

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté de Technologie

Département de Chimie Industrielle



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master

En Chimie Industrielle

Spécialité : Génie chimique

Présenté par

AMINA HENNICHE

Etude de l'interaction entre produits de corrosion de l'acier (Fe III) et bentonites algériennes dans les sites de stockage des déchets radioactifs

Réalisé sous la direction de :

M. F.Arbaoui Attaché de recherche, CRN Birine

Et

M. A. Khélifa A. Professeur. USD Blida

Blida, septembre, 2013

Dédicace

À mes très chers parents pour tous les efforts qu'ils ont consenti pour mon éducation et ma formation, que dieu les garde et les protège.

À mes chers Frères : Badro, Rachid, Mohamed, Youcef et Islam.

À Ma très chère sœur Chahrazed

À mon beau frère Alilo

À mes belles sœurs : Maha, Boha et Aicha

À mes neveux et mes nièces : Anis, Hazem, Nada, Merieme et Alaa.

À Mes très chères amies Nawel, Khaoula et Khadidja.

À tous mes amis du lycée

À tous mes amis de la cité universitaire, particulièrement : Meriouma et Sihem.

À tous mes amis du département de chimie industrielle, particulièrement : Wahiba, Othman, Meriem, Mohamed, Assia, Imène, Kheira, Ilyes, Walid, Soumia et Nabila.

À tous mes amis dont j'ai connus au CRNB

Je dédie ce travail

Enfin, à tous ceux que j'aime, et qui m'aiment

Amina

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Centre de recherche nucléaire de birine CRNB dans le laboratoire de la chimie de réacteur, en collaboration avec l'université Saad Dahleb Blida.

La première personne que je tiens à remercier est mon encadreur Mr Fahed Arbaoui Attaché de Recherche au CRNB. Merci monsieur pour ces quatre mois de travail commun. La liberté et la confiance que vous m'avez accordées m'ont permis de réaliser ce mémoire dans les meilleures conditions. Je ne compte plus le nombre de vos idées que je me suis finalement accaparé. Malgré votre emploi du temps (sur)chargé, c'est toujours avec bonne humeur que vous m'avez accueilli, et enfin ça me fait un grand plaisir de travailler avec vous.

Mes remerciements vont aussi à Mr A. Khélifa d'avoir accepté d'être mon co_promoteur et pour son aide et ses précieux conseils.

Je tiens à remercier Dr M.N. Boucherit, Maitre de recherche au Centre de Recherche Nucléaire de Birine, Chef du département chimie des réacteurs pour ses précieux conseils et les moyens qu'il a mis à notre disposition.

Mes remerciements vont également à Dr. A. Bouzidi chargé de recherche au centre de recherche nucléaire de birine pour ces précieux conseils, ses encouragements et son aide afin de finaliser ce travail.

J'adresse mes remerciements aussi à Mr S. Amzert, K. Brahimi, A Lounzar, A. Malki, Rahima, Nabila et Nadjat pour leurs bienveillances et leurs encouragements.

Mes spéciaux remerciements vont aussi à Mr O.Bouras, O. Cheknane, et Mme F.Zermane pour leurs aides et de m'avoir parvenir des articles dont j'avais besoin.

Mon dernier remerciement pour ma collègue Khaoula, pour son aide et son encouragement durant la réalisation de ce travail.

Enfin, je tenais également à remercier les membres du jury qui vont évaluer mon présent travail et qui ont bien voulu ma honorer par leurs présences.

SOMMAIRE

SOMMAIRE 2

Liste des figures	i
Liste des Tableaux.....	iii
Résumé.....	iv
INTRODUCTION.....	1
LES ARGILES	4
I.1. Définition de l'argile	4
I.2. Structure et Classification des minéraux argileux	4
I.2.1. Structure des argiles	4
I.2.2. Classification des argiles.....	6
I.2.2.1 Les minéraux phylliteux.....	6
I.2.2.1.1 Les minéraux de type 1/1	8
I.2.2.1.2. Les minéraux de type 2/1	9
I.2.2.2 Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux	11
I.2.2.3 Les minéraux interstratifiés	12
I.2.2.4. Les composés non phylliteux associés aux argiles	12
I.3.Origine de la Bentonite	12
I.3.1. Structure et composition de la bentonite	13
I.4. Propriétés des Bentonites	14
I.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC)	14
I.4.2. La surface spécifique	15
I.4.3. Gonflement	15
I.4.5 Différents types d'eau existent dans l'argile	16
I.5. Revue bibliographique de l'interaction Fer-Argile.....	16
PROCEDURE EXPERIMENTALE	19
II.1. Choix des matériaux argileux	19
II.2. Préparation des bentonite-Fer	19
II.3. Caractérisation par Diffraction des rayons X (DRX)	19
II.4. Analyse par WDXRF.....	20
II.5. Analyse calorimétrique DSC	20
II.6. Capacité d'échange ionique et surface spécifique	20

II.7. Indice de gonflement	22
II.8. Analyse de l'aluminium.....	22
II.9. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :.....	23
II.10. Etude électrochimique	23
RESULTATS ET DISCUSSION	19
III.1. Diffraction des rayons X (DRX)	25
III.2. Analyse par WDXRF	29
III.4. Etude thermodynamique par DSC.....	30
III.5. Dissolution de l'aluminium.....	32
III.6. Capacité d'échange cationique et surface spécifique	32
III.7. Indice de gonflement.....	33
III.8. Spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier :.....	35
III.9. Etude électrochimique.....	36
CONCLUSION GENERALE	38
REFERENCES.....	40

Liste des figures

Figure I. 1 Représentations schématiques respectives des plans anioniques X (a), Y (b) et Z (c) [6]..... 5

Figure I. 2 Représentation schématique des structures en feuillets des argiles [7]..... 6

Figure I. 3 Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d’octaèdres alumineux (cas de la kaolinite) [6]..... 8

Figure I. 4 Projection d’une couche octaédrique idéