ces smectites sont très chargées ($\delta t=0,90$ à $1,45$). Le potassium domine les cations interfoliaires; le sodium est également bien représenté;

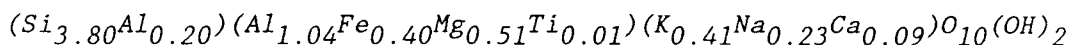
- la seconde famille (10 % des particules) est homogène et présente un caractère plus alumineux ($Al\ total=2,6$).

Echantillon Fz F2:

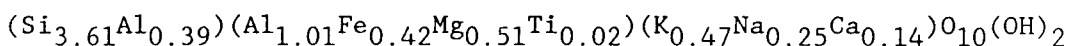
Il présente également deux familles de smectites:

- une famille évoluant d'un pôle siliceux à un pôle alumineux (85 % des particules):

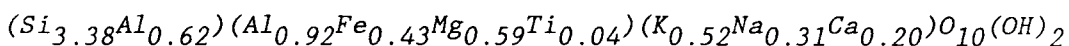
Pôle siliceux:



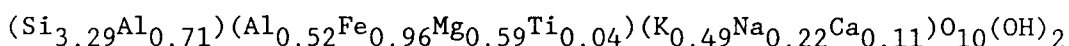
Terme moyen:



Pôle alumineux:



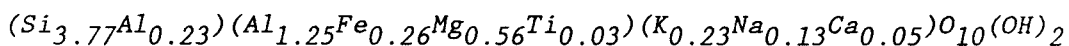
- une famille homogène (15 % des particules analysées) caractérisée par la dominance de Fe^{3+} dans l'octaèdre.



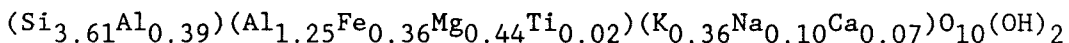
Echantillon A Pe:

Il contient une famille de smectites évoluant d'un pôle siliceux à un pôle alumineux, par enrichissement en Al^{3+} en position tétraédrique uniquement:

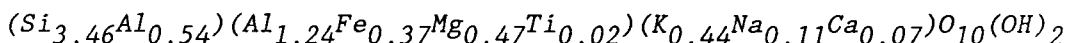
Pôle siliceux:



Terme moyen:

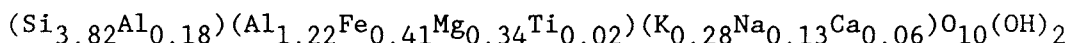


Pôle alumineux:



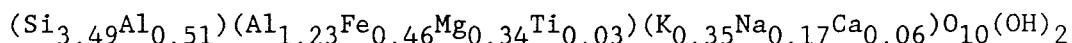
Echantillon Mo Ro:

Les smectites constituent une classe homogène dont la formule structurale est du type:



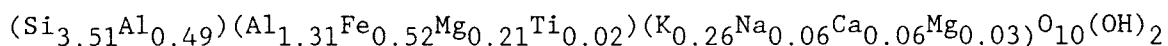
Echantillon Do Bu:

Le terme moyen permet de construire une classe homogène dont la formule structurale est du type:



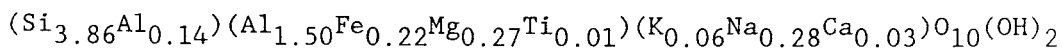
Echantillon Do Go:

La moyenne des analyses de cet échantillon est très proche de celle de l'échantillon précédent, avec toutefois une charge un peu plus faible:



Echantillon MX 80:

Il contient une seule classe de smectites de composition chimique homogène, dont la formule structurale moyenne indique le caractère magnésien et sodique:



Ces minéraux possèdent une faible charge de feuillet ($\delta t=0,40$).

III.3.3. Carbone organique

Les teneurs en carbone organique sont toujours très faibles (< 1 %). Les valeurs les plus élevées s'observent pour les échantillons Re S 75 (0,68 %), Lo 7-30 (0,55 %), MmS 66 (0,61 %), Mt S 84 (0,63 %) et A Pe (0,51 %). Les valeurs les plus faibles s'observent pour les échantillons Mo Ro (0,09 %), Le S 14 (0,10 %), Fo Vx et Mo Jo (0,14 %).

III.4. Granulométrie

La répartition des pourcentages des différentes classes granulométriques est reportée dans le tableau III.VII. On y distingue les sables (taille > 63 μm), les silts grossiers (63-10 μm), les silts fins (10-2 μm) et les argiles (au sens granulométrique du terme : taille < 2 μm).

	>63 μm	63-10 μm	10-2 μm	< 2 μm
ReS 72	7,62	7,39	20,32	64,67
ReS 75	2,75	11,67	23,34	62,25
Lo 7-30	2,47	14,77	26,60	56,15
Go 3-12	1,46	22,44	26,34	49,76
LeS 3	1,00	2,97	12,87	83,16
LeS 14	1,28	2,03	17,76	78,93
Fo Vx	7,70	7,23	9,54	75,53
GsG 5-13	0,80	2,98	6,94	89,28
MmS 66	9,10	4,60	8,26	78,04
MtS 84	0,20	9,98	17,96	71,86
Sa 14	0,50	5,03	16,08	78,39
Fz Ch	7,66	4,32	10,26	77,76
Fz F2	8,65	3,29	12,83	75,23
A Pe	1,34	4,98	19,93	73,75
Mo Jo	12,80	2,59	18,13	66,48
Mo Ro	4,00	7,09	39,72	49,19
Do Bu	5,35	3,79	34,07	56,79
Do Go	18,20	5,73	20,45	55,62
MX 80	4,14	1,92	9,59	84,35

Tableau III.VII: Analyses granulométriques

Les teneurs en argile sont toujours $\geq 50\%$, elles sont maximales pour les échantillons Le S 3, Gs G 5-13 et MX 80 ($> 80\%$). Les argiles de l'Albien, de par leurs teneurs élevées et constantes en silts fins et en argiles, possèdent une certaine homogénéité granulométrique. Les argiles cénomaniennes (Le S 3 et Le S 14) et les argiles oligocènes de la Plaine du Forez (Fz Ch et Fz F2) présentent ce même type d'homogénéité. En revanche, les argiles stampiennes de la région d'Epernay (Mm S 66 et Mt S 84) et les argiles de Dordogne (Do Go et Do Bu), sont assez dissemblables au plan granulométrique et laissent supposer une hétérogénéité des matériaux au sein d'une même formation.

III.5. Propriétés d'échange

Les résultats des analyses de capacités d'échange sont présentés dans le tableau III.VIII.

	C.E.C. méq/100g	S (m ² /g)
ReS 72	39	360
ReS 75	28	277
Lo 7-30	33	264
Go 3-12	22	226
LeS 3	36	369
LeS 14	20	344
Fo Vx	37	306
GsG 5-13	48	427
MmS 66	26	237
MtS 84	23	258
Sa 14	21	195
Fz Ch	33	292
Fz F2	36	400
A Pe	29	276
Mo Jo	23	207
Mo Ro	49	361
Do Bu	33	325
Do Go	36	271



Tableau III.VIII: Propriétés d'échange

Les plus fortes capacités s'observent pour les échantillons MX 80, Gs G 5-13, Re S 72, Fo Vx, Fz F2 et Go 3-12. D'une manière générale, ces mêmes échantillons possèdent également les surfaces spécifiques les plus importantes.

Le tracé de la surface spécifique en fonction de la C.E.C. montre une bonne corrélation entre ces propriétés (fig.III.8).

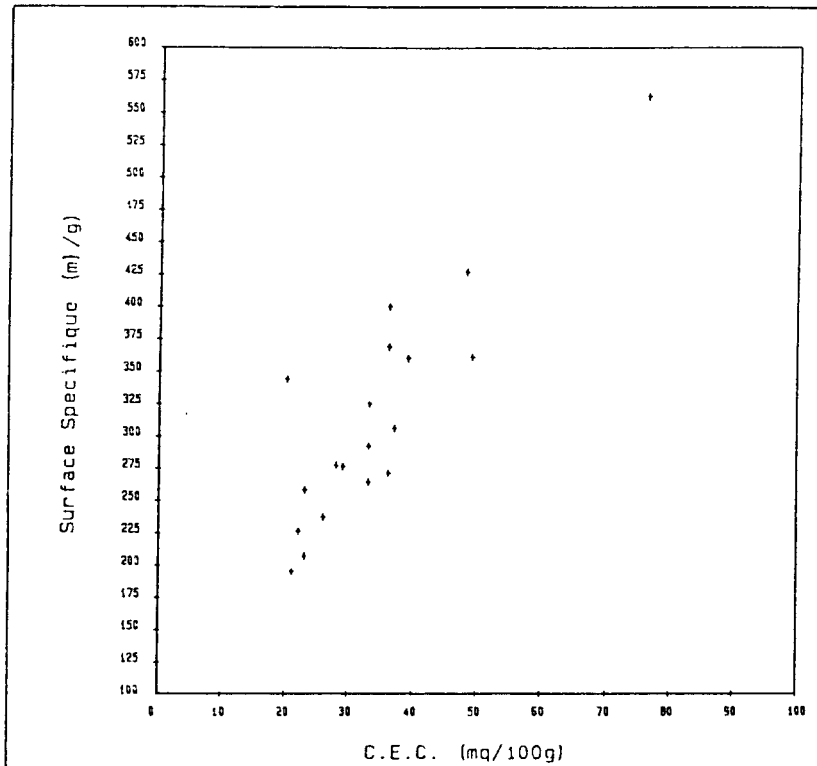


Figure III.8 : Relation entre capacité d'échange cationique et surface spécifique

Les plus faibles propriétés d'échange s'observent pour les échantillons dépourvus de smectite (Sa 14 et Mo Jo). L'échantillon Le S 14 s'individualise par une forte surface spécifique et une faible capacité d'échange. En enlevant ces dernières données du calcul de la droite de régression linéaire, on obtient un coefficient de corrélation $r=0,93$.

III.6. Propriétés physiques

III.6.1. Limites d'Atterberg

Les résultats sont consignés dans le tableau III.IX., et sont utilisés pour construire la figure III.9. Cette représentation permet de distinguer l'étendue des domaines de consistance des argiles en fonction des teneurs en eau: état solide sans retrait, état solide avec retrait, état plastique (défini par l'indice de plasticité) et état liquide. Cette figure doit être prise avec prudence car, comme nous l'avons souligné dans le chapitre II, la détermination des limites d'Atterberg fait appel à des méthodes de déterminations différentes, présentant un caractère plus ou moins arbitraire. Notamment, dans le cas de l'échantillon Le S 3, la teneur

en eau correspondant à la limite de retrait est supérieure à celle de la limite de plasticité et il est donc impossible de définir les champs des états solides.

Cependant, d'une manière générale, il est possible d'apprécier les domaines de consistance en comparant les échantillons entre eux.

	wL %	wP %	Ip %	wR %
ReS 72	106	39	67	32
ReS 75	97	38	59	30
Lo 7-30	97	36	60	30
Go 3-12	95	46	49	28
LeS 3	127	34	93	43
LeS 14	120	34	86	31
Fo Vx	98	33	65	30
GsG 5-13	112	41	71	28
MmS 66	75	39	36	26
MtS 84	86	29	57	25
Sa 14	71	36	35	28
Fz Ch	105	47	58	25
Fz F2	125	47	78	23
A Pe	89	43	46	23
Mo Jo	100	70	30	42
Mo Ro	108	63	45	42
Do Bu	90	32	58	24
Do Go	93	32	66	27



Tableau III.IX : Limites d'Atterberg

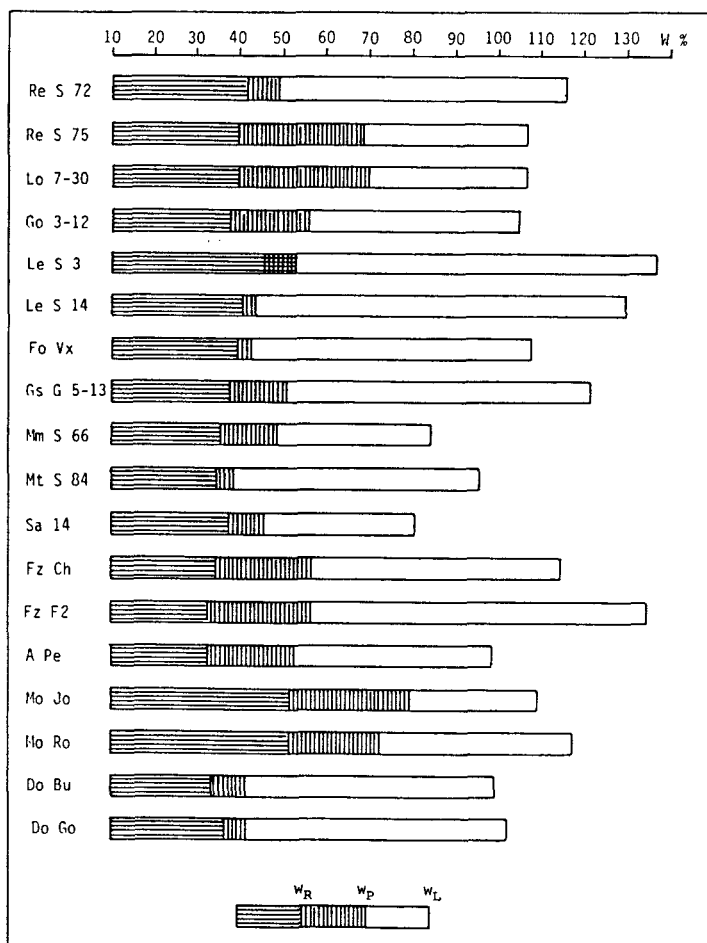


Figure III.9 : Représentation des domaines de consistance des argiles étudiées en fonction des teneurs en eau

Tous possèdent un vaste domaine plastique. Les valeurs les plus faibles sont rencontrées pour les échantillons dépourvus de smectite (Sa 14 et Mo Jo), et les valeurs les plus élevées (> 100 %) pour les échantillons Re S 72, Le S 3, Le S 14, Gs G 5-13, Fz Ch, Fz F2 et Mo Ro.

Cette propriété est importante car en cas de brusque venue d'eau durant le stockage, les argiles doivent conserver leurs propriétés plastiques le plus longtemps possible.

La chaleur dégagée par les colis de déchets va être responsable de la déshydratation partielle des argiles. Il est donc nécessaire que les matériaux conservent leur caractère plastique pour des teneurs en eau faibles. De la même manière, si la déshydratation se poursuit, la barrière peut subir des fissures dues au retrait. Pour limiter ces dommages, les argiles doivent présenter le domaine "solide avec retrait" le plus étroit possible. Les matériaux qui présentent les plus faibles limites de plasticité et les plus petits domaines d'état solide avec retrait sont les échantillons Re S 72, Re S 75, Lo 7-340, Le S 3, Le S 14, Fo Vx, Mt S 84, Sa 14 et Do Bu. En revanche, l'échantillon Mo Ro présente son état plastique pour des teneurs en eau élevées; de plus cet échantillon, ainsi que Fz F2 et Fz Ch, possèdent les domaines solides avec retrait les plus vastes.

III.6.2. Densité, gonflement et conductivité thermique

Les résultats sont présentés dans le tableau III.X. Les mesures de densité, après compactage isostatique à 100 Mpa, représentent l'aptitude à la compaction des matériaux. Elles sont mesurées pour des teneurs en eau stabilisées (étuve à 20 °C et 60 % d'humidité relative), et sont recalculées pour un état anhydre.

	w%	ρ_a	ρ_d	λ (W/m.K)	G %
ReS 72	12,5	2,14	1,90	1,28	120
ReS 75	9,4	2,00	1,83	0,99	130
Lo 7-30	9,1	2,13	1,95	1,38	170
Go 3-12	8,6	1,78	1,64	0,95	100
LeS 3	14,8	1,80	1,57	0,88	n.d.
LeS 14	12,5	1,95	1,73	n.d.	130
Fo Vx	9	2,17	1,99	1,62	100
GsG 5-13	12,4	2,09	1,86	1,18	130
MmS 66	9,2	2,10	1,93	1,07	130
MtS 84	9,2	2,21	2,02	1,15	140
Sa 14	5,4	1,75	1,66	0,56	60
Fz Ch	10,6	2,10	1,90	1,17	100
Fz F2	11,1	2,04	1,84	0,80	270
A Pe	8,8	2,14	1,97	1,35	150
Mo Jo	9,2	1,54	1,41	0,58	110
Mo Ro	10,7	2,06	1,86	1,27	130
Do Bu	12,5	2,12	1,88	1,25	130
Do Go	7	1,94	1,81	1,10	130

Tableau III.X : Teneurs en eau, densités apparentes et sèches, conductivités thermiques et gonflements

Les argiles les plus aptes à se compacter sont les échantillons Mt S 84, Fo Vx et Re S 72; les moins aptes correspondent aux échantillons dépourvus de smectite (Sa 14 et Mo Jo) et également Go 3-12, Le S 3, Do Go et Le S 14 (< 2.0).

Les études de gonflement libre réalisées sur les échantillons compactés confirment le pouvoir gonflant des matériaux prospectés.

L'échantillon Fz F2 est caractérisé par un gonflement exceptionnellement important (270 %). La plupart des autres échantillons présente un gonflement compris entre 100 et 150 %. L'échantillon Sa 14 (sans smectite) est l'argile la moins gonflante. En revanche, l'échantillon Mo Jo, également dépourvu de smectite, présente un gonflement plus important que celui de l'échantillon Fo Vx, constitué essentiellement de smectite. Cette observation confirme que les propriétés de gonflement ne sont pas uniquement liées aux quantités de minéraux gonflants présents dans le matériel (gonflement intraparticulaire) ,mais également, pour une part importante , aux phénomènes de gonflement interparticulaire.

Les conductivités thermiques sont comprises entre 0,56 et 1,62 W/m.°K. Les valeurs les plus basses s'observent pour les échantillons dépourvus de smectite (Sa 14 et Mo Jo), et la plus élevée pour l'échantillon Fo Vx qui est le plus riche en smectite.

IV. DISCUSSION - CHOIX DES MEILLEURS CANDIDATS

IV.1. Examen critique des correspondances entre les diverses propriétés physico-chimiques

La multiplicité des moyens d'investigation mis en oeuvre pour caractériser les matériaux argileux amène à adopter une attitude critique vis à vis de certains résultats. En effet, les relations, en théorie évidentes, qui devraient exister entre les différents paramètres recherchés, n'apparaissent pas toujours très nettement. Examinons brièvement les problèmes rencontrés.

- Les pourcentages d'argile obtenus par calcul (somme des minéraux argileux) correspondent rarement à ceux obtenus par analyse granulométrique (éléments de taille $< 2 \mu\text{m}$) (fig.III.10.a). Il existe une tendance corrélative pour la plupart des échantillons, mais certains d'entre eux montrent des écarts importants. Notamment, les teneurs en argile des échantillons MmS 66 et A Pe sont privilégiées par l'analyse granulométrique, alors que celles de l'échantillon Mo Ro est nettement

augmentée par le calcul. Ces différences peuvent être dues à la présence de phases amorphes ou sub-amorphes non décelables par diffraction des rayons X, qui dilueraient les minéraux argileux au sein des matériaux, ou encore à des effets variables des phénomènes de floculation-défloculation qui altéreraient les analyses granulométriques.

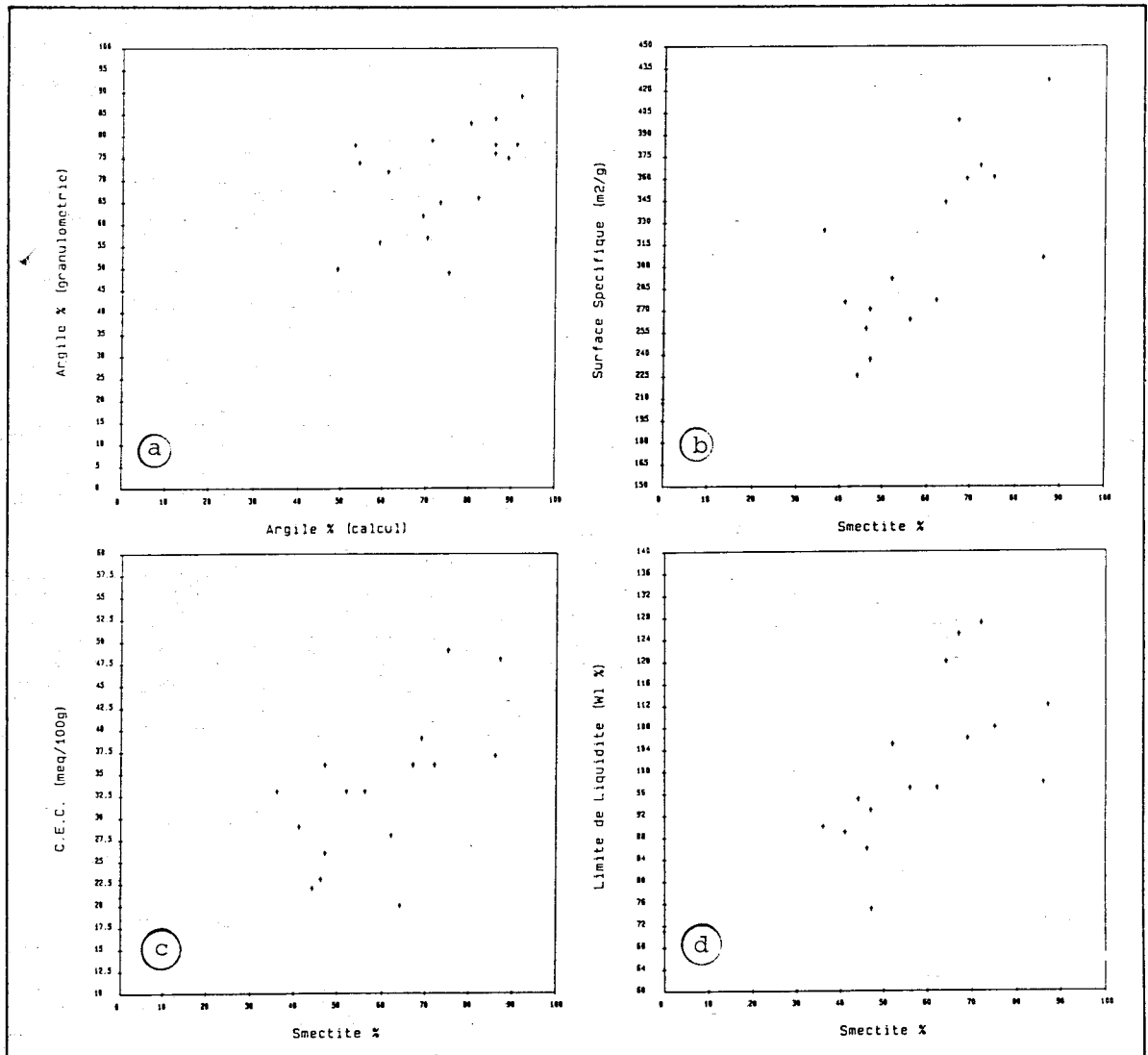


Figure III.10 : Relations entre quelques propriétés physico-chimiques.
 a: teneur en argile - teneur en éléments de taille $< 2 \mu\text{m}$;
 b: teneur en smectite - surface spécifique;
 c: teneur en smectite - capacité d'échange cationique;
 d: teneur en smectite - limite de liquidité

- De même, les relations entre propriétés d'échange et teneurs en smectite dans la roche totale n'apparaissent pas toujours clairement. En ce qui concerne les surfaces spécifiques, deux échantillons sortent nettement



de la tendance corrélative (fig.III.10.b). L'échantillon A Pe possède une faible teneur en smectite et une forte surface spécifique, alors que le phénomène est inverse pour l'échantillon Fo Vx.

Les différences sont encore plus sensibles pour les capacités d'échange cationique (fig.III.10.c). Cinq échantillons sortent de la tendance: Do Bu, Do Go et A Pe présentent des CEC trop élevées par rapport aux teneurs en smectite, et les échantillons Le S 14 et Fo Vx présentent l'effet inverse. En ce qui concerne les argiles à CEC importantes, il semble que ce soient les teneurs en carbonate qui influencent l'augmentation de la CEC par dissolution des carbonates (milieu acide de l'analyse), entraînant la libération d'ions Ca^{++} qui viennent s'ajouter aux cations échangeables liés aux argiles.

- Les relations entre teneurs en smectite et limites d'Atterberg, notamment avec les limites de liquidité, obéissent aux mêmes constatations. Les échantillons Fo Vx et Mm S 66 sortent de la tendance corrélative par une trop faible limite de liquidité par rapport à leur teneur en smectite. Les échantillons Le S 3, Le S 14 et Fz F2 montrent une tendance inverse (fig.III.10.d).

- la comparaison entre les analyses chimiques de la roche totale et les analyses microchimiques des minéraux argileux montrent certaines distorsions des résultats (tab.III.V et III.VI). Si l'on prend le cas simple des matériaux les plus riches en smectite, les moyennes des analyses microchimiques des smectites devraient être proches, aux teneurs en SiO_2 et CaO près (quartz et carbonates), des analyses géochimiques de la roche totale. Or, on obtient fréquemment des teneurs en K_2O et Na_2O qui semblent exagérées par rapport à celles obtenues pour la roche totale. Seules les smectites de la Plaine du Forez (Fz Ch et Fz F2) présentent des teneurs en K_2O qui se justifient par l'analyse chimique de la roche totale. Les proportions des autres oxydes, compte tenu des teneurs en quartz et carbonates, semblent assez bien respectées dans les deux types d'analyse.

Le dosage des alcalins à la microsonde électronique semble donc poser des problèmes analytiques dans le cas de l'analyse des minéraux argileux et il est prudent de n'accorder qu'une valeur relative aux proportions de ces éléments au sein des formules structurales. En revanche, les autres éléments chimiques semblent plus fiables, et il est raisonnable d'attribuer une bonne représentativité à leur utilisation pour le calcul des charges

des feuilletés et la construction des tétraèdres et octaèdres dans les formules structurales.

- les liens entre les courbes d'analyses thermiques et les analyses microchimiques posent également certains problèmes d'interprétation. La position des pics de déshydratation, ainsi que la présence et l'intensité des épaulements liés à la présence interfoliaire de cations divalents, ne correspondent pas aux proportions de cations interfoliaires dosés par microchimie (excepté pour les smectites potassiques de la Plaine du Forez). Ceci confirme les observations faites précédemment sur la fiabilité du dosage des alcalins à la microsonde.

En revanche, la position des pics de déshydroxylation des minéraux argileux est très constante pour les argiles françaises (proche de 500 °C) et reflète bien l'importance des substitutions octaédriques $Al^{3+}-Fe^{3+}$.

Les résultats montrant les meilleures corrélations sont ceux qui concernent les propriétés d'absorption d'eau interfoliaire (CEC, surfaces spécifiques, limites d'Atterberg). Ces propriétés sont liées en partie aux teneurs en argile et plus particulièrement aux smectites, mais il semble exister des mécanismes plus complexes difficiles à mettre en évidence. En particulier les différences observées pour les aptitudes à la compaction et le gonflement libre ne paraissent pas se rattacher à d'autres propriétés. Il semble qu'il existe des mécanismes, privilégiant certaines propriétés et en inhibant d'autres, différents au sein des échantillons étudiés. Il est donc impossible, dans l'état actuel des travaux, de quantifier et de modéliser parfaitement le comportement général des matériaux à partir de l'étude d'un ou de deux paramètres.

IV.2. Choix des meilleurs candidats

Etant donnée la diversité des mécanismes reliant les propriétés chimiques entre elles, nous avons été amené à privilégier certains critères de choix et à leurs fixer des limites conventionnelles pour sélectionner deux matériaux, parmi tous ceux qui ont été étudiés (COULON *et al.*, 1987).

Ces critères de choix sont:

- densité apparente (après compactage à 100 Mpa) supérieure à 2.00 t/m³.

- teneur en smectite supérieure à 60 %. Cette limite en induit deux autres: limite de liquidité supérieure à 97 % et surface spécifique supérieure à 277 m²/g. Cette limite est choisie afin de préserver au maximum les qualités de colmatage et d'adsorption demandées aux matériaux;

- teneur en calcite inférieure à 10 %;

- teneur en carbone organique inférieure à 0,5 % .

Ces deux dernières limites permettent d'éviter la formation de gaz de radiolyse au cours du stockage.

Les échantillons retenus sont donc, par ordre de priorité décroissante, Fo Vx, Mo Ro, Gs G 5-13, Fz F2, Fz Ch et Re S 72.

L'épaisseur des formations des argiles de Mormoiron n'étant pas assez importante, et ces formations étant de plus déjà exploitée par l'industrie pharmaceutique, nous avons finalement sélectionné comme candidat préférentiels, les argiles sparnaciennes de la région de Gisors (Fo Vx et Gs G 5-13) et les argiles oligo-miocènes de la Plaine du Forez. Nous allons maintenant approfondir nos investigations sur ces deux matériels.

CHAPITRE IV
LES ARGILES PLASTIQUES SPARNACIENNES
DE LA REGION DE GISORS (EURE)

I. ORIGINE DES ARGILES PLASTIQUES

I.1. Mécanismes de formation

Les Argiles Plastiques du Bassin de Paris ont été mentionnées pour la première fois par GUETTARD (1756), mais en raison de leur caractère azoïque, elles n'ont suscité qu'un intérêt limité aux géologues du Bassin de Paris. D'une manière générale, on considérait qu'elles étaient issues de l'altération des roches cristallines du Massif Central (DOLFUS, 1914).

Des travaux récents permettent de proposer une origine et un mode de formation à ces argiles (SOMMER, 1969; TRAUTH *et al.*, 1969; THIRY, 1973; LUCAS *et al.*, 1974; THIRY *et al.*, 1977; THIRY, 1981; BRINDLEY *et al.*, 1983).

Comme nous l'avons indiqué sommairement au chapitre III, les Argiles Plastiques de l'Ouest du Bassin de Paris sont issues de la remobilisation des produits de l'altération pédogénétique de la craie à silex du Sénonien, formés à la faveur de l'émersion généralisée du bassin à la fin du Crétacé, et redéposés dans une vaste plaine d'épandage limitée par les anticlinaux du Bray au Nord, et de la Seine au Sud. La présence de débris et d'éclats de silex corrodés dans l'ensemble de ces argiles atteste de cette origine. En revanche, les minéraux argileux contenus dans la fraction insoluble de la craie sénonienne sont différents de ceux constituant l'essentiel des argiles de décalcification (Argile à Silex) et des Argiles Plastiques. En effet, la fraction argileuse des calcaires du Crétacé supérieur est constituée essentiellement de smectite de type montmorillonite, parfois accompagnée d'un peu d'illite et de kaolinite, alors que les Argiles à Silex sont constituées de smectite alumineuse de type beidellite mixte (à substitutions tétraédriques et octaédriques), de kaolinite et d'interstratifiés smectite-kaolinite (7-14sm) (LUCAS *et al.*, 1974; TRAUTH *et al.*, 1969). On est alors amené à envisager des phénomènes physico-chimiques complexes pour expliquer les transformations amenant à ces différences minéralogiques.

Les travaux ont porté essentiellement sur les Argiles à Silex.

LUCAS *et al.* (1974) étudient des profils d'altération pédologique de la craie afin de suivre l'évolution des minéraux argileux. Ces profils en

place, décrits par THIRY (1973), permettent de reconstituer un modèle constitué de la base au sommet par (fig.IV.1):

- la craie à silex, non altérée, dont la fraction insoluble est constituée de smectite, d'illite et de kaolinite;
- la craie altérée, à silex corrodés, dont les minéraux argileux sont constitués uniquement de smectite;
- des accumulations ferrugineuses;
- des argiles à silex, dépourvues de carbonates, constituées de kaolinite et d'interstratifiés (7-14sm);
- des sables argileux à kaolinite;
- des horizons humifères.

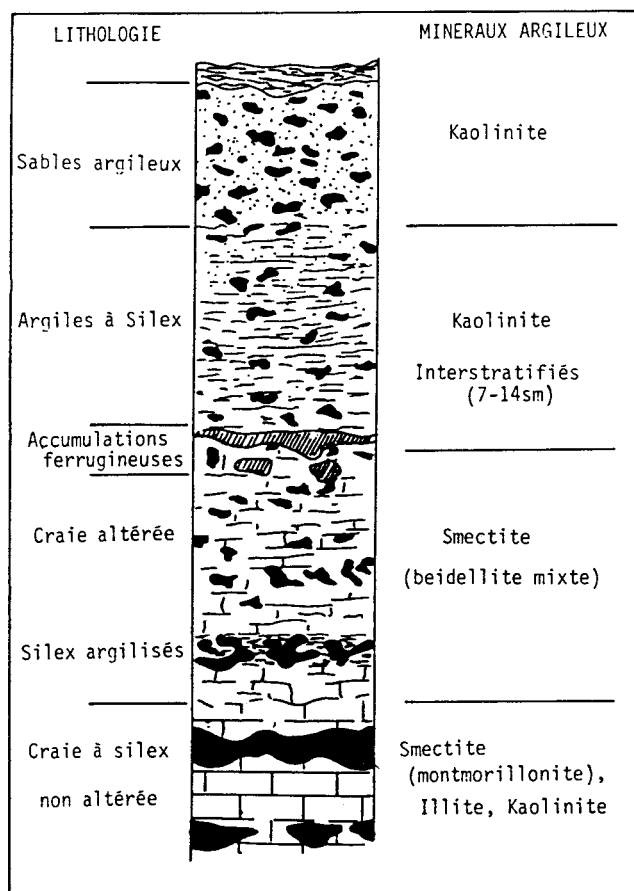


Figure IV.1 : Profil d'altération pédologique de la Craie à Silex du Bassin de Paris (d'après THIRY, 1973)

Le passage des montmorillonites (à substitutions octaédriques) aux beidellites mixtes (à substitutions octaédriques et tétraédriques) puis aux interstratifiés (7-14 sm) et aux kaolinites s'effectue par aluminisation croissante des minéraux argileux. Ces transformations peuvent s'expliquer par l'évolution du pH des solutions d'altération de la craie au cours de

son lessivage. En effet, la dissolution de la craie est essentiellement liée à la percolation et à la circulation d'eaux météoriques et phréatiques rendues acides par enrichissement en CO_2 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{--} + 2 \text{H}^+$).

Lorsque cette eau entre en contact avec la craie, il y a formation de bicarbonate de calcium et augmentation du PH de la solution ($2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}^{++}$). Au fur et à mesure de la dissolution des carbonates (par acidolyse), les ions H^+ sont en excès et le pH de la solution diminue jusqu'à devenir franchement acide dans les argiles à silex décarbonatées.

Remarque : Le fer, soluble à pH acide, précipite et se concentre au passage des niveaux carbonatés aux niveaux décalcifiés, sous forme de goethite ou d'hématite.

Les travaux expérimentaux de HEYDEMANN (1966) montrent que les smectites s'altèrent plus facilement en milieu basique et que leur dissolution amène à la formation d'un "résidu" enrichi en aluminium. LUCAS *et al.* (1974) expliquent ces résultats par un lessivage basique des smectites qui provoque la mise en solution de la silice tétraédrique et l'apparition concomitante de substitutions tétraédriques dans les sites libérés (d'où l'enrichissement relatif en aluminium). Ce modèle explique le passage de la montmorillonite aux beidellites mixtes et aux interstratifiés si l'enrichissement en aluminium s'accroît.

Le passage des interstratifiés aux kaolinites est plus complexe et ne peut s'expliquer par un simple enrichissement en aluminium. En effet, l'étude des charges des différents minéraux argileux des profils d'altération, et leur report sur diagramme triangulaire (fig.IV.2), montrent que l'évolution continue des montmorillonites aux interstratifiés (7-14sm) proches du pôle kaolinique s'effectue par une augmentation progressive des charges tétraédriques. Or les kaolinites sont dépourvues de charges tétraédriques. On est alors amené à proposer deux voies d'évolution parallèles (THIRY, 1973; LUCAS *et al.*, 1974):

- les kaolinites sont néoformées à partir du stock de silice et d'aluminium issu de l'altération des silex et de l'hydrolyse des montmorillonites en milieu acide (les montmorillonites sont beaucoup moins résistantes à l'altération en milieu acide que les beidellites - OSTHAUS, 1956).

- les beidellites, formées par altération des montmorillonites en milieu basique, et résistantes en milieu acide, évolueraient vers un terme

interstratifié (7-14sm); ces derniers pourraient néanmoins s'hydrolyser si le milieu devient très acide, pour néoformer des kaolinites (fig.IV.3).

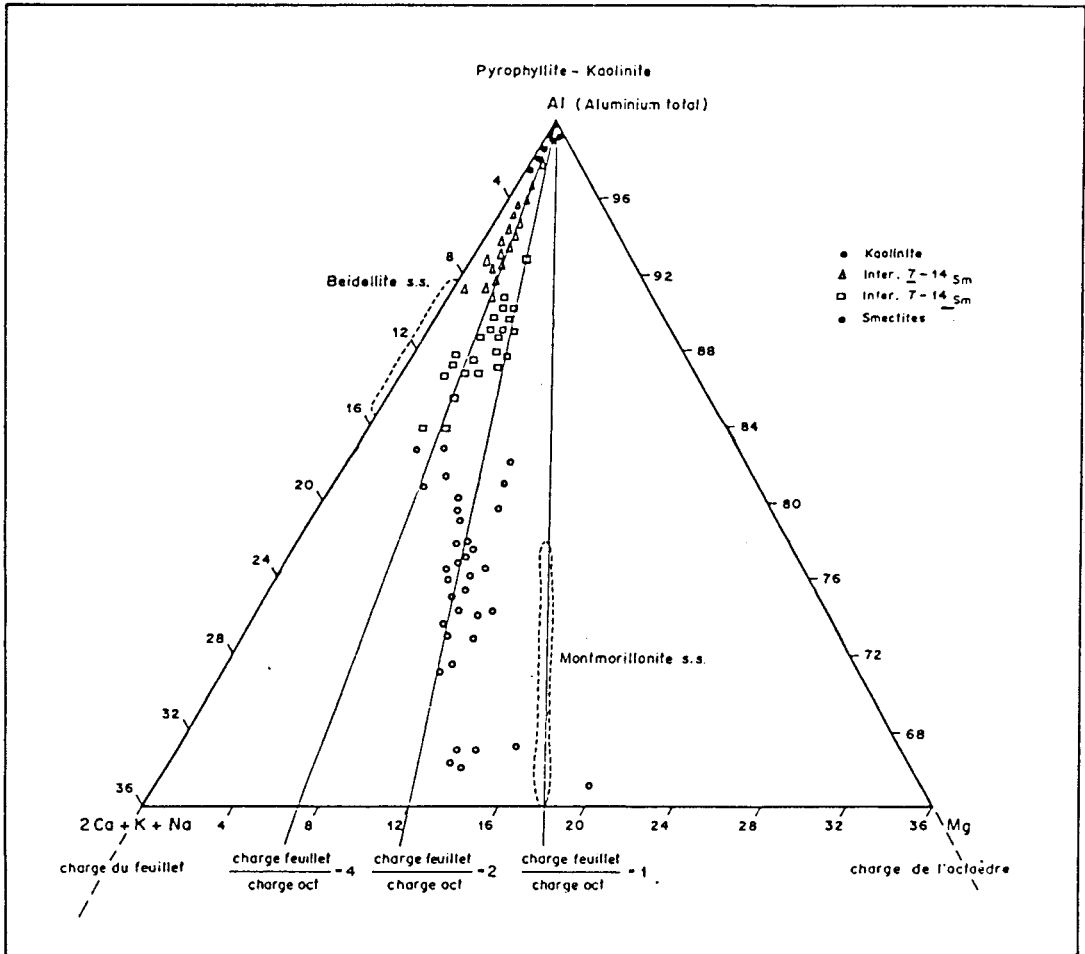


Figure IV.2 : Position des minéraux argileux des Argiles à Silex du Bassin de Paris dans le diagramme de charge Al - Mg - 2Ca+K+Na (THIRY, 1973)

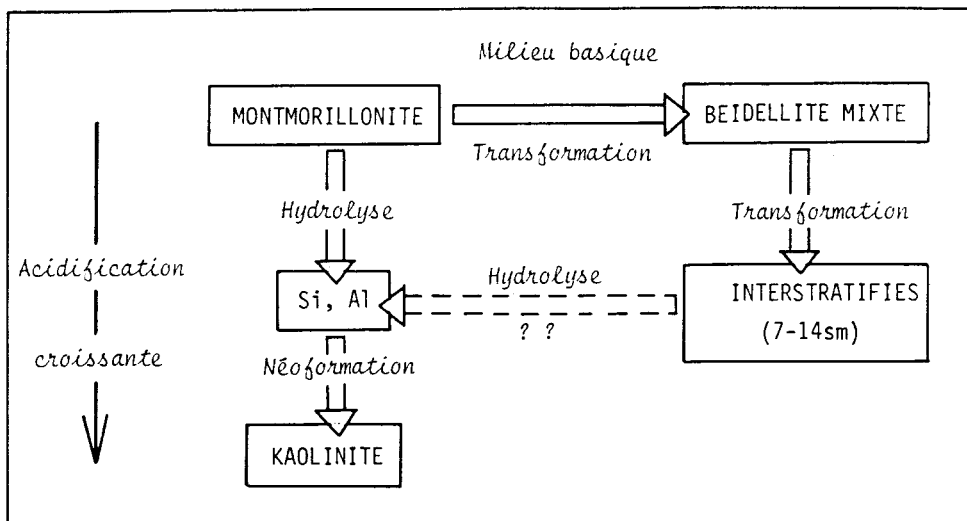


Figure IV.3 : Mécanismes de transformation des montmorillonites de la Craie à Silex du Bassin de Paris

Les travaux expérimentaux de synthèse de kaolinite à partir de smectite confirment ces deux voies d'évolution:

- PONCELET et BRINDLEY (1967) altèrent des smectites en présence d'aluminium à des pH compris entre 1 et 6. Ces auteurs montrent qu'il existe une phase de transition à interstratifiés (7-14sm) avant l'apparition des kaolinites.

- OBERLIN et COUTY (1970), travaillant dans les mêmes conditions, n'arrivent pas à dépasser le stade interstratifié (7-14sm) qu'ils appellent "kaolinite pauvrement cristallisée";

- KITTRICK (1970) altère des smectites à 25 °C, pendant 3 à 4 ans en milieu acide, en présence de sodium et d'aluminium et obtient directement des kaolinites sans passage par un état intermédiaire.

Les mécanismes de passage de minéraux de type TOT (smectite) à des minéraux de type TO (kaolinite) sont également abordés par des études expérimentales:

- ALTSCHULER *et al.* (1963) sont partisans d'un système de transformation des feuillets TOT par dissolution d'un des feuillets tétraédriques;

- DRITS et SAKKAROV (1976) optent pour la néoformation et suggèrent une cristallisation simultanée des deux types de feuillets (TO et TOT), due à des changements oscillatoires des conditions chimiques du micro-environnement des particules en cours de cristallisation.

SRODON (1980) réalise des essais de synthèse de kaolinite en partant de smectites Wyoming par altération à 156 °C pendant 120 jours, en présence de solutions calcaïques ou potassiques présentant des teneurs croissantes en chlorure d'aluminium ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Cet auteur montre que le modèle d'ALTSCHULER *et al.* (1963) ne peut s'appliquer à ses travaux, car il n'observe pas d'excès de silice libre, qui devrait être présent si l'une des couches tétraédriques était dissoute. Par ailleurs, il n'observe aucune preuve de dissolution complète des smectites préexistantes et de néoformation d'interstratifiés à partir de la solution ainsi formée.

Selon lui, certaines smectites peuvent être moins sensibles que d'autres à la dissolution (il évoque des mécanismes de diffusion et des propriétés interfoliaires variables). Les interstratifiés pourraient alors se former par néoformation de feuillets de kaolinite dans les espaces

interfoliaires des smectites ayant résisté à la dissolution; ces feuillets de kaolinite se construiraient à partir des solutions saturées en silice et en alumine issues de la dissolution des smectites les moins résistantes.

Si ce mécanisme est correct, les deux chemins d'altération discutés auparavant se différencieraient par le site de nucléation des feuillets de kaolinite:

- à l'intérieur des smectites (espace interfoliaire), on aboutit à la formation d'interstratifiés (7-14sm);
- à l'extérieur des smectites on formerait de la kaolinite pure.

Dans cette hypothèse, la quantité de feuillets de kaolinite cristallisant soit sous forme de kaolinite à part entière, soit sous forme interstratifiée, dépend de la résistance à l'altération des smectites initiales. On en revient donc au modèle de THIRY (1973):

- les montmorillonites, peu résistantes au lessivage acide, donnent des néoformations de kaolinite;
- les beidellites, plus résistantes, peuvent donner des interstratifiés (7-14sm) par croissance intracristalline, sans exclure la possibilité d'obtenir des kaolinites pures par croissance extracristalline.

SRODON (1980) indique également que le type de cations alcalins influence la vitesse d'altération, en plus du type de substitution: à durée égale, il se forme plus de feuillets de kaolinite en milieu calcique qu'en milieu potassique.

De plus, il montre que c'est la présence et la quantité d'aluminium qui sont déterminantes pour néoformer les feuillets de kaolinite. En son absence et dans des conditions expérimentales strictement identiques, les smectites se transforment en interstratifiés (10-14sm) alors que même avec un rapport de $(Al/K = 0,4)$ on forme des feuillets de kaolinite, la quantité de ces derniers augmentant avec les proportions d'aluminium.

I.2. Paléogéographie

L'origine d'une quantité importante d'aluminium, nécessaire à la formation d'interstratifiés et de kaolinite, pose des problèmes. En effet, seules les argiles de la fraction insoluble de la craie sont capables de fournir l'aluminium nécessaire. La craie ne contenant que 5 à 10 % de minéraux argileux en moyenne, on peut s'interroger sur l'épaisseur de carbonate à dissoudre par pédogenèse afin de néoformer les abondantes

argiles alumineuses constituant les Argiles Plastiques (8 m d'épaisseur au sondage de Montjavoult). Il faut imaginer de vastes zones émergées sur lesquelles se forment les profils d'altération, puis la remobilisation et la concentration de ces produits dans des zones d'accumulation.

Le lessivage intense amenant à la formation des kaolinites et des encroûtements ferrugineux correspond à ce que l'on peut observer actuellement dans la construction des sols latéritiques d'Afrique. Le climat invoqué pour la formation de l'Argile à Silex serait donc de type tropical chaud et humide . Ce type de climat associé à un rajeunissement des reliefs (THIRY, 1981) s'assortirait d'une période de rhexistase responsable du transport et de l'accumulation des Argiles Plastiques.

Pour obtenir des argilites aussi homogènes, il faut imaginer un système sédimentologique où les tris granulométriques sont importants afin d'éliminer la quasi-totalité des particules détritiques grossières (THIRY, 1981). De tels systèmes ne peuvent s'envisager que dans des milieux à sédimentation calme, de type lacustre ou lagunaire, où le piégeage des fractions grossières s'est effectué en amont. THIRY (1973, 1981) soulève la contradiction qui existe entre le fait que les sédiments rencontrés dans ces milieux calmes et confinés ont habituellement un caractère réduit, alors que les argiles ont un caractère oxydé très marqué. Deux possibilités sont envisageables:

- les Argiles Plastiques avaient un caractère réduit primitivement et elles ont été oxydées par la suite. Cette hypothèse est peu vraisemblable, car une oxydation secondaire s'accompagne généralement d'un front d'oxydation qui n'a jamais été observé dans les coupes décrites (THIRY, 1981);

- le caractère oxydé est primaire, ce qui indiquerait un milieu de dépôt aéré, à nappe d'eau intermittente. THIRY (1981) penche pour ce genre de milieu, et évoque une vaste plaine d'épandage limitée par les anticlinaux du Bray au Nord et de la Seine au Sud. La présence d'encroûtements calcaires secondaires, visibles dans certaines coupes s'accorde avec cette hypothèse d'une nappe d'eau intermittente; cependant un tel schéma ne permet pas d'envisager des dépôts d'argilites très épais.

II. PROSPECTION

II.1. Introduction

Une prospection à la tarière à main a été entreprise afin de vérifier l'homogénéité des Argiles Plastiques et de délimiter un secteur favorable à l'exploitation éventuelle. Le choix de ce secteur est basé à la fois sur les résultats d'analyses mettant en évidence les meilleures caractéristiques (finesse du sédiment, teneur en smectite * et teneur en carbonate), et sur l'absence de contraintes foncières (proximité de captages d'eau, zones d'habitation, présence de monuments classés,...).

La superficie du terrain à prospecter étant trop importante pour effectuer un quadrillage serré, nous nous sommes contentés de réaliser les sondages uniquement dans les zones où l'Argile Plastique était représentée sur la carte à 1/50 000^e de Gisors.

Les zones d'affleurement et la localisation des sondages sont reportées sur la planche hors-texte 1.

Les sondages effectués atteignent rarement plus de 2 m de profondeur en raison de la texture particulière des argiles rencontrées. En effet, ces argiles sont très plastiques, à consistance de mastic, et ont tendance à fluer très rapidement, empêchant ainsi la progression des sondages.



II.2. Résultats

La légende générale des figures présentées dans cette partie est reportée dans la figure IV.4.

LITHOLOGIE		MINÉRAUX ARGILEUX	
	ARGILES		SMECTITE
	ARGILES SABLEUSES		ILLITE
	SABLES ARGILEUX		KAOLINITE
	SABLES		VERMICULITE
	PEPERITES		INTERSTRATIFIÉS

Figure IV.4 : Légende générale des sondages

* Comme dans le cas du chapitre III, la présence d'interstratifiés (7-14sm) riches en feuillets smectitiques est remarquée mais, ces derniers n'étant pas en mesure d'être dosés précisément, nous les avons regroupés sous le terme général de smectite.

Le sondage T1 est situé au lieu-dit "Les Banis de Bernouville", en face du château d'eau de la Tuilerie, à 1,5 km au Sud de Bézu-St-Eloi (X = 553,625; Y = 2476,225; Z = 100m). Le sondage atteint 1,20 m de profondeur. 6 échantillons sont prélevés. L'Argile Plastique apparaît à partir de 80 cm; elle est de couleur brun-jaune et contient quelques morceaux de lignite à la base (T1-120). Les teneurs en sable (taille supérieure à 63 μ m) diminuent du sommet à la base (9 à 5 %). Les teneurs en CaCO_3 sont faibles (< 1 %). La fraction argileuse est dominée par la smectite; accompagnée de vermiculite (5 à 20 %), de kaolinite (15 à 20 %) et d'illite (5 à 10 %) dans les premiers 80 cm, et devient presque exclusive à partir de 1m de profondeur (90 à 95 %) (fig.IV.5).

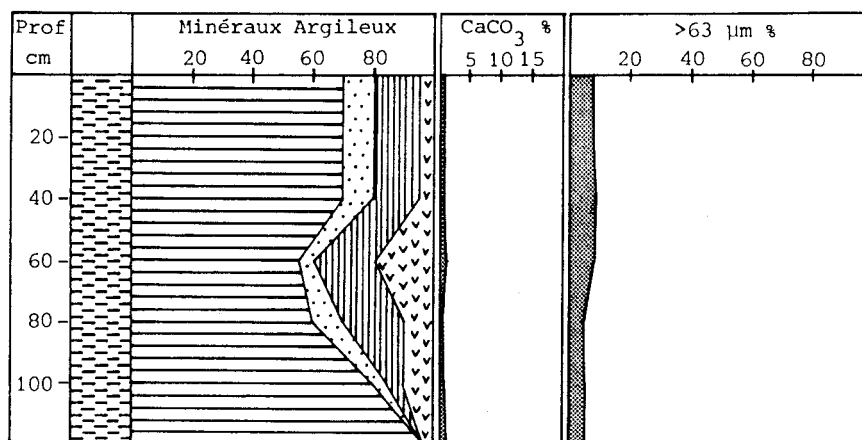


Figure IV.5 : Sondage T1

Le sondage T2 se situe à 750 m à l'Est du T1, à l'orée du Bois de la Tour de Neaufles, le long de la D.17 (X = 554,35; Y = 2476,275; Z = 85 m). Le sondage, d'une profondeur de 1 m, est arrêté par un niveau dur. 5 échantillons sont prélevés. L'argile plastique apparaît dès 20 cm, elle est de couleur jaune bariolé brune et contient quelques morceaux de calcaire corrodé.

Cette argile est plus sableuse que celle du sondage précédent (10 à 30 % de sable). Les teneurs en carbonates sont comprises entre 2 et 3 %. La fraction argileuse est caractérisée par une smectite très abondante dès le début du sondage (85 à 95 %) et par 5 à 10 % de kaolinite. La goethite est toujours présente (fig.IV.6).

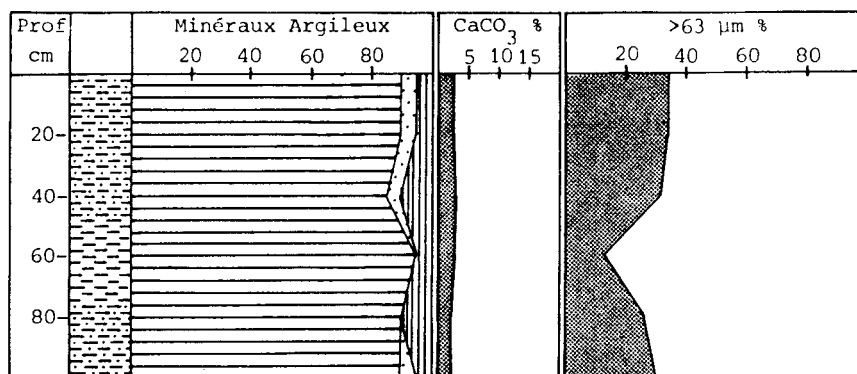


Figure IV.6 : Sondage T2

Le sondage T3, de 40 cm de profondeur, est localisé à Moréaumont, à 2,5 km à l'Ouest de Courcelles-lès-Gisors ($X = 555,175$; $Y = 2473,45$; $Z = 85$ m). Les deux échantillons récoltés sont des argiles sableuses de couleur brun clair (50 à 55 % de sable), peu carbonatées (< 5 % de CaCO_3). La fraction argileuse est très riche en smectite (90 à 95 %) (fig.IV.7).

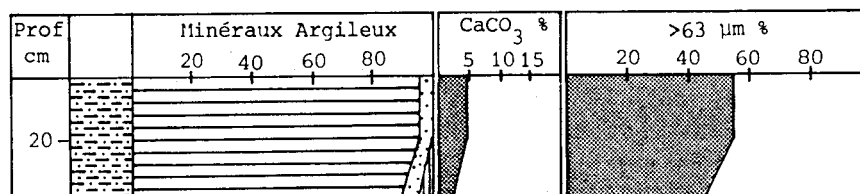


Figure IV.7 : Sondage T3

Le sondage T4, est localisé le long de la D.157, au niveau du Bois Jolivet, à 1,5 km à l'Est de Boury-en-Vexin ($X = 557,80$; $Y = 2471,625$; $Z = 70$ m). 5 échantillons sont prélevés entre 20 et 80 cm de profondeur. Il s'agit de sables argileux (65 à 85 % de sable) dont la fraction argileuse est composée de 60 à 74 % de smectite, 20 à 30 % d'illite et 5 à 10 % de kaolinite (fig.IV.8).

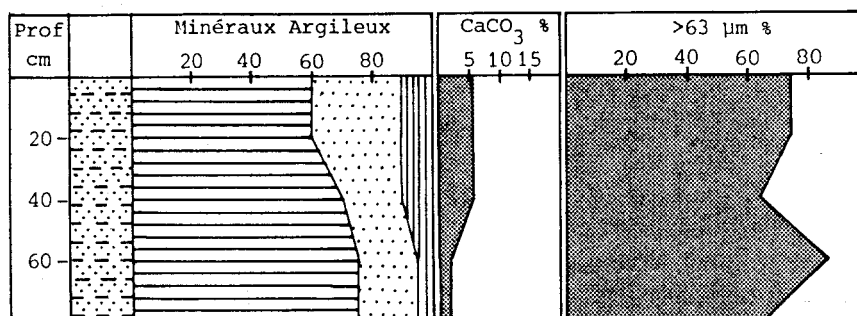


Figure IV.8 : Sondage T4

Le sondage T5, de 80 cm de profondeur, est réalisé à environ 120 m à l'Est du précédent, le long de la D.157 ($X = 557,87$; $Y = 2471,65$; $Z = 72$ m). Les deux échantillons récoltés à partir de 60 cm de profondeur sont des sables argileux de couleur brune contenant des morceaux de calcaire rouille

(50 à 55 % de sable; 7 à 9 % de CaCO_3). La fraction argileuse est composée de 55 % de smectite, de 30 % d'illite et de 15 % de kaolinite (fig.IV.9).

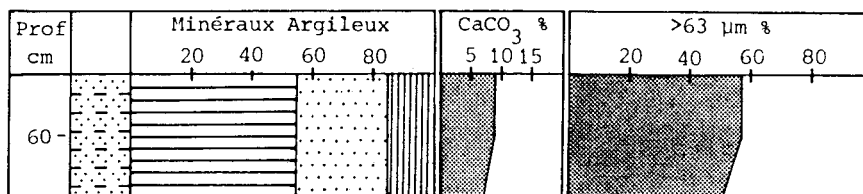


Figure IV.9 : Sondage T5

Le sondage T6 se situe à 500 m à l'Est du T5, le long du chemin traversant le Bois Hémard ($X = 558,45$; $Y = 2471,625$; $Z = 75\text{m}$). D'une profondeur de 1 m, il livre 4 échantillons de sables argileux de couleur brune, plus carbonatés à la base (65 à 75 % de sable; 5 à 10 % de CaCO_3). Les minéraux argileux sont constitués de 65 à 75 % de smectite; de 15 à 20 % de kaolinite et de 5 % d'interstratifiés irréguliers (10-14sm) (fig.IV.10).

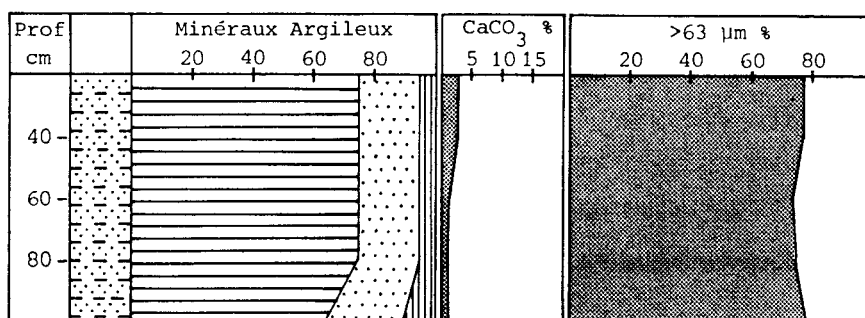


Figure IV.10: Sondage T6

Le sondage T7, également de 1 m de profondeur, est situé à 500 m au Sud de Boury-en-Vexin, au lieu-dit "La Desle" ($X = 558,45$; $Y = 2471,275$; $Z = 75\text{ m}$). 5 échantillons sont prélevés. Ils sont formés d'argile sableuse au sommet (40 à 50 % de sable) devenant plus plastique à la base (25 % de sable) mais également plus calcaire (10 % de CaCO_3). La fraction argileuse est dominée par la smectite (75 à 80 %), accompagnée d'illite (10 %) et de kaolinite (10 à 15 %) (fig.IV.11).

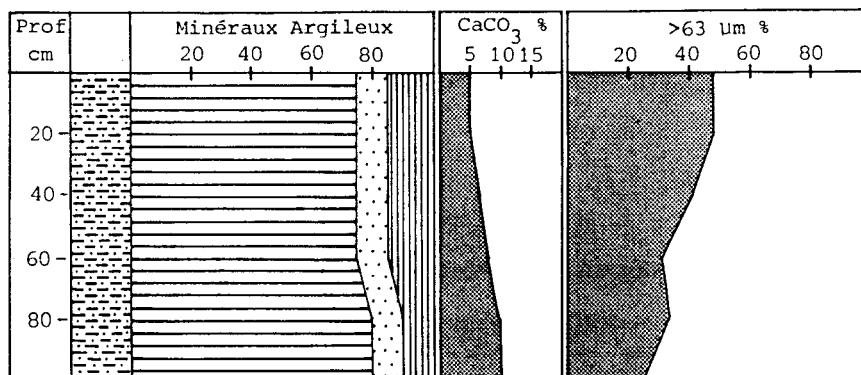


Figure IV.11: Sondage T7

Le sondage T8 est localisé à 500 m à l'Est du T7, près du Bois de la Bouillande (X = 556,725; Y = 2471,25; Z = 75 m). 7 échantillons sont récoltés sur une profondeur de 1,60 m. Ils sont constitués d'argile plastique brune à passées sableuses devenant plus jaune à la base (15 à 30 % de sable). Les carbonates sont plus abondants au sommet (4 à 10 %) qu'à la base (1 à 2 % de CaCO_3). Les quatre-vingt premiers centimètres sont pauvres en smectite (25 à 55 %) mais riches en interstratifiés irréguliers (10-14) (45 à 50 %) et en vermiculite (5 à 30 %). A partir de 1 m, la smectite domine (60 à 75 %), elle est accompagnée d'illite (10 à 15 %) et de kaolinite (15 à 25 %) (fig.IV.12).

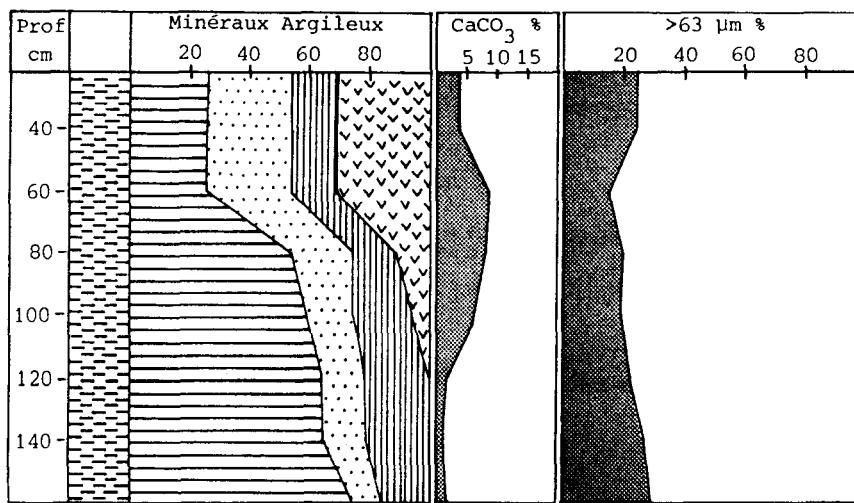


Figure IV.12: Sondage T8

Le sondage T9 est situé à 200 m au Nord de Le Boisgeloup, au niveau de la Côte Perreuse (X = 559,175; Y = 2471,275; Z = 72 m). 5 échantillons sont prélevés sur une profondeur de 1 mètre. Ils sont constitués d'argile légèrement sableuse de couleur brun-clair. Les teneurs en sable sont comprises entre 10 et 30 % et celles en CaCO_3 entre 1 et 8 %, les plus élevées étant au sommet. Les minéraux argileux sont dominés par la smectite (65 à 80 %) accompagnée d'illite (5 à 15 %) et de kaolinite (10 à 15 %) (fig.IV.13).

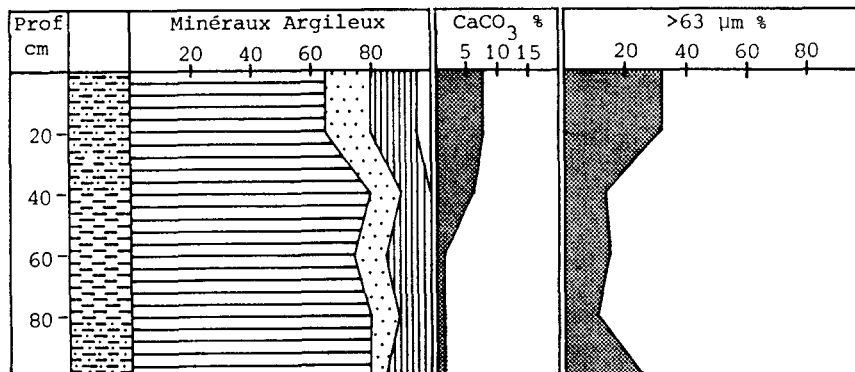


Figure IV.13: Sondage T9

Le sondage T10, d'une profondeur de 1 m, est situé à 850 m à l'Est du T9, le long de la D.15, en face du réservoir de le Boisgeloup (X = 559,975; Y = 2473,70; Z = 81 m). Les 5 échantillons prélevés sont des argiles sableuses jaunes (45 à 50 % de sable) dont la fraction argileuse est dominée par la smectite (75 à 80 %) (fig.IV.14).

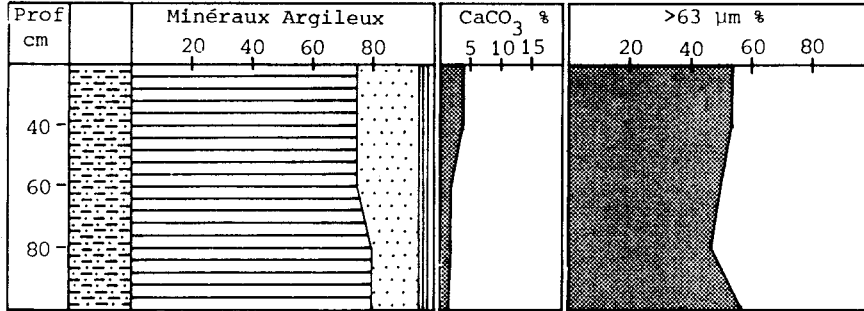


Figure IV.14: Sondage T10

Le sondage T11 est situé à 500 m au Sud de Parnes, juste en face du cimetière (X = 556,425; Y = 2467,075; Z = 96 m). 3 échantillons sont prélevés entre 20 et 60 cm de profondeur. Il s'agit d'argiles sableuses brunes légèrement calcaires (30 % de sable; 6 à 7 % de CaCO_3). Les minéraux argileux sont constitués de smectite (40 à 50 %); d'illite (30 à 40 %) de kaolinite (15 à 20 %) et d'interstratifiés irréguliers (10-14s) (5 %) (fig.IV.15).

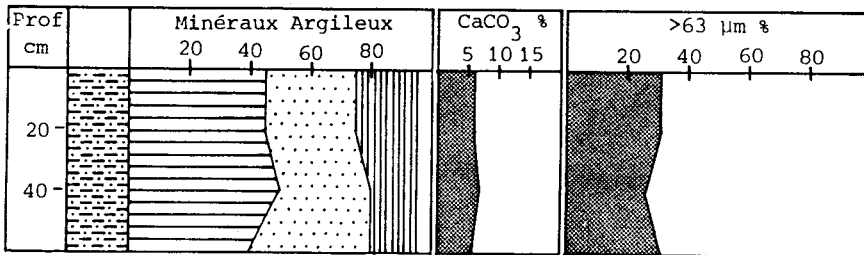


Figure IV.15: Sondage T11

Les sondage T12 se situe à 300 m à l'Est du T11, à la lisière du Bois Lançon (X = 556,825; Y = 2466,95; Z = 90 m). Deux échantillons d'argile sableuse jaune-brun sont prélevés à 40 et 60 cm de profondeur. Les teneurs en sable s'étalent entre 20 et 30 %; et les teneurs en carbonate sont proches de 5 %. La smectite domine les minéraux argileux (55 à 60 %) (fig.IV.16).

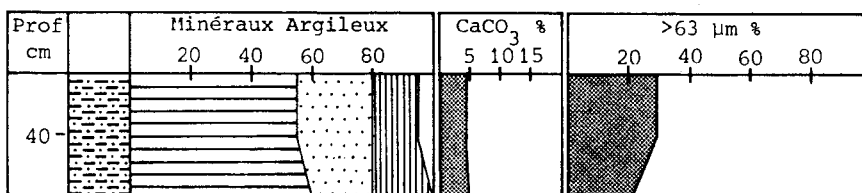


Figure IV.16: Sondage T12

Le sondage T13, à 100 m à l'Est du T12, donne deux échantillons, à 40 et 60 cm de profondeur, très semblables à ceux du sondage précédent (argile sableuse avec le même assemblage minéralogique)(fig.IV.17).

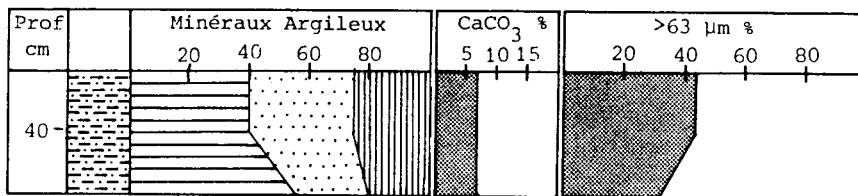


Figure IV.17: Sondage T13

Le sondage T14, se situe à Aincourt, à 1 km au Nord-Ouest de Parnes (X = 555,45; Y = 2467,60; Z = 94 m). 4 échantillons sont prélevés entre 40 cm et 1 m de profondeur. Ce sont des sables argileux brun-rouille (60 à 70 % de sable) dont la fraction argileuse est riche en smectite (70 à 85 %)(fig.IV.18).

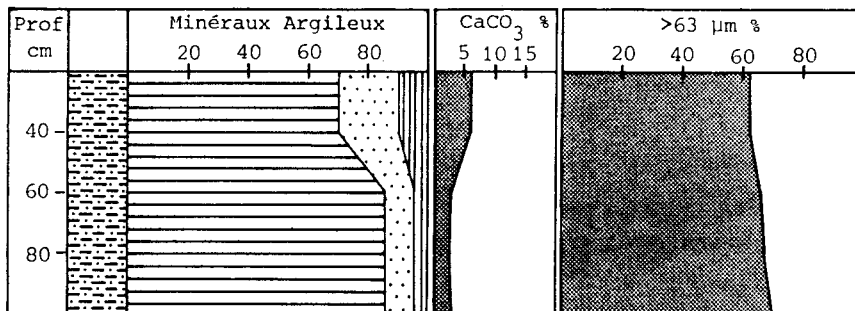


Figure IV.18: Sondage T14

Le sondage T15, est localisé au niveau du Bois de la Garenne, entre St-Clair-sur-Epte et Breuil (X = 554,3; Y = 2468,6; Z = 108 m). 5 échantillons d'argile sableuse sont récoltés. Les teneurs en sable sont toujours élevées (40 %). La fraction argileuse est constituée d'un mélange de smectite (35 à 50 %), d'illite (30 à 35 %), de kaolinite (5 à 10 %) et d'interstratifiés irréguliers (10-14sm) (fig.IV.19).

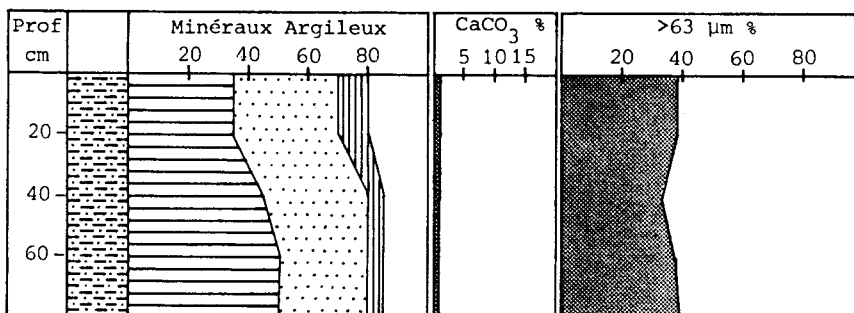


Figure IV.19: Sondage T15

Le sondage T16, d'une profondeur de 80 cm, se situe à la sortie Nord-est de Authevernes (X = 549,375; Y = 2469,275; Z = 110 m). 5 échantillons sont prélevés. Ce sont des argiles plastiques de couleur jaunâtre à vert



olive, à passées sableuses et carbonatées. Les teneurs en sable sont comprises entre 15 et 35 % et celles des carbonates entre 10 et 13 %. La fraction argileuse est formée d'un mélange de smectite (55 à 60 %), d'illite (30 à 35 %) et de kaolinite (5 %) (fig.IV.20).

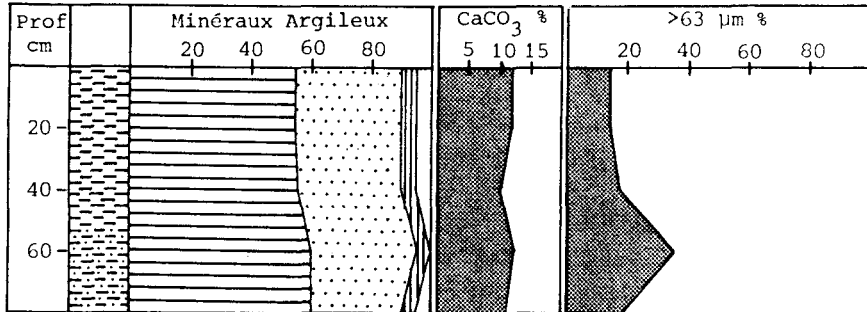


Figure IV.20: Sondage T16



Le sondage T17 atteint 1,80 m de profondeur. Il est situé à 200 m au Sud de Authevernes, le long de la route menant à Réquiécourt (X = 549,025; Y = 2468,775; Z = 120 m). 9 échantillons sont prélevés. Ce sont des argiles jaunes, sableuses au sommet et très plastiques à la base. Les teneurs en sable sont proches de 60 % au sommet et atteignent 7 % à la base de la carotte. Les teneurs en carbonate sont comprises entre 0,6 et 3 %. La fraction argileuse est dominée par la smectite: elle est accompagnée d'illite (15 à 20 %) et d'interstratifiés (10-14sm) (5 à 10 %) au sommet et devient très pure à la base (90 à 100 %) (fig.IV.21).

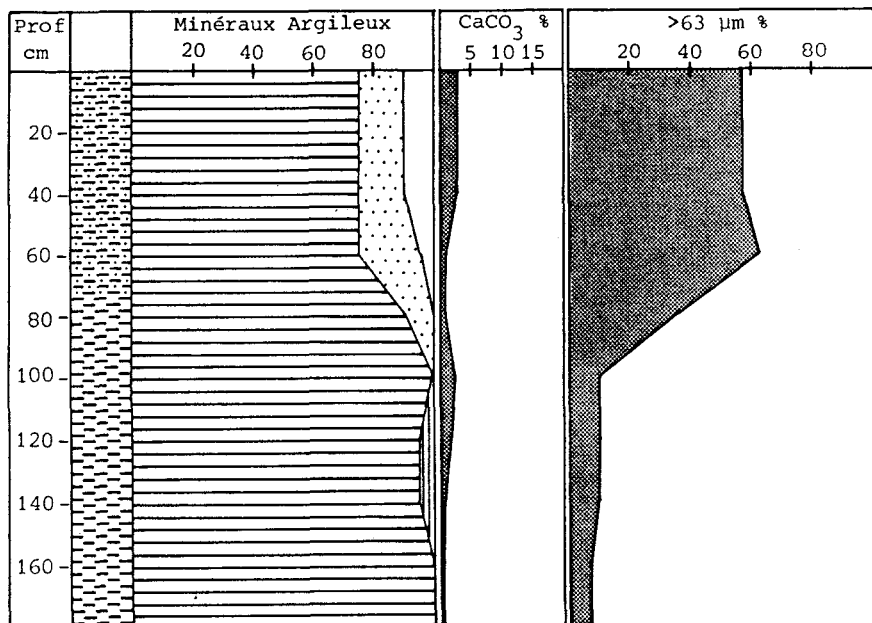


Figure IV.21: Sondage T17

Le sondage T18 est situé à 50 m au Sud du T17. L'argile plastique apparaît vers 60 cm mais elle est plus sableuse et moins riche en smectite qu'au sondage précédent (fig.IV.22).

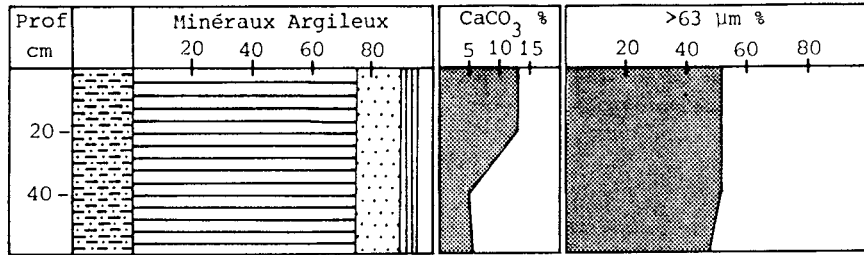


Figure IV.22: Sondage T18

Le sondage T19, de 1,60 m de profondeur, est réalisé entre Authevernes et Château-sur-Epte, à la lisière du Bois la Motte (X = 549,575; Y = 2468,125; Z = 115 m). 8 échantillons d'argile plastique jaune bariolé de rouge lie-de-vin sont prélevés. Elles sont sableuses et carbonatées au sommet (46 % de sable et 5 % de CaCO₃) et beaucoup plus pures à la base (15 % de sable et 0,6 % de CaCO₃). Quelques débris de lignite existent à partir de 1 m. Les minéraux argileux sont constitués de smectite très abondante (75 % au sommet à 95 % à la base) accompagnée d'illite (traces à 15 %) et de kaolinite (5 %) (fig.IV.23).

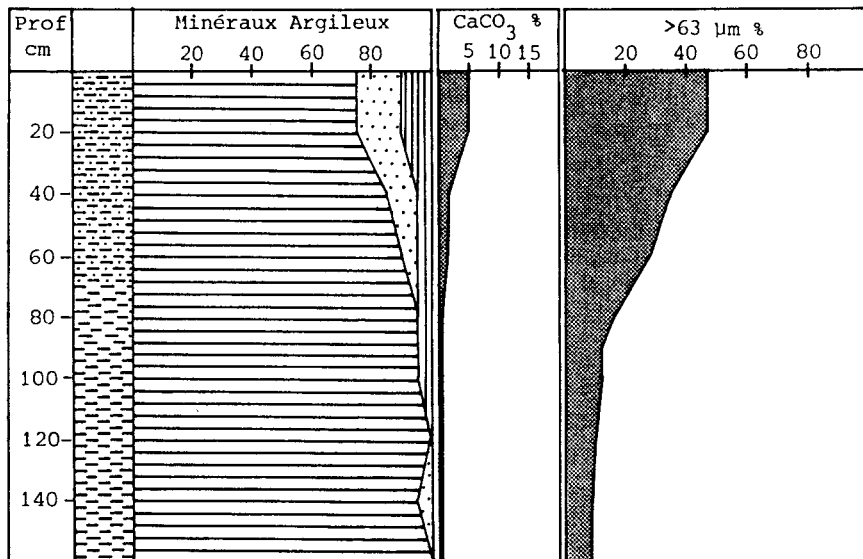


Figure IV.23: Sondage T19

Les sondage T20 se situe à la sortie ouest d'Authevernes, le long du chemin menant au Champ Pourri. Il atteint 1,40 m de profondeur. L'argile plastique existe à partir d'1 mètre de profondeur, elle est de couleur verte à jaune, avec des marbrures rouge lie-de-vin. Des morceaux de lignite apparaissent à 1,20 m de profondeur. Les teneurs en sable sont comprises entre 45 % au sommet et 10 % à la base. La fraction argileuse est constituée exclusivement de smectite à partir de 80 cm de profondeur (95 à 100 %) (fig.IV.24).

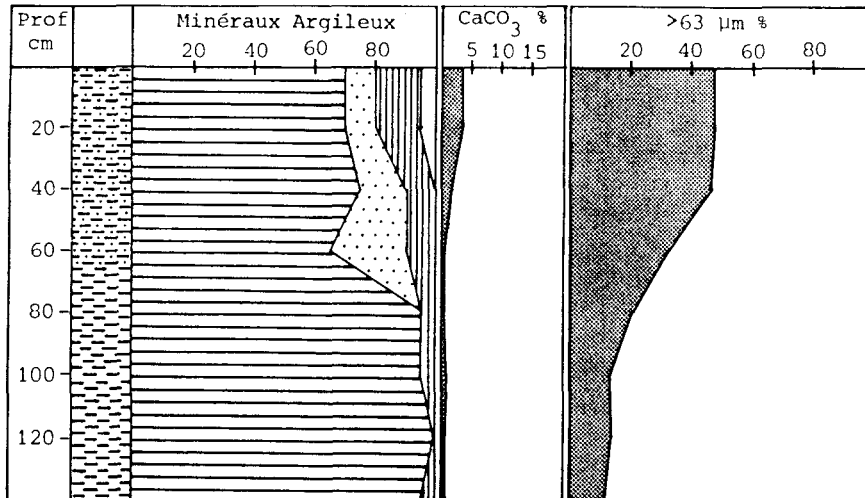


Figure IV.24: Sondage T20

Le sondage T21 est localisé à la patte d'oie du lieu-dit "La vinaigrette", à 2,5 km au Sud-Ouest de Cahaignes (X = 544,7256; Y = 2466,10; Z = 115 m). 4 échantillons sont prélevés sur 1 m de carotte. Les soixantes premiers centimètres sont des argiles sableuses brunes (33 % de sable) puis le matériel devient plus plastique mais reste néanmoins sableux (25 % de sable). Les minéraux argileux sont dominés par la smectite (70 à 80 %) (fig.IV.25).

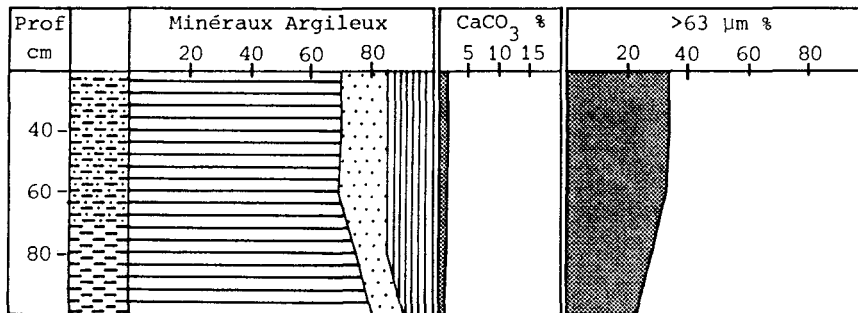


Figure IV.25: Sondage T21

Le sondage T22 est réalisé à l'orée du Bois de Fontenay, le long de la D.181 (X = 545,375; Y = 2467,20; Z = 120 m). Il atteint 80 cm de profondeur; 4 échantillons sont récoltés. Les premiers centimètres sont formés d'une argile plastique jaune d'aspect très pur contenant un peu de lignite. Les teneurs en sable sont comprises entre 16 et 25 % et les carbonates sont quasi inexistantes (< 1,5 %). La smectite constitue 95 % de la fraction fine (fig.IV.26).

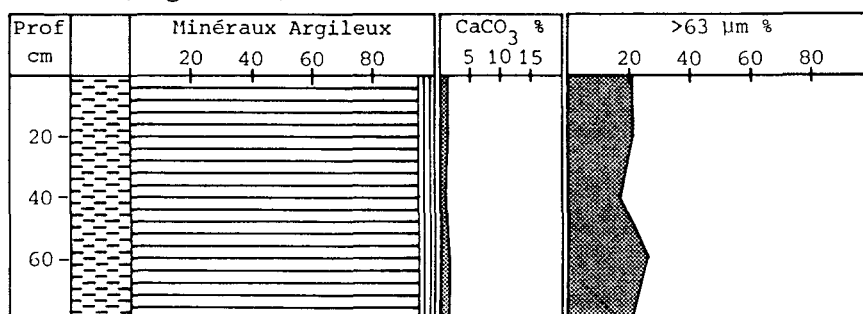


Figure IV.26: Sondage T22

Le sondage T23 se situe en face de la ferme Dumont, le long de la D.9, à 500 m au Sud de Cahaignes (X = 544,425; Y = 2467,575; Z = 117 m). 6 échantillons sont prélevés sur 1,20 m de profondeur. L'argile plastique de couleur vert olive à jaune ocre apparaît à 80 cm. Elle est très fine (moins de 1 % de sable) et peu carbonatée (1,4 %). La minéralogie des argiles est largement dominée par la smectite (90 à 95 %) (fig.IV.27).

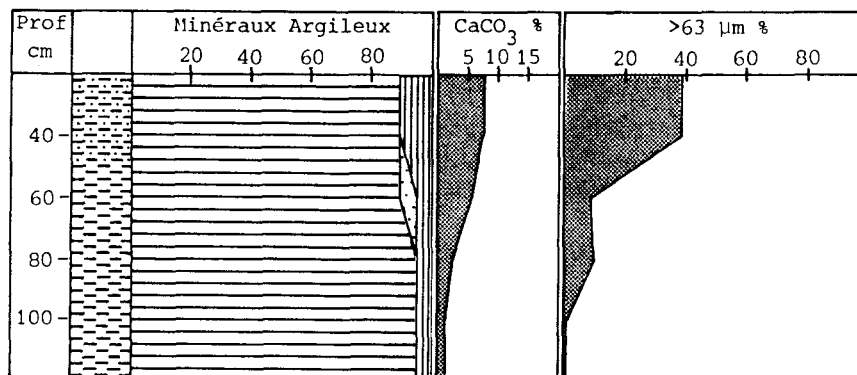


Figure IV.27: Sondage T23



Le sondage T24, d'une profondeur de 80 cm, est effectué entre Fontenay et le Chesnay, le long du parc du château Beaugard (X = 543,25; Y = 2467,125; Z = 117 m). 4 échantillons d'argile sableuse verte peu calcaire sont prélevés (45 à 50 % de sable, 2 à 7 % de CaCO_3). Le cortège argileux est constitué de smectite (50 à 60 %), d'illite (20 à 30 %) et de kaolinite (15 à 20 %) (fig.IV.28).

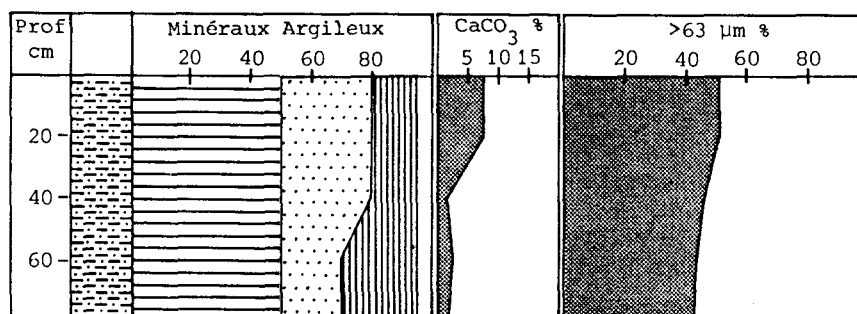


Figure IV.28: Sondage T24

Le sondage T25 est localisé au Nord-Est de le Chesnay, au lieu-dit "Rue de Rêt" (X = 542,55; Y = 2466,15; Z = 126 m). 3 échantillons d'argile plastique jaune bariolée de vert et rouge lie-de-vin sont prélevés entre 80 et 120 cm de profondeur. Les teneurs en sable sont comprises entre 11 et 18 %. La smectite compose l'essentiel de la fraction argileuse (85 à 95 %) (fig.IV.29).

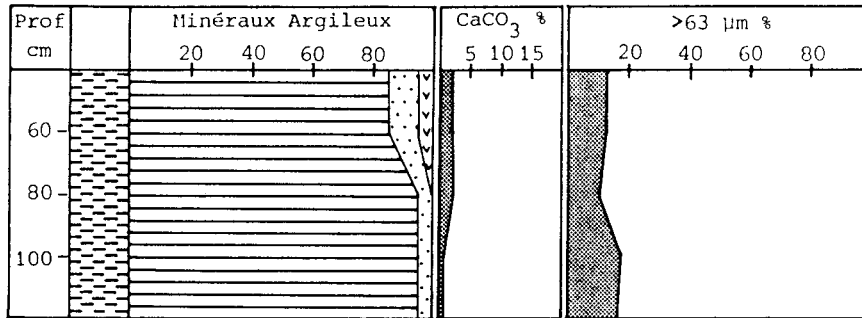


Figure IV.29: Sondage T25

Le sondage T26, se situe entre Fontenay et Guitry, le long du Bois des Gours (X = 542,925; Y = 2468,45; Z = 108 m). Trois échantillons sont prélevés entre 80 et 120 cm. Ils sont constitués d'argile plastique verdâtre très fine (4 % de sable à partir de 1 m) et légèrement carbonatée (6,4 % de CaCO_3). Les minéraux argileux sont formés de 85 à 90 % de smectite accompagnée de 1 à 15 % de kaolinite (fig.IV.30).

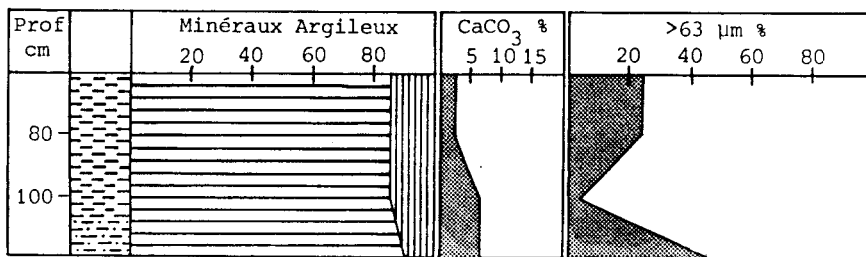


Figure IV.30: Sondage T26



Le sondage T27 est situé à 1 km au Nord-Ouest de Fours-en-Vexin, en face du Verger des Beaux (X = 547,275; Y = 2466,375; Z = 105 m). 4 échantillons sont récoltés de 40 cm à 1 m de profondeur. L'argile plastique apparaît à 60 cm, elle est de couleur ocre-jaune, légèrement sableuse (15 à 25 % de sable). La fraction argileuse est essentiellement constituée de smectite (80 à 95 %) (fig.IV.31).

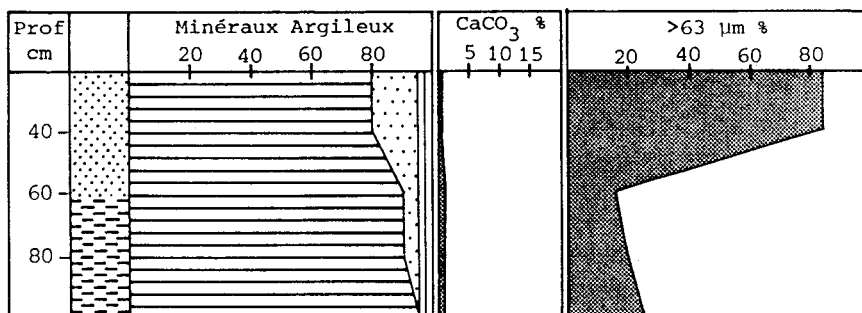


Figure IV.31: Sondage T27

Le sondage T29, de 1 m de profondeur, est réalisé à 1 km au Nord-Est de Bus-St-Rémy, le long de la D.4, en face de l'Abbaye du Trésor (X = 548,775; Y = 2461,875; Z = 108 m). 3 échantillons sont prélevés à partir de

60 cm. Ils sont constitués d'argile sableuse verte riche en calcaire (20 à 30 % de sable; 10 à 15 % de CaCO_3) La fraction argileuse est constituée de 30 % de smectite, 30 à 35 % d'illite, 15 % de kaolinite et 15 à 20 % d'interstratifiés irréguliers (10-14s) (fig.IV.32).

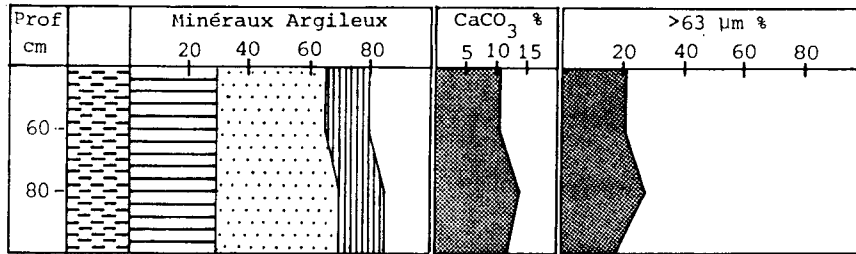


Figure IV.32: Sondage T29

Le sondage T30 atteint 1 m de profondeur. Il est localisé à 1 km à l'Ouest de Bus-St-Rémy à l'orée du Bois de Bus ($X = 546,975$; $Y = 2460,775$; $Z = 123$ m). 5 échantillons d'argile plastique jaune légèrement sableuse sont récoltés (15 à 20 % de sable). La smectite domine largement les minéraux argileux (75 à 90 %) (fig.IV.33).

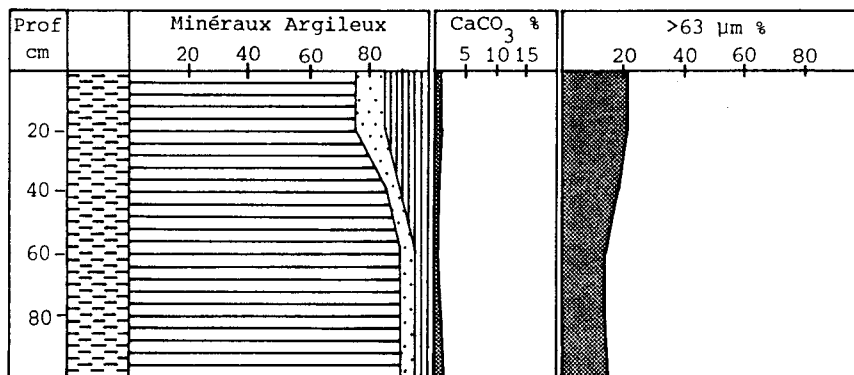


Figure IV.33: Sondage T30

Le sondage T31, atteint également 1 m de profondeur. Il est localisé à 2 km au Nord de Bus-St-Rémy, entre Dampmesnil et Ecos ($X = 548$; $Y = 2463,125$; $Z = 113$ m). 5 échantillons d'argile sableuse brune sont prélevés (20 à 40 % de sable). La fraction argileuse est constituée de smectite (65 à 80 %), d'illite (10 à 25 %) et de kaolinite (10 à 15 %) (fig.IV.34).

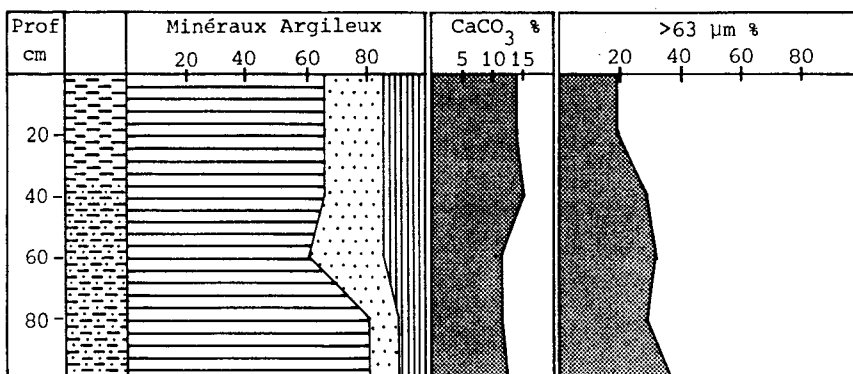


Figure IV.34: Sondage T31

II.3. Discussion

Selon THIRY (1973), la présence d'illite dans les cortèges argileux indique une origine marine et caractérise les Fausses Glaises de l'Yprésien. En effet, les études paléontologiques montrent que les illites sont généralement associées à la présence de débris d'huîtres et de cyrènes, marqueurs de milieux saumâtres. L'assemblage smectite-kaolinite est typique des véritables Argiles Plastiques. Il semble donc que de nombreux affleurements, cartographiés sous le terme d'Argile Plastique sur la feuille géologique à 1/50 000^e de Gisors, soient en fait des Fausses Glaises.

Si l'on suit cette distinction, 7 sondages, sur les 30 effectués, peuvent raisonnablement correspondre aux Argiles Plastiques sparnaciennes. Il s'agit de l'extrême base du sondage T1, de la base des sondages T17, T19, T20, et de la totalité des sondages T22, T23, et T26.

D'une manière générale, la présence du cortège argileux smectite, kaolinite et (7-14sm) se corrèle bien avec les plus faibles teneurs en sable et en carbonate. Ainsi, le seul examen de ces teneurs pourrait s'avérer être une technique rapide de contrôle de pureté en cours d'exploitation de ces argiles.

A la faveur de ces résultats, il est possible de sélectionner des zones où les caractéristiques semblent les meilleures à l'affleurement:

- le secteur Authevernes-Réquiécourt, où sont regroupés les sondages T17, T19 et T20;
- le secteur Guitry-Fontenay-Cahaïgnes, regroupant les sondages T22, T23 et T26 (pl. h.t. I).

Le secteur de Bernouville (sondage T1) est éliminé en raison de la proximité immédiate d'un captage d'eau. De même, la présence du Château de Beauregard près du sondage T24 peut poser des problèmes d'exploitation.

L'examen des refus de tamis à la loupe binoculaire montre que les sables sont formés de quartz transparent, anguleux et de taille homogène (environ 50 %). Le reste est constitué de débris de bois ligniteux, d'encroûtements calcaires et d'oxydes de fer (goethite vraisemblable).

Les teneurs en quartz des échantillons les plus purs sont reportées dans le tableau IV.1. Elles sont les plus faibles dans le secteur

Authavernes-Réquiécourt (T17, T19 et T20) et au sondage T23. Dans l'ensemble des échantillons retenus, elles n'atteignent jamais plus de 15%.

	Minéraux Argileux			
	Quartz%	CaCO3%	sm.+IS%	Kaol. %
T1-120	5	1	89	5
T17-100	7	3	90	-
T17-120	7	2	87	4
T17-140	6	1	88	5
T17-160	5	1	94	-
T17-180	5	1	94	-
T19-80	10	1	85	4
T19-100	11	1	84	4
T19-120	10	1	89	-
T19-140	5	1	89	5
T19-160	5	1	94	-
T20-80	12	1	83	4
T20-100	6	1	88	5
T20-120	6	1	93	-
T20-140	5	1	90	5
T22-20	12	1	83	4
T22-40	12	1	83	4
T22-60	15	2	79	4
T22-80	12	2	82	4
T23-80	5	3	88	5
T23-100	3	1	91	5
T23-120	2	1	92	5
T26-80	10	2	75	13
T26-100	7	6	74	13
T26-120	15	6	71	8



Tableau IV.I : Minéralogie semi-quantitative des argiles de prospection les plus pures

III. Etude détaillée des argiles du secteur Authevernes-Réquiécourt

III.1. Prélèvements de terrain

III.1.2. Description de la carrière et des échantillons

Une carrière a été ouverte au Nord-Ouest de Réquiécourt, à 800 m au Sud-Ouest du sondage T17. Cette carrière est exploitée par la Société Française des Bentonites (S.F.B.) qui fournit au C.E.A. les quantités d'argile nécessaires aux études de compactage et de comportement des barrières ouvragées expérimentales.

Cette carrière correspond à une excavation de 30 m de diamètre et de 7 à 8 m de profondeur. L'épaisseur de l'Argile Plastique est d'environ 5 à 6 m, elle apparaît entre 1 et 1,5 m sous le couvert végétal. Le front d'exploitation présente des couleurs variées allant du gris-vert au rouge lie de vin, en passant par le jaune rouille. Il n'existe aucune gradient ou progression dans les variations de teintes.

De fines baguettes de gypse, de taille centimétrique à pluricentimétrique, existent fréquemment. Ce gypse est vraisemblablement secondaire, car, étant donné la finesse et la longueur des minéraux (2 à 3 mm d'épaisseur), il est peu probable qu'ils aient pu résister aux remaniements importants responsables de la mise en place des sédiments. Des morceaux de bois ligniteux, de taille millimétrique à centimétrique, existent à tous niveaux.

L'exploitation a dû être stoppée à l'extrémité sud de l'excavation, à cause de la présence d'une zone sphérique (2 à 3 m de diamètre) de sédiments riches en matière organique et contenant de nombreux cristaux de pyrite. Contrairement aux observations de THIRY (1981), il semble que dans cette région, les Argiles Plastiques n'ont pas un caractère uniformément oxydé (niveaux de couleur rouille et lie de vin) mais qu'elles peuvent être réduites (niveaux gris-vert et présence de pyrite). De plus la présence de gypse secondaire, généralement interprété comme issu de la transformation de pyrite en milieu oxydant, indiquerait que les dépôts avaient un caractère primitivement réduit (DONNER et LYNN, 1977).

4 échantillons sont prélevés de la base au sommet du front d'exploitation. Ils sont numérotés Réq 1 à Réq 4 et sont espacés d'une distance de 1 m, Réq 1 correspondant à la base de la coupe.

L'échantillon Réq 1 est de couleur rouille, à passées gris-vert; les échantillons Réq 2 et 4 sont de couleur rouille à taches lie de vin, et l'échantillon Réq 3 comprend ces trois couleurs dominantes.

Des études minéralogiques, chimiques et granulométriques sont réalisées afin d'apprécier l'homogénéité verticale de la formation.

III.1.2. Minéralogie

Le diffractogramme type obtenu pour la fraction argileuse de l'échantillon Réq 3 est représenté par la figure IV.35.

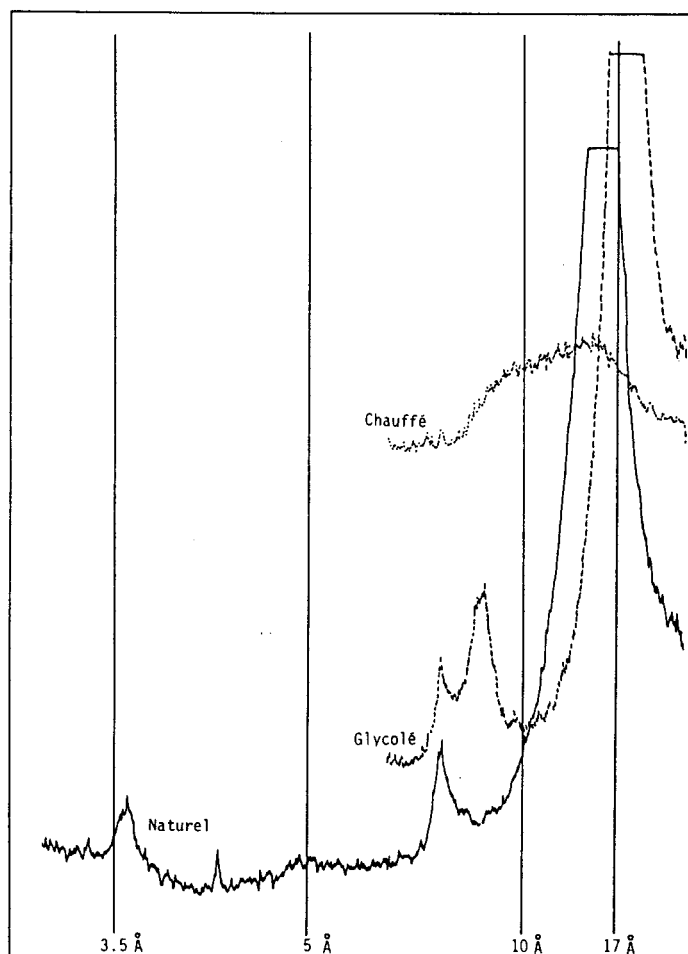


Figure IV.35: Diffractogramme de l'échantillon Réq 3 (fraction < 2 μm)

Sur le diagramme "naturel", la réflexion principale d'ordre 1 est centrée sur 15 Å, valeur classique pour une smectite. La kaolinite est représentée par un pic à 7,2 Å. Le pic situé à 4,18 Å correspond à la goéthite.

Après traitement à l'éthylène glycol, les feuillets gonflent et la réflexion d'ordre 1 se déplace à 18 Å, valeur élevée par rapport à une smectite classique (17,6 Å maximum). La réflexion harmonique d'ordre 2

devrait se situer à la demi distance interréticulaire du pic d'ordre 1, soit à 9 Å. Or, elle se situe entre 8,2 et 8,5 Å. Ce comportement est décrit par REYNOLDS (1980) et correspond à celui de minéraux interstratifiés (7-14sm). Les minéraux argileux présentés ici semblent donc être des interstratifiés kaolinite-smectite, ce que laissait prévoir l'analyse bibliographique (THIRY, 1973, 1981; LUCAS *et al.*, 1974). Le comportement de ces minéraux étant proche de celui de smectites banales, il est vraisemblable que les feuillets smectitiques constituent l'essentiel de ces interstratifiés.

Après chauffage à 490 °C, les feuillets de smectite "s'écrasent" pour donner un pic étroit et généralement symétrique à 10 Å. Ce pic étroit n'apparaît pas ici et il est remplacé par un large dôme étalé entre 20 et 8 Å et culminant entre 12 et 15 Å. Les kaolinites se déstabilisant au chauffage, on peut imaginer que ce sont elles qui forment une masse amorphe entre les feuillets de smectite en empêchant ainsi leur fermeture complète (BRINDLEY *et al.*, 1983). On peut également envisager que se soient les oxydes de fer qui altèrent le comportement des minéraux argileux au chauffage.

Les spectres obtenus pour les autres échantillons de cette coupe sont très comparables, les teneurs relatives en kaolinite pouvant néanmoins varier quelque peu (traces à 5 %). La goethite est uniformément présente.

L'examen complémentaire des frottis et des teneurs en CaCO₃ permet de proposer une minéralogie quantitative approchée (tab.IV.II) qui met en évidence le caractère homogène de ces échantillons.

			Minéraux Argileux		Mx. Ass.
	Quartz %	CaCO ₃ %	(7-14sm)	Kaol. %	
Réq 1	5	2	84	9	Goethite
Réq 2	5	2	88	5	Goethite
Réq 3	3	1	86	10	Goethite
Réq 4	4	2	89	5	Goethite

Tableau IV.II : Minéralogie semi-quantitative des argiles de la carrière de Réquiécourt

III.1.3. Géochimie de la roche totale

Les résultats sont reportés dans le tableau IV.III. Les teneurs en Al_2O_3 sont très importantes et peuvent confirmer la présence de feuillets de kaolinite. Le fer est également très abondant. Le calcium est peu représenté, ce qui confirme la pauvreté en $CaCO_3$ des matériaux. D'une manière générale, les propriétés chimiques des différents échantillons prélevés dans la carrière sont remarquablement homogènes.

Ech.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO
Réq 1	53,25	28,47	0,77	13,12	1,80	0,21	0,29	2,09
Réq 2	53,64	28,87	0,84	12,68	1,83	0,24	0,45	1,45
Réq 3	50,02	30,80	0,68	15,01	1,56	0,18	0,38	1,37
Réq 4	53,81	29,87	0,84	11,57	1,03	0,25	0,48	2,15

Tableau IV.III: Géochimie de la roche totale des argiles de la carrière de Réquiécourt



III.1.4. Granulométrie

Les résultats sont reportés dans le tableau IV.IV. Ils montrent la finesse du sédiment, dont la plus grande partie est composée de plus de 70 % de particules de taille $< 2 \mu m$.

	$> 63 \mu m$	$63-10 \mu m$	$10-2 \mu m$	$< 2 \mu m$
Réq 1	0,35	1,96	21,88	75,81
Réq 2	0,40	1,99	23,86	73,75
Réq 3	0,75	6,95	20,94	71,36
Réq 4	0,20	3,99	25,94	69,87

Tableau IV.IV : Granulométrie des argiles de la carrière de Réquiécourt

III.1.5. Conclusion

A la vue de ces résultats, il ne semble pas y avoir de grande variabilité verticale à l'échelle de l'exploitation. Les différences de coloration visibles à l'affleurement ne se reflètent ni dans la

minéralogie, ni dans chimie, ce qui prouve que les variations de couleurs sont liées à de très faibles quantités d'impuretés.

III.2. Matériaux fournis par la S.F.B.

Plusieurs lots d'argile, provenant de la carrière décrite auparavant et d'une zone avoisinante dont la localisation exacte ne nous a pas été indiquée, ont été fournis au C.E.A.. Ces lots, de plusieurs centaines de kilogrammes, sont livrés séchés, broyés et sont homogénéisés par la suite. Des analyses détaillées sont réalisées sur ces échantillons afin de poursuivre les investigations sur l'homogénéité des matériaux.

Les échantillons numérotés Fo Ca 1 à Fo Ca 4 proviennent de la carrière de Réquiécourt et la localisation des échantillons FoCa 11 à Fo Ca 14 n'est pas précisée.

III.2.1. Minéralogie (tabl. IV.V)

Les diffractogrammes obtenus pour ces échantillons sont pratiquement identiques à ceux des échantillons Réq 1 à 4, il semble donc que les édifices interstratifiés (7-14 sm) riches en smectite sont les constituants essentiels de la fraction argileuse. La kaolinite est moins abondante que dans les échantillons prélevés directement dans la carrière. La goethite est omniprésente.

	Quartz%	CaCO ₃ %	Minéraux Argileux		Mx. Ass.
			(7-14sm)	Kaol. %	
Fo Ca 1	5	3	92	Tr	Goethite
Fo Ca 2	7	3	90	Tr	Goethite
Fo Ca 3	12	3	85	Tr	Goethite
Fo Ca 4	4	3	93	-	Goethite
Fo Ca 11	16	1	79	4	Goethite
Fo Ca 12	19	1	80	Tr	Goethite
Fo Ca 13	20	1	79	Tr	Goethite
Fo Ca 14	15	1	80	4	Goethite

Tableau IV.V : Minéralogie semi-quantitative des argiles S.F.B.

Les teneurs en quartz sont plus élevées pour les lots 11 à 13 que pour les lots 1 à 4; en revanche les carbonates sont plus développés dans les seconds (3 %).

III.2.2. Granulométrie

Les résultats sont présentés dans le tableau IV.VI. Les teneurs en éléments grossiers ($> 63 \mu\text{m}$) n'ont qu'un intérêt relatif étant donné que les argiles ont été broyées préalablement. Par contre, il est probable que ce broyage ménagé a peu modifié la répartition des classes granulométriques les plus fines.

	$> 63 \mu\text{m}$	$63-10 \mu\text{m}$	$10-2 \mu\text{m}$	$< 2 \mu\text{m}$
Fo Ca 1	1,58	4,92	11,81	81,69
Fo Ca 2	1,57	7,87	13,78	76,78
Fo Ca 3	1,91	3,92	13,73	80,44
Fo Ca 4	1,60	2,95	7,87	87,58
Fo Ca 11	0,70	9,93	29,79	59,58
Fo Ca 12	0,90	7,93	26,76	64,41
Fo Ca 13	1,02	10,89	28,70	59,39
Fo Ca 14	1,70	8,85	16,71	72,74

Tableau IV.VI : Granulométrie des argiles S.F.B.

Les silts fins ($10-2 \mu\text{m}$) sont plus abondants pour les lots 11 à 13 ce qui diminue les quantités d'argile ($< 2 \mu\text{m}$) par rapport aux lots 1 à 4. Ces derniers présentent des teneurs en particules de taille inférieure à $2 \mu\text{m}$ se rapprochant de celles des échantillons R_{éq} 1 à 4, bien que légèrement supérieures.

III.2.3. Géochimie de la roche totale (tabl. IV.VII)

Les résultats sont normalisés à 100 % afin de permettre des comparaisons directes. Les teneurs en SiO_2 sont homogènes (56 à 63 %) à l'exception de l'échantillon Fo Ca 4 qui s'individualise par une teneur plus faible (50 %). Les teneurs en Al_2O_3 sont très constantes (25 à 30 %). Le fer est très développé ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 7$ à 12 %) et présente les teneurs

maximales pour l'échantillon Fo Ca 4. Le magnésium, en revanche est rare. Les alcalins sont largement dominés par le calcium. Le sodium est plus abondant dans les lots 1 à 4 que dans les lots 11 à 14.

Ech.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO
Fo Ca 1	57,10	28,44	1,32	8,67	1,01	0,22	0,38	2,86
Fo Ca 2	56,34	29,65	1,17	8,50	1,09	0,20	0,38	2,67
Fo Ca 3	56,77	28,84	1,47	7,99	0,93	0,22	0,76	3,02
Fo Ca 4	50,30	28,97	0,81	11,76	1,92	0,35	0,28	5,61
Fo Ca 11	63,14	25,26	0,73	7,21	0,99	0,12	0,07	2,48
Fo Ca 12	59,54	28,21	0,90	7,23	0,87	0,06	0,06	3,13
Fo Ca 13	61,48	27,24	0,92	7,42	0,49	0,64	0,07	1,74
Fo Ca 14	56,94	29,30	1,11	9,16	0,87	0,51	0,06	2,05



Tableau IV.VII: Géochimie de la roche totale des argiles S.F.B.

III.2.4. Microchimie des minéraux argileux (tabl. IV.VIII)

Les teneurs en SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃ sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par l'analyse géochimique de la roche totale, ce qui confirme la faible abondance de la silice libre. Manifestement le matériel argileux donne à la roche totale son alumine, son fer et souvent sa silice. Dès lors, la dilution des alcalins dans la roche totale par rapport à la fraction argileuse ne peut s'expliquer. Il faut invoquer un défaut de méthode analytique pour le dosage de K₂O et Na₂O à la microsonde électronique. En revanche, les éléments constitutifs des tétraèdres et des octaèdres restant relativement stables dans les deux types d'analyse, on peut raisonnablement les prendre en considération dans la construction des formules structurales et dans le calcul des déficits de charge. Ceci confirme les observations faites au chapitre III.

Ech.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO
Fo Ca 1	56,06	30,61	1,10	7,02	0,78	1,33	1,38	1,72
Fo Ca 2	63,04	20,31	4,69	6,14	0,79	1,63	2,66	0,74
Fo Ca 3	61,86	23,03	3,43	6,32	0,60	1,41	2,66	0,69
Fo Ca 4	51,42	27,44	1,71	10,94	1,27	3,27	2,79	1,16
Fo Ca 11	54,93	28,66	2,35	7,05	0,82	2,35	2,82	1,02
Fo Ca 12	53,50	31,82	1,56	6,67	0,07	2,74	2,59	1,05
Fo Ca 13	55,90	26,39	2,10	8,57	0,62	2,21	2,36	1,85
Fo Ca 14	56,65	24,99	1,38	10,82	0,68	2,67	2,37	0,44

Tableau IV.VIII: Microchimie des minéraux argileux des argiles S.F.B.

III.2.5. Propriétés d'échange et propriétés physiques
(tab.IV.IX).

Les capacités d'échange, mesurées par la méthode METSON (cf. chapitre II), sont très élevées et, à l'exception de l'échantillon Fo Ca 14, elles sont supérieures à celles mesurées pour les échantillons Fo Vx et Gs G 5-13 (37 et 48 méq/100g), qui ont servi de base à la sélection (cf. chapitre III).

	CEC(méq/100g)	S (m ² /g)	wL %
Fo Ca 2	49	426	112
Fo Ca 3	49	470	130
Fo Ca 4	48	410	123
Fo Ca 11	56	409	116
Fo Ca 12	53	378	117
Fo Ca 13	50	377	n.d.
Fo Ca 14	38	316	100

Tableau IV.IX : Propriétés d'échange et propriétés physiques
des argiles S.F.B.

Les surfaces spécifiques sont également très importantes. Cependant, les valeurs les plus élevées ne correspondent pas aux plus fortes capacités d'échange, ce qui est en désaccord avec la corrélation mise en évidence entre ces deux paramètres au chapitre III.

Les limites de liquidité sont également très élevées et dépassent celles des échantillons Fo Vx et Gs G 5-13 (respectivement 98 et 112 %), excepté ici encore pour Fo Ca 14 (100 %).

Etant donnée la relativement bonne homogénéité des argiles des lots 1 à 4, et tenant compte de la quantité de matériel disponible, seule l'argile Fo Ca 2 est utilisée pour les études de l'aptitude à la compaction et de la conductivité thermique.

La densité apparente mesurée sur l'échantillon compacté à 100 MPa, pour une teneur en eau $w = 11,8 \%$, est de 2,18. Cela conduit à une densité sèche, déduite par calcul, de 1,95. La conductivité thermique est égale à 1,30 W/m.°K. Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour l'échantillon Fo Vx.

III.2.6. Etude du taux d'interstratification de l'échantillon Fo Ca 2

Des analyses détaillées sont réalisées par le Laboratoire de Pétrologie des Altérations Hydrothermales de l'Université de Poitiers sous la direction du Professeur A. Meunier. Ces études permettent de quantifier la part des feuillets de kaolinite dans les interstratifiés (7-14 sm) afin de suivre leur évolution au cours de leur altération expérimentale (cf. chapitre VI). Les méthodes d'étude et les résultats présentés sont tirés des travaux de PROUST (1987 a, 1987 b).

Les analyses sont réalisées sur les fractions granulométriques $< 0,1$ m et $0,1-2$ m. Les essais sont réalisés sur ces fractions à l'état naturel et après saturation au calcium, au magnésium et au potassium. Les saturations au magnésium et au potassium permettent de distinguer les smectites de haute charge des smectites de basse charge. En effet, les smectites de basse charge gardent leur pouvoir d'expansion après saturation K^+ et chauffage à 110 °C, alors que les smectites de haute charge le perde. Il suffit alors de réaliser un diffractogramme sur l'échantillon après traitement Mg^{++} + éthylène glycol pour obtenir le pourcentage total de smectite; le traitement K^+ + 110 °C + éthylène glycol donne le pourcentage de smectites de basse charge. La différence entre les deux résultats donne le pourcentage de smectites de haute charge.

La détermination des interstratifiés, et de la nature de leurs constituants est effectuée en comparant les diffractogrammes expérimentaux à des diffractogrammes théoriques obtenus par simulation à l'aide du programme NEWMOD (version 1.0 True Basic, 1985) de R.C. REYNOLDS.

Ces études montrent que l'échantillon Fo Ca 2 est constitué d'une phase argileuse dominante accompagnée de traces de quartz, de calcite et de goéthite. La fraction argileuse est constituée d'un interstratifié kaolinite-smectite contenant 52 % de smectite (37 % de feuillets de haute charge et 15 % de feuillets de basse charge) et de 48 % de feuillets de kaolinite, et de traces de kaolinite. Il n'existe pas de différence de composition minéralogique entre les différentes fractions granulométriques (PROUST, 1987 b).

IV. CONCLUSION

L'étude des Argiles Plastiques sparnaciennes de la région de Gisors amène à un certain nombre de constatations:

- les affleurements d'Argile Plastique *s.s.* sont moins nombreux qu'il n'y paraît sur la carte géologique à 1/ 50 000 de Gisors, et sont souvent confondus avec les Fausses Glaises, d'origine marine, marquées par la présence d'illite.

- lorsque l'Argile Plastique est conservée, elle possède un caractère moins homogène qu'on ne le supposait, notamment du point de vue des teneurs en quartz et en carbonates. En revanche, à l'échelle de la carrière de Réquiécourt, les matériaux présentent une bonne homogénéité verticale à la fois minéralogique, chimique et granulométrique;

- dans cette même carrière, la présence de marqueurs de milieu réducteur conduit à remettre en question, localement, le modèle de dépôt, proposé par THIRY (1981), qui envisage une vaste plaine d'épandage à nappe d'eau intermittente permettant la sédimentation de matériaux à caractère primitivement oxydé.

Les interstratifiés irréguliers (7-14sm), semblent constituer l'essentiel de la fraction argileuse dans cette région alors que les observations faites précédemment, en d'autres lieux, montraient qu'ils n'entraient que pour une part mineure dans la minéralogie des Argiles Plastiques, les smectites étant largement dominantes. On peut envisager deux explications à ces différences:

- étant donné leur comportement en diffraction des rayons X, proche de celui des smectites, il est possible de confondre les (7-14sm) avec des smectites vraies;

- les interstratifiés sont plus concentrés dans cette région que dans le reste du bassin.

La première solution semble la plus vraisemblable, en effet les (7-14sm) sont de plus en plus décrits dans les sols actuels et les paléosols alors qu'ils étaient passés inaperçus auparavant: ROBINSON et WRIGHT (1987) indiquent leur présence dans les paléosols carbonifères du Pays de Galles, NORRISH et PICKERING (1983) considèrent qu'ils constituent l'essentiel des minéraux argileux des sols australiens, enfin WILSON et NADEAU (1985) font également mention de leur présence dans les sols du Cameroun et d'Ecosse.

Les mesures du taux de feuillets de kaolinite dans les interstratifiés (7-14sm) montre qu'ils peuvent atteindre près de 50 % de la totalité. Ces teneurs très importantes ne sont cependant pas en accord avec les capacités d'échange et les surfaces spécifiques remarquablement élevées qui caractérisent ces argiles.

CHAPITRE V
LES ARGILES OLIGO-MIOCENE
DE LA PLAINE DU FOREZ (LOIRE)

I. INTRODUCTION

La stratigraphie des formations sédimentaires de la Plaine du Forez a été étudiée en détail pour la première fois par LE VERRIER (1889). Il distingue quatre étages liés à quatre phases de l'histoire tectonique et sédimentaire de la plaine. DUCLOS (1967) confirme ces divisions en étudiant deux sondages profonds réalisés par le CEA pour la recherche d'uranium (cf. Chapitre III). Le quatrième étage, ou étage des marnes vertes, nous intéresse plus particulièrement par la présence de niveaux d'argiles très pures riches en smectite, celle-ci étant accompagnée d'illite et parfois de kaolinite (LARQUE, 1968). Des études récentes réalisées par le B.R.G.M. d'une part et la Mission Sud Limagnes de la C.O.G.E.M.A.* d'autre part, permettent de mieux connaître l'épaisseur et la répartition de ces matériaux (LE BERRE, 1983). Les argiles plastiques vertes affleurent dans une zone de 2 km de large, qui s'étend de part et d'autre de la N 496 entre Grézieux-le-Fromental et Mouchichat, et se prolonge au Sud de Grézieux jusqu'à la ferme "La Grande Pommière" (fig.V.1 et Pl.h.t. 2). Des sondages carottés de la C.O.G.E.M.A. montrent que l'on retrouve ces argiles plus à l'Est sous les alluvions de la Loire.

L'épaisseur des formations argileuses augmente d'Ouest en Est. Elle passe de 13 m au sondage MOB 60 à 58 m au sondage MOB 58 et à 107 m au sondage MOB 56 (fig.V.1). Ces argiles plastiques vertes sont encadrées au Nord-Ouest par des matériaux très sableux et au Sud-Est par des argiles vertes très indurées (LE BERRE, 1983).

Les argiles vertes riches en smectite seraient, d'après LARQUE (1968), issues de la remobilisation des sols hydromorphes formés dans les bas-fonds de l'environnement du bassin où régnait un climat de type tropical. Un rafraîchissement du climat et une augmentation de l'humidité ainsi que de petits mouvements tectoniques, vraisemblablement liés au cycle alpin, ont entraîné une reprise de l'érosion et ont amené les matériaux à s'accumuler dans le bassin lacustre. La kaolinite proviendrait de l'érosion du reste de la couverture latéritique éocène. Des manifestations volcaniques se sont produites à cette époque et il est possible qu'une fraction de la smectite présente dans ces argiles soit issue de

* C.O.G.E.M.A. : Compagnie Générale des Matières Nucléaires

l'altération des produits pyroclastiques formés à la faveur d'éruptions sous-lacustres (MICHEL, 1953; LARQUE, 1968).

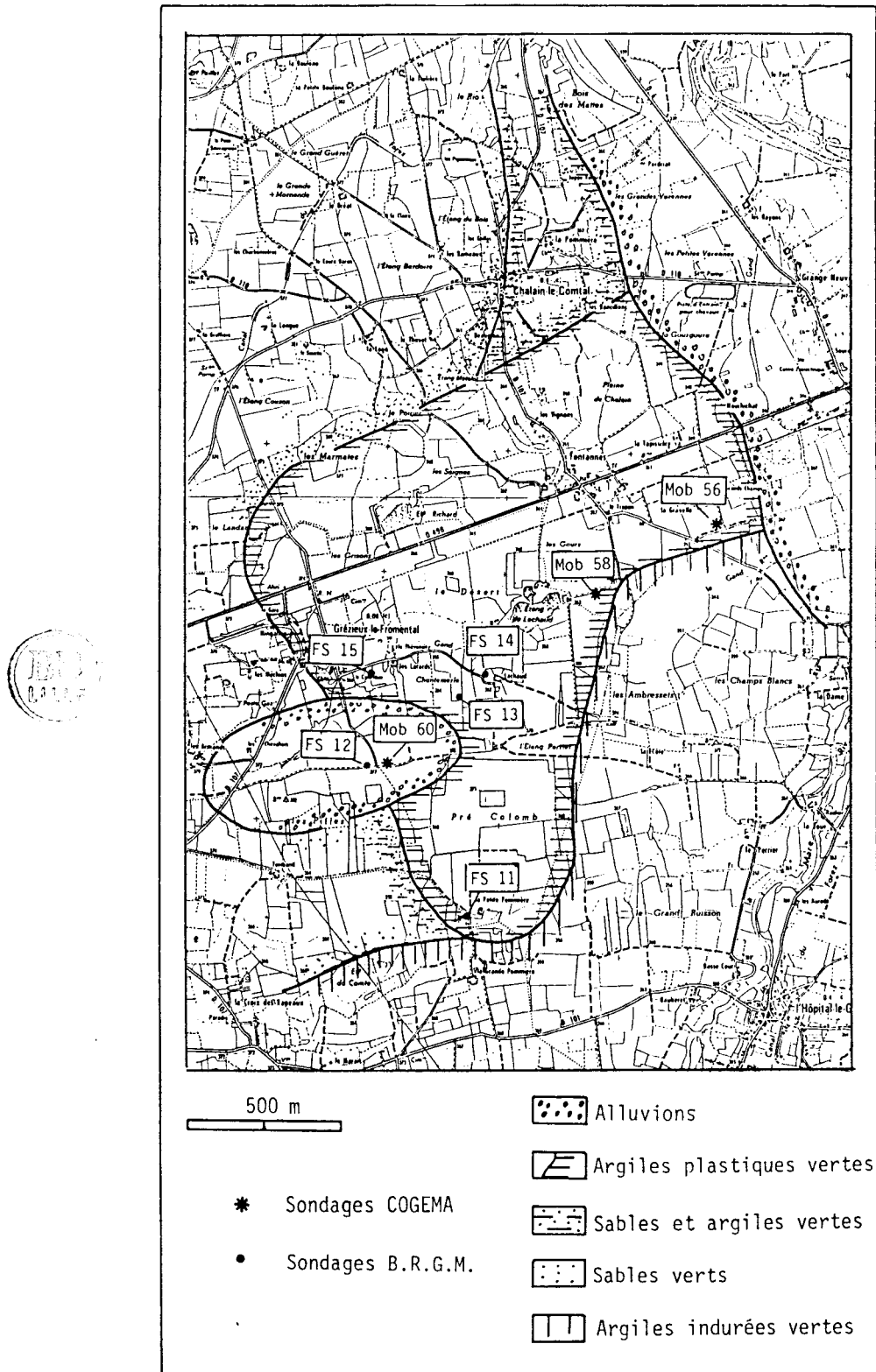


Figure V.1 : Localisation des sondages réalisés par le B.R.G.M. et par la COGEMA

II. PROSPECTION

II.1. Introduction

Tout comme dans la région de Gisors, une prospection à la tarière à main est entreprise afin de vérifier l'homogénéité superficielle des argiles vertes et les limites de la zone présentant les caractéristiques favorables à une exploitation, et surtout afin de prélever des échantillons permettant de préciser la composition minéralogique des matériaux.

Etant donné la puissance de ces argiles (13 à 107 m), les échantillons récoltés ne sont vraisemblablement pas très représentatifs de l'ensemble de la formation. C'est pourquoi nous nous appuyerons sur les résultats des mesures de surfaces spécifiques réalisées sur quelques sondages (de 5 à 30 m de profondeur) réalisés par le B.R.G.M. (LE BERRE, 1983) pour apprécier l'homogénéité verticale.

II.2. Résultats

Les zones d'affleurement reportées sur la carte géologique à 1/50000^e de Monbrison et les positions des sondages réalisés sont indiquées sur la planche hors texte II. La légende générale des figures présentées ci dessous est la même que celle utilisée dans le chapitre IV (fig.IV.4).

Le sondage F1 se situe près du cimetière de Grézieux-le-Fromental (X = 741,95; Y = 2070,75; Z = 371 m). Il atteint 2 m de profondeur; l'épaisseur de terre végétale à cet endroit est de 20 cm. 9 échantillons sont prélevés. Le sommet de la carotte est formé d'argile compacte de couleur vert bouteille contenant quelques morceaux de calcaire blanc. Viennent ensuite des argiles plastiques très pures de couleur gris-vert (à partir de 80 cm). Ces sédiments sont très fins (moins de 5 % de sable) et peu carbonatés ($\text{CaCO}_3 < 3\%$). La fraction argileuse est dominée par la smectite (60 à 80 %). Elle est accompagnée d'illite (20 à 25 %) et de kaolinite (traces à 15 %). Les teneurs les plus importantes en smectite s'observent à la base de la carotte où la kaolinite n'est présente qu'en traces (fig.V.2).

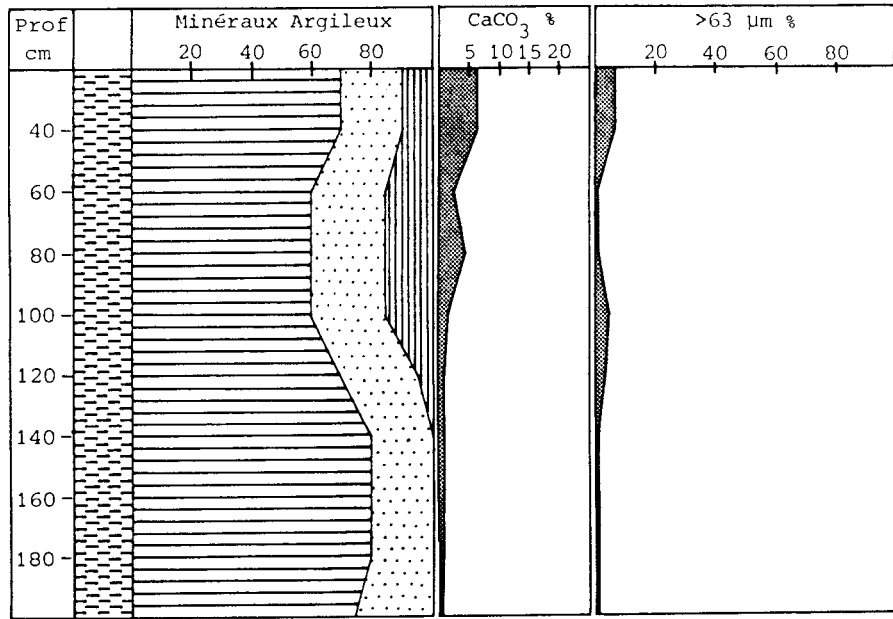


Figure V.2 : Sondage F1

Le sondage F2, d'une profondeur de 1,20 m, est réalisé à 200 m à l'Ouest de la ferme Lachaud, à 1,5 km à l'Est de Grézieux-le-Fromental (X = 742,95; Y = 2070,18; Z = 360 m). 5 échantillons d'argile gris-foncé sont récoltés. Cette argile est très plastique et contient de rares morceaux de calcaire ($\text{CaCO}_3 = 1$ à 3,5 %). La teneur en éléments grossiers est comprise entre 12 et 50 %, les valeurs les plus importantes sont obtenues juste sous la terre végétale (40 cm) et à la base de la carotte. La smectite est abondante (60 à 70 %), l'illite est toujours présente et semble plus développée à la base (30 à 40 %) (fig.V.3).

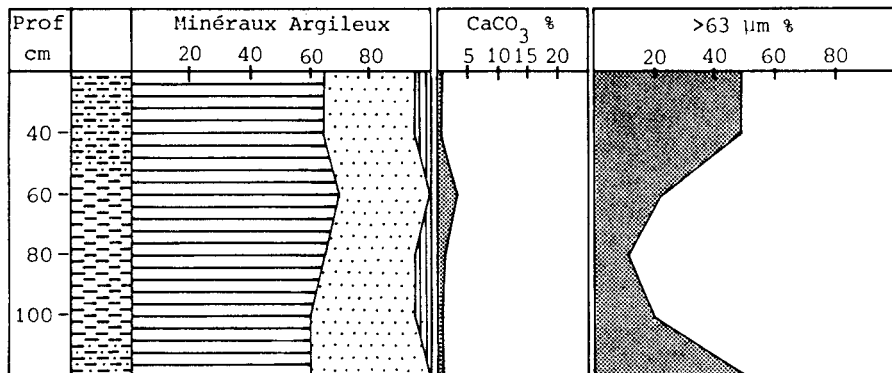


Figure V.3 : Sondage F2

Le sondage F3, d'une profondeur de 1,40 m, est localisé entre Précieux et l'Hôpital-le-Grand, à l'intersection de la D.101 et du chemin vicinal menant à la Grande Pommière (X = 743,13; Y = 2067,30; Z = 368 m). Le recouvrement de terre végétale est de l'ordre de 40 cm. 5 échantillons

d'aspect homogène sont prélevés entre 60 et 140 cm. Il s'agit d'argile verte, très sèche et soyeuse, sableuse au sommet (25 à 40 % de sable) et plus fine à la base (8 à 10 % de sable). Les teneurs en carbonate sont faibles (de l'ordre de 1 %). La fraction argileuse est essentiellement composée d'illite (90 à 100 %), associée à un peu de smectite et de kaolinite au sommet (5 %) et très pure à la base (fig.V.4).

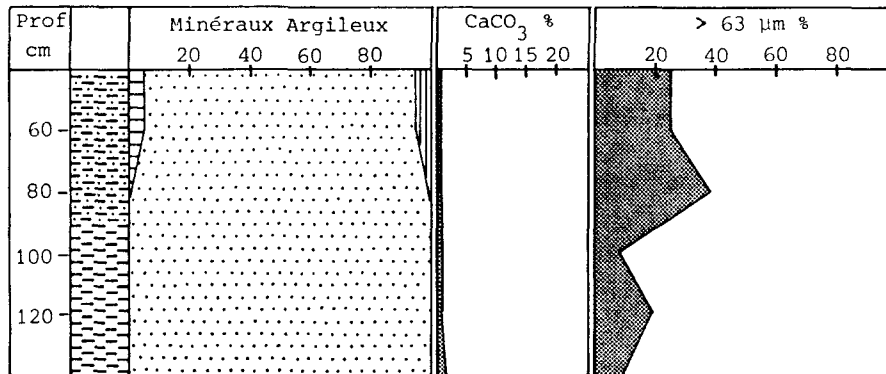


Figure V.4 : Sondage F3



Le sondage F4 se situe à 1 km au Nord de Chalain-le-Comtal, au lieu-dit "Les Pigeonnoux" (X = 743,00; Y = 2074,225; Z = 372 m). Il a donné 1,40 m de carotte d'où sont prélevés 6 échantillons d'argile brune graveleuse. Les teneurs en sable et gravier sont comprises entre 40 et 50 %. La fraction argileuse très constante se compose de smectite (50 à 60 %), d'illite (20 à 25 %) et de kaolinite (20 à 25 %) (fig.V.5).

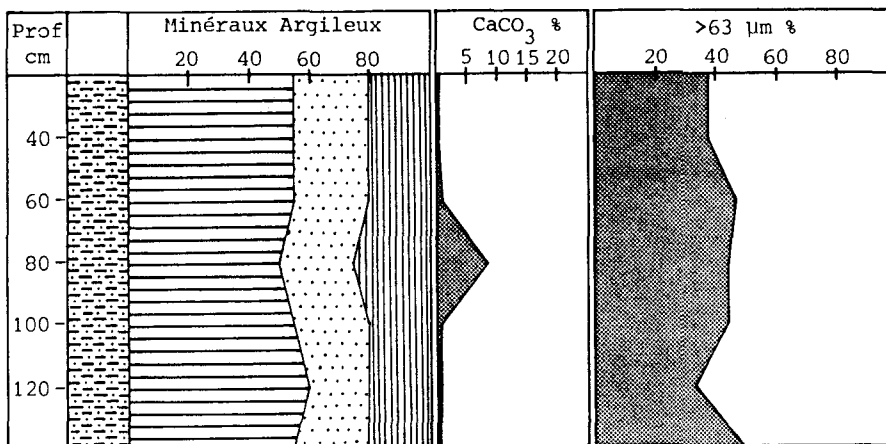


Figure V.5 : Sondage F4

Le sondage F6 se situe à 1 km au Nord-Ouest de Chalain-le-Comtal, à 50 m à l'Ouest du Domaine de La Tuilière. Les deux échantillons prélevés sont des argiles brunes très graveleuses (50 % d'éléments grossiers) non carbonatées (< 1 % CaCO₃). La fraction argileuse est riche en kaolinite (45 %), qui est accompagnée de 30 % d'illite et de 25 % de smectite (fig.V.6).

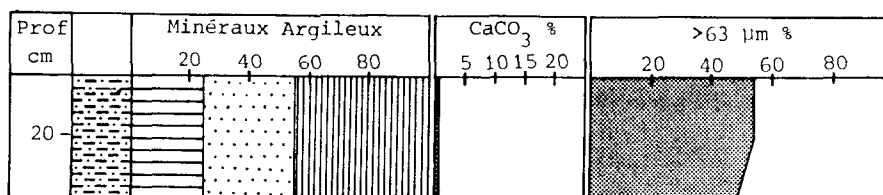


Figure V.6 : Sondage F6

Le sondage F7 atteint 1,40 m de profondeur et est arrêté à cause de venues d'eau importantes. Il est situé à 700 m au Sud de Fontannes, le long du chemin menant à l'étang de Lachaud (X = 744,13; Y = 2070,93; Z = 351 m). 6 échantillons sont prélevés. Ils sont formés d'argile plastique gris-vert légèrement plus sableuse à la base qu'au sommet (7 à 30 % de sable). Un niveau carbonaté apparaît à 1 m de profondeur ($\text{CaCO}_3=18\%$). Les minéraux argileux sont dominés par la smectite (65 à 70 %). L'illite est plus développée à la base, où la kaolinite disparaît (fig.V.7).

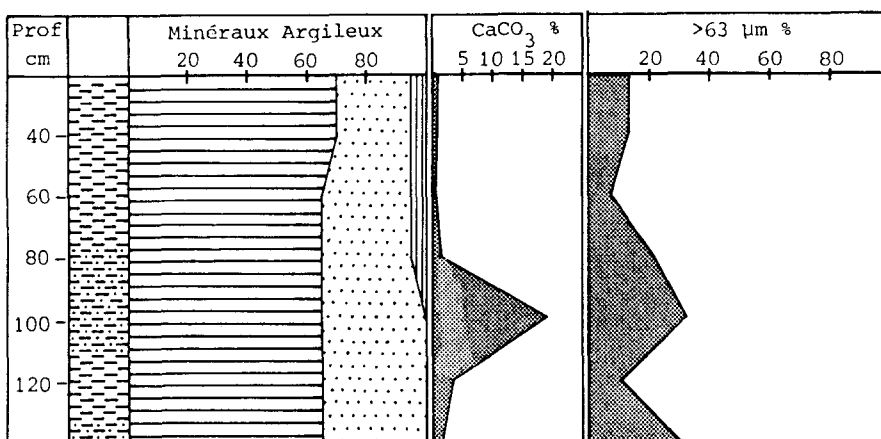


Figure V.7 : Sondage F7

Le sondage F8 est effectué le long de la D.101, à 2 km à l'Est de Précieux, à l'intersection de la départementale et du chemin menant à la ferme Janieux (X = 743,85 ; Y = 2067,48; Z = 366 m). Un seul échantillon a pu être prélevé. Il s'agit d'une marne argileuse, légèrement sableuse (23 % de sable; 30 % de CaCO_3) dont la fraction argileuse est constituée d'illite (55 %), de smectite (40 %) et d'un peu de kaolinite (5 %).

Le sondage F9 est localisé à 100 m au Nord du cimetière de Précieux, le long du chemin menant à l'étang du Comte (X = 742,30; Y = 2067,325; Z = 373 m). Le recouvrement est d'environ 60 cm. 3 échantillons sont prélevés entre 60 et 100 cm de profondeur. Ce sont des sables argileux grossiers de couleur noire (50 à 65 % de sable) dont la fraction argileuse est dominée par des interstratifiés irréguliers (10-14sm) (45 à 50 %). Ils sont

accompagnés d'illite (25 à 30 %) et de kaolinite (20 à 30 %). La smectite est absente (fig.V.8).

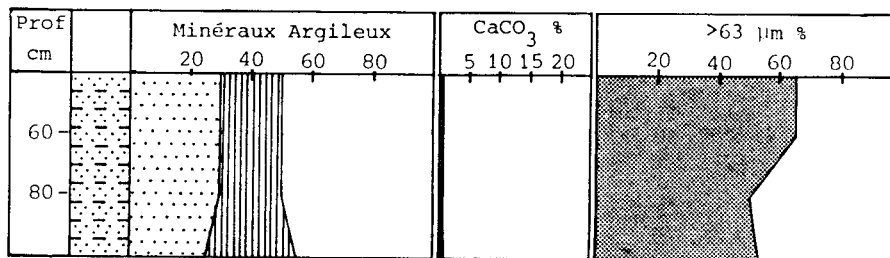


Figure V.8 : Sondage F9

Le sondage F11 est situé au lieu-dit "La Tour", entre Boisset-lès-Montrond et l'Hôpital-le-Grand (X = 745,50; Y = 2069,23; Z = 354 m). Un seul échantillon de sable argileux brun est prélevé (57 % de sable; 1 % de CaCO_3). L'illite constitue l'essentiel de la fraction fine (75 %).

Le sondage F13 se situe à 750 m à l'Est du sondage F11, au lieu-dit "La Côte" (X = 744,70; Y = 2069,325; Z = 366 m) et atteint une profondeur de 60 cm. 3 échantillons sont prélevés. Ils sont constitués d'argile brune sableuse et graveleuse au sommet et beaucoup plus plastique ensuite. Des galets centimétriques apparaissent à la base et empêchent la progression du sondage. Ces sédiments ne sont pas carbonatés ($\text{CaCO}_3 < 1\%$). Les teneurs en éléments grossiers ($>63\ \mu\text{m}$) sont comprises entre 30 et 35 %. La minéralogie des argiles est marquée par l'abondance de l'illite (60 à 75 %) par rapport à la smectite (15 à 30 %) (fig.V.9).

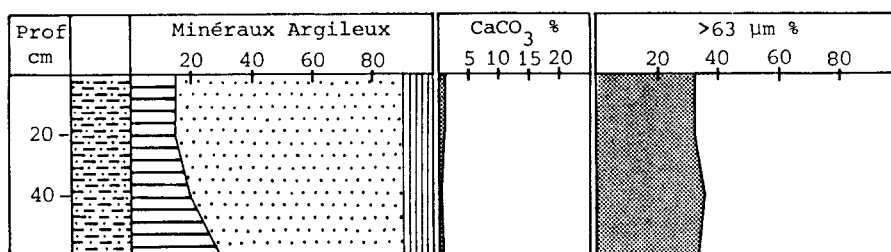


Figure V.9 : Sondage F13

Le sondage F15 atteint 2,20 m de profondeur. Il est localisé au lieu-dit "Les Gours", entre Fontannes et Boisset-lès-Montrond (X = 744,78; Y = 2071,20; Z = 352 m). 10 échantillons sont prélevés. Ils sont constitués d'argile verte sableuse (40 à 55 % de sable) localement carbonatée (20 % de CaCO_3 à 1,20 m de profondeur). La fraction argileuse est composée essentiellement de smectite (70 à 90 %) et d'un peu d'illite (15 à 30 %). La kaolinite est absente (fig.V.10).

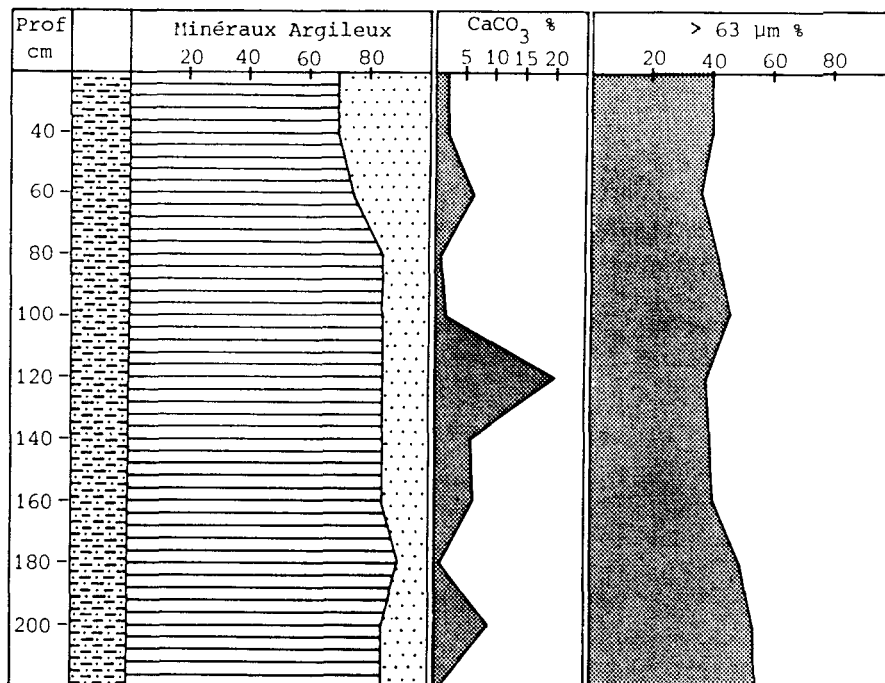


Figure V.10: Sondage F15

Un affleurement est visible au point F16, situé sur la bordure de la D.105, à la sortie sud de Boisset-lès-Montrond (X=746,60; Y=2070,50; Z=350 m). Cet affleurement montre une passée de pyroclastites altérées, intercalée parmi des argiles vertes sableuses. 4 échantillons sont prélevés:

- un échantillon de pyroclastites altérées (F16 B);
- une argile sableuse au contact des pyroclastites (F16 Ct);
- une autre à 10 cm du contact (F16-10);
- une dernière à 20 cm du contact (F16-20).

La fraction argileuse extraite des pyroclastites altérées et des argiles sableuses prélevées au contact est constituée exclusivement de smectites en partie déshydratées (réflexion majeure d'ordre 001 située à 12,5 Å sur échantillon naturel, passant à 17 Å après saturation à l'éthylène glycol). A partir de 10 cm, la smectite garde les mêmes caractéristiques mais elle est beaucoup moins abondante (35 à 40 %). Elle s'accompagne d'illite (55 à 60 %) et de kaolinite (5%). La fraction sableuse n'a pu être déterminée que sur les échantillons F16-10 et F16-20 étant donné le caractère très induré des deux autres échantillons. Elle constitue environ 60 % du sédiment. Les carbonates sont inexistantes (< 0,5 %) (fig.V.11).

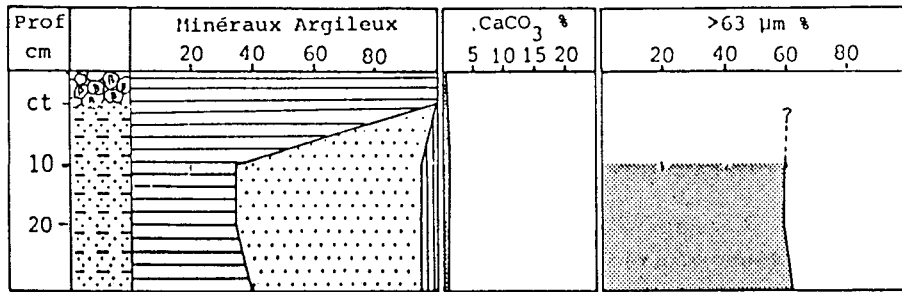


Figure V.11: Sondage F16

Le sondage F18 atteint 1,60 m de profondeur. Il se situe le long de la D.107, au Sud de Grézieux-le-Fromental, juste en face du Poste de Gaz (X = 741,35; Y = 2069,85; Z = 368 m). Les 7 échantillons prélevés révèlent une argile verte compacte, localement carbonatée et sableuse à la base. Les teneurs en sable augmentent du sommet à la base (5 à 12 % à la base contre 75 % au sommet). Les carbonates représentent 10 à 20 % de l'ensemble. La fraction argileuse est constituée d'un mélange de smectite dominante (45 à 75 %), d'illite (25 à 45 %) et de kaolinite (10 %) (fig.V.12).

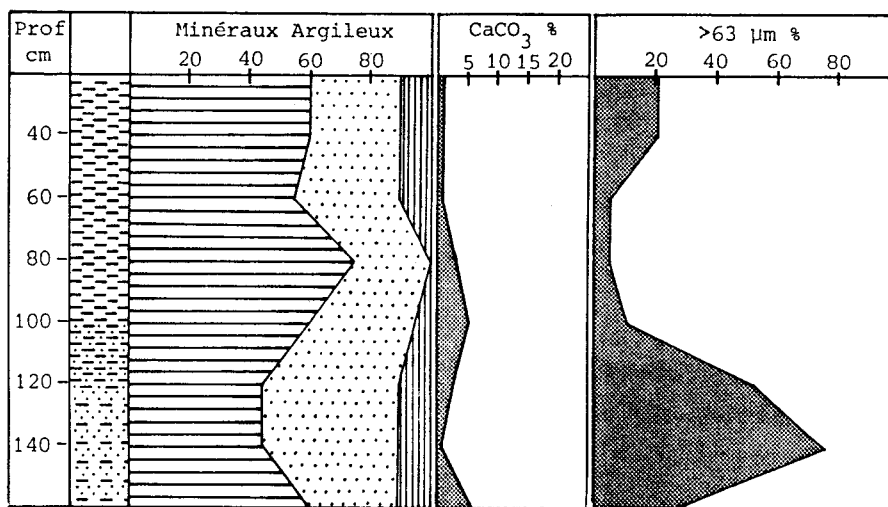


Figure V.12: Sondage F18

Le sondage F19, profond de 60 cm, permet de récolter 2 échantillons. Il est situé à 1 km à l'Ouest de Boisset-lès-Montrond, au bord de la route joignant cette localité à Fontannes (X = 745,55; Y = 2070,68; Z = 355 m). Les argiles sont vertes, très compactes et d'aspect soyeux. Les teneurs en éléments grossiers sont proches de 40 %. Les minéraux argileux sont constitués de smectite (55 %), d'illite (25 à 30 %) et de kaolinite (15 à 20 %) (fig.V.13).

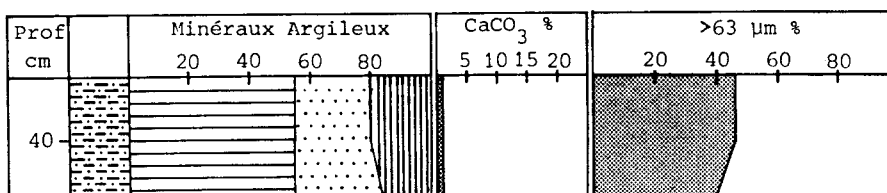


Figure V.13: Sondage F19

Le sondage F20 est localisé au Sud de Fontannes, à 200 m au Sud du sondage F7 (X = 744,13; Y = 2070,93; Z = 351 m). 9 échantillons sont prélevés sur 1,80 m de carotte. Ils sont formés d'argile verte compacte, plastique au sommet et plus sableuse à la base. La fraction sableuse est comprise entre 7 et 17 % à l'exception du niveau 80 cm où elle atteint 27 %. Les carbonates varient de 1 à 10 %. La smectite est le minéral argileux dominant (55 à 75 %). Elle s'accompagne d'illite (20 à 35 %) et de kaolinite (5 à 10 %) (fig.V.14).

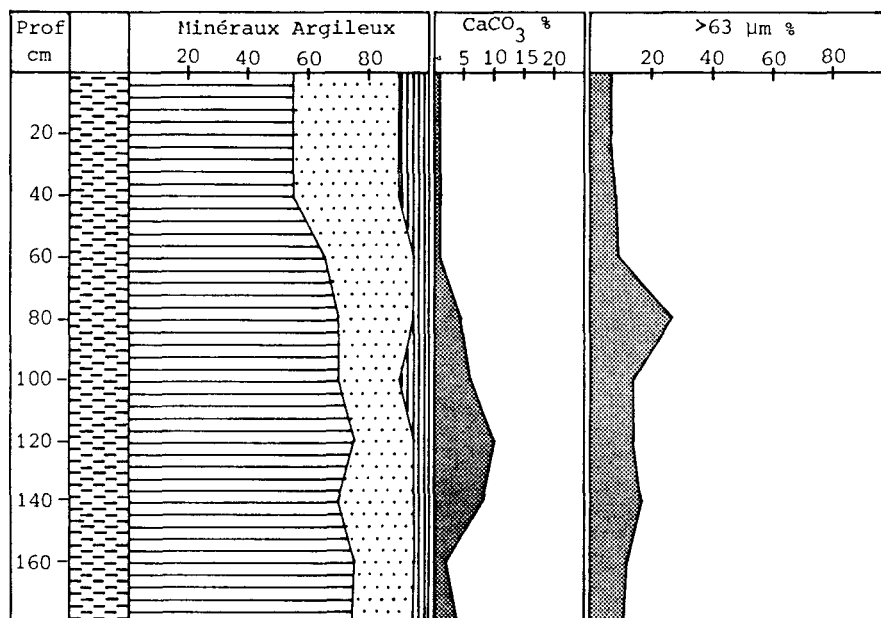


Figure V.14: Sondage F20

Le sondage F21 est localisé à 2 km au Nord de S^t Romain-le-Puy, près de l'étang Saumat, au lieu-dit "Les Barques" (X = 740,00; Y = 2065,18; Z = 377 m). Il atteint 80 cm de profondeur. Les 4 échantillons prélevés sont formés d'argiles de couleur verte à rouille, légèrement sableuses (10 à 20 % de sable) et peu carbonatées (moins de 1 % de CaCO₃). La fraction argileuse est dominée par la smectite (75 à 80 %) accompagnée d'illite (15 à 20 %) et de kaolinite (5%) (fig.V.15).

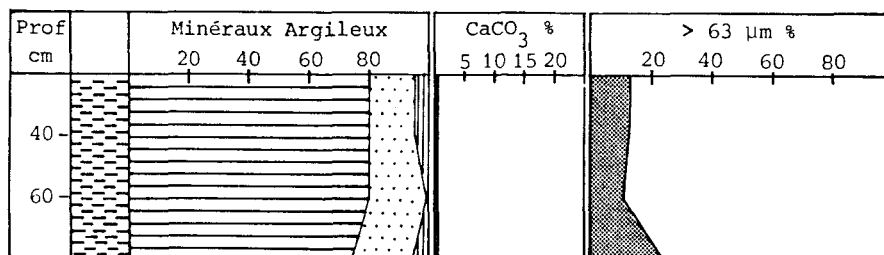


Figure V.15: Sondage F21

II.3. Discussion

Les échantillons les plus fins et les plus riches en smectite proviennent des sondages F1, F7, F18, F20, groupés dans une zone située entre Grézieux-le-Fromental et Boisset-lès-Montrond, au Sud de la N.496, ainsi que du sondage F21 (situé au Nord de St Romain-le-Puy).

Les teneurs en smectite dépassent généralement 60 % de la fraction argileuse, le maximum culminant à 80 % à la base du sondage F1 et au sondage F21.

La smectite est toujours accompagnée d'illite et parfois de kaolinite. Les proportions de sables sont inférieures à 15 %, à l'exception de quelques passées plus sableuses aux sondages F7, F18 et F21. Ces sables sont essentiellement constitués de quartz et de traces de feldspaths, gypse et pyrite.

Les teneurs en carbonates sont le plus souvent inférieures à 6 %, à l'exception de l'échantillon F7-100 où elles atteignent 18 %.

L'examen complémentaire des frottis permet de proposer une composition minéralogique semi-quantitative (tab.V.I).

Les plus fortes teneurs en smectite s'observent à la base des sondages F1 et F20 et au sondage F21. Les teneurs en quartz se corrèlent bien avec les teneurs en sable, ce qui confirme le caractère essentiellement quartzueux des fractions grossières.

L'examen de ces sondages confirme les observations mentionnées par LE BERRE (1983), qui limite les affleurements des argiles plastiques vertes à une bande de 2 km de large entre Grézieux-le-Fromental et Fontannes. La richesse en smectite se poursuit à l'Est de Fontannes mais avec des teneurs en sable plus élevées (sondage F 15). Les mesures de surfaces spécifiques au bleu de méthylène (cf. Chapitre II), réalisées par le B.R.G.M. sur des sondages plus épais effectués dans la même zone, permettent d'apprécier l'homogénéité verticale des argiles. Il existe en effet une bonne corrélation d'ensemble entre les teneurs en smectite et la capacité d'absorption des argiles (fig.V.1):

- le sondage FS 11 a traversé 14 m d'argiles plastiques, les capacités d'absorption sont comprises entre 127 et 157 mg/g;

- le sondage FS 12 traverse 11 m d'argiles vertes sous 5 m d'alluvions; les capacités d'absorption sont comprises entre 120 et 135 mg/g;

- les sondage FS 13, FS 14 et FS 15 interrompus à 11 m de profondeur, livrent des capacités d'absorption comprises entre 112 et 172 mg/g .

Les capacités d'absorption, mesurées dans ces quelques sondages, sont assez homogènes et correspondent à des matériaux très argileux riches en smectite. Il existe localement des fluctuations qui se rattachent aux variations des teneurs en sable.

	Quartz%	CaCO3%	Minéraux Argileux		
			Sm. %	Ill. %	Kaol. %
F1-40	4	6	63	18	9
F1-60	2	3	57	24	14
F1-80	2	5	56	23	14
F1-100	6	2	55	23	14
F1-120	2	1	73	19	5
F1-140	2	1	78	19	Tr
F1-160	2	1	78	19	Tr
F1-180	2	1	78	19	Tr
F1-200	2	1	73	24	Tr
F7-40	10	1	58	27	4
F7-60	10	1	62	27	Tr
F7-80	10	2	57	26	5
F7-100	25	18	37	20	Tr
F7-120	10	3	57	30	Tr
F7-140	15	1	55	29	Tr
F18-40	12	1	52	26	9
F18-60	12	1	48	30	9
F18-80	15	2	62	21	Tr
F18-100	12	2	52	30	-
F18-120	5	3	41	41	10
F18-140	3	1	43	43	10
F18-160	2	1	58	29	10
F20-20	10	2	48	31	9
F20-40	7	6	48	30	9
F20-60	15	6	51	24	4
F20-80	5	1	66	24	4
F20-100	10	1	62	18	5
F20-120	11	1	66	18	4
F20-140	10	1	62	22	5
F20-160	5	1	71	19	4
F20-180	5	1	71	19	4
F21-40	6	1	74	14	5
F21-60	6	1	74	19	-
F21-80	5	1	71	19	4

Tableau V.I : Minéralogie semi-quantitative des argiles de prospection les plus pures



III. ETUDE DETAILLEE DES MATERIAUX FOURNIS PAR LA S.F.B.

Trois prélèvements ont été effectués par la Société Française des Bentonites afin de fournir au C.E.A. les quantités de matériaux nécessaires à approfondir les investigations:

- les échantillons Fz1 et Fz2 sont prélevés à proximité de la ferme Lachaud (fig. V.1), près du lieu où a été extrait l'échantillon Fz F2 ayant servi de base à la sélection (cf Chapitre III);

- l'échantillon Fz3 provient de la région de Chalain-le-Comtal, près du lieu de prélèvement de l'échantillon Fz Ch (cf Chapitre III).

Les profondeurs d'échantillonnage ne nous ont pas été indiquées.

III.1. Minéralogie

Les résultats sont reportés dans le tableau V.II. La teneur en smectite la plus élevée s'observe pour l'échantillon Fz1 (76 %). La kaolinite apparaît uniquement dans l'échantillon Fz3. La calcite est peu développée (1 à 3 %) et le quartz est très constant (5 %).

	Minéraux Argileux					
	Quartz %	CaCO ₃ %	Sm. %	Ill.%	Kaol.%	10-14s
Fz 1	5	1	80	14	-	Tr
Fz 2	5	3	78	14	-	Tr
Fz 3	5	2	65	23	5	Tr

Tableau V.II : Minéralogie semi-quantitative des argiles S.F.B.

III.2. Granulométrie (tab. V.III)

La comparaison de la répartition des classes granulométriques montre des différences sensibles entre les échantillons. La proportion de sable (>63 µm) ne correspond pas aux teneurs en quartz mesurées, comme cela était le cas pour les échantillons de prospection (cf paragraphe II.3). Ceci est vraisemblablement lié au broyage, effectué par la S.F.B. avant conditionnement, et qui a altéré la répartition des classes grossières. La présence de 9 % de sable dans l'échantillon Fz3 confirmerait le caractère plus grossier des sédiments dans la région de Chalain-le-Comtal, si les processus de broyage ont été identiques pour les trois échantillons.

Les teneurs en éléments de taille $< 2 \mu\text{m}$ ne correspondent pas aux teneurs en argile obtenues par calcul; notamment l'échantillon Fz1 ne contient que 58% d'argile (au sens granulométrique) alors que le calcul en prévoyait 94 % (au sens minéralogique). En revanche les résultats sont plus comparables pour les échantillons Fz2 et Fz3 .

	$> 63 \mu\text{m}$	$63-10 \mu\text{m}$	$10-2 \mu\text{m}$	$< 2 \mu\text{m}$
Fz 1	0,27	9,97	30,92	58,84
Fz 2	2,89	4,86	21,36	70,89
Fz 3	9,56	3,62	10,85	75,97

Tableau V.III: Granulométrie des argiles S.F.B.

III.3. Géochimie de la roche totale (tab.V.IV)

Les compositions chimiques des trois échantillons sont homogènes, et voisines de celles de l'échantillon Fz F2 étudié au Chapitre III. Elles se caractérisent par des teneurs en SiO_2 proches de 60 %, et en Al_2O_3 proches de 20 %. Le caractère légèrement plus alumineux et moins siliceux de l'échantillon Fz3 est probablement lié à la présence de kaolinite. Les teneurs en MgO sont remarquablement constantes (4,5 à 4,7 %). Le fer est très légèrement plus abondant dans l'échantillon Fz3 (7,4 %). Le potassium domine largement les alcalins (3,5 à 4,5 %). La faible teneur en CaO confirme le caractère peu carbonaté des échantillons.

Ech.	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	CaO
Fz 1	63,77	19,07	4,73	6,23	0,40	3,76	0,51	1,53
Fz 2	62,73	20,53	4,59	6,10	0,40	3,41	0,60	1,64
Fz 3	58,98	22,12	4,61	7,43	0,48	4,49	0,08	1,81

Tableau V.IV : Géochimie de la roche totale

III.4. Analyses microchimiques (tab. V.V).

Les analyses microchimiques des smectites sont très proches des analyses géochimiques de la roche totale, ce qui confirme le caractère très argileux des matériaux. Les smectites ne se distinguent chimiquement des illites, présentes dans le mélange de l'échantillon Fz1, que par leur teneur légèrement plus faible en Al_2O_3 et en K_2O , et leur plus forte teneur

en SiO_2 et MgO (tab. V.V). La composition chimique de ces illites est très proche de celle des illites analysées dans le Bassin de Salins (Chapitre III).

Il existe peu de différences chimiques entre les smectites des trois échantillons. Ceci confirme les observations faites sur les échantillons Fz Ch et Fz F2 (chapitre III).

Ech.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO
Fz 1	61,48	20,14	4,74	7,05	0,32	4,50	1,11	0,66
a Fz 2	58,27	20,18	4,56	7,68	0,57	5,42	2,36	0,96
Fz 3	61,47	19,59	3,74	8,12	0,59	4,22	1,12	1,15
b Fz 1	55,43	24,68	3,51	7,04	0,38	8,09	0,67	0,20



Tableau V.V : Analyses microchimiques des minéraux argileux des argiles S.F.B.

a: smectite; b: illite

III.5. Propriétés d'échange et propriétés physiques (tab. V.VI)

Les capacités d'échange des trois échantillons sont comparables. Les surfaces spécifiques, remarquablement élevées, rappellent celle de l'échantillon Fz F2 (Chapitre III). Ces valeurs importantes ne peuvent être justifiées par les faibles teneurs en éléments de taille $< 2 \mu\text{m}$ mises en évidence par la granulométrie (cf. III.2)

	CEC méq/100g	S m ² /g	wL %	WP %	Ip %	w %	ρ_a	ρ_d	λ W.m-1.°K
Fz 1	34	471	156	68	86	8,7	2,02	1,86	0,91
Fz 2	36	400	125	47	66	6,9	2,07	1,94	0,97
Fz 3	32	387	122	51	71	7,8	2,09	1,91	1,01

Tableau V.VI : Propriétés d'échange et propriétés physiques des argiles S.F.B.

Les limites d'Atterberg, et plus particulièrement les limites de liquidité, sont très élevées (120 à 150 %) et confèrent aux matériaux un indice de plasticité remarquable (70 à 85 %).

Les densités sèches, mesurées après compactage à 100 MPa, et les conductivités thermiques sont moyennes ($\rho_d=1,86$ à $1,96$; $\lambda = 0,91$ à $1,01$ W/m.°K) et correspondent à celles mesurées sur les échantillons Fz F2 et Fz Ch (Chapitre III).

III.6. Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus atteste d'une assez bonne homogénéité des matériaux. Les différences importantes observées au Chapitre III, entre l'échantillon Fz Ch de la région de Chalain-le-Comtal et l'échantillon Fz F2, de la région de Grézieux-le-Fromental, ne s'observent pas ici. Seules, la pauvreté relative en smectite et la fraction sableuse plus importante dans l'échantillon Fz3 rappelleraient les caractéristiques de l'échantillon Fz Ch. Ces plus faibles teneurs en smectite expliquent les propriétés d'échange et les limites de liquidité légèrement plus faibles pour l'échantillon Fz3 par rapport aux autres. En revanche, les densités et les conductivités thermiques, plus élevées pour les argiles de la région de Chalain-le-Comtal (Fz3) que pour celles de Grézieux-le-Fromental (Fz1 e Fz2), ne correspondent pas aux différences importantes observées au Chapitre III.

Les analyses géochimiques de la roche totale et les analyses microchimiques des smectites montrent une très bonne homogénéité qui indiquerait une origine commune aux matériaux rencontrés dans les deux secteurs.

Le caractère potassique des smectites est tout à fait remarquable et pose des problèmes vis à vis de leur stabilité à long terme. En effet, la présence de potassium peut vraisemblablement jouer un rôle d'accélérateur sur l'illitisation des smectites (voir Chapitre VI) et donc favoriser la perte des propriétés qui en font un bon candidat à la fabrication des barrières ouvragées.

CHAPITRE VI
INDICATIONS SUR LE COMPORTEMENT
DES BARRIERES OUVRAGEES AU COURS DU TEMPS

L'utilisation des smectites comme constituant principal des barrières ouvragées et des matériaux de remplissage s'appuie essentiellement sur leurs propriétés de gonflement et d'échange d'ions(cf.Chapitre.I). Les propriétés se modifient lorsque les smectites sont soumises à une élévation de température: ces matériaux sont en effet instables à haute température et tendent à se transformer en illite. Un tel phénomène est bien connu dans la diagenèse des séries sédimentaires (DUNOYER DE SEGONZAC, 1970; KISCH, 1983; SINGER et MÜLLER, 1983)(fig.VI.1).

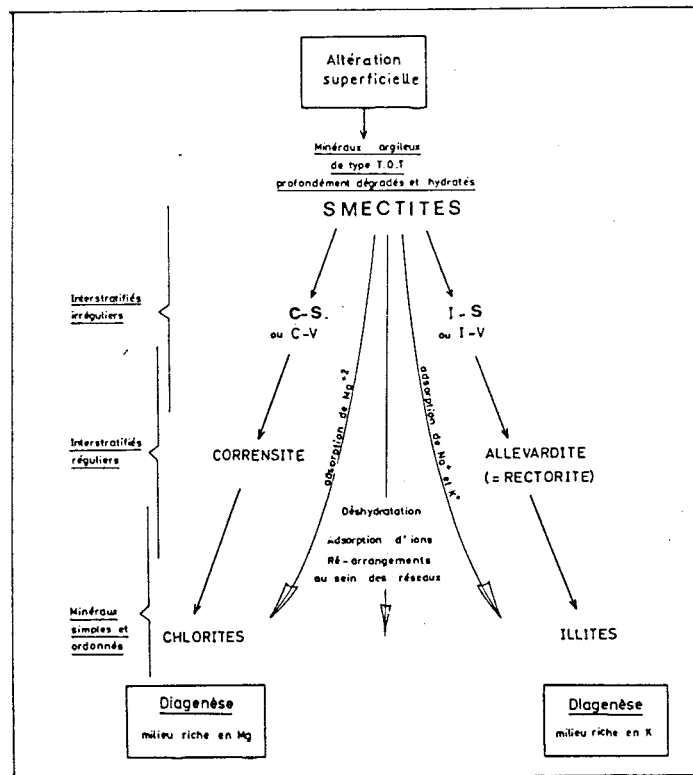


Figure VI.1 : Evolution diagenétique des smectites au cours de l'enfouissement lithostatique (DUNOYER, 1969)

Après avoir décrit les mécanismes principaux régissant cette transformation, nous présentons les résultats obtenus par l'étude d'argiles ayant été utilisées pour une simulation de stockage à Stripa (Suède), ainsi que les premiers résultats des analyses réalisées sur les échantillons ayant été sélectionnés (chapitre III) et soumis à une altération expérimentale.

I. ALTERATION DES SMECTITES: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Mécanismes de transformation

La transformation des smectites en illites peut se schématiser en deux étapes principales:

- création d'un feuillet de haute charge par désilicification des tétraèdres et substitutions isomorphiques de Si par Al;

- incorporation de potassium en position interfoliaire pour compenser les déficits de charge créés.

L'ordre des mécanismes amenant à la création de feuillets de haute charge, et donc à la fermeture des structures par attraction électrostatique, est encore très discuté.

Selon FORSLIND (1975) et PUSCH (1985), la déshydratation est le premier effet de la chaleur sur les smectites. A partir de 105 °C, la totalité de l'eau interfoliaire et une partie des hydroxyles de surface peuvent être libérée. Les ions Si^{4+} , sous forme hydratée ou anhydre, liés à ces hydroxyles, peuvent donc migrer et précipiter ailleurs sous forme de quartz ou de silice amorphe. Le déficit engendré par le départ de ces ions est compensé par l'introduction d' Al^{3+} (dont l'origine sera discutée ultérieurement) en position tétraédrique, ce qui augmente la charge du feuillet.

D'après EBERL et HOWER (1976, 1977), le feuillet de haute charge se forme spontanément par substitutions Al^{3+} - Si^{4+} qui libèrent le silicium en augmentant les charges négatives de surface. Quand la charge devient suffisamment importante, les cations interfoliaires commencent à se déshydrater, permettant ainsi la fermeture de la structure.

Quelque soit le mécanisme invoqué, la nature des cations interfoliaires et celle des solutions interstitielles ont une importance considérable sur la vitesse et le rendement de la réaction. En effet, plus l'énergie d'hydratation est faible, plus la température de déshydratation est faible (tabl.VI.I).

Cations	ΔG° (KCal/mole)
K+	-2,62
Cs+	-2,90
Na+	-3,97
Li+	-5,59
Mg ⁺⁺	-6,60
Ca ⁺⁺	-7,42



Tableau VI.I : Energies d'hydratation des principaux cations interfoliaires des smectites

EBERL (1978) montre que l'altération d'une smectite potassique à 300 °C pendant 30 jours amène la formation d'un interstratifié contenant 40 % de feuillets gonflants (le potassium a une énergie d'hydratation faible) alors que la même smectite saturée au lithium (d'énergie d'hydratation moyenne) ne subit aucune modification.

LAHANN et ROBERSON (1980), en altérant expérimentalement des smectites en présence de solutions de compositions chimiques variées, montrent qu'à 200 °C, la présence de K⁺ accélère les processus de désilicification alors que Na⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺ inhibent la réaction. Cependant, à température plus élevée (400 °C), quels que soient les cations en présence, les vitesses et les taux de réaction sont identiques. La présence de potassium n'est donc pas indispensable à haute température pour former un feuillet de haute charge.

Les travaux de HOWARD et ROY (1985), indiquent que même à basse température (150 °C) et en absence de potassium, les smectites peuvent s'altérer, par augmentation de charge, si le rapport argile/solution d'attaque est faible, donc si les circulations d'eau sont importantes.

L'introduction de potassium en position interfoliaire est synchrone des désilicifications (fig.VI.2). Ce n'est que lorsque la charge négative développée au niveau de la demi-maille atteint -0,77 que la déshydratation des ions K⁺ et la fermeture des feuillets peuvent avoir lieu (EBERL, 1980).

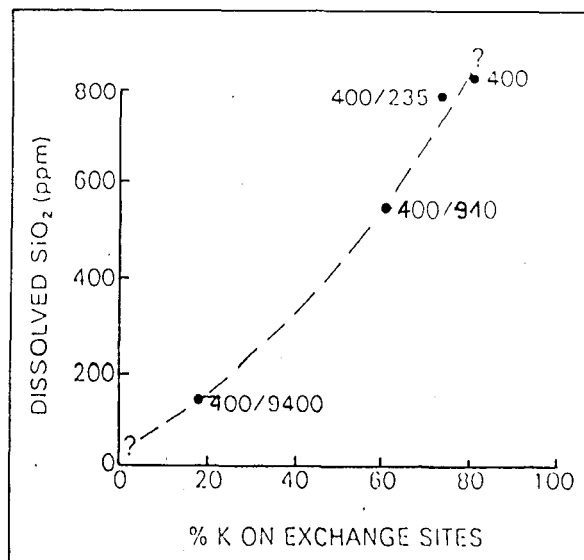


Figure VI.2 : Relation entre quantité de K^+ interfoliaire et quantité de silice dissoute d'une montmorillonite Chambers après 24 h d'altération à 270 °C. Les rapports K/Na des solutions d'altération sont indiqués à côté de chaque point d'analyse (d'après LAHANN et ROBERSON, 1980)

Les feldspaths alcalins détritiques et les micas sont les sources de potassium les plus probables dans les sédiments argileux (HOWER *et al.*, 1976). L'altération de ces minéraux et la libération de K^+ ne peut, en général, s'effectuer que s'il y a acidification du milieu par maturation de la matière organique (BURST, 1969; LAHANN et ROBERSON, 1980). L'absence de matières organiques, ou leur présence en milieu réducteur, empêchant leur maturation, aurait tendance à inhiber la formation d'illite.

L'origine de l'aluminium et la manière dont il intègre les tétraèdres sont mal connues:

- EBERL *et al.* (1978) constatent que dans les mêmes conditions expérimentales, pour une smectite dioctaédrique, l'interstratification est beaucoup plus poussée que pour une smectite trioctaédrique. Ils en concluent que l'illitisation des smectites dioctaédriques peut se faire à partir du stock d' Al^{3+} octaédriques alors que celle des smectites trioctaédriques (pauvres en aluminium) nécessitent un apport extérieur; dans ce cas, l' Al^{3+} est remplacé partiellement ou totalement par Fe^{3+} ou Mg^{2+} .

- OWARD (1983), en utilisant des analyses chimiques réalisées sur des interstratifiés naturels formés à partir de smectites dioctaédriques, montre que la quantité d'aluminium octaédrique reste constante pour des

degrés d'interstratification variable : il est donc nécessaire d'admettre un apport extérieur.

Plusieurs modèles sont donc envisagés:

- le premier modèle, proposé par PERRY et HOWER (1970), HOWER *et al.*(1976) et ESLINGER *et al.*(1979), mentionne une transformation à l'état solide. Les réactions de substitutions Al-Si ne concernent que les tétraèdres et la source d'aluminium est extérieure;

- le second modèle, proposé par BOLES et FRANKS (1979) et POLLASTRO (1985), se base sur un phénomène de dissolution-reprécipitation des octaèdres qui libèrent l'aluminium nécessaire aux substitutions tétraédriques. Ce mécanisme serait responsable d'une forte production de silice.

- EBERL *et al.* (1976) et ROBERSON *et al.* (1981) montrent que les deux mécanismes précédemment décrits sont réalisables expérimentalement et dépendent du pH: le modèle dissolution-reprécipitation s'effectue à pH acide alors que la transformation à l'état solide est possible à pH plus élevé.

I.2. Cinétique de transformation

Les facteurs qui influencent la vitesse d'illitisation des smectites sont, comme nous l'avons vu précédemment, la température, la composition et le flux des solutions d'attaque ainsi que la nature des cations interfoliaires.

La plupart des auteurs considèrent qu'il existe un seuil de température, proche de 50°C, en dessous duquel aucune amorce de réaction n'est possible (PUSCH, 1985).

Les vitesses de transformation des smectites sont en général calculées par extrapolation des résultats obtenus par altération expérimentale ou par des observations de terrain.

Ainsi, PYTTE (1982) propose un modèle construit à partir de la mesure du taux d'interstratification dans des sédiments argileux après l'intrusion de dykes de basalte (fig.VI.3). Ce modèle montre qu'à une température de

150°C, proche de celle prévue au contact des conteneurs de déchets, l'illitisation complète peut se produire avant 50 ans si le stock de potassium nécessaire à la transformation est présent.

En 1976, EBERL et HOWER montrent que l'altération expérimentale à 150 °C de gels de smectite par des solutions hydrothermales de compositions chimiques proches de celles des eaux souterraines ($K/Na = 0,042$), fait chuter le pourcentage de lits gonflants de 100 à 80 en 78 jours. La transformation de 100 % de smectite en interstratifiés ne contenant plus que 20 % de lits gonflants demanderait 10^6 années à 50°C et 10^2 années à 150°C; une modification notable serait visible au bout d'un an à 130°C.

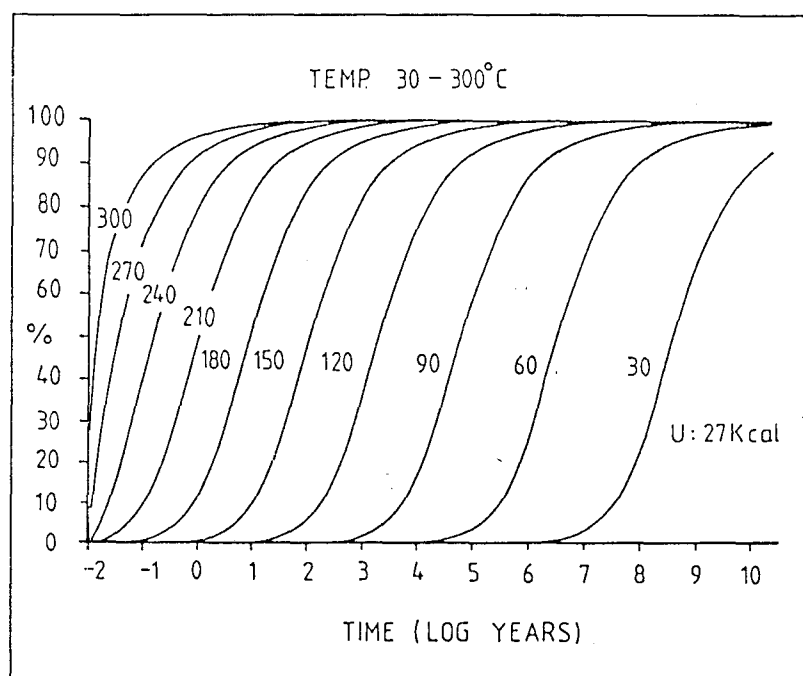


Figure VI.3 : Cinétique de transformation smectite-illite en fonction de la température (d'après PYTTE, 1982)

En 1985, HOWARD et ROY montrent qu'en utilisant des rapports argile/solution d'attaque potassique faibles (1/25) les smectites sodiques Wyoming peuvent s'altérer très rapidement, en 6 mois, pour former des interstratifiés à 70 % de lits gonflants.

II. TESTS DE STRIPA: BUFFER MASS TEST

II.1. Cadre de l'étude

Dès 1980, la Suède a mis en place un projet d'étude du comportement du milieu géologique d'accueil dans le cas d'un stockage de déchets de haute activité en milieu granitique. Les essais ont été réalisés dans l'ancienne mine de fer de Stripa, au centre de la Suède.

Parmi les nombreuses études menées dans le cadre de ce projet (hydrogéologie, migration des radioéléments, fracturation, ...) nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux essais réalisés sur les matériaux de remplissage (*Buffer Mass Test*) (PUSCH et NILSON, 1985), afin de suivre le comportement de la barrière ouvragée pendant une simulation de stockage. Pour cela six forages de 0,75 m de diamètre sur 3,50 m de hauteur, ont été réalisés dans une galerie creusée en milieu granitique à 340 m de profondeur (fig.VI.4). Dans chaque trou, on place des anneaux de bentonite compactée comportant en leur centre une résistance chauffante qui simule le dégagement de chaleur que produiront les colis de déchets. La barrière ouvragée est équipée de capteurs qui permettent de suivre l'évolution des températures, des teneurs en eau, des pressions et des contraintes.

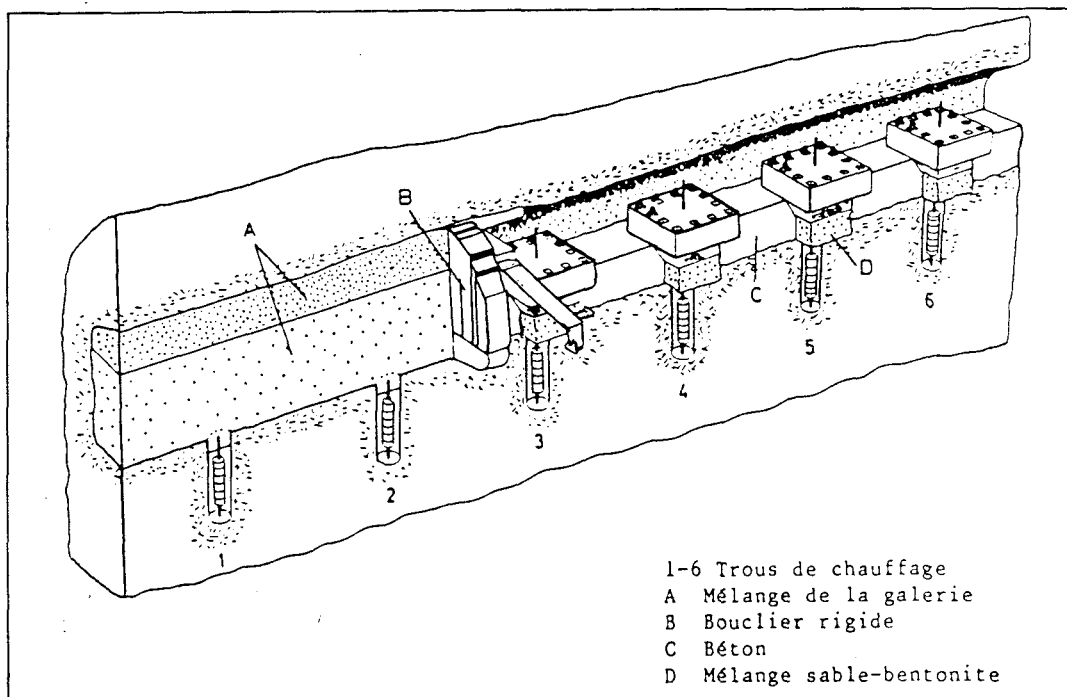


Figure VI.4 : Schéma descriptif du "Buffer Mass Test"

Les trous n°1 et n°2 sont recouverts d'un mélange de sable et de bentonite retenu par un bouclier rigide capable de maintenir la pression de gonflement.

La bentonite utilisée à la fois pour la barrière ouvragée et pour le mélange sable-bentonite est la Volclay Mx 80 1, dont les propriétés physico-chimiques sont décrites dans le chapitre III.

Des analyses minéralogiques et microchimiques sont réalisées sur 9 échantillons prélevés dans les puits 1 et 2 (fig.VI.5) et sont comparées à celles du matériel de départ (Mx 80 1).

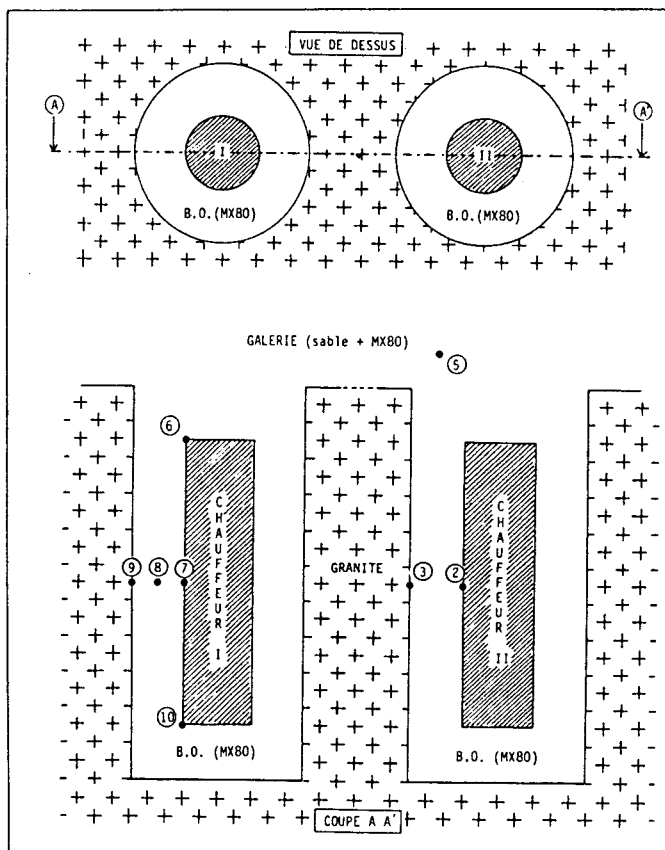


Figure VI.5 : Localisation des prélèvements étudiés

Après environ 3 années de fonctionnement, les températures maximales enregistrées au contact de la résistance sont 125°C au puits n°1 et 60°C au puits n°2. Au contact granite-bentonite elles atteignent au maximum 70°C et 40°C (respectivement aux puits 1 et 2)(annexe 19).

II.2. Résultats

II.2.1. Matériel de départ: Echantillon MX 80 1

III.2.1.1. Diffraction des rayons X

La fraction argileuse de la Mx 80 1 est constituée exclusivement de smectites de haute cristallinité.

Le diffractogramme de la figure VI.6 montre les pics caractéristiques:

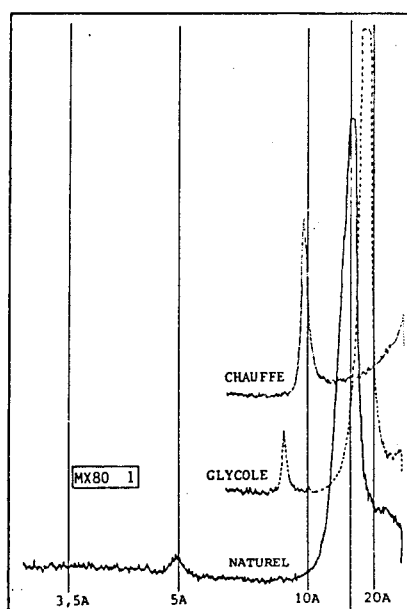


Figure VI.6 : Diffractogramme de l'échantillon MX 80 1 (fraction < 2 μm)

- sur le "diagramme naturel", la réflexion majeure (plan réticulaire 001), située à 14,9 Å, est accompagnée de son harmonique d'ordre 3 (plan 003) à 5 Å;

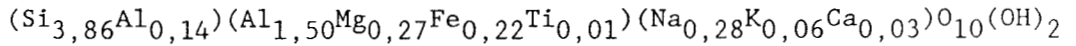
- après traitement à l'éthylène glycol, les feuillets sont écartés au maximum (pic 001 à 17 Å et 002 à 8,5 Å);

- après chauffage à 490 °C, l'argile a perdu son eau interfoliaire et la distance inter-réticulaire passe à 9,6 Å. Cette position à 9,6 Å est tout à fait typique des smectites sodiques (BRINDLEY et BROWN, 1980).

III.2.1.2. Microchimie

L'analyse microchimique ponctuelle réalisée sur la fraction inférieure à 2 μm de la MX 80 1 met en évidence une famille homogène de

smectites dont la composition chimique moyenne (tabl.VI.2) permet de construire une formule structurale approchée du type:



Cette smectite proche d'un type beidellite présente un déficit de charge ($\delta=0,40$) compensé essentiellement par le sodium en position interfoliaire.

Echant.	SiO2	Al2O3	MgO	Fe2O3	TiO2	K2O	Na2O	CaO	SO3
MX 80 1	64,63	23,41	3,04	4,89	0,27	0,75	2,37	0,46	0,18
MX 80 2	63,84	22,56	3,62	5,13	0,19	0,80	3,24	0,46	0,16
MX 80 7	64,68	22,48	3,40	3,46	0,27	0,47	3,77	1,23	0,24
MX 80 9	60,12	24,71	4,13	4,24	0,22	1,72	2,39	1,99	0,48

Tableau VI.II : Analyses microchimiques des smectites des échantillons MX 80

II.2.2. Argiles des puits n° 1 et 2 : MX 80 2 à 10

II.2.2.1. Diffraction des rayons X

Les smectites de la barrière ouvragée du puits n°2 n'ont pas subi de modifications par rapport au matériel de départ. On note toutefois la présence de traces de micas (10 Å) et de quartz (3,33 Å), dans les échantillons MX 80 4 et 5, probablement due au sable mélangé à la bentonite.

Dans le puits n° 1, les smectites chauffées entre 70°C et 125°C, ont subi des transformations visibles sur les "diagrammes naturels" (fig.VI.7):

- les smectites des échantillons MX 80 6 et 7, directement au contact de la résistance, montrent leur réflexion majeure entre 15 et 12,5 Å; il semble donc qu'une partie des feuillets se soit écrasée;

- dans les échantillons MX 80 8 et 9, tous les feuillets sont écrasés à 12,5 Å;

- enfin, l'échantillon MX 80 10 ne montre aucune transformation par rapport au matériel originel, ce qui est étonnant étant donnée la température de 120°C qui régnait à ce niveau.

Sur les "diagrammes chauffés et glycolés", la position des pics de diffraction majeure n'a pas bougé par rapport à celle du matériel de départ, à l'exception de l'échantillon MX 80 9, directement au contact du granite, où le pic principal du "diffractogramme chauffé" est passé à 10 Å. Ce phénomène peut s'expliquer par une modification des cations interfoliaires et notamment par l'incorporation de potassium (BRINDLEY et BROWN, 1980) provenant du granite.

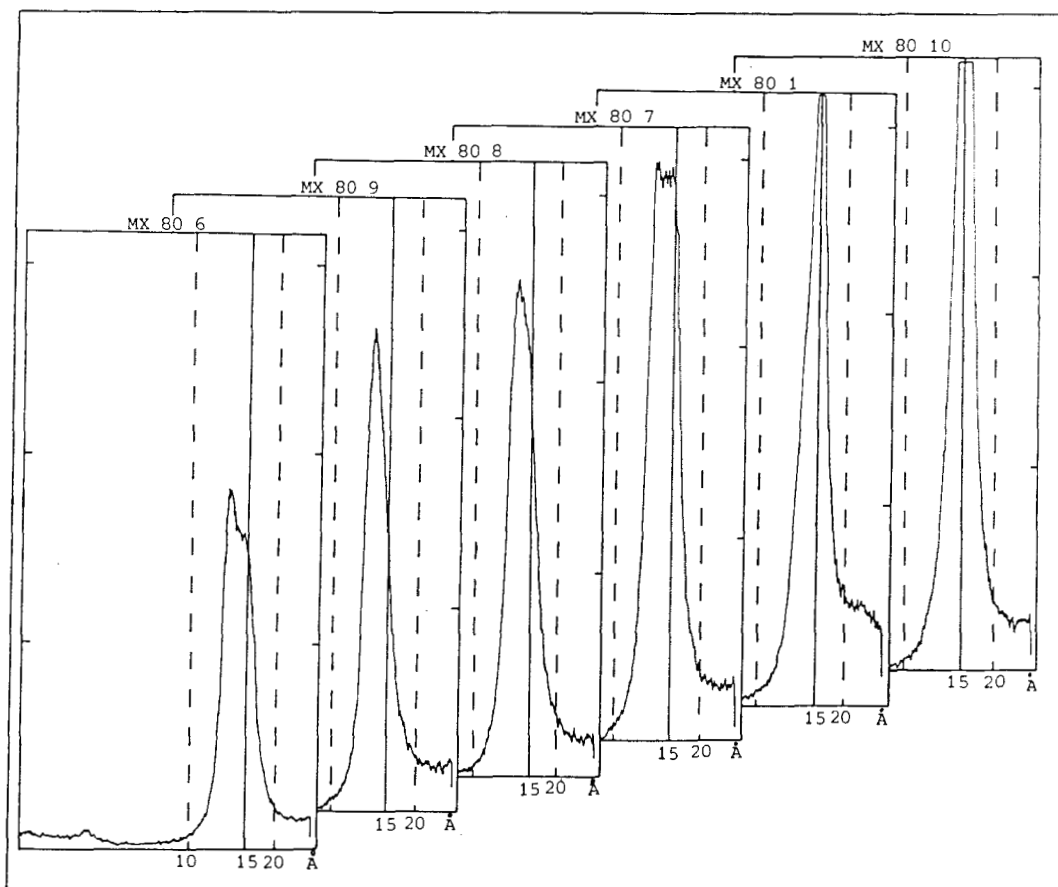


Figure VI.7 : Evolution de la position des réflexions 001 des smectites des échantillons MX 80 (diagramme naturel)

En conclusion, l'analyse diffractométrique permet d'étudier le comportement des smectites dans des conditions de stockage:

- dans le puits n°2, où la température n'a pas excédé 70 °C, les smectites n'ont subi aucune modification minéralogique;

- dans le puits n° 1, chauffé entre 70 °C et 125 °C, les feuillets ont perdu, en partie ou totalement, une couche d'eau interfoliaire.

Une analyse diffractométrique réalisée sur ces mêmes échantillons laissés dans l'eau permutée durant une période de 5 mois, montre que le phénomène n'est pas réversible dans ces conditions. Cependant, on ne peut parler d'interstratification vraie, car le comportement de ces smectites après traitement à l'éthylène glycol n'est pas modifié.

II.2.2.2. Microchimie

Des analyses microchimiques en continu ont été effectuées sur les échantillons MX 80 2 et 7, directement au contact de la résistance.

Echantillon MX 80 2 (fig.VI.8)

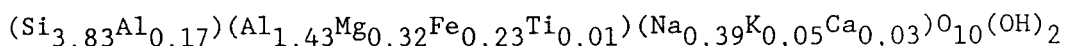
Le profil géochimique montre deux zones d'hétérogénéité:

- contre le chauffeur (entre 200 et 400 μm); il existe une frange très alumineuse ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 86\%$) qui est probablement due à la corrosion de la résistance. Notons également à ce niveau, la forte teneur en soufre ($\text{SO}_3 = 5$ à 7%). Ce phénomène est très localisé, et il ne semble pas y avoir eu de migration de l'aluminium vers l'argile proprement dite;

- entre 2400 et 3000 μm : elle est marquée par un enrichissement très important en fer ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 12$ à 30%) suivi d'une forte concentration en silice ($\text{SiO}_2 = 83$ à 93%). Les images X montrent que le fer est probablement lié à des minéraux (sections sub-automorphes) alors que la silice apparaît de manière diffuse au sein de l'argile.

On peut envisager deux hypothèses pour expliquer la présence de cette silice: soit elle existait dans le matériel naturel, soit elle est issue d'une mobilisation due à la transformation du matériel argileux.

A partir du tableau présenté en annexe 20, il est possible d'extraire toutes les analyses chimiques correspondant aux argiles et de construire une formule structurale moyenne des smectites de cet échantillon.



Cette smectite, bien qu'un peu moins siliceuse et plus sodique, est chimiquement comparable à celle de l'argile initiale.

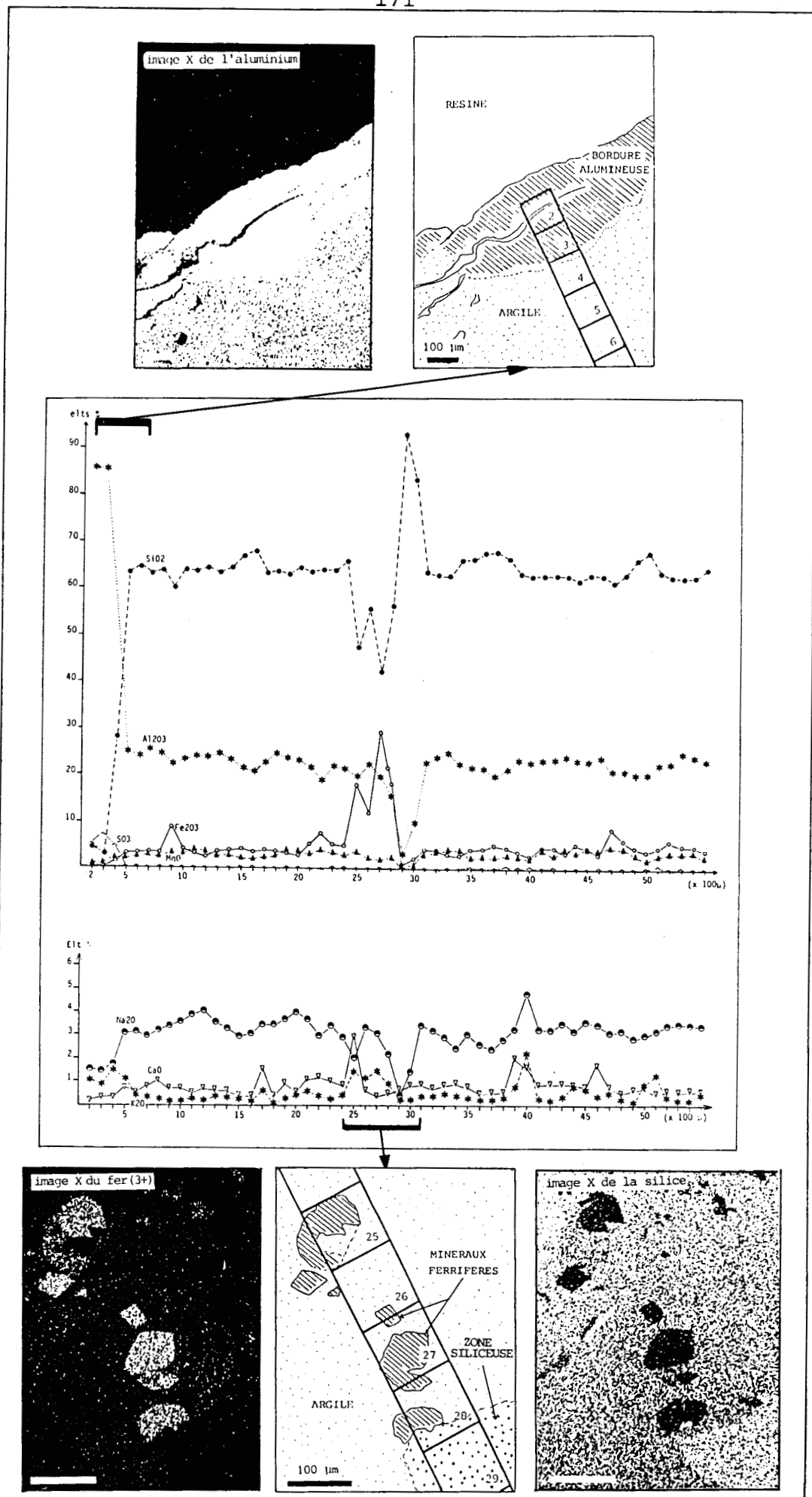


Figure VI.8 : Profil microchimique de l'échantillon MX 80 2 et cartes de répartition de l'aluminium, du fer et de la silice

Echantillon MX 80 7 (fig.VI.9)

Le profil géochimique de cet échantillon semble plus homogène que le précédent. Cependant, il existe des fluctuations, du sodium notamment, qui sont probablement liées à la présence de plagioclases (Chapitre III).

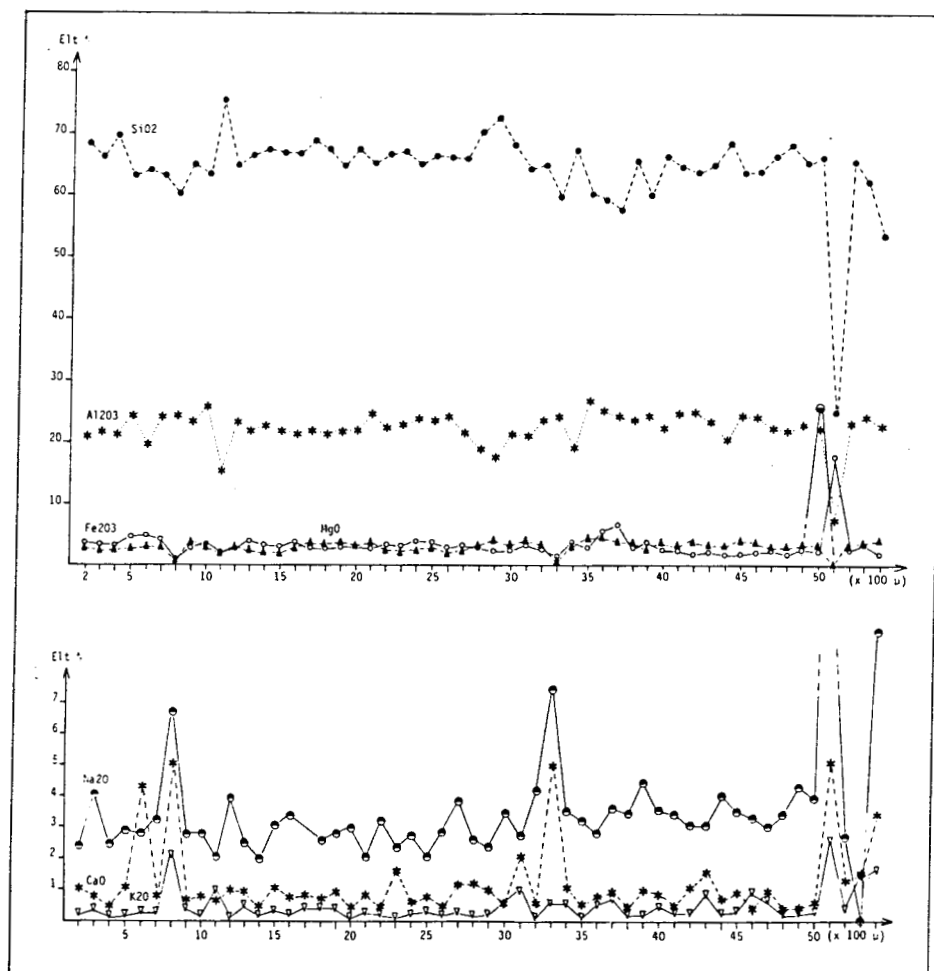
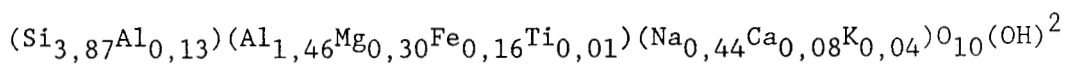


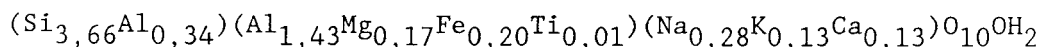
Figure VI.9 : Profil microchimique de l'échantillon MX 80 7

La formule structurale, construite à partir de la moyenne des analyses de smectites de ce niveau (tab.VI.II), est toujours très proche de celle de l'argile de départ.



Analyse ponctuelle de l'échantillon MX 80 9

Elle a été réalisée sur quelques particules afin de confirmer l'incorporation de potassium dans la structure de l'argile. La moyenne chimique faite sur 7 analyses (tab.VI.II) permet de proposer une formule structurale approchée:



La composition des octaèdres est proche de celle des smectites de départ mais par contre, les tétraèdres sont plus alumineux et l'interfoliaire a incorporé du potassium et du calcium aux dépens du sodium. Bien que la diffraction des rayons X montre que les smectites ont gardé leurs caractéristiques minéralogiques, il semble qu'elles commencent à subir une évolution chimique par incorporation de potassium et d'aluminium, issus probablement du granite et/ou de l'eau interstitielle.

II.3. Discussion

Les argiles de la barrière ouvragée du puits n° 2 ne semblent pas avoir subi de changements minéralogiques. Le seul argument en faveur d'une transformation est la présence de silice libre diffuse dans l'échantillon MX 80 2. Cependant, compte tenu de la stabilité des formules structurales par rapport à l'argile initiale, il ne semble pas que la silice soit issue d'une transformation par substitutions tétraédriques.

Par contre, dans le puits n° 1, les smectites ont perdu, totalement ou en partie, une couche d'eau interfoliaire. Ce phénomène, qui paraît irréversible dans l'eau distillée, ne permet pas néanmoins d'envisager la formation de vrais interstratifiés, car tous les feuillets gardent leur propriété de gonflement après traitement à l'éthylène-glycol.

Le profil chimique réalisé sur l'échantillon MX 80 7 ne montre ni gradient de concentration ni zone d'hétérogénéité importante, à l'exception du sodium dont la répartition est discontinue. Le sodium étant un élément très mobile au sein des couches interfoliaires, il est possible d'envisager une légère migration au cours de la déshydratation, mais ceci n'est absolument pas confirmé par les formules structurales qui demeurent très proches de celles du matériel initial.

En revanche, les analyses effectuées sur l'échantillon MX 80 9 (directement au contact du granite), montrent un changement dans la chimie des smectites, sans en altérer leurs caractéristiques minéralogiques: les tétraèdres incorporent de l'aluminium en créant un déficit de charge compensé par la venue de potassium et de calcium en position interfoliaire.

En conclusion:

- une température de 30 à 70°C ne semble pas causer de modifications minéralogiques et chimiques au sein de la barrière ouvragée n° 1 de Stripa;

- par contre, des températures plus élevées (70 à 125°C) sont à l'origine de la déshydratation des smectites.

Malgré l'absence de mesures statistiques permettant de définir l'intervalle de confiance à apporter aux mesures des profils réalisés, il existe des indices d'incorporation de potassium et de substitution d'aluminium. Ces modifications semblent plus importantes à l'interface granite-bentonite qu'à l'interface résistance chauffante-bentonite.

III. ALTERATION EXPERIMENTALE DES ARGILES SELECTIONNEES

III.1. Conditions expérimentales

Un programme d'altération expérimentale des argiles sélectionnées (Fo Ca 2 et Fz 1) est actuellement en cours au S.E.S.D.. Ce programme a pour but de mettre en évidence les amorces de réactions susceptibles de se produire et d'aboutir à une modélisation du comportement à long terme de la barrière ouvragée.

Les essais sont réalisés dans des tubes dorés parfaitement étanches. Trois types de "solutions d'attaque" sont testés:

- eau pure, afin de suivre les effets de la chaleur (changement de charge);

- solution potassique, afin de suivre l'effet accélérateur de K^+ sur le changement de charge et les processus d'illitisation;

- solutions calciques et calco-potassiques, pour vérifier l'effet inhibiteur de Ca^{2+} sur les transformations.

Les températures d'altération sont comprises entre 50 et 250°C et la durée d'expérimentation minimum est de une année. Des prélèvements sont réalisés régulièrement afin de suivre la cinétique des éventuelles modifications.

III.2. Résultats

Les premières études portent uniquement sur les argiles Fo Ca 2 altérées de 150 à 250 °C pendant une période de 0,1 année (tab.VI.III). Les échantillons sont étudiés par diffraction des rayons X sur la fraction < 2 µm et par analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques sur la roche totale.

Echantillon	Temperature	Milieu
Fo 1	250 °C	H2O
Fo 17		H2O+KCl
Fo 33		H2O+CaCl2
Fo 49		H2O+KCl+NaCl
Fo 7	150 °C	H2O
Fo 23		H2O+KCl
Fo 39		H2O+CaCl2
Fo 55		H2O+KCl+NaCl



Tableau VI.III: Conditions d'altération expérimentale des Argiles Plastiques de la région de Gisors

III.2.1. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes sont présentés en annexes 21 à 25.

Echantillons Fo 1 et 7 : Milieu naturel

L'examen des diffractogrammes met en évidence une smectite dominante, ou un interstratifié (7-14 sm) riche en smectite, caractérisée par une réflexion principale à 15-16 Å sur le "diagramme naturel", qui passe à 17 Å après gonflement à l'éthylène-glycol et à 9,7 Å après chauffage à 490 °C. Elle est accompagnée de kaolinite (7,2 Å sur les

"diagrammes naturels et glycolés") . La goethite est toujours présente (4,26 Å).

Sur l'échantillon Fo 1, les réflexions harmoniques d'ordre 3 (5 Å) et 4 (3,75 Å) des smectites sont accentuées et indiquent un meilleur arrangement de la structure.

Echantillons Fo 55 et 45 : Milieu calcique

Les diffractogrammes obtenus sont très semblables à ceux des échantillons 7 et 1, ce qui était prévisible compte tenu de la nature calcique originelle de ces argiles. De même, l'apparition des réflexions d'ordre 3 et 4 des smectites de l'échantillon Fo 33 (5 et 3,75 Å sur le diagramme naturel), indique une amélioration de la structure pour un chauffage à 250 °C.

Echantillons Fo 23 et 17 : Milieu potassique

Sur le "diagramme naturel", apparaît une très nette modification du pic principal d'ordre 1 qui indique une baisse importante de la cristallinité. La réflexion principale a tendance à se déplacer vers les petits angles, ce qui indique l'introduction du potassium en interfoliaire. Le traitement à l'éthylène glycol ne conduit pas à un gonflement normal à 17 Å. Le chauffage ne modifie pas la réflexion à 9,7 Å pour l'échantillon 23 mais la déplace à 10 Å pour l'échantillon 17.

Echantillons Fo 55 et 49 : milieu calcique et potassique

L'influence du potassium ne se fait pas sentir sur la position des réflexions. Les diffractogrammes sont très semblables à ceux des argiles "non traitées" et "calciques". La position des réflexions à 17 Å sur les "diagrammes glycolés" et à 9,7 Å sur les "diagrammes chauffés" semblent indiquer que le potassium n'est pas ou peu entré dans la structure (le calcium, en saturant plus rapidement l'argile, aurait joué le rôle d'inhibiteur). Le chauffage à 250 °C permet une fois de plus l'amélioration de la réflexion harmonique à 5 Å mais de manière moins marquée.

Conclusions:

- le potassium , quand il est seul dans la solution hydrothermale, modifie les caractéristiques minéralogiques des smectites. Le phénomène est amplifié avec l'augmentation de la température;

- les argiles en milieu non potassique, ou mixte (calcique-potassique), voient leur structure s'améliorer (ou s'ordonner) avec la température la plus importante .

III.2.2. Analyses thermiques

Les analyses thermiques sont réalisées sur la roche totale séchée à 40°C pendant 24 heures et broyée finement, et les prises d'essai sont de 50 mg. La montée en température est de 10 °C/mn.

III.2.2.1. Analyses thermiques différentielles

L'ensemble des courbes est tracé à la même échelle afin de comparer les énergies mises en jeu au cours des transformations thermiques (fig. VI.10).

La courbe de l'échantillon Fo Ca 2, argile non altérée, sert de référence aux comparaisons. Elle se caractérise par un pic endothermique de déshydratation centré sur 120 °C accompagné d'un épaulement à 175 °C causé par les départs d'eau liés aux cations divalents. Le pic endothermique à 325 °C représente la déshydroxylation de la goethite. Le pic endothermique de déshydroxylation des minéraux argileux est centré sur 500 °C. Il est suivi par un très faible pic endothermique à 578 °C caractéristique du quartz. La succession de petits effets endo-exothermiques entre 600 et 700 °C est vraisemblablement liée à des impuretés, non déterminées, et à la matière organique. La réaction de déstabilisation des feuillets n'est pas marquée; par contre, la recristallisation se marque très bien par un effet exothermique centré à 945 °C.

* En ce qui concerne les argiles altérées, la présence d'un pic de déshydratation, toujours au moins aussi bien défini que pour l'argile non altérée Fo Ca 2, indique que les matériaux ont gardé leur propriété d'absorption d'eau malgré le chauffage à 150 et 250 °C.

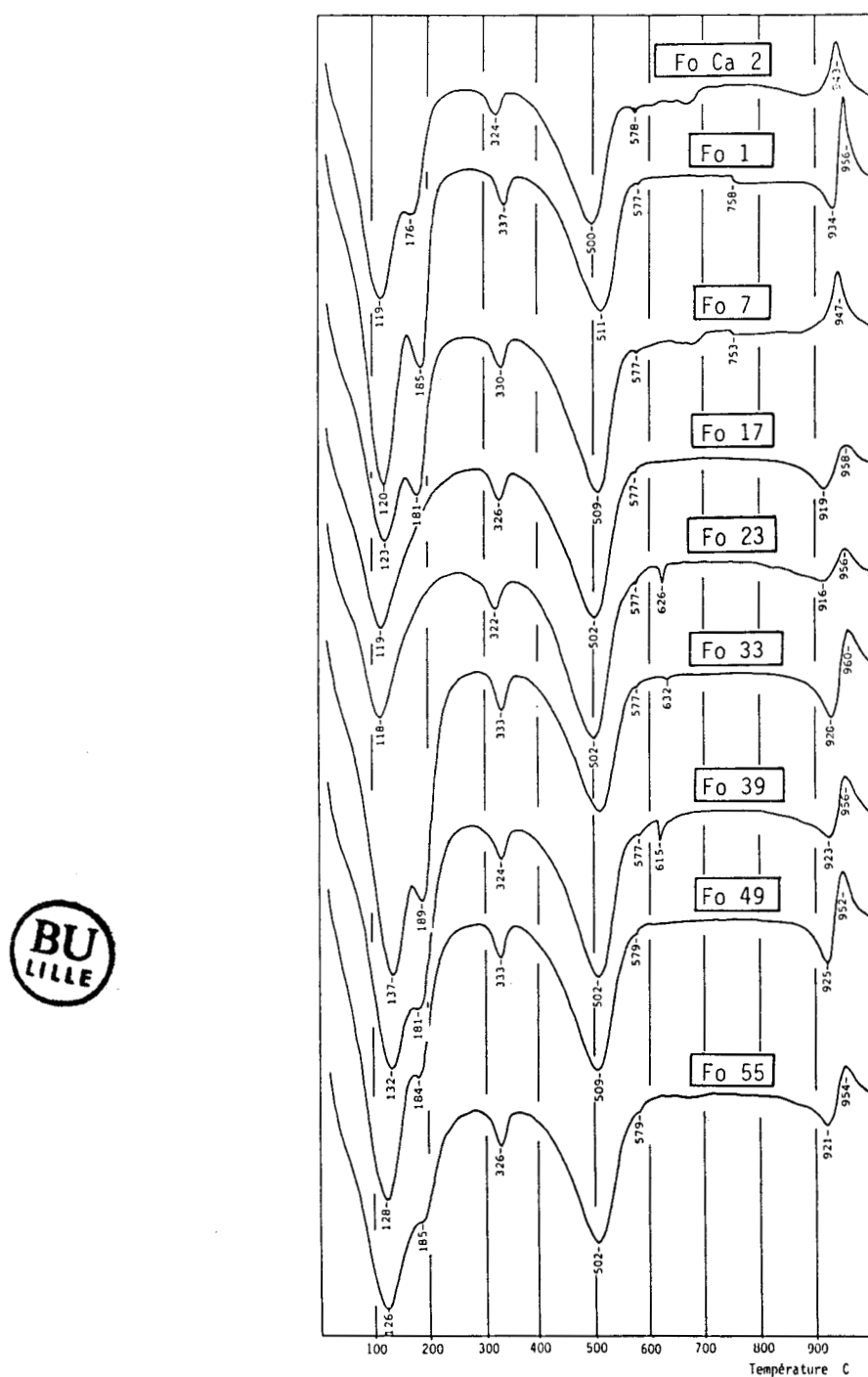


Figure VI.10: Courbes ATD des échantillons altérés expérimentalement à 150 et 250 °C pendant 0,1 année

Les échantillons altérés en présence d'eau pure (Fo 1 et Fo 7) présentent un pic principal de déshydratation centré à 185 et 180 °C (respectivement pour Fo 1 et Fo 7). La surface de ces pics est plus importante pour l'échantillon Fo 7 (altéré à 250 °C) que pour l'échantillon

Fo 1 (altéré à 150 °C), ce qui indique une demande en énergie plus importante pour déshydrater les argiles altérées à haute température.

Les argiles altérées en présence de potassium présentent des pics de déshydratation de faible amplitude proches de 120 °C. L'absence d'épaulement montre que le potassium a complètement remplacé les cations divalents qui existent dans l'argile Fo Ca 2.

Les échantillons altérés en présence de calcium possèdent des pics de déshydratation centrés à 135 et 130 °C, respectivement pour Fo 33 et Fo 39. Ces températures élevées indiquent que l'eau adsorbée est plus fortement liée que dans les échantillons précédents. L'épaulement à 190 °C de l'échantillon Fo 33 est plus développé que celui de l'échantillon Fo 39 (180 °C) et montre que la saturation en ions Ca^{++} est plus complète après traitement à 250 °C. Tout comme pour les argiles altérées dans l'eau pure, on observe que l'amplitude des pics de déshydratation est plus importante pour l'échantillon altéré à 250 °C.

Les échantillons altérés en présence de calcium et de potassium (Fo 49 et 55) présentent des pics principaux de déshydratation centrés à 130 et 125 °C, températures intermédiaires entre celles des échantillons altérés en présence de potassium et des échantillons altérés en présence de calcium. Les épaulements sont beaucoup moins importants que pour les autres argiles à l'exception de l'échantillon altéré à 250 °C (Fo 49). On observe toujours la différence d'amplitude des pics plus forte pour les argiles altérées à 250 °C.

* La position du sommet des pics caractérisant la goéthite varie entre 322 et 337 °C. Ces variations peuvent être liées à une modification des propriétés de conduction des matériaux suite aux traitements subis ou à un degré variable de substitution Fe^{3+} - Al^{3+} au sein des hydroxydes de fer.

* La position du pic de déshydroxylation des minéraux argileux est assez constante (500 à 510 °C) et indiquerait une bonne stabilité des octaèdres vis à vis des conditions d'altération.

* Le petit pic endothermique situé entre 577 et 579 °C sur toutes les courbes est très constant en surface et en température et atteste de la présence de quartz en faible quantité .

* Les échantillons Fo 23 et Fo 33 se distinguent par la présence d'un pic endothermique très étroit à 625 et 615 °C respectivement pour Fo 23 et Fo 33. Ce pic apparaît de manière plus discrète sur la courbe de l'échantillon Fo 29. Il ne correspond à aucun minéral commun mais pourrait être attribué à des restes de sels de calcium et de potassium (chlorures) utilisés pour composer les solutions d'altération.

* Les pics liés aux réactions de déstabilisation-recristallisation présentent des différences sensibles en forme et en position. L'échantillon Fo 7, altéré à 150 °C dans l'eau pure, révèle un seul pic exothermique de recristallisation très semblable à celui de l'échantillon non altéré Fo Ca 2. Les autres échantillons sont caractérisés par des crochets endo-exothermiques de type Wyoming, toujours plus importants pour les échantillons altérés à 250 °C que pour ceux altérés à 150 °C. L'altération en milieu potassique détermine une réduction des effets de déstabilisation-recristallisation.

La position des pics de recristallisation est assez constante (950 à 960 °C) alors que celle des pics de déstabilisation est plus variable (915 à 940 °C). La température la plus basse s'observe pour l'échantillon altéré à 150 °C en milieu potassique (Fo 23), la plus élevée pour l'échantillon altéré en milieu calcique à 250 °C (Fo 39).

III.2.2.2. Analyses thermogravimétriques (fig. VI.11)

Elles sont réalisées sur les échantillons pour un état d'humidité constant (séchage à 40 °C pendant 24 heures). La comparaison des pertes de masse liées aux déshydratations permet des interprétations en termes de capacité d'absorption d'eau après altération hydrothermale. La courbe de l'échantillon Fo Ca 2 sert de référence.

* Les échantillons altérés en milieu potassique (Fo 23 et Fo 17) présentent les plus faibles pertes de masse liées à la déshydratation des argiles (3 et 4 %), la perte la plus forte correspondant à l'argile altérée à 250 °C.

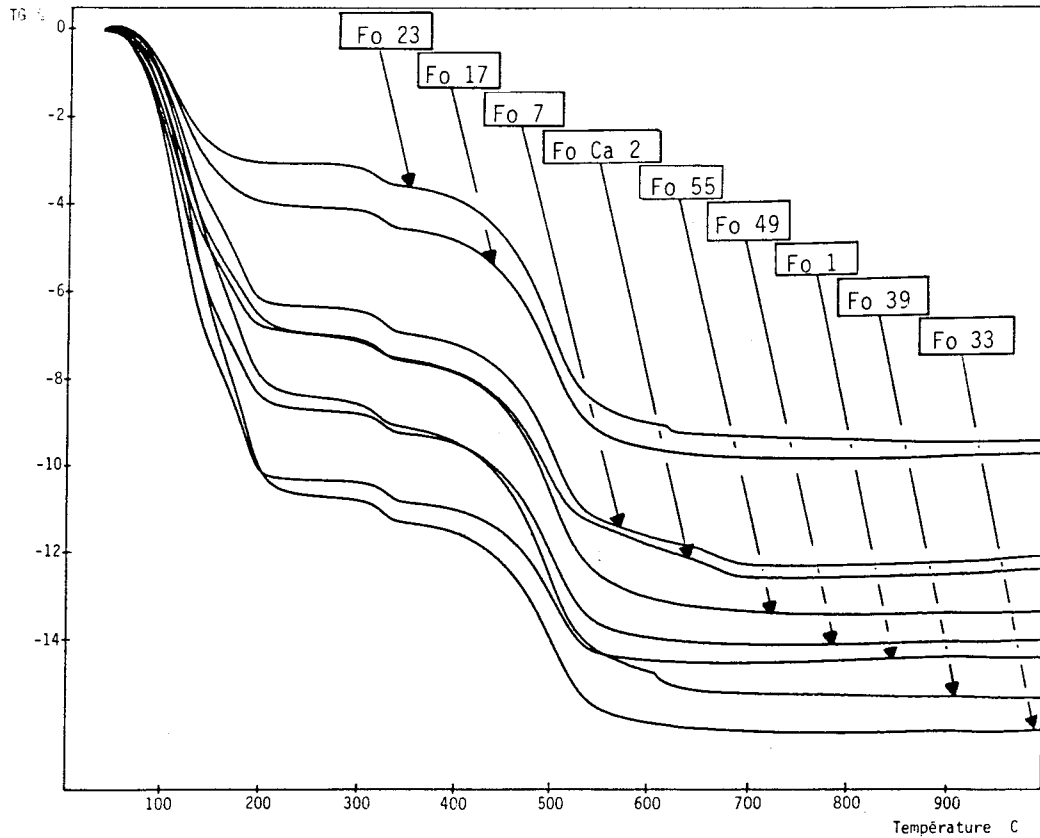


Figure VI.11: Courbes ATG des échantillons altérés expérimentalement à 150 et 250 °C pendant 0,1 année

Les argiles altérées en milieu mixte, calcique et potassique, (Fo 55 et 49) présentent des pertes de masse comparables (8, 6 et 7 %), la valeur la plus importante étant toujours liée à la température la plus élevée.

Les échantillons altérés en milieu calcique (Fo 33 et Fo 39) présentent des pertes de masse très différentes en fonction de la température d'altération. L'échantillon Fo 33 (altéré à 150 °C) perd 8,4 % de sa masse, valeur proche de celle de l'échantillon Fo 49, alors que l'échantillon Fo 33 (altéré à 250 °C) perd 10,7 %, qui est la valeur maximale enregistrée.

* La déshydroxylation de la goéthite (322 à 337 °C) s'accompagne d'une variation de masse très constante (0,6 %) qui atteste de sa teneur homogène dans tous les échantillons.

* Les pertes de masse liées à la déshydroxylation des minéraux argileux sont les plus faibles pour les échantillons Fo Ca 2 (non altéré) et Fo 7 (altéré à 150 °C dans l'eau pure), (3,8 et 3,5 % respectivement). Ces pertes de masse se produisent d'abord rapidement entre 450 et 550 °C, et se poursuivent plus lentement jusqu'à 700 °C.

Les valeurs sont beaucoup plus constantes pour les autres échantillons et sont comprises entre 4,7 et 5,6 %. Les argiles altérées avec un même type de solution présentent systématiquement les pertes de masse les plus importantes pour les échantillons altérés à 150 °C.

* Les réactions marquées par les pics endothermiques à 626 et 615 °C sur les courbes ATD des échantillons Fo 23 et Fo 39 s'accompagnent d'une perte de masse de l'ordre de 0,2 %.

III.2.2.3. Discussion

Le traitement à 150 °C de l'argile plastique sparnacienne, en milieu neutre (présence d'eau pure), ne modifie pratiquement pas les courbes d'analyses thermiques. Il semble que cette condition d'altération ne modifie pas les caractéristiques des matériaux, il n'y a donc pas d'altération s.s.

En revanche, l'ensemble des courbes obtenues pour d'autres conditions d'altération montre des différences sensibles par rapport à celle de l'argile de départ:

- l'altération en milieu potassique réduit considérablement les propriétés d'absorption d'eau de l'argile, comme l'indique la faible amplitude des réactions de déshydratation des courbes ATD et les faibles pertes de masse qui leurs sont associées;

- l'altération en milieu calcique augmente considérablement les propriétés d'absorption d'eau;

- la présence de potassium et de calcium dans la solution d'altération montre que les propriétés d'absorption d'eau sont légèrement inférieures à celles obtenues pour l'altération en milieu calcique seul mais sont néanmoins supérieures à celles de l'argile non altérée. Il semble donc que le calcium a un effet inhibiteur sur le rôle "déshydratant" du potassium. Cette constatation va dans le sens des observations récentes de YU-CHYI et al. (1987) qui indiquent que l'ajout de carbonate de calcium

dans les barrières ouvragées argileuses devrait avoir un effet stabilisateur vis à vis de l'altération par des fluides potassiques.

Dans tous les cas, l'analyse thermique montre que l'altération aux températures les plus élevées (250 °C) augmente les propriétés d'absorption d'eau par rapport aux argiles altérées aux températures plus faibles (150 °C). Le cas le plus net concerne l'échantillon Fo 1 qui, altéré dans l'eau pure à 250 °C, atteint des propriétés d'absorption d'eau proches de celles de l'argile altérée à la même température en milieu calcique. En revanche, l'argile altérée à 150 °C, toujours en présence d'eau pure, présente des propriétés d'absorption inférieures à celles de l'argile non altérée.

Ces remarques vont à l'encontre de la majorité des observations qui montrent que le chauffage de smectites amène à une déshydratation, en partie réversible, mais jamais à une augmentation de la capacité de réhydratation.

Etant donné que les capacités d'absorption d'eau des argiles conditionnent et reflètent l'ensemble des propriétés physico-chimiques (plasticité, surface spécifique, capacités d'échange, ...) discutées aux Chapitres III et IV, il est possible que la chaleur qui sera dégagée par les colis de déchets au cours du stockage va améliorer les propriétés des matériaux argileux. En cela, l'argile plastique sparnacienne de la région de Gisors est un matériel remarquablement adapté à la fabrication des barrières ouvragées.

Les analyses thermiques apportent de nombreuses informations sur les modifications d'ordre interfoliaire des smectites, mais en revanche elles apportent peu d'informations complémentaires sur la minéralogie des matériaux. En effet, les températures de déshydroxylation de la kaolinite, pure ou interstratifiée avec des smectites, correspondent à celles de ce type de smectite. Il n'est donc pas possible de mettre en évidence les deux phases. Cependant, en utilisant les travaux de BRINDLEY et al. (1983), il est possible d'aborder les problèmes de la présence d'interstratifiés (7-14 sm) et de leur composition éventuelle. Leurs travaux portent sur les interstratifiés (7-14 sm) mis en évidence par THIRY (1973, 1981) dans le Bassin de Paris. Les pourcentages de feuillet de kaolinite présents dans l'interstratifié sont calculés en comparant les diffractogrammes des échantillons étudiés à des diffractogrammes théoriques, obtenus par simulation en faisant varier les proportions relatives de smectite et de kaolinite (REYNOLDS, 1980; PROUST 1987a)(cf. Chapitre IV). L'étude

parallèle du comportement des (7-14sm) en analyse thermogravimétrique montre que l'augmentation des feuillets de kaolinite s'accompagne d'une augmentation des pertes de masse liées aux déshydroxylations (6 % pour un interstratifié contenant 11 % de feuillets de kaolinite, et 11,3 % pour 84 % de kaolinite). En appliquant les valeurs obtenues par BRINDLEY *et al.* (1983) aux variations de masse que nous avons obtenues et en considérant, de plus, que l'ensemble de la fraction argileuse est constituée d'interstratifiés (7-14sm), la proportion de kaolinite n'excéderait pas 10 % dans l'ensemble des échantillons. Elle aurait tendance à augmenter au cours de l'altération.

Nous avons indiqué au Chapitre II que la présence de cations tels que le potassium ou le calcium pouvait avoir un effet sur la position et sur la forme des pics liés aux réactions de déstabilisation et recristallisation des argiles. C'est pourquoi nous ne nous hasarderons pas à interpréter les variations observées sur les courbes ATD des échantillons altérés en terme de modifications structurales ou chimiques.

III.3. Evolution du taux d'interstratification des minéraux argileux.

Comme nous l'avons vu au Chapitre III et dans le paragraphe précédent, des techniques et des conceptions différentes de celles que nous utilisons, permettent de préciser la nature et la quantité des feuillets constituant un interstratifié (REYNOLDS, 1980; PROUST, 1987a). Ainsi, les analyses réalisées par le Laboratoire de Pétrologie des Altérations Hydrothermales de Poitiers montrent que la fraction argileuse de l'échantillon non altéré serait constitué presque exclusivement d'un interstratifié kaolinite-smectite constitué de 48 % de feuillets de kaolinite et de 52 % de smectite (dont 15 % de feuillets de basse charge - BC - et de 37 % de feuillets de haute charge - HC -). Le même type d'études, complété par des mesures de capacités d'échange (méthode de JACKSON, 1958), est réalisé à Poitiers sur l'ensemble des échantillons altérés expérimentalement, et permet de suivre l'évolution de l'interstratifié (PROUST, 1987b).

Nous rapportons ici les principales conclusions de ces études, tirées intégralement du rapport de PROUST (1987b), afin de les comparer aux résultats obtenus par analyse thermique.

- Les altérations en milieu neutre (eau pure) amènent à une modification de l'interstratifié (7-14sm) par une smectitisation de la kaolinite et des smectites HC et formation de smectites BC, et par un début de dissolution du quartz. A 150 °C, le pourcentage total de smectite est de 59 % dont 19 % de feuillets BC et 40 % de feuillets HC. A 250 °C, le pourcentage de smectite augmente considérablement jusqu'à 82 % dont 57 % de feuillets BC et 25 % de feuillets HC. La CEC passe de 64 méq/100g pour l'échantillon initial à 85 méq/100g pour l'échantillon Fo 1;

- les mêmes phénomènes de smectitisation s'observent pour l'altération à 250 °C en milieu calcique. Les teneurs en feuillets de smectite de l'échantillon sont proches de 80 % dont 59 % de feuillets BC et 21 % de feuillets HC. La CEC est de 81,4 méq/100g pour l'échantillon Fo 33. L'échantillon altéré à 150 °C ne présente pas de modifications minéralogiques mais seulement une augmentation de la CEC (80,7 méq/100g) par rapport à l'argile initiale;

- l'altération en milieu potassique conduit à la déstabilisation de l'interstratifié (7-14sm) et à la formation d'un interstratifié à trois composants, illite, kaolinite, smectite. Cette transformation entraîne une chute brutale de la CEC, encore plus sensible pour l'échantillon altéré à haute température (51 méq/100g pour Fo 23 et 39,3 méq/100g pour Fo 17);

- en milieu mixte (calcique et potassique) deux processus d'altération cohabitent: le premier déstabilise une partie des smectites HC pour former des smectites BC; le second déstabilise la kaolinite et une autre partie des smectites HC pour former des illites. Ces deux types de réactions entraînent une baisse de la CEC par rapport à celle de l'argile initiale pour l'altération à 150 °C (55 méq/100g), et une stabilisation pour l'altération à 250 °C (58,8 méq/100g).

Les conclusions tirées de ces analyses vont dans le même sens que celles tirées des analyses thermiques effectuées dans la présente étude:

- les phénomènes d'augmentation de la capacité d'échange, que nous attribuons à une augmentation de la capacité d'absorption d'eau, sont toujours plus importants pour les échantillons altérés à 250 °C que pour les échantillons altérés à 150 °C;

- les modifications subies par l'échantillon Fo 7 (altéré dans l'eau pure à 150 °C) sont à peine sensibles, alors que celles de l'échantillon Fo 1 altéré à 250 °C sont considérables;

- l'altération en milieu potassique conduit à une baisse très importante des propriétés d'échange, liée d'après PROUST (1987b) à la formation de feuillets d'illite;

- l'altération en milieu mixte montre la compétition entre le potassium et le calcium, ce dernier ayant un rôle stabilisateur vis à vis des effets du potassium (illitisation au sens de PROUST - 1987b);

Cependant, certaines différences apparaissent:

- l'analyse diffractométrique montre que l'échantillon altéré à 200 °C en présence de calcium s'accompagne de cristallisation de calcite (réflexion à 3,04 Å) qui n'apparaît pas sur la courbe ATD. En revanche, il existe un pic endothermique que nous avons attribué aux sels de calcium utilisés pour composer la solution d'altération. La réflexion principale de CaCl_2 apparaissant à 3,05 Å, il est probable que la calcite déterminée par la diffraction des rayons X n'existe pas et qu'elle soit confondue au chlorure de calcium mal dissous ou reprécipité. Le même phénomène est observé pour le KCl dans l'altération en milieu potassique à 150 °C;

- l'analyse diffractométrique montre une augmentation considérable des feuillets de smectite pour les altérations à 250 °C en milieu neutre et calcique. Si l'on se réfère aux travaux de BRINDLEY *et al.* (1983), cette augmentation de la smectite devrait s'accompagner d'une baisse des pertes de masse liées aux déshydroxylation des minéraux argileux. Or cette diminution est à peine sensible et ne peut justifier des variations aussi importantes des teneurs en feuillets smectitiques. De plus, la variation de masse observée pour l'échantillon non altéré est la plus faible (3,8 %), ce qui aurait tendance à montrer que cette argile est la plus riche en smectite.

III.4. Conclusion

Les deux types d'analyse montrent nettement une évolution des argiles au cours de l'altération expérimentale mais en donnent des explications différentes:

- la diffraction des rayons X montre une smectitisation des matériaux argileux aux dépens de la kaolinite;
- l'analyse thermique privilégie des modifications d'ordre interfoliaire des minéraux smectitiques.

Une étude en microscopie haute résolution permettrait vraisemblablement de trancher, en autorisant la mesure directe des épaisseurs des feuillets des minéraux argileux montrant ainsi s'il existe une augmentation des feuillets de smectite.

Cependant, quel que soit le mécanisme invoqué, les résultats montrent que l'altération hydrothermale, à 250 °C en milieu neutre et calcique notamment, amène à une amélioration des propriétés des argiles sparnaciennes et que le calcium a un effet inhibiteur sur le potassium. Ces constatations confèrent, à priori, à ces matériaux des caractéristiques très favorables à leur utilisation industrielle.

CONCLUSIONS

Initialement, le fil conducteur du travail présenté dans ce mémoire était d'appliquer les connaissances et les méthodes de la géologie fondamentale au choix de matériaux argileux de qualité optimum pour la fabrication industrielle de barrières ouvragées de voisinage. Ces études entrent dans le cadre des travaux entrepris pour stocker les déchets radioactifs de très haute activité, issus de la production d'énergie d'origine nucléaire, dans des formations géologiques profondes.

1) Ce choix est effectué après études minéralogiques, chimiques et physiques de 18 échantillons représentatifs des principaux affleurements de sédiments argileux français.

Les caractéristiques physico-chimiques essentielles demandées à ces matériaux sont:

- une bonne aptitude au compactage, permettant la fabrication industrielle aisée des barrières ouvragées et leur gonflement, après mise en place et hydratation, afin de colmater les fissures du milieu géologique d'accueil;

- de fortes teneurs en smectite, induisant ainsi l'imperméabilité du matériel aux éventuelles circulations d'eau, susceptibles de transférer la radioactivité des déchets vers la biosphère;

- des propriétés d'échange ionique importantes, assurant la rétention des radioéléments pouvant s'échapper des colis de déchets;

- un large domaine plastique capable d'absorber ou d'amortir les micro-déformations pouvant affecter le milieu géologique;

- des teneurs minimales en matières organiques et carbonates évitant l'élargissement de la porosité de la barrière, sous la pression des gaz de radiolyse.

Deux matériaux offrent l'ensemble de ces caractéristiques:

- * Les Argiles Plastiques de la région de Gisors (Eure);

- * les argiles vertes oligo-miocènes de la Plaine du Forez (Loire).

Les Argiles Plastiques proviendraient de l'érosion des produits d'altération de la craie sénonienne, déposé, en milieu continental, dans une vaste plaine d'épandage où les tris granulométriques permettraient la sédimentation de matériaux très fins. L'épaisseur de ces argiles atteint 8 m dans la région de Gisors.

La fraction argileuse de ces matériaux est dominante. Elle est caractérisée par l'assemblage smectite-kaolinite-interstratifiés (7-14sm). La kaolinite et les interstratifiés sont néoformés par aluminisation, en milieu acide, des smectites résiduelles de la craie.

Une prospection de surface, réalisée dans la région de Gisors, montre que les affleurements d'Argiles Plastiques sont moins abondants que ne le laisse supposer les derniers documents cartographiques, où ces matériaux sont souvent confondus avec les Fausses Glaises sus-jacentes, d'origine marine.

Il est néanmoins possible de délimiter des secteurs où l'Argile Plastique existe et présente une bonne homogénéité favorable à l'exploitation.

Les argiles vertes oligo-miocènes de la Plaine du Forez, déposées en milieu lacustre, sont issues de l'érosion de sols formés dans les bas-fonds environnant le bassin. L'épaisseur de cette formation est comprise entre 15 et 100 m.

La fraction argileuse est constituée essentiellement de smectite; accompagnée d'illite et, parfois de kaolinite.

La prospection effectuée dans la région de Montbrison définit les limites d'un secteur où les propriétés physico-chimiques et l'homogénéité des matériaux autorisent une exploitation industrielle.

2) - La stabilité à long terme des barrières est abordée à travers des résultats expérimentaux:

* l'étude d'échantillons provenant de la simulation de stockage réalisée pendant deux ans dans le cadre du "Buffer Mass Test" à Stripa (Suède) montre que, en environnement granitique, la bentonite sodique utilisée comme constituant de barrières ouvragées, ne subit pratiquement pas de modifications minéralogiques et chimiques pendant la durée de l'expérimentation. Quelques traces d'un début de transformation apparaissent, à 125 °C, au contact granite-barrière ouvragée; elles se

caractérisent par une déshydratation accompagnée d'un début d'aluminisation des tétraèdres des smectites, ainsi que par l'incorporation probable de potassium en position interfoliaire. Ces observations laissent supposer un début d'illitisation des smectites et donc, une détérioration à long terme possible de la qualité de la barrière;

* l'altération expérimentale, en autoclave, de l'argile sparnacienne de la région de Gisors, pendant une durée de 0,1 année, en milieu neutre, calcique, potassique et calco-potassique, montre une amélioration très nette des capacités de réhydratation, à 250 °C, en eau pure et en solution calcique. Ces études indiquent également que le calcium a un effet inhibiteur sur les processus de transformation des smectites en milieu potassique. Des travaux sont actuellement en cours pour contrôler si les doses de radiations auxquelles seront soumises les barrières sont capables de déstabiliser les carbonates en induisant la formation de gaz de radiolyse. Si les résultats sont négatifs, la présence de calcite dans les matériaux étudiés ne constituerait plus un obstacle à leur utilisation.

Quelques questions se posent à la suite de ces études. Certaines pourraient ouvrir de nouvelles voies d'investigations:

1) - Au stade actuel des connaissances, il n'apparaît pas de relations claires entre les propriétés physiques et chimiques des différents échantillons étudiés. Cela pourrait résulter du faible nombre d'échantillons considérés et de la multiplicité des méthodes d'études appliquées à leur définition, empêchant l'acquisition d'une vue statistique. L'analyse des images de l'arrangement des particules, obtenues en microscopie électronique à balayage, apporterait probablement des réponses aux problèmes posés, notamment, par le manque de relations entre les teneurs en smectite d'une part, et d'autre part, le gonflement, l'aptitude à la compaction et les conductivités thermiques.

2) - La sélection des secteurs favorables à une exploitation est essentiellement basée sur des résultats d'analyses d'échantillons superficiels et on connaît mal la répartition des propriétés physico-chimiques en profondeur. Ceci est particulièrement important pour la Plaine du Forez, où les formations argileuses sont puissantes. L'étude détaillée de quelques "carottages continus", conservés par la C.O.G.E.M.A.

permettrait de mieux définir la géométrie utile du secteur choisi et d'en préciser les limites d'exploitation.

3) - Le caractère potassique des smectites de la Plaine du Forez pose des problèmes de stabilité à long terme. Il suffit, en théorie, de très peu de potassium supplémentaire pour transformer ces smectites en illites. L'étude de l'altération expérimentale de ces matériaux est en cours et apportera vraisemblablement des renseignements précieux sur leurs mécanismes d'évolution.

De plus, si l'on confirme que les illites oligo-miocènes du Massif Central (Bassins de Salins, du Puy et du Velay) ont la même origine que les smectites de la Plaine du Forez (préservées de l'illitisation), l'étude détaillée des propriétés permettrait de prévoir les modifications éventuelles que les smectites pourraient subir.

4) - Les phénomènes précis qui améliorent les propriétés des Argiles Plastiques de Gisors, au cours du chauffage, ne sont pas parfaitement cernés. Des études en microscopie haute résolution sont nécessaires pour vérifier et quantifier les mécanismes mis en jeu. De plus, la poursuite des expériences d'altération sur des périodes supérieures à 0,1 année confirmerait si le temps peut avoir un effet stabilisateur, ou au contraire faire évoluer les réactions observées.

Enfin, les Argiles Plastiques sparnaciennes paraissent très sensibles aux modifications physico-chimiques du milieu en ce qui concerne leur capacité d'hydratation. La compréhension précise des processus de transformation de ces matériaux permettrait vraisemblablement de préciser les mécanismes de leur genèse.

BIBLIOGRAPHIE

- A.E.N., 1984. *Aspects radiologiques à long terme de la gestion des déchets résultant de l'extraction et du traitement de l'uranium*. Publication de l'OCDE, Paris, 129 p.
- A.F.P. Sciences, N° 550 du 5 Mars 1987
- ALTSCHULER, Z.S., DWORNIK, E.J., KRAMER, H., 1963. Transformation of montmorillonite to kaolinite during weathering. *Science*, 141, pp. 148-152.
- AUTRAN, A., PETERLONGO, J.M., 1980. Introduction à la Géologie du Massif Central. *Compte Rendu du 26^{ème} Congrès Géologique International*, Paris.
- BADIA, D., 1974. Contribution à l'étude minéralogique et géochimique de la kaolinisation par resilification des bauxites du Sud Est de la France. Application de la spectroscopie infrarouge. *Thèse 3^{ème} cycle*, Paris VI, 157 p.
- BARNES, C.J., 1980. The swelling of clay. *Soil. Sci. Soc. Amer. J.*, 44, pp. 658-659
- BARTHOUX, A., ANDRE-JEHAN, R., 1984. La gestion à long terme des déchets radioactifs : le rôle du milieu géologique. *Compte rendu de la Journée sur les Argiles*, E.N.S.M., Paris, pp. 5-7
- BEZIAT, A., 1987. Etude expérimentale de la conductivité thermique de matériaux hautement compactés. Contribution au stockage des déchets radioactifs. *Thèse de doctorat*, Orléans
- BONTE, A., HATRIVAL, J.N., 1966. *Notice de la carte à 1/50 000^e de Rethel*. Editions C.G.F., Paris VI, 12 p.
- BOLES, J.R., FRANK, S.G., 1979. Clay diagenesis in Wilcox Sandstones of southwest Texas: Implication of Smectite diagenesis on Sandstone cementation. *J. Sediment. Petrol.*, pp. 49-45
- BRADLEY, W.F., GRIM, R.E., 1951. High temperature effects of clay and related materials. *Amer. Mineral.*, 36, pp. 182-201
- BRINDLEY, G.W., BROWN, G., 1980. *Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, Londres, 495 p.
- BRINDLEY, G.W., SUZUKI, T., THIRY, M., 1983. Interstratified kaolinite/smectite from the Paris Basin; correlations of layer proportions, chemical compositions and other data. *Bull. Mineral.*, 106, pp. 403-410.
- BROWN, G., 1961. *The X-Ray identification and crystal structure of clay minerals*, Mineral Soc., London, 544 p.
- BURST, 1969. Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 53, 53, pp. 73-93

- CAILLERE, S., HENIN, S., TRUC, L., 1946. Recristallisation Phenomena. *C.R.Acad.Sci.Paris*, 223, pp. 383-384
- CAILLERE, S., HENIN, S., 1947. Thermal Study of Clay Minerals. *Ann. Agron.*, Paris, 17, pp. 23-72
- CAILLERE, S., HENIN, S., RAUTUREAU, M., 1982. *Minéralogie des argiles. Tome 1*. Masson, Paris, 184 p.
- CALATAYUD, P., 1981. Alluvionnement argileux dans deux bassins versants du Nord de la France. *D.E.A. Lille*, ronéo., 49 p.
- C.E.A., 1963. *Analyse des silicates*. Commission d'établissement des méthodes d'analyse du Commissariat à l'Energie Atomique. n° 140, 65, Edit. CEA
- CHANTRET, F., DESPRAIRIES, A., DOUILLET, P., JACOB, C., STEINBERG, M., TRAUTH, N., 1971. Révision Critique de l'Utilisation des Méthodes Thermiques en Sédimentologie: Cas des Smectites (Montmorillonites). *Bull. Groupe. Franç. Argiles*, t. XXIII, pp. 141-172.
- CHAMLEY, H., 1966. Guide technique du laboratoire de géologie marine. *Doc. Int.*, Stat. Mar. Endoume et centre océanogr. Luminy, Marseille, 168 p.
- COULON, H., 1986. Etude minéralogique et géochimique des bentonites Volclay MX 80 du "Projet Stripa". Rapport Int. Univ. Lille I, 26 p.
- COULON, H., LAJUDIE, A., DEBRABANT, P., ATABEK., R., JORDA, M., ANDRE-JEHAN, R., 1987. Choice of French Clays as Engineered Barrier Components for Waste Disposal. in Bates, J.K., Seefeldt, W.B., *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 84, Pittsburgh, pp.813-824.
- COQUERELLE, M., 1961. Proposition d'un mécanisme de formation de la tridymite et de la cristobalite à partir de verre de silicate, basé sur la diffusion et la nucléation. *Silic. Industr.*, 26,11, pp. 505-520
- DEBRABANT, P., DELBART, S., LEMAGUER, D., 1985. Microanalyses géochimiques de minéraux argileux. Application à l'étude de quelques sédiments prélevés en Atlantique Nord. *Clay Minerals*, 20, pp. 125-145.
- DECONINCK, J.F., 1982. Etudes minéralogiques et géochimiques sur le Jurassique supérieur du littoral boulonnais. *D.E.A. Lille*, ronéo., 52 p.
- DELAGE, P., 1979. *Etude du milieu poreux et de la texture d'argiles sensibles du Québec*. Thèse Docteur Ingénieur, Paris VI.
- DEWOLF, Y., 1977. Desilifications et Silicifications de certaines argiles des marges occidentales du Bassin de Paris. *C.R. Ac. Sc.*, Paris, t. 284. Série D, pp. 725-728.
- DEWOLF, Y., MATHIEU, C., CALLOT, G., 1983. Les argiles à silex du Bassin de Paris. Nouvelle mise au point. *Bull. Soc. géol. France*, (7), t. XXV, n° 1 p.25-30.



- DOLFUS, G.F., 1914. Les argiles tertiaires du Bassin de Paris. *C.R. somm. Soc. Géol. Fr.*, (4), 14, pp.42-46.
- DONNER, H.E., LYNN, W.C., 1977. Acid sulfate soils. in Dixon J.B., Weed, S.B., Minerals in soils Environments, *Soil Sc. Soc. Am.*, pp. 90-96
- DRITS, V.A., SAKHAROV, B.A., 1976. X-ray structural analysis of mixed-layer minerals. *Trudy Akad. Nauk SSSR*, 295, 256 p.
- DUCLOS, P., 1967. *Géologie et Minéralisations Uranifères de la Plaine Tertiaire du Forez (Massif Central Français)*. Thèse, Clermont Ferrand.
- DUNOYER de SEGONZAC, G., 1970. The transformation of clay minerals during diagenesis and low grade metamorphisme: a review. *Sedimentology*, 15, pp. 281-346
- DUYCKAERTS, G., 1959. The infrared analysis of solid substances. *Analyst.*, 84, pp. 201-214
- EBERL, D.D., 1978. The reaction of Montmorillonite to mixed-layer clay: the effect of interlayer alkali and alkaline earth cations. *Géochim. Cosmochim Acta*, vol. 42, pp. 1-7.
- EBERL, D.D., 1980. Alkali Cation Selectivity and Fixation by Clay Minerals. *Clays and Clay Minerals*, 28, pp. 161-172.
- EBERL, D.D., HOWER, J., 1975. Kaolinite synthesis: the role of the Si/Al and (Alkali)/(H⁺) ratio in hydrothermal systems. *Clays and Clay Minerals*, 23, pp. 301-309.
- EBERL, D.D., HOWER, J., 1977. The hydrothermal transformation of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay. *Clays and Clay Minerals*, 25, pp. 215-227.
- EBERL D.D., WHITNEY, G., NOURY, M.N., 1978. Hydrothermal reactivity of smectite. *American Mineral.*, 16, pp. 165-177
- ESLINGER, E., HIGSMITH, P., ALBERS, D., MAYO (de), B., 1979. Role of Iron Reduction in the Conversion of Smectite to Illite, in Bentonites in the Disturbed Belt, Montana. *Clays and Clay Minerals*, 27, pp. 327-338.
- E.D.F., 1985. *L'énergie électronucléaire et les effets biologiques des rayonnements ionisants*. 3^{ème} édition. Service central de l'Information et des Relations Publiques d'Electricité de France, 55 p.
- EWING, R.C., Natural Analogues: their application to the prediction of the long term behavior of nuclear waste forms. in Bates, J.K., Seefeldt, W.B., *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 84, Pittsburgh, pp.67-83.
- FAUDOT, D., 1974. Etude de la finesse des poudres. *Informations Chimie*, 136, 14 p.

- FEUGUEUR, L., 1963. L'Yprésien du Bassin de Paris. Essai de Monographie Stratigraphique. *Mém. Carte Géol. détaillée de la France*, Paris, 568 p.
- FINK, D.H., 1977. Internal Surface Area of Wyoming Bentonite from Swelling relationships. *Clays and Clay Minerals*, vol. 25, pp. 196-200.
- FONTANNES, F., 1884. *Etudes sur la période Tertiaire du Bassin du Rhône. VII: Le Groupe d'Aix dans le Dauphiné, La Provence et le Bas Languedoc*. F. Savy édit., Paris. 256 p.
- FROHLICH, F., 1981. Les silicates dans l'environnement pélagique de l'Océan indien au Cénozoïque. *Mém. Mus. natn. Hist. nat.*, Paris, sér. C, XLVI, p. 206
- FROHLICH, F., LECLAIRE, L., 1981. L'analyse minéralogique des sédiments pélagiques associés aux nodules polymétalliques par la spectrométrie d'absorption infrarouge. *Bull. Mus. Hist. nat.*, Paris, 3, sér.C, n°2, pp. 159-181
- FORSLIND, E., JACOBSON, A., 1975. Clay-Water systems. A comprehensive Treatise, *Plenum Publ. Co. Corp.*
- GABIS, V., 1963. Etude minéralogique et géochimique de la série oligocène du Velay. *Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.*, LXXXVI, pp. 315-354
- GIOT, D., MEDIONI, R., 1976. *Notice de la carte à 1/50 000e de Londinières*. Edit. BRGM, Orléans, 34 p.
- GREENE-KELLEY, R., 1955. Deshydration of Montmorillonite Minerals. *Mineralog. Mag.*, 30, 604-615.
- GRIM, R.E., 1968. *Clay Mineralogy*. Mc Graw Hill, New York, 576 p.
- GRIM, R.E., KULBICKI, G., 1961. Etude des réactions de haute température dans les minéraux argileux au moyen des rayons X. *Bull. Soc. Franç. Ceram.*, 36, pp. 21-28
- GUETTARD, 1756. Description minéralogique des environs de Paris. *Hist. Acad. Roy. Sci.*, pp.217-258.
- HEYDEMANN, A., 1966. Uber die chemische Verwitterung von Tonmineralien. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30, pp. 995-1035.
- HIRNE, G.J., MERING, J., MAVREL, P., NICOLAS, J., 1964. Etude de cinq échantillons d'argiles. *Bull. Gpe. Franç. Argiles*, t. XV, pp. 47-80.
- HOLTZAPFFEL, T., 1985. Les Minéraux Argileux: Préparation, Analyse Diffractométrique et Détermination. Publication n° 12, S.G.N., 135 p.
- HOWER, J., ESLINGER, E.V., HOWEVER, M.E., PERRY, E.A., 1976. Mechanisme of burial metamorphism of argillaceous sediments: I. Mineralogical and chemical evidence. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 87, pp. 725-737
- HOWARD, J.J., ROY, D.M., 1985. Development of Layer Charge and Kinetics of Experimental Smectite Alteration. *Clays and Clay Minerals*, vol. 33, pp. 81-88.

- INOUE, A., 1983. Potassium fixation by clay minerals during hydrothermal treatment. *Clays and Clay Minerals*, 31, pp. 81-91.
- INOUE, A., MINATO, H., 1979. Ca-K Exchange Reaction and Interstratification in Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, vol. 27, pp. 393-401.
- JUIGNET, P., 1980. Dans Synthèse Géologique du Bassin de Paris, vol. III, *Mémoire B.R.G.M. n° 103*, p. 263.
- JUNG, J., ALEXANIAN, C., BLOT, P., OBERLIN, A., REY, M., 1954. Les Illites du Bassin de Salins (Cantal). *Bull. Soc. fr. Miner. Crist.*, LXXVII, p. 1231-1249.
- KEYSER, W.L., WOLLAST, R., 1961. L'action de CaO sur les réfractaires silico-alumineux. *Bull. Soc. Fr. Céram.*, 50, pp. 25-34
- KISCH, H.J., 1983. Mineralogy and Petrology of Burial Diagenesis (Burial Metamorphism) and Incipient Metamorphism in Clastic Rocks. In Larsen, G., Chilingar, G.V., *Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks*, 2, Developments in sedimentology, 25 B, Elsevier.
- KITTRICK, J.A., 1970. Precipitation of kaolinite at 25°C and 1 atm. *Clays and Clay Minerals*, 18, pp. 261-267.
- KNECHTEL, M.M., PATTERSON, S.H., 1962. Bentonite Deposits of the Northern Black Hills District, Wyoming, Montana and South-Dakota. *Bulletin 1082-M, U.S. Geological Survey*.
- KUNTZ, G., MEDIONI, R., FRILEUX, P.N., QUERRIERE (de la), P., VERRON, G., 1978. *Notice de la carte géologique à 1/50 000^e de Gournay*. Edit. BRGM, Orléans, 41 p.
- LABORATOIRE CENTRAL DES PONTS ET CHAUSSEES, 1979. *L'essai au bleu de méthylène. Avant-projet de mode opératoire. Département de Géotechnique L.C.P.C.*, 15 p.
- LAHANN, R.W., ROBERSON, H.E., 1980. Dissolution of Silica from Montmorillonite: Effect of Solution Chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, pp. 1937-1944.
- LAPPARENT, J. (de), 1935, Sur un Constituant Essentiel des Terres à Foulon. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 201, p. 481-483.
- LAVE, M., 1972. Structure et Mécanique de Trois Argiles Pures Sédimentées et Consolidées Artificiellement. Thèse 3^{ème} cycle, Orléans.
- LARQUE, M., 1968. Etudes sédimentologiques sur la formation tertiaire de la Plaine du Forez. *Géochimie des argiles*. Thèse 3^{ème} cycle, Strasbourg, 65 p.
- LE BERRE, P., 1981. Inventaire des Principaux Gisements Français de Bentonite et Illite. Synthèse des connaissances. *Rapport BRGM*, 81 SGN 076 STO, 119p.
- LE BERRE, P., 1983. Recherche de gisements de bentonite dans le Massif Central. *Rapport BRGM*, 83 SGN 806 GMX, 48 p.

- LE VERRIER, 1889. Note sur les formations géologiques du Forez et du Roannais. *Bull. Soc. géol. Fr.*, tII, pp. 187-204
- LEENHARDT, F., 1883. *Etude Géologique de la Région du Mont Ventoux*. Boehm et fils éditions, Montpellier, 273 p.
- LEFEVRE, I., LAJUDIE, A., 1987. Détermination des capacités d'échange cationique. Corrélations avec certaines propriétés physico-chimiques. *Note Technique C.E.A.*, NT 87-11, p.
- LETORT, Y., 1950. Les minéralisations des transformations de la silice. *Suppl. Bull. Soc. Fr. Céram.*, 9, 44 p.
- LUCAS, J., JEHL, G., 1961. Etude de l'action de la chaleur sur la chlorite et la kaolinite par diffraction des rayons X. Application à la distinction des minéraux. *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, vol. 23, 202 p.
- LUCAS, J., TRAUTH, N., 1965. Etude du comportement des montmorillonites à haute température. *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 18, pp. 217-242
- LUCAS, J., TRAUTH, N., THIRY, M., 1974. Les minéraux argileux des sédiments paléogènes du Bassin de Paris. Evolution des smectites et des interstratifiés (7-14 s). *Bull. Gpe. Franç. Argiles*, t. XXVI, pp. 245-262.
- MACKENZIE, R.C., 1972. *Differential Thermal Analysis. Vol. 2: Applications*. Mckenzie R.C Ed, Academic, London and New York.
- MICHEL, R., 1953. Contribution à l'étude pétrographique des pépérites et du volcanisme tertiaire de la grande Limagne. *Mém. Soc. Hist. Nat. Auvergne*, n° 5
- NORRISCH, K., PICKERING, J.G., 1983. Clay Minerals. in: *Soils: an Australian Viewpoint*. CSIRO Melbourne/Academic Press, London, pp.281-301.
- MARSCH, G.P., TAYLOR, K.J., SHARLAND, S.M., TASKER, P.W., 1987. An Approach for evaluating the general and localised corrosion of carbon steel containers for nuclear waste disposal. in Bates, J.K., Seefeldt, W.B., *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 84, Pittsburgh, pp. 227-238.
- OBERLIN, A., COUTY, R., 1970. Conditions of kaolinite formation during alteration of some silicates by water at 200°C. *Clays and Clay Minerals*, 18, pp. 347-356.
- ODOM, I.E., Smectite clay minerals: properties and uses. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* A 311, pp. 391-409.
- ODOM, J.W., LOW, P.F., 1978. Relation between Swelling, Surface Area and b dimension of Na Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 26, pp. 345-351.
- ORSINI, L., REMY, J.C., 1976. Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Bull. Ass. Fr. Etude des Sols*, 4, pp. 269-275.

- OSTERWALD, F.W., OSTERWALD, D.B., LONG, J.S., WILSON, W.H., 1966. Mineral Resources of Wyoming. *Bulletin n° 50, Geological Survey of Wyoming.*
- OSTHAUS, B., 1956. Kinetic studies on montmorillonite and nontronites by acid dissolution technics. *Clays and Clay Minerals*, (4th Nat.Conf., 1955), pp. 301-321.
- OWARD, J.J., 1983. Smectite alteration. rapport KBS
- PELTIER, R., 1969. *Manuel du Laboratoire Routier*. Dunod, Paris, 291 p.
- PETIT, J.C., 1984. Le stockage des déchets radioactifs. Document de travail C.E.A., 33 p.
- PERRY, E., HOWER, J., 1970. Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. *Clays and Clay Minerals*, vol 18, pp. 165-177
- PINTA, M., 1971. *Spectrométrie d'absorption atomique 1 et 2*. Edit. Masson, Paris
- POLLASTRO, R.M., 1985. Mineralogical and Morphological Evidence for the Formation of Illite at the expence of Illite/Smectite. *Clays and Clay minerals*, vol. 33, 43, pp. 265-274
- PONCELET, G.M., BRINDLEY, G.W., 1967. Experimental formation of kaolinite at low temperature. *Amer. Mineral.*, 52, pp. 1161-1173.
- PROUST, D., 1987a. Analyse minéralogique des argiles. Echantillons Fz1 et FoCa 2. *Rapport interne université de Poitiers, Laboratoire de Pérologie des Altérations Hydrothermales*, pp.9.
- PROUST, D., 1987b. Analyse des Argiles Fz 13a et FoCa 4a après altérations hydrothermales (200 et 250 °C, 36,5 j). *Rapport interne université de Poitiers, Laboratoire de Pérologie des Altérations Hydrothermales*, pp.9.
- PUSCH, R., 1979. *Nuclear Technol.*, 45, 153
- PUSCH, R., 1983. Stability of Deep-sited Smectite Minerals in Crystalline Rock-Chemical Aspects. SKB/KBS Techn. Rep. 83-16
- PUSCH, R., 1985. Final Report of the Buffer Mass Test. Vol III: Chemical and Physical stability of the buffer materials. Technical report 85-60 SKBF/KBS, 65 p.
- PUSCH, R., 1987. Permanent Crystal Lattice Contraction, A Primary Mechanism in Thermally Induced Alteration of Na Bentonite. in Bates, J.K., Seefeldt, W.B., *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 84, Pittsburgh, pp. 791-802.
- PUSCH, R., NILSON, J., 1985. Final Report of the Buffer Mass Test. vol. I. Scope, preparative field work, and test arrangement. Technical report 85-11 SKBF/KBS.

- PYTTE, A.M., 1982. The kinetics of the smectite to illite reaction in contact metamorphic shales. *M.A. Thesis*, Dartmouth College, Hanover, New Hampshire
- RANCON, D., ROCHON, J., 1979. Rétention des radionucléides par divers matériaux naturels. in. *La migration des radionucléides à vie longue dans la géosphère*, Compte Rendu CEC, OCDE, AEN, Paris, pp. 301-337.
- REYNOLDS, R.C., 1980. Interstratified clay minerals. Ch. 4. in: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, G.W. Brindley and G. Brown ed., Mineralogical Society, London.
- ROBERSON, H.E., LAHANN, R.W., 1981. Smectite to illite conversion rates. Effects of solution chemistry. *Clays and clay minerals*, vol. 29, pp. 129-134
- ROBINSON, D., WRIGHT, V.P., 1987. Ordered illite-smectite and kaolinite-smectite: pedogenic minerals in a lower carboniferous paleosol sequence, south wales?. *Clay Minerals*, 22, p. 109-118
- ROCH, E., 1971. Géologie du Pays d'Apt. *Bull. B.R.G.M.*, section IV, n° 4.
- ROLLET, A.P., BOUAZIZ, R., 1972. *L'analyse thermique. Tome 2: L'examen des processus chimiques*. Gauthiers-Villars Editeur, Paris.
- ROUBAULT, M., 1963. *Détermination des minéraux au microscope polarisant*. Ed. Lamarre-Poinat, Paris, 365 p.
- SINGER, A., MULLER, G., 1983 . Diagenesis in Argillaceous Sediments. In Larsen, G., Chilingar, G.V., *Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks*, 2, Developments in sedimentology , 25 B, Elsevier.
- SITTLER, C., 1962. Relations Sédimentologiques entre divers Bassins Oligocènes de l'Est de la France. Coll. Paléogène, Bordeaux. *Mém. B.R.G.M.*, n°; 28, 1964- pp. 534-544.
- SLAUGHTER, M., EARLEY, J.W., 1965. Mineralogical and Geochemical Significance of the Mowry Bentonites, Wyoming. Special Paper 83, *Geological Society of America*.
- SOMMER, F., 1969. *Etude géochimique des sédiments paléogènes du Bassin de Paris à l'aide de quatre forages profonds: évolution des minéraux argileux*. Thèse 3^{ème} cycle , Strasbourg, 82 p.
- SRODON, J., 1980b. Synthesis of mixed-layer kaolinite/smectite. *Clays and Clay Minerals*, 28, pp. 419-424.
- TEILLAC, J., 1984. *Conditionnement et stockage des déchets radioactifs. Présentation des différentes options*. 11^{ème} audition parlementaire publique du conseil de l'Europe sur les Déchets Radioactifs.
- TERZAGHI, K., 1924. The Theory of Hydrodynamic Stress Phenomena and its Application to Soil Mechanics. *Proc. 1st Int. Conf.on Applied Mechanics*, Delft.
- TISOT, J.P., LE SUAVE, R., 1986. Propriétés géomécaniques des sédiments profonds de l'Atlantique Nord en liaison avec le stockage de déchets nucléaires. *Bull. Ass. Int. Géol. Ing.*, n° 34, Paris, pp. 87-94.

- THIRY, M., 1973. *Les sédiments de l'Eocène inférieur du Bassin de Paris et leurs relations avec la paléaltération de la craie*. Thèse 3^{ème} cycle, Strasbourg, 79 p.
- THIRY, M., 1981. Sédimentation continentale et altérations associées: calcitisations, ferruginisations et silicifications. Les argiles plastiques du Sparnacien du Bassin de Paris. *Sciences Géologiques*, n° 64, Strasbourg, 173 p.
- THIRY, M., CAVELIER, C., TRAUTH, N., 1977. Les sédiments de l'Eocène inférieur du Bassin de Paris et leurs relations avec la paléaltération de la craie. *Sci. Geol. Bull.*, 30, 3, pp. 113-128, Strasbourg.
- THIRY, M., WEBER, F., 1977. Convergences de comportement entre les interstratifiés kaolinite-smectite et les fire-clays. *Clay Minerals*, 12, pp. 83-91.
- THIRY, M., AUBRY, M.P., CAVELIER, C., KUNTZ, G., WYNS, R., TRAUTH, N., 1978. Nature des smectites élaborées lors de l'altération lessivante de la craie à silex du Bassin de Paris. *Sci. Geol. Bull.*, 31, 4, pp. 163-172, Strasbourg.
- THIRY, M., FORETTE, N., SCHMIDT, J.M., 1983. Technique de diffraction des rayons X et interprétation des diagrammes. *Note Technique*, Ecole nationale supérieure des Mines de Paris, Centre de Géologie générale et minière, Laboratoire de rayons X, 51 p.
- TRAUTH, N., 1964. *Contribution à l'étude des montmorillonites à haute température*. Thèse 3^{ème} cycle, Strasbourg, 68 p.
- TRAUTH, N., 1977. Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée et épicontinentale tertiaire, bassins de Paris, de Salinelles, de Mormoiron (France) Jbel Ghassoul (Maroc). *Sci. Géol. Mém.*, n° 19, Strasbourg, 195 p.
- TRAUTH, N. LUCAS, J., 1967. Apport des méthodes thermiques dans l'étude des minéraux argileux. *Bull. Gpe. fr. Arg.*, XIX, 2, pp. 11-24
- TRAUTH, N., LUCAS, J., 1968. Relation entre le comportement thermique des montmorillonites et leur composition chimique. *Cpte. Rendu. 92ème Cong. Intern. Sociétés Savantes*, Strasbourg-Colmar 1967, t. II., pp. 329-338
- TRAUTH, N., SOMMER, F., LUCAS, J., 1969. Evolution géochimique d'une série paléogène dans le Bassin de Paris. *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 22, p. 279-310.
- TRIAT, J.M., 1969. *Contribution Sédimentologique à l'Etude du Bassin de Mormoiron (Vaucluse)*. Thèse 3^{ème} cycle, Marseille, 71p.
- TRIAT, J.M., TRAUTH, N., 1972. Evolution des Minéraux Argileux dans les Sédiments Paléogènes du Bassin de Mormoiron (Vaucluse). *Bull. Soc. fr. Miner. Crist.*, CXXXXV, p. 482-494.

- TRUC, G., DEMARCQ, G., 1967. Eocène supérieur et Oligocène de Péral (La Débruge - Sainte - Radegonde, près Apt, Vaucluse). *Bull. Soc. géol. de France*, (7), IX, p. 504-510.
- VAN der MAREL, H.W., BEUTELSPACHER, H., 1976. *Atlas of IR spectroscopy of clay minerals and their admixture*. Elsevier
- VAN OLPHEN, H., FRIPIAT, J.J., 1979. *Data Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic Minerals*. Pergamon Press. 342 p.
- WEAVER, R.M., JACKSON, M.L., SYERS, J.K., 1976. Clay Mineral Stability as related to Activities of Aluminium Silicon Magnesium in Matrix Solution of Montmorillonite Containing Soils. *Clays and Clay Minerals*, 24, pp. 246-252.
- WILSON, M.J., NADEAU, P.H., 1985. Interstratified clay minerals and weathering processes. in: J.I. Drever(ed.), *The Chemistry of Weathering*, Reidel Publishing Company, p.97-117.
- YU-CHYI, Y., PEACOR, D.R., ESSENE, E.J., LEE, J.H., KUO, L.C., COSCA, M.A., 1987. Hydrothermal Treatment of Smectite, Illite and Basalt to 440 °C: comparison of natural with hydrothermally formed minerals. *Clays and Clay Minerals*, vol. 35., n° 4, pp. 241-250

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Tabl.I.I	: Position de la France parmi les plus gros producteurs d'énergie nucléaire	17
Tabl.I.II	: Principaux radioéléments issus de la production d'énergie nucléaire	18
Tabl.II.I	: Paramètres d'analyse diffractométrique	37
Tabl.II.II	: Préparation des étalons pour le dosage du quartz par spectrométrie infrarouge	48
Tabl.III.I	: Localisation des échantillons étudiés	67
Tabl.III.II	: Les cycles sédimentaires paléogènes du Bassin de Paris	69
Tabl.III.III	: Minéralogie semi-quantitative	78
Tabl.III.IV	: Températures moyennes de transformations thermiques des matériaux	81
Tabl.III.V	: Géochimie de la roche totale	85
Tabl.III.VI	: Microchimie des smectites	87
Tabl.III.VII	: Analyses granulométriques	92
Tabl.III.VIII	: Propriétés d'échange	93
Tabl.III.IX	: Limites d'Atterberg	95
Tabl.III.X	: Teneurs en eau, densités apparentes et sèches, conductivités thermiques et gonflements	96
Tabl.VI.I	: Minéralogie semi-quantitative des argiles de prospection les plus pures	126
Tabl.IV.II	: Minéralogie semi-quantitative des argiles de la carrière de Réquiécourt	129
Tabl.IV.III	: Géochimie de la roche totale des argiles de la carrière de Réquiécourt	130
Tabl.IV.IV	: Granulométrie des argiles de la carrière de Réquiécourt	130
Tabl.IV.V	: Minéralogie semi-quantitative des argiles S.F.B.	131
Tabl.IV.VI	: Granulométrie des argiles S.F.B.	132
Tabl.IV.VII	: Géochimie de la roche totale des argiles S.F.B.....	133

Tabl.IV.VIII	: Microchimie des minéraux argileux des argiles S.F.B.	133
Tabl.IV.IX	: Propriétés d'échange et propriétés physiques des argiles S.F.B.	134
Tabl.V.I	: Minéralogie semi-quantitative des argiles de prospection	152
Tabl.V.II	: Minéralogie semi-quantitative des argiles S.F.B.....	153
Tabl.V.III	: Granulométrie des argiles S.F.B.	154
Tabl.V.IV	: Géochimie de la roche totale	154
Tabl.V.V	: Analyses microchimiques des minéraux argileux des argiles S.F.B.	155
Tabl.V.VI	: Propriétés d'échange et propriétés physiques des argiles S.F.B.	155
Tabl.VI.I	: Energies d'hydratation des principaux cations interfoliaires des smectites	161
Tabl.VI.II	: Analyses microchimiques des smectites des échantillons MX 80	168
Tabl.VI.III	: Conditions d'altération expérimentale des Argiles Plastiques	175

LISTE DES FIGURES

Fig.I.1 : Fabrication des éléments de combustible nucléaire	19
Fig.I.2 : Principe de fonctionnement d'un réacteur à eau préssurisée	20
Fig.I.3 : Cycle du combustible nucléaire	21
Fig.I.4 : Schéma de principe d'un stockage de déchets de Moyennes et Faibles Activités	25
Fig.I.5 : Schéma de principe d'un centre de stockage de déchets Alpha et THA	28
Fig.II.1 : Schéma de principe du diffractomètre	36
Fig.II.2 : Courbes d'analyse thermique différentielle des principales familles de smectites	41
Fig.II.3 : Spectre d'absorption infrarouge du quartz	48
Fig.II.4 : Abaque de dosage du quartz par spectrométrie infrarouge	49
Fig.II.5 : Schéma de principe du sédigraph	50
Fig.II.6 : Schéma de principe de la microsonde électronique	52
Fig.II.7 : Schéma de principe de l'analyseur carbone-soufre	56
Fig.II.8 : Corrélations entre différentes méthodes d'analyse des capacités d'échange cationique	58
Fig.III.1 : Situation géographique des échantillons étudiés	65
Fig.III.2 : Diagramme des variations de faciès dans l'auréole de l'Albien du Bassin de Paris	66
Fig.III.3 : Extension du bassin des Argiles Plastiques du Bassin de Paris	69
Fig.III.4 : Localisation des bassins sédimentaires cénozoïques du Massif Central	71
Fig.III.5 : Répartition des faciès de la Plaine du Forez	73
Fig.III.6 : Les bassins cénozoïques du Sud-Est de la France	75
Fig.III.7 : Courbes ATD des échantillons étudiés	80
Fig.III.8 : Relation entre capacité d'échange cationique et surface spécifique	94
Fig.III.9 : Représentation des domaines de consistance des argiles étudiées en fonction des teneurs en eau	95

Fig.III.10: Relations entre propriétés physico-chimiques	98
Fig.IV.1 : Profil d'altération pédologique de la Craie à Silex du Bassin de Paris	106
Fig.IV.2 : Position des minéraux argileux des Argiles à Silex du Bassin de Paris dans le diagramme de charge Al - Mg - 2Ca+K+Na	108
Fig.IV.3 : Mécanismes de transformation des montmorillonites de la Craie à Silex du Bassin de Paris	108
Fig.IV.4 : Légende générale des sondages	112
Fig.IV.5 : Sondage T1	113
Fig.IV.6 : Sondage T2	114
Fig.IV.7 : Sondage T3	114
Fig.IV.8 : Sondage T4	114
Fig.IV.9 : Sondage T5	115
Fig.IV.10: Sondage T6	115
Fig.IV.11: Sondage T7	115
Fig.IV.12: Sondage T8	116
Fig.IV.13: Sondage T9	116
Fig.IV.14: Sondage T10	117
Fig.IV.15: Sondage T11	117
Fig.IV.16: Sondage T12	117
Fig.IV.17: Sondage T13	118
Fig.IV.18: Sondage T14	118
Fig.IV.19: Sondage T15	118
Fig.IV.20: Sondage T16	119
Fig.IV.21: Sondage T17	119
Fig.IV.22: Sondage T18	120
Fig.IV.23: Sondage T19	120
Fig.IV.24: Sondage T20	121
Fig.IV.25: Sondage T21	121
Fig.IV.26: Sondage T22	121

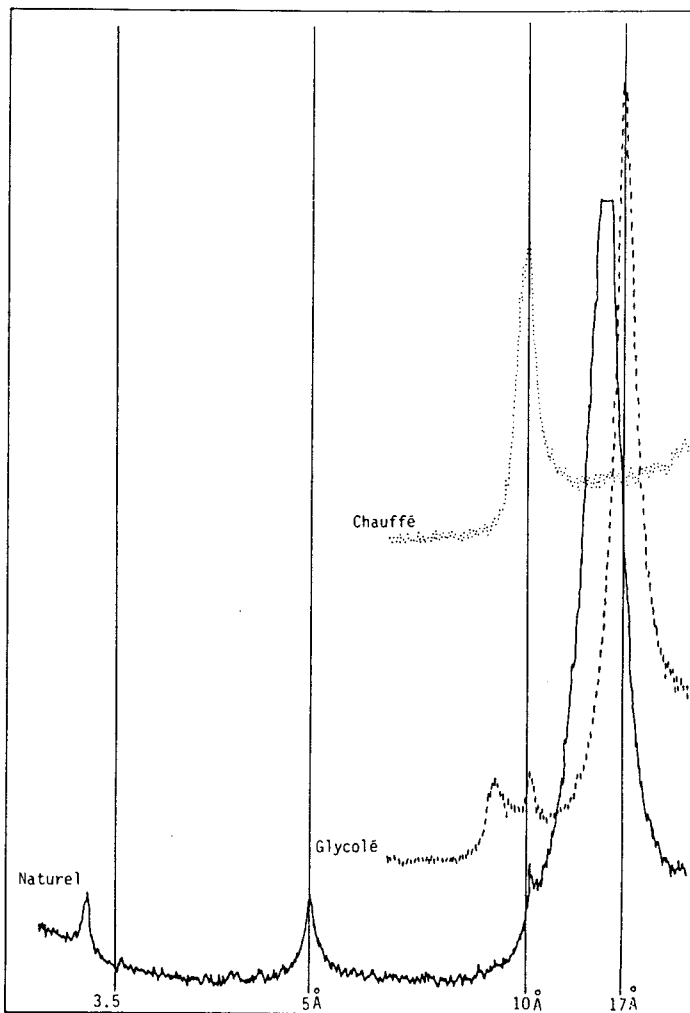
Fig.IV.27: Sondage T23	122
Fig.IV.28: Sondage T24	122
Fig.IV.29: Sondage T25	123
Fig.IV.30: Sondage T26	123
Fig.IV.31: Sondage T28	123
Fig.IV.32: Sondage T29	124
Fig.IV.33: Sondage T30	124
Fig.IV.34: Sondage T31	124
Fig.IV.35: Diffractogramme de l'échantillon Réq 3	128
Fig.V.1 : Localisation des sondages réalisés par le B.R.G.M. et par la COGEMA	142
Fig.V.2 : Sondage F1	144
Fig.V.3 : Sondage F2	144
Fig.V.4 : Sondage F3	145
Fig.V.5 : Sondage F4	145
Fig.V.6 : Sondage F6	146
Fig.V.7 : Sondage F7	146
Fig.V.8 : Sondage F8	147
Fig.V.9 : Sondage F11	147
Fig.V.10: Sondage F15	148
Fig.V.11: Sondage F17	149
Fig.V.12: Sondage F18	149
Fig.V.13: Sondage F19	149
Fig.V.14: Sondage F20	150
Fig.V.15: Sondage F21	150
Fig.VI.1 : Evolution diagénétique des smectites au cours de l'enfouissement lithostatique	159
Fig.VI.2 : Relation entre quantité de K^+ interfoliaire et quantité de silice dissoute d'une montmorillonite Chambers après 24 h d'altération à 270 °C	162

Fig.VI.3 : Cinétique de transformation smectite-illite en fonction de la température	164
Fig.VI.4 : Schéma descriptif du "Buffer Mass Test"	165
Fig.VI.5 : Localisation des prélèvements étudiés	166
Fig.VI.6 : Diffractogramme de l'échantillon MX 80 1	167
Fig.VI.7 : Evolution de la position des réflexions 001 des smectites des échantillons MX 80	169
Fig.VI.8 : Profil microchimique de l'échantillon MX 80 2	171
Fig.VI.9 : Profil microchimique de l'échantillon MX 80 7	172
Fig.VI.10: ATD des échantillons altérés expérimentalement	178
Fig.VI.11: ATG des échantillons altérés expérimentalement	181

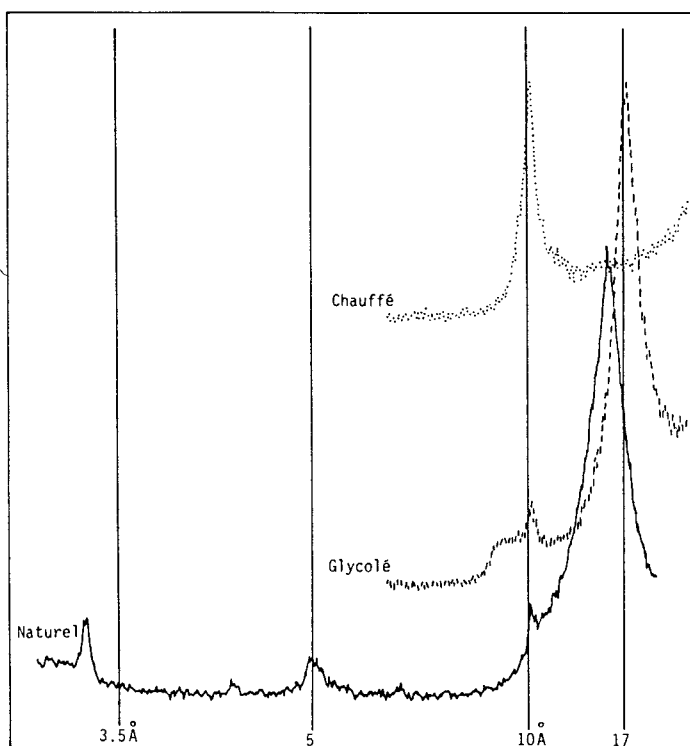
ANNEXES

LISTE DES ANNEXES

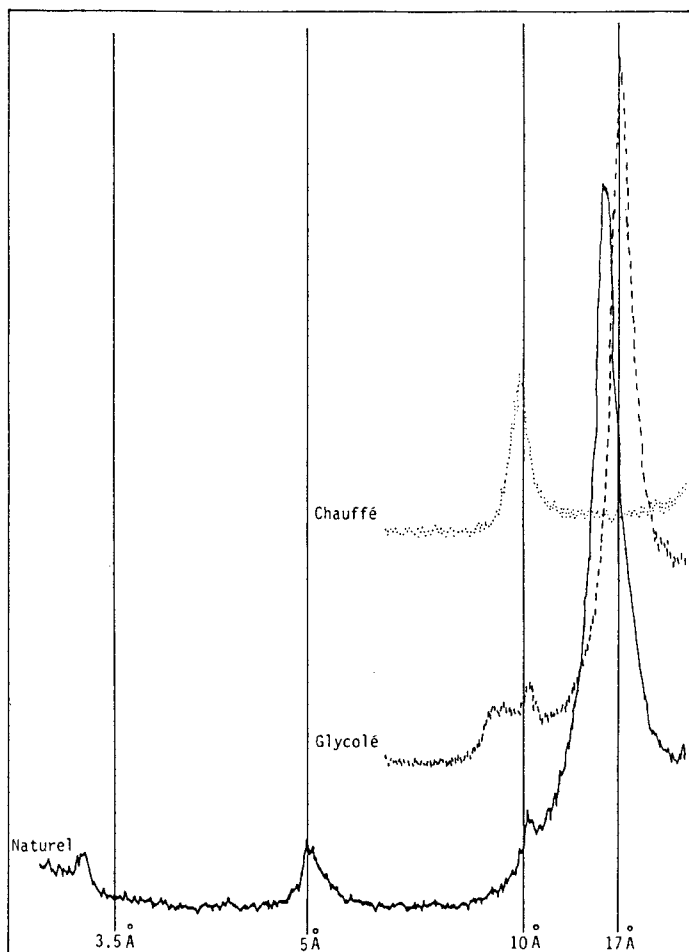
- Annexe 1 : Diffractogramme de l'échantillon Re S 72
- Annexe 2 : Diffractogramme de l'échantillon Re S 75
- Annexe 3 : Diffractogramme de l'échantillon Lo 7-30
- Annexe 4 : Diffractogramme de l'échantillon Go 3-12
- Annexe 5 : Diffractogramme de l'échantillon Le S 3
- Annexe 6 : Diffractogramme de l'échantillon Le S 14
- Annexe 7 : Diffractogramme de l'échantillon Fo Vx
- Annexe 8 : Diffractogramme de l'échantillon Gs G 5-13
- Annexe 9 : Diffractogramme de l'échantillon Mm S 66
- Annexe 10: Diffractogramme de l'échantillon Mt S 84
- Annexe 11: Diffractogramme de l'échantillon Sa 14
- Annexe 12: Diffractogramme de l'échantillon Fz Ch
- Annexe 13: Diffractogramme de l'échantillon Fz F2
- Annexe 14: Diffractogramme de l'échantillon A Pe
- Annexe 15: Diffractogramme de l'échantillon Mo Jo
- Annexe 16: Diffractogramme de l'échantillon Mo Ro
- Annexe 17: Diffractogramme de l'échantillon Do Bu
- Annexe 18: Diffractogramme de l'échantillon Do Go
- Annexe 19: Répartition des températures autour des résistances chauffantes du "Buffer Mass Test"
- Annexe 20: Analyses microchimiques des profils chimiques des échantillons MX 80 7 et MX 80 2
- Annexe 21: Diffractogrammes des échantillons Fo 1 et Fo 7
- Annexe 22: Diffractogrammes des échantillons Fo 17, Fo 23, Fo 49 et Fo 55
- Annexe 23: Diffractogrammes des échantillons Fo 33 et Fo 39



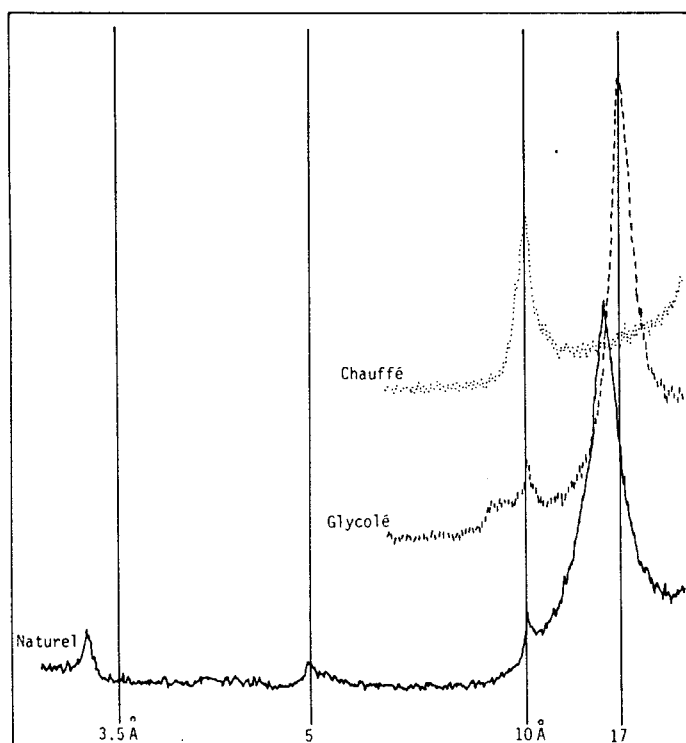
Annexe 1 : Diffractogramme de l'échantillon Re S 72



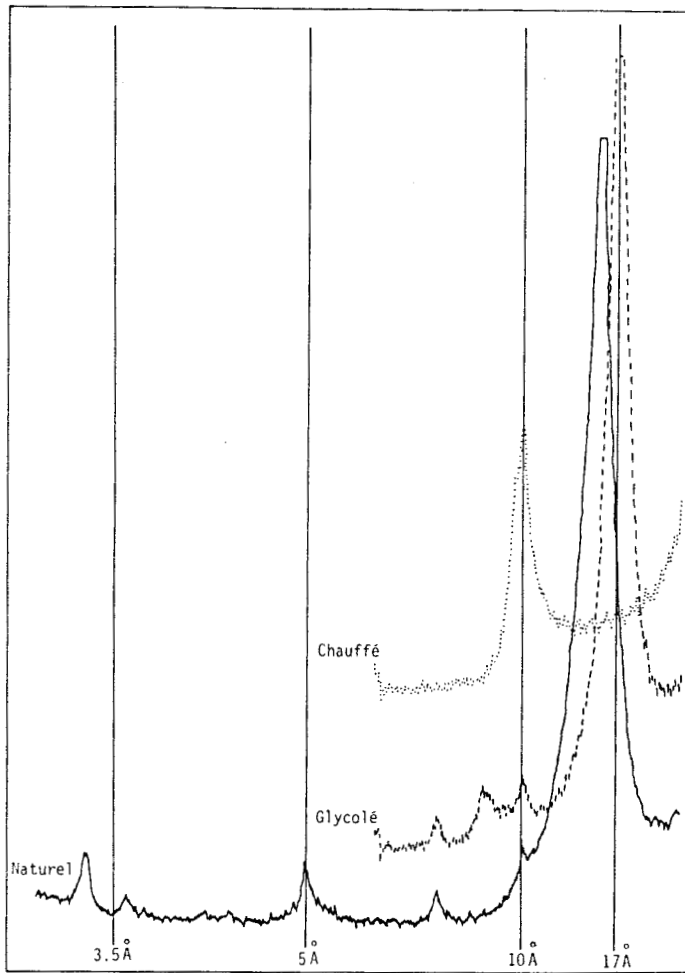
Annexe 2 : Diffractogramme de l'échantillon Re S 75



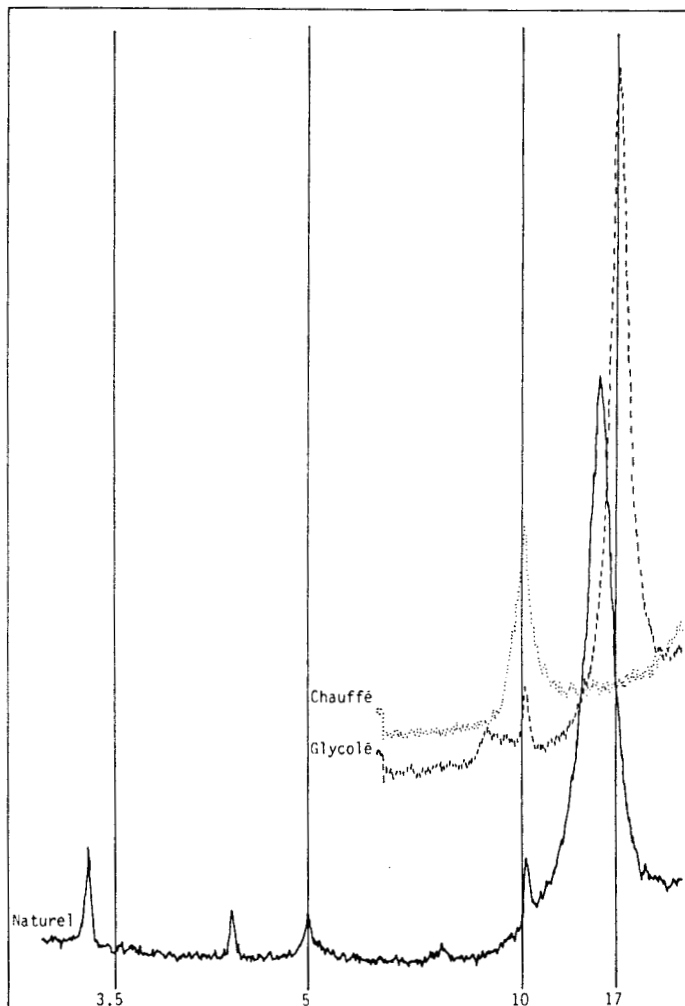
Annexe 3 : Diffractogramme de l'échantillon Lo 7-30



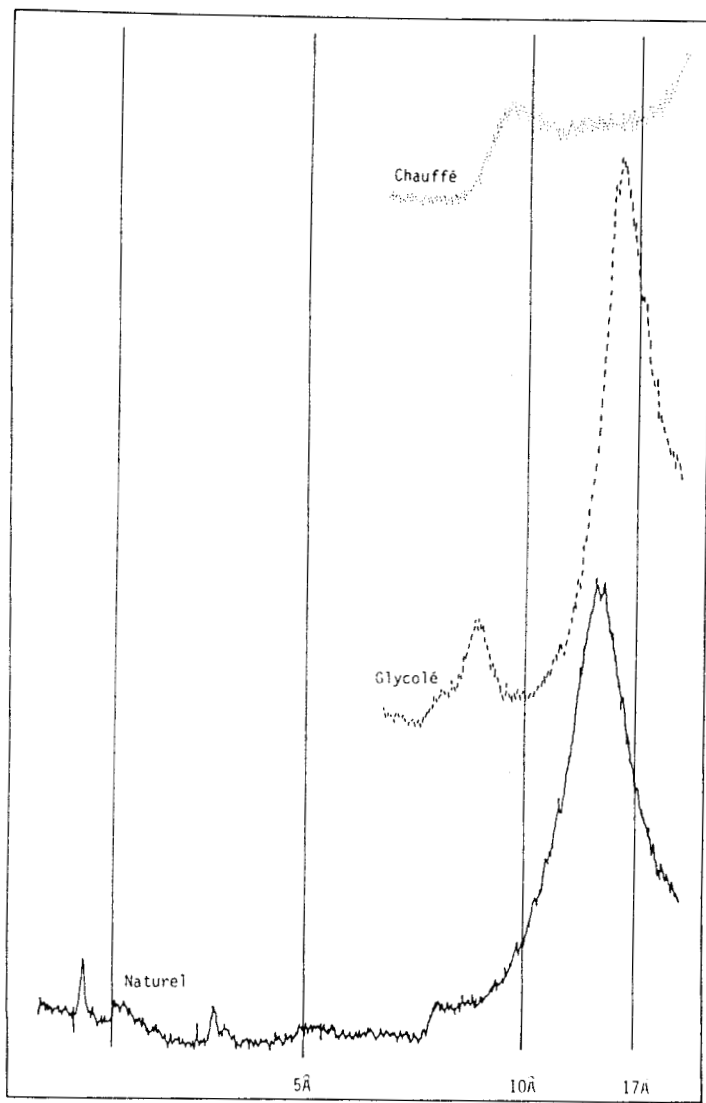
Annexe 4 : Diffractogramme de l'échantillon Go 3-12



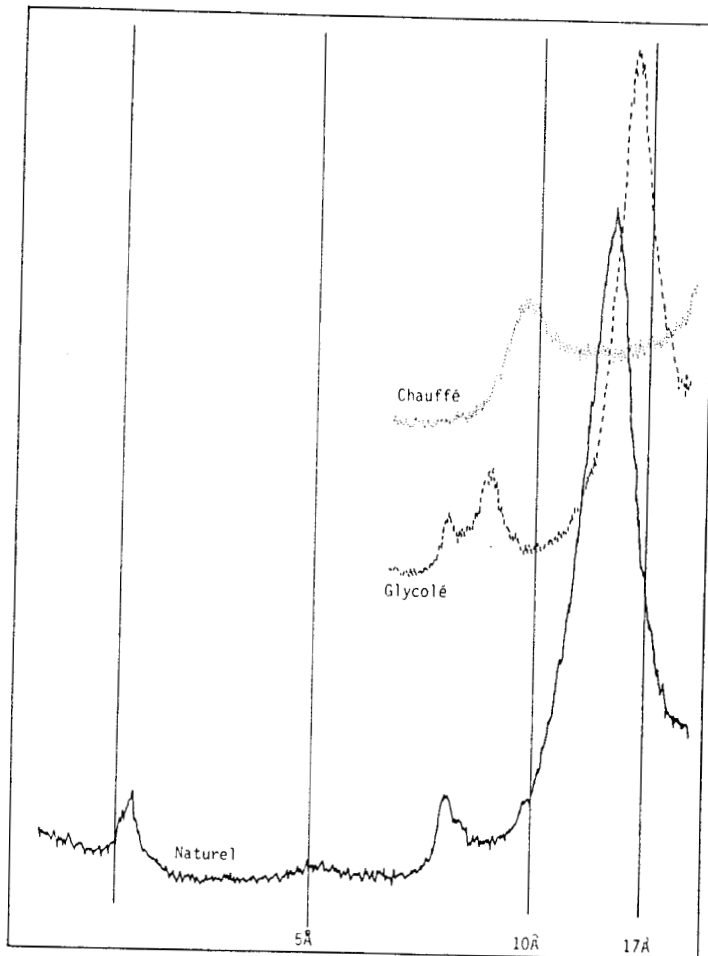
Annexe 5 : Diffractogramme de l'échantillon Le S 3



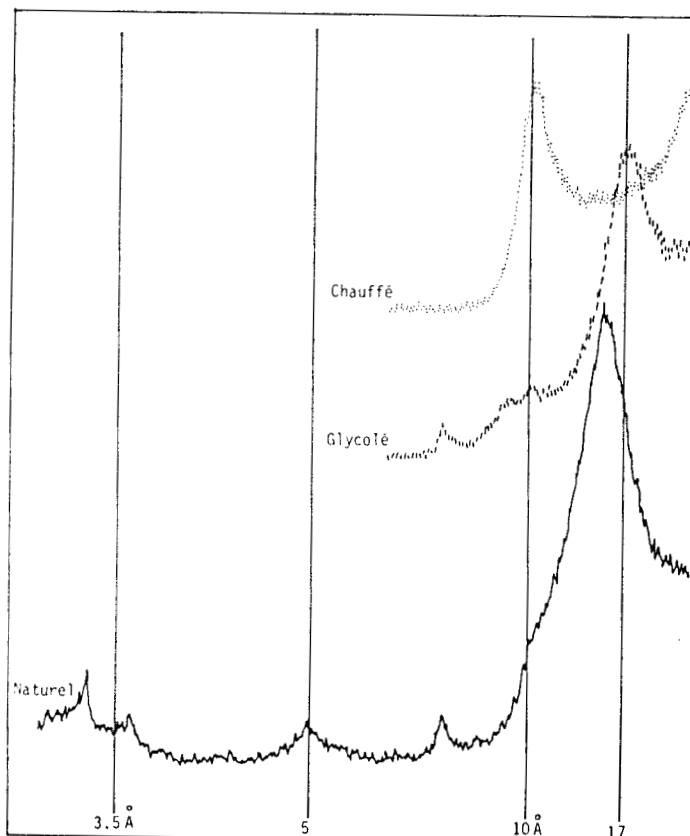
Annexe 6 : Diffractogramme de l'échantillon Le S 14



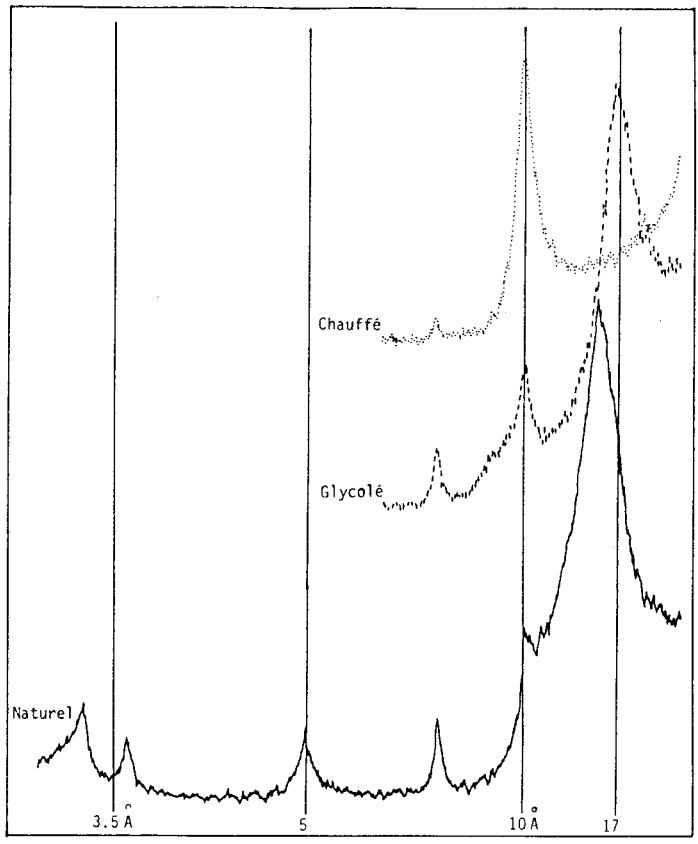
Annexe 7 : Diffractogramme de l'échantillon Fo Vx



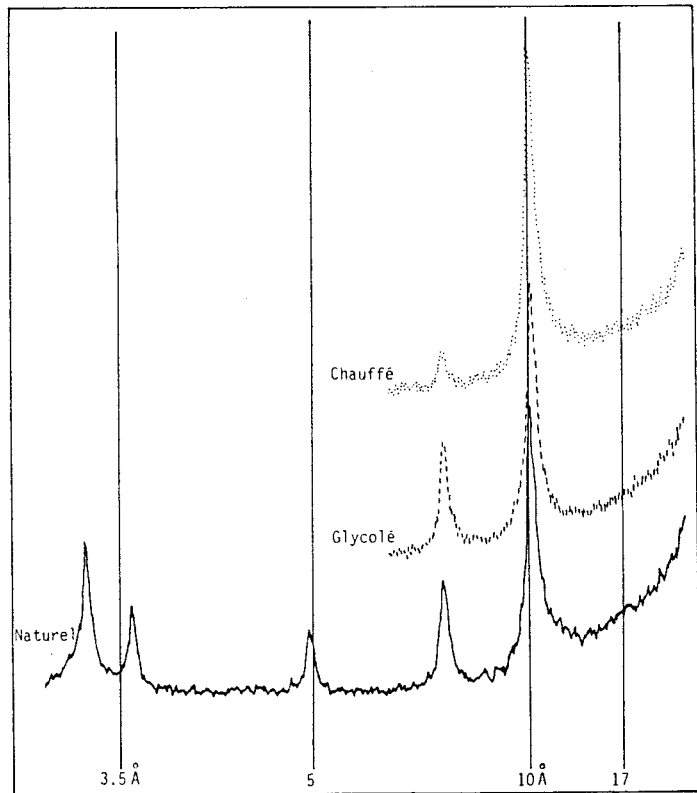
Annexe 8 : Diffractogramme de l'échantillon Gs G 5-13



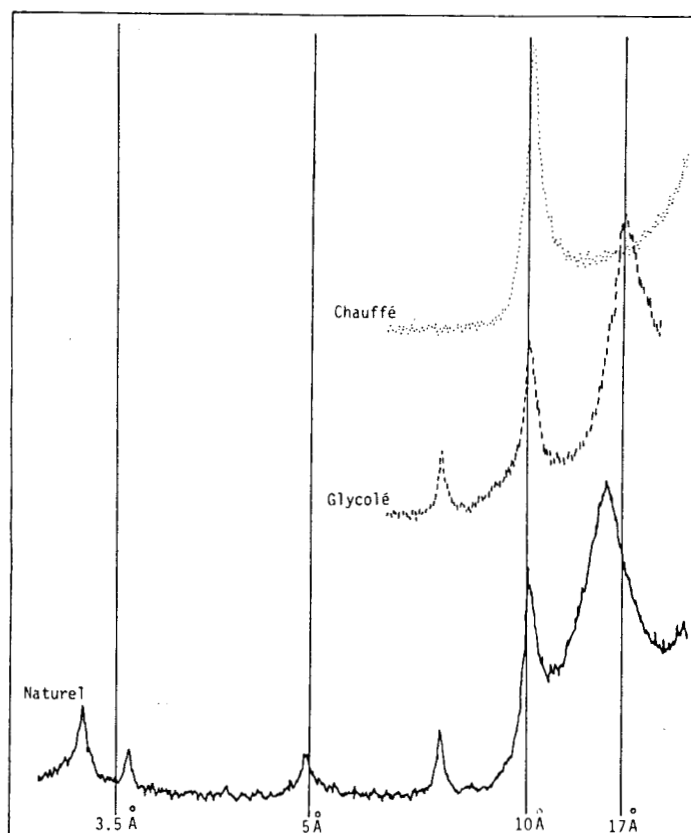
Annexe 9 : Diffractogramme de l'échantillon Mm S 66



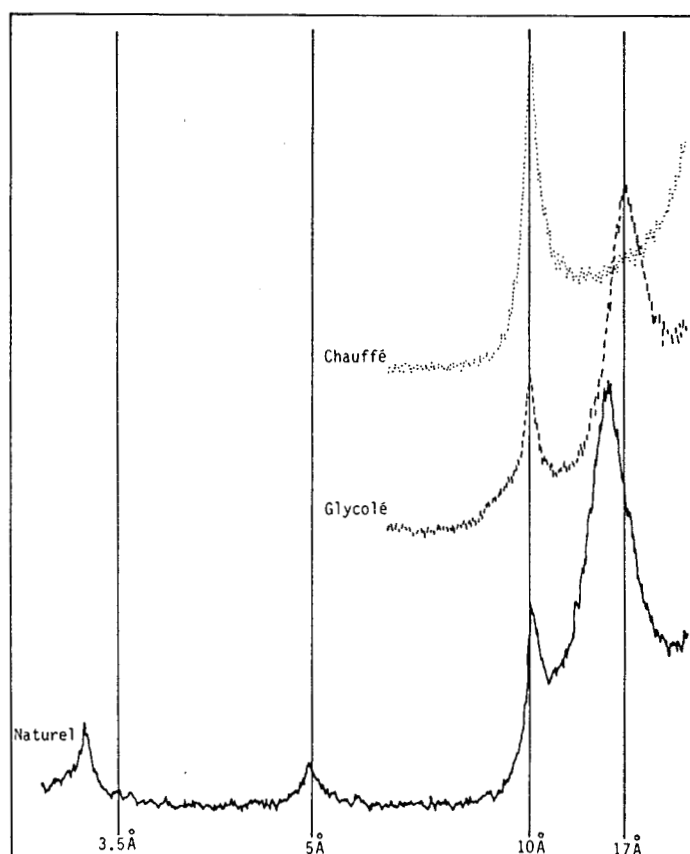
Annexe 10: Diffractogramme de l'échantillon Mt S 84



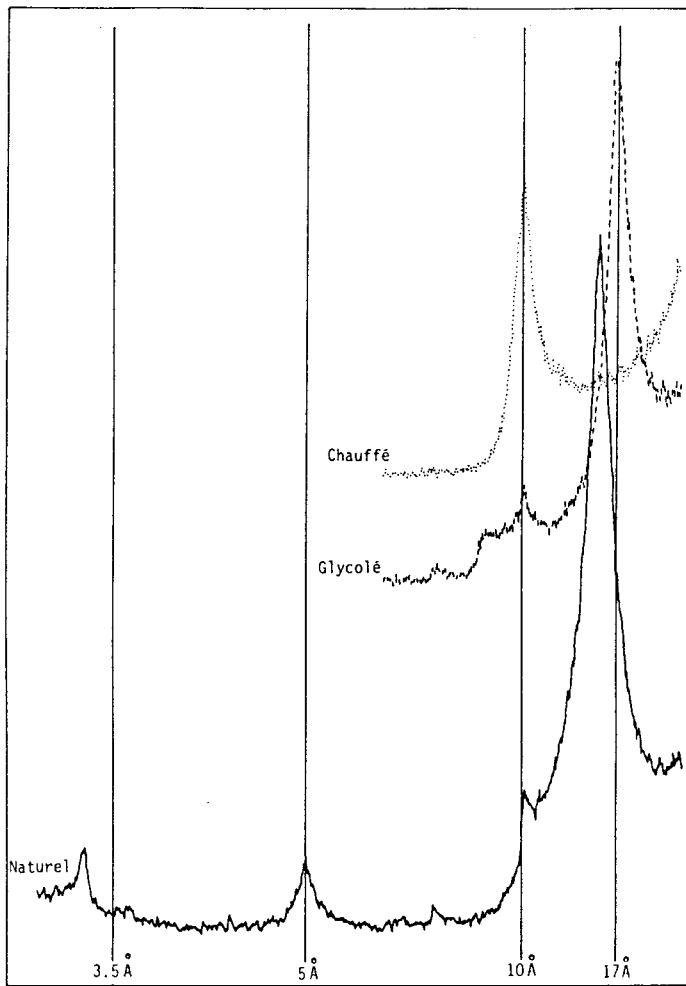
Annexe 11: Diffractogramme de l'échantillon Sa 14



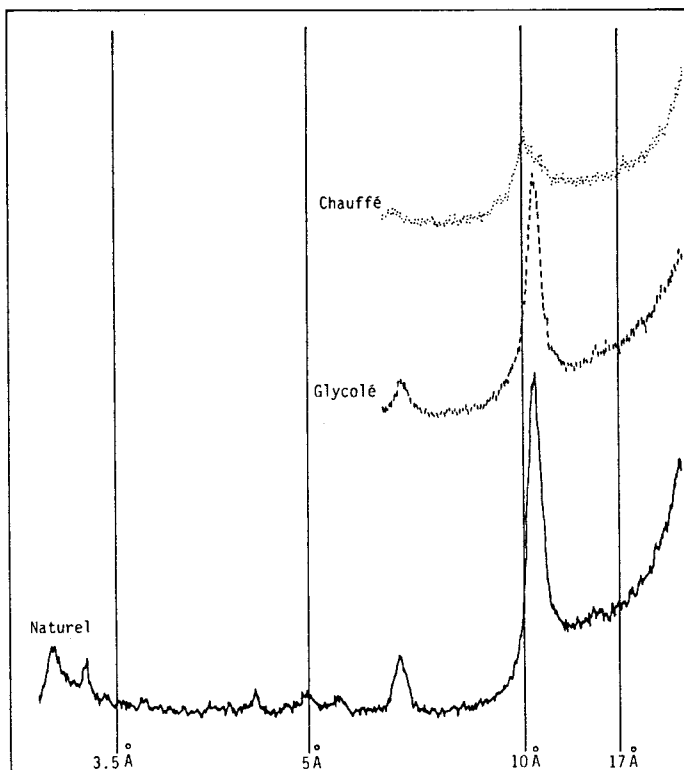
Annexe 12: Diffractogramme de l'échantillon Fz Ch



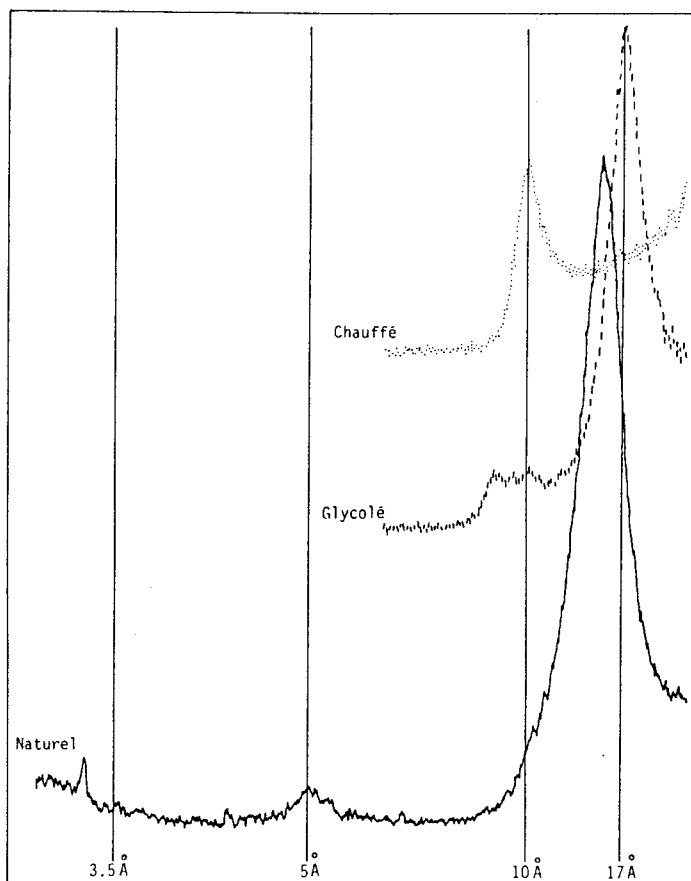
Annexe 13: Diffractogramme de l'échantillon Fz F2



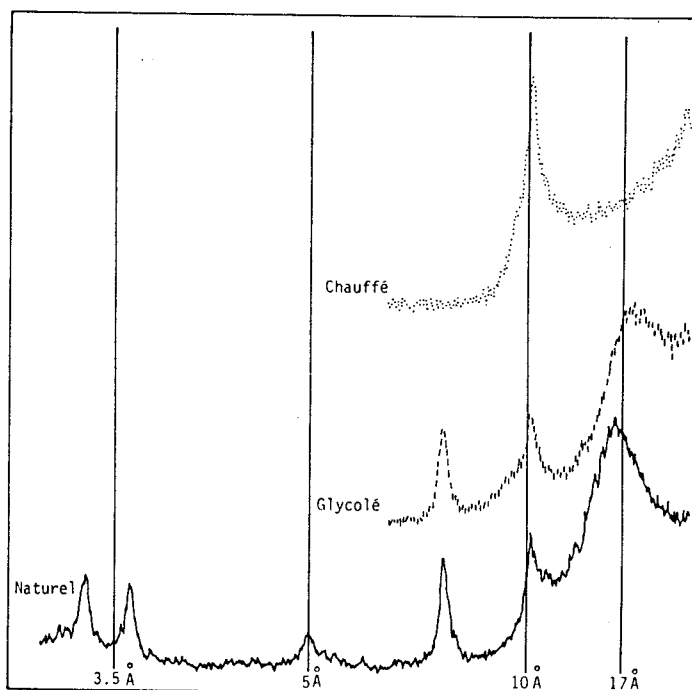
Annexe 14: Diffractogramme de l'échantillon 'A Pe



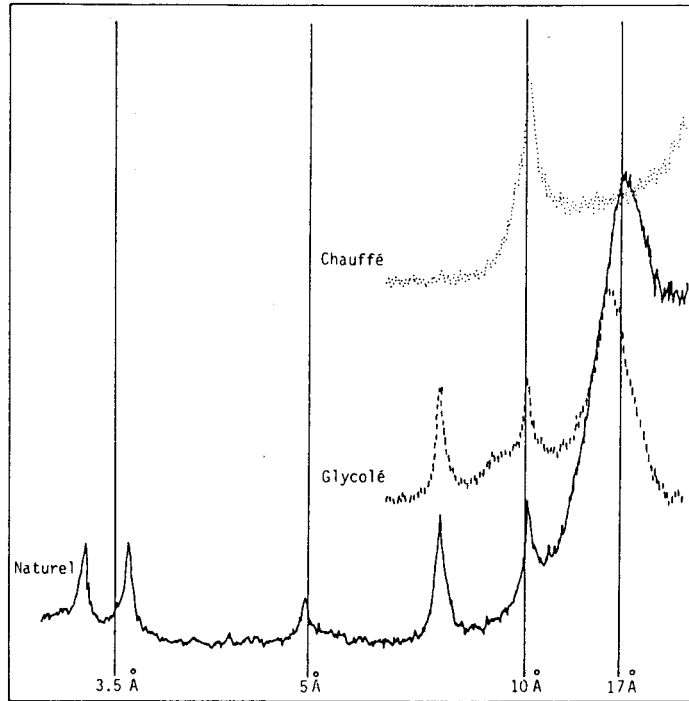
Annexe 15: Diffractogramme de l'échantillon Mo Jo



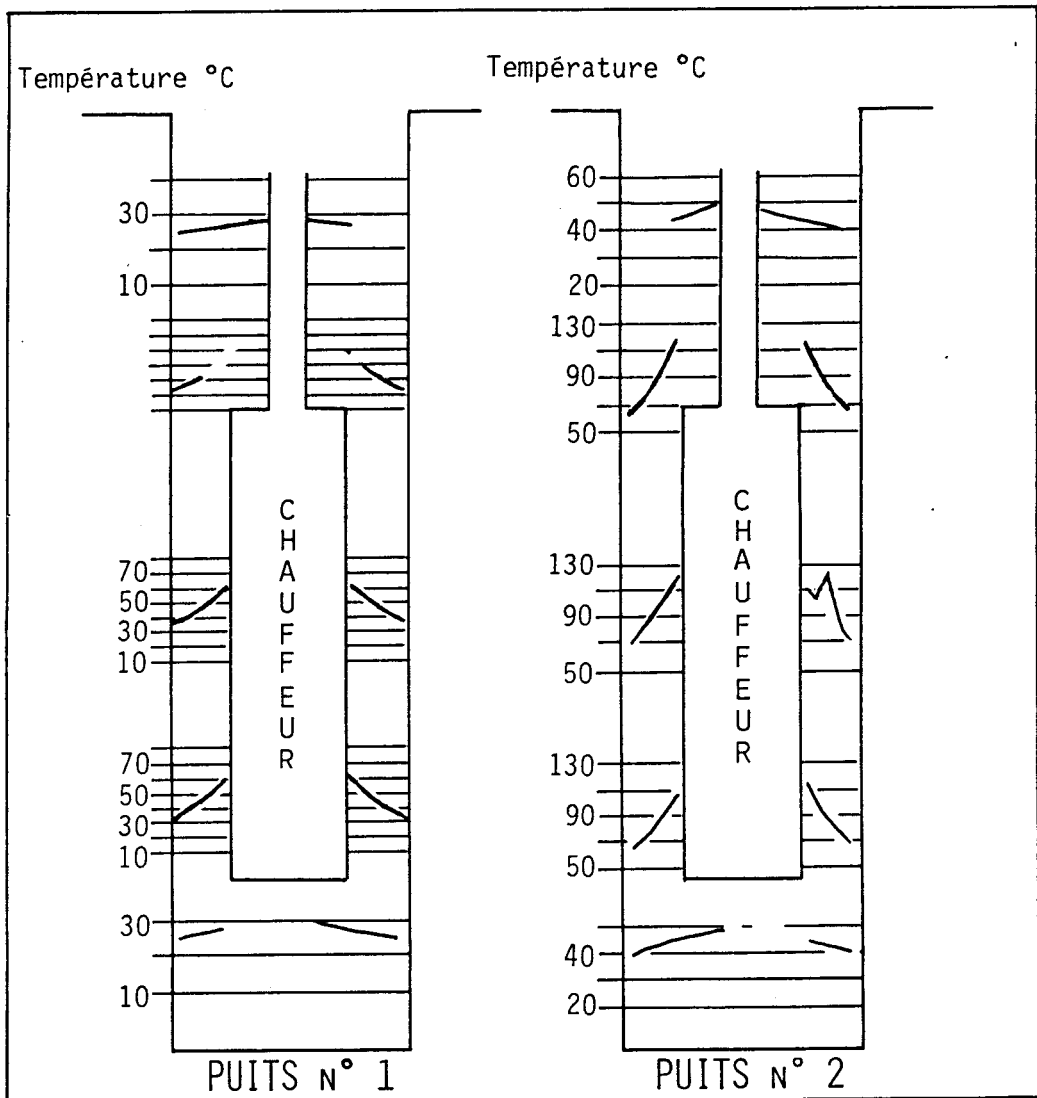
Annexe 16: Diffractogramme de l'échantillon Mo Ro



Annexe 17: Diffractogramme de l'échantillon Do Bu



Annexe 18: Diffractogramme de l'échantillon Do Go



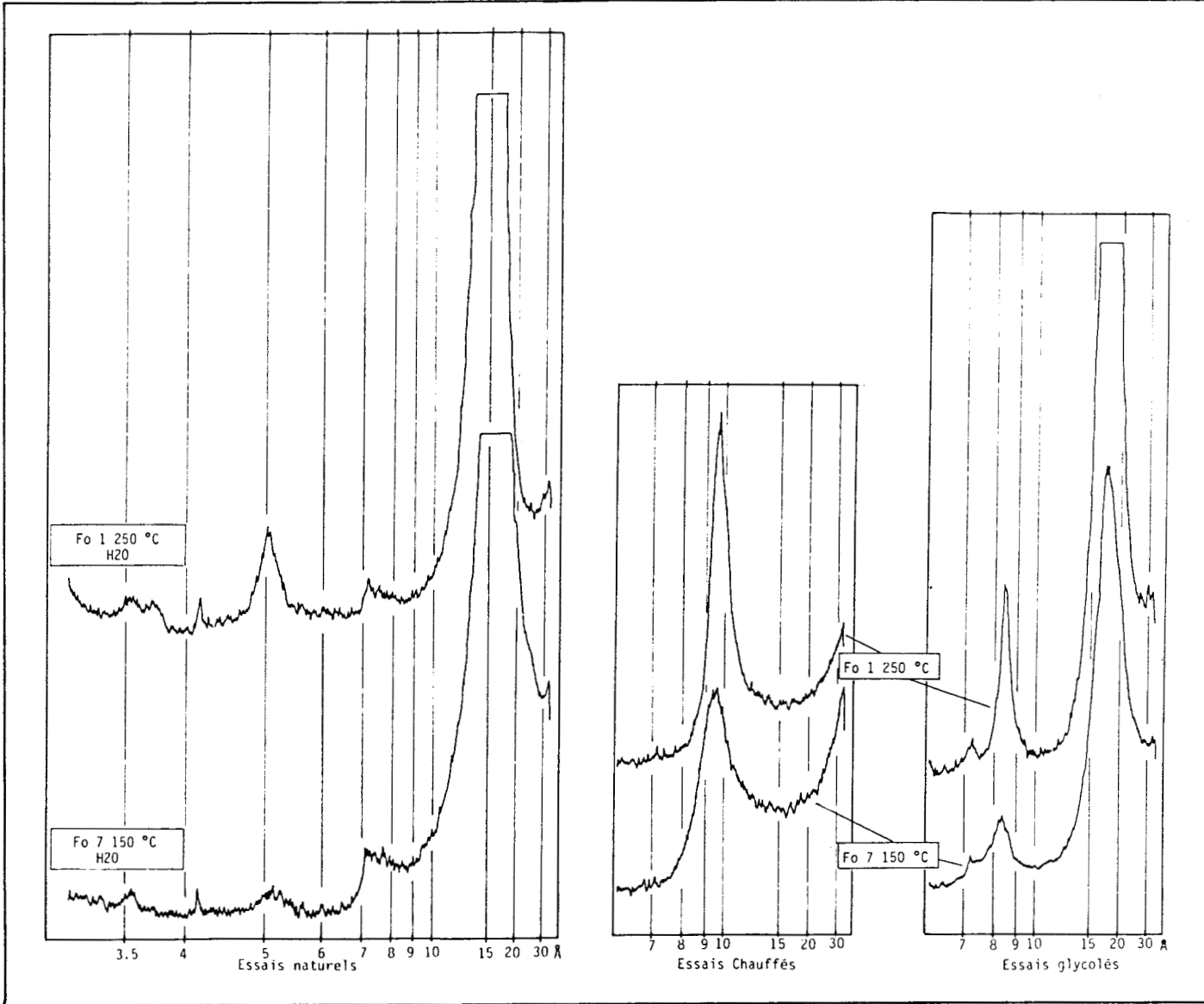
Annexe 19: Répartition des températures autour des résistances chauffantes du "Buffer Mass Test"

n'	SiO2	Al2O3	MgO	Fe2O3	TiO2	K2O	Na2O	CaO	SO3
2	4,62	86,05	0,76	0,53	0,00	0,15	1,57	1,03	5,31
3	3,29	85,77	0,80	0,19	0,03	0,25	1,01	0,93	7,35
4	28,32	59,09	2,33	1,53	0,20	0,24	1,29	1,55	5,19
5	63,20	24,98	2,89	3,26	0,14	0,68	3,07	1,14	0,11
6	64,84	24,28	3,05	3,48	0,12	0,50	3,17	0,44	0,03
7	63,18	25,67	3,26	3,51	0,17	0,75	2,98	0,34	0,11
8	63,86	24,77	2,71	3,87	0,11	0,96	3,19	0,27	0,25
9	60,12	22,48	3,64	8,99	0,31	0,67	3,37	0,19	0,13
10	64,38	23,14	3,72	4,11	0,16	0,65	3,55	0,20	0,09
11	63,79	23,82	4,20	3,44	0,11	0,47	3,88	0,24	0,03
12	64,53	23,90	3,84	2,61	0,99	0,65	4,02	0,21	0,09
13	63,44	24,62	3,48	3,71	0,08	0,58	3,52	0,37	0,14
14	64,56	23,38	3,54	4,08	0,22	0,56	3,29	0,32	0,03
15	67,36	21,73	2,96	4,27	0,03	0,31	2,94	0,22	0,16
16	68,25	21,00	2,92	3,60	0,28	0,43	3,06	0,21	0,14
17	63,55	22,89	3,39	4,12	0,24	1,50	3,44	0,58	0,09
18	63,78	24,86	3,33	3,85	0,14	0,38	3,43	0,13	0,06
19	63,16	23,24	4,21	3,99	0,00	0,84	3,64	0,27	0,16
20	64,52	23,39	3,80	3,16	0,19	0,47	3,94	0,43	0,06
21	63,62	21,58	3,92	5,21	0,20	1,04	3,67	0,54	0,20
22	63,94	19,04	4,43	7,75	0,33	1,12	2,92	0,37	0,08
23	64,04	22,13	3,77	5,21	0,06	0,98	3,36	0,27	0,16
24	66,16	21,12	3,25	5,03	0,14	0,80	2,88	0,40	0,14
25	47,57	19,68	3,75	20,59	1,07	2,88	2,00	1,39	0,18
26	56,06	22,35	2,74	12,96	0,20	0,52	3,29	1,16	0,13
27	42,49	19,69	2,47	29,17	0,08	0,31	3,04	1,46	0,18
28	56,56	15,76	2,65	20,60	0,19	0,46	2,15	0,95	0,19
29	93,24	3,35	0,44	1,66	0,00	0,59	0,30	0,20	0,10
30	83,80	9,67	1,53	2,27	0,20	0,68	1,40	0,22	0,16
31	63,86	23,01	3,85	4,18	0,28	0,71	3,37	0,36	0,22
32	63,76	23,94	3,71	4,23	0,08	0,66	3,17	0,36	0,09
33	63,30	24,90	4,20	3,15	0,10	0,78	2,87	0,43	0,22
34	66,37	22,52	4,18	3,00	0,06	0,91	2,41	0,39	0,14
35	66,44	21,77	3,27	4,22	0,13	0,70	3,00	0,27	0,11
36	68,13	21,10	2,85	4,40	0,08	0,41	2,56	0,27	0,22
37	68,29	20,05	2,87	5,27	0,14	0,49	2,35	0,25	0,19
38	66,83	21,24	3,06	4,84	0,00	0,50	2,77	0,32	0,31
39	63,48	23,21	3,12	3,92	0,20	1,97	3,22	0,73	0,16
40	62,87	22,98	2,49	2,85	0,18	1,56	4,75	2,20	0,13
41	63,11	23,39	4,17	4,52	0,22	0,77	3,17	0,30	0,38
42	63,15	23,63	3,91	4,73	0,17	0,83	3,18	0,22	0,05
43	63,10	23,76	4,21	3,87	0,19	0,90	3,48	0,37	0,09
44	62,00	23,33	4,10	5,37	0,21	0,83	3,11	0,78	0,16
45	63,17	23,14	4,24	4,43	0,13	0,65	3,51	0,61	0,13
46	63,01	23,91	3,70	3,40	0,17	1,64	3,40	0,36	0,03
47	61,75	20,73	5,00	7,87	0,35	0,69	3,06	0,48	0,06
48	63,61	21,07	4,99	6,23	0,14	0,41	3,15	0,25	0,09
49	66,85	20,21	3,76	4,81	0,11	0,59	2,81	0,19	0,56
50	68,22	20,35	2,43	3,97	0,03	0,82	2,98	0,86	0,33
51	63,86	22,52	3,33	4,70	0,14	0,48	3,13	1,26	0,56
52	62,79	22,84	3,82	6,24	0,00	0,54	3,39	0,33	0,05
53	62,65	24,98	3,90	4,02	0,10	0,50	3,45	0,21	0,14
54	62,87	24,38	3,88	4,33	0,17	0,55	3,42	0,20	0,06
55	64,76	23,32	3,73	3,69	0,11	0,45	3,32	0,46	0,14

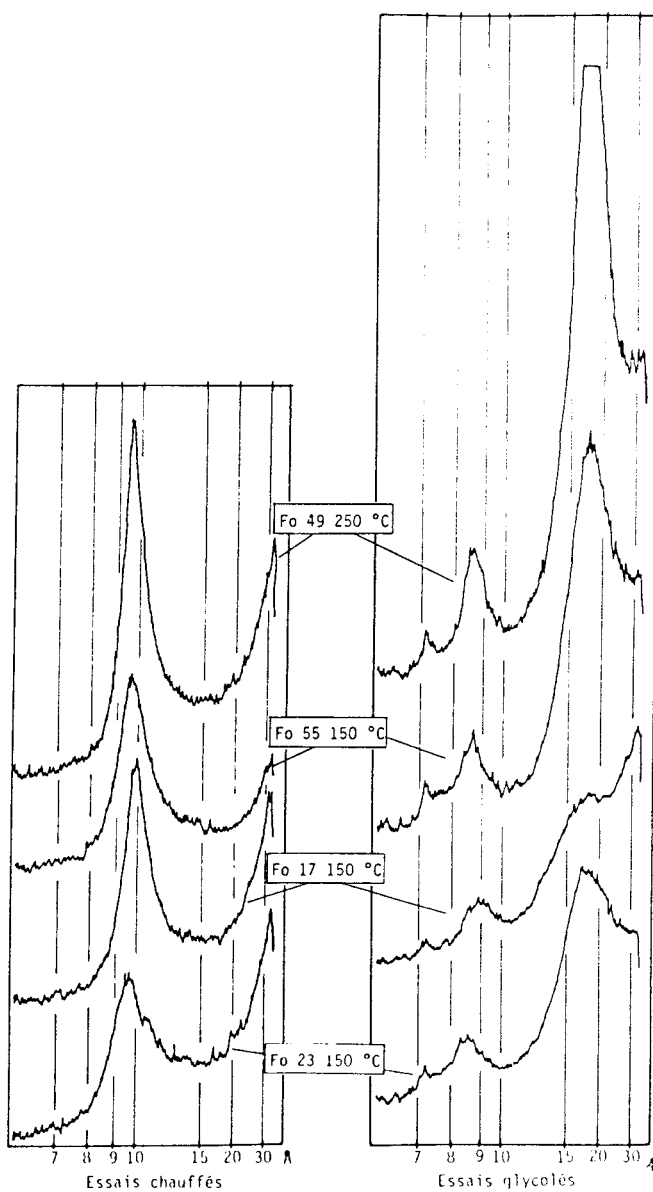
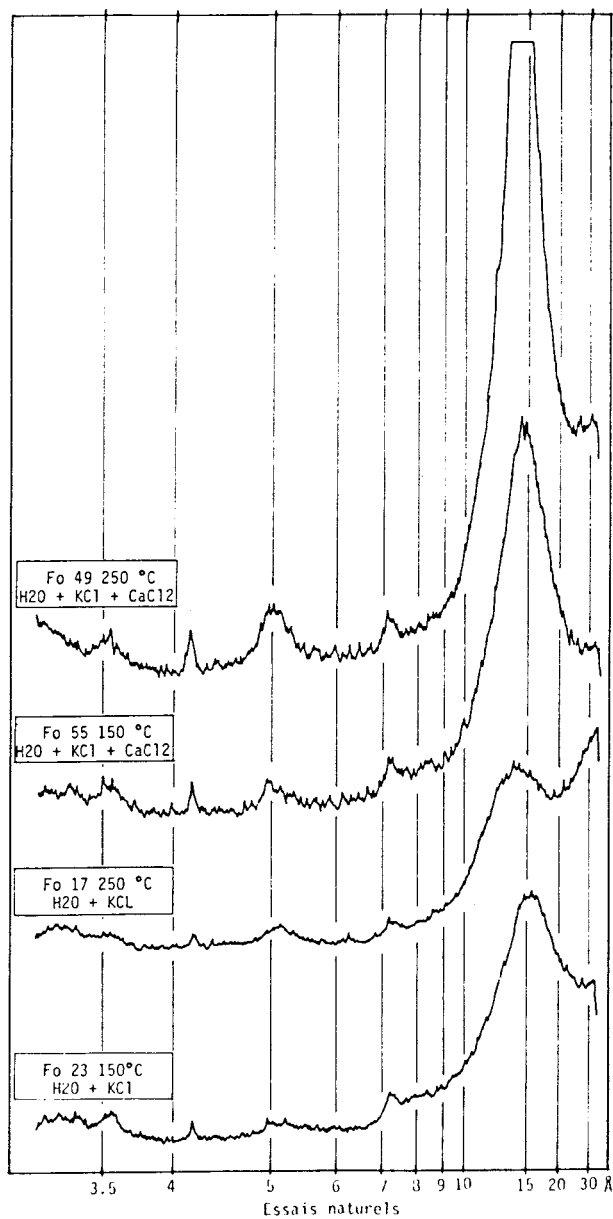
n'	SiO2	Al2O3	MgO	Fe2O3	TiO2	K2O	Na2O	CaO	SO3
2	68,47	20,82	3,03	3,62	0,19	0,22	2,39	1,03	0,23
3	66,24	20,82	2,88	3,47	0,14	0,31	4,06	0,80	0,16
4	69,85	21,18	3,07	2,63	0,11	0,16	2,44	0,50	0,05
5	63,44	24,49	3,07	4,66	0,19	0,18	2,88	1,09	0,00
6	64,27	19,59	3,33	4,95	0,32	0,28	2,79	4,31	0,16
7	63,46	24,10	3,56	4,29	0,20	0,24	3,23	0,83	0,09
8	60,18	24,17	0,54	0,96	0,00	2,07	6,70	5,05	0,33
9	65,26	23,44	4,04	2,97	0,25	0,35	2,73	0,71	0,13
10	63,47	25,79	3,02	3,56	0,05	0,14	2,76	0,84	0,09
11	75,79	15,84	2,19	2,32	0,12	0,89	2,04	0,67	0,05
12	64,88	23,22	3,32	3,14	0,18	0,09	3,99	0,99	0,08
13	66,62	21,97	3,15	4,12	0,05	0,47	2,45	0,91	0,20
14	67,44	22,98	2,95	3,55	0,11	0,17	1,96	0,46	0,39
15	67,25	21,86	3,00	3,09	0,18	0,30	3,04	1,05	0,16
16	66,85	21,42	3,37	3,78	0,16	0,18	3,36	0,72	0,16
17	69,03	21,80	3,65	3,23	0,12	0,37	0,84	0,77	0,18
18	67,89	21,44	3,59	3,18	0,12	0,36	2,56	0,73	0,14
19	65,09	23,68	3,88	3,07	0,09	0,34	2,79	0,90	0,12
20	67,62	21,93	3,24	3,58	0,12	0,09	2,98	0,42	0,02
21	65,21	24,64	3,82	2,94	0,05	0,22	2,01	0,85	0,17
22	66,72	22,48	3,07	3,52	0,21	0,21	3,22	0,45	0,12
23	67,28	22,62	2,82	3,08	0,22	0,09	2,34	1,52	0,03
24	65,14	23,71	3,15	4,08	0,19	0,18	2,72	0,67	0,15
25	66,51	23,40	2,84	3,87	0,15	0,23	2,09	0,73	0,17
26	66,34	24,08	2,87	2,85	0,11	0,19	2,84	0,48	0,05
27	66,30	21,61	3,27	3,39	0,18	0,25	3,84	1,14	0,00
28	70,52	19,02	2,74	3,16	0,11	0,18	2,60	1,20	0,41
29	72,65	17,95	2,99	2,56	0,11	0,18	2,36	0,92	0,16
30	68,16	21,17	3,51	2,51	0,03	0,55	3,45	0,54	0,08
31	64,31	21,14	4,28	3,94	0,49	0,95	2,72	2,06	0,03
32	65,09	23,52	3,59	2,69	0,17	0,10	4,20	0,62	0,00
33	59,71	24,15	0,89	1,42	0,18	0,55	7,47	4,98	0,51
34	67,40	18,96	3,72	3,75	0,26	0,50	3,54	1,09	0,67
35	60,16	26,75	4,73	2,96	0,00	0,11	3,27	0,57	1,37
36	59,44	24,93	5,33	5,67	0,14	0,49	2,86	0,79	0,26
37	57,70	24,23	4,21	7,82	0,42	0,76	3,63	0,96	0,12
38	65,74	23,45	3,74	2,75	0,10	0,15	3,49	0,44	0,15
39	60,19	24,22	5,61	3,69	0,30	0,23	4,48	1,00	0,08
40	66,49	22,28	3,85	2,51	0,13	0,15	3,58	0,84	0,20
41	65,01	24,57	3,36	2,44	0,12	0,42	3,44	0,55	0,09
42	64,11	24,86	4,16	1,97	0,21	0,25	3,11	1,13	0,21
43	65,29	23,30	3,64	2,35	0,19	0,21	3,09	1,63	0,30
44	68,76	20,31	3,39	1,72	0,07	0,81	4,05	0,71	0,13
45	63,96	24,43	4,32	2,08	0,20	0,29	3,53	0,90	0,11
46	64,16	24,15	4,21	2,42	0,26	0,94	3,32	0,46	0,09
47	66,74	22,54	3,17	2,61	0,15	0,67	3,06	0,98	0,08
48	68,32	22,03	3,11	2,18	0,08	0,24	3,47	0,42	0,00
49	65,35	22,88	3,60	2,65	0,08	0,40	4,30	0,48	0,12
50	66,39	22,35	3,68	2,47	0,11	0,28	3,95	0,62	0,15
51	20,51	7,69	0,00	17,95	5,13	2,56	25,64	5,13	0,00
52	66,10	23,05	3,48	2,67	0,18	0,34	2,69	1,27	0,21
53	62,39	24,18	3,88	4,78	0,00	1,49	0,00	1,49	1,79
54	53,20	22,56	4,04	2,02	1,01	1,68	9,76	3,37	1,35

Annexe 20: Analyses microchimiques des profils chimiques des échantillons MX 80 7 et MX 80 2

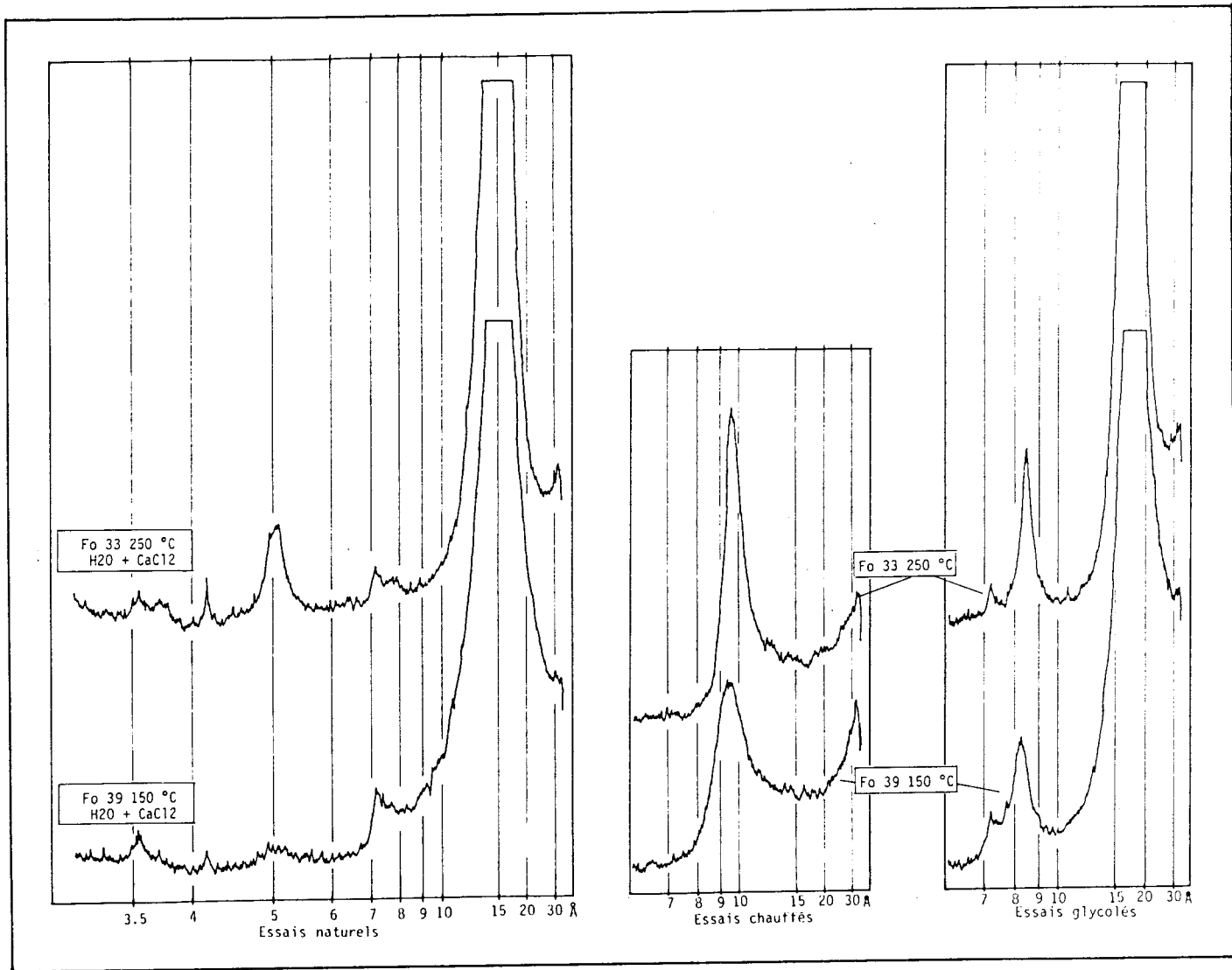




Annexe 21: Diffractogrammes des échantillons Fo 1 et Fo 7



Annexe 22: Diffractogrammes des échantillons Fo 17, Fo 23, Fo 49 et Fo 55



Annexe 23: Diffractogrammes des échantillons Fo 33 et Fo 39

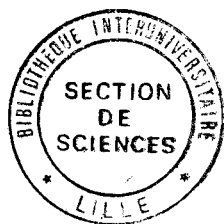
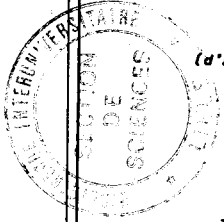


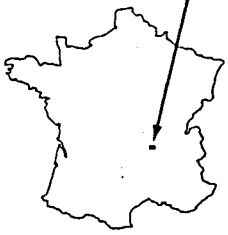
PLANCHE HORS TEXTE II

LOCALISATION DES AFFLEUREMENTS
DES ARGILES OLIGO-MIOCENES
DE LA PLAINE DU FOREZ

(d'après la carte géologique de MONTBRISON au 50000)



feuille de
MONTBRISON



← F1 Situation et
N° du sondage

- - - Faille

1Km

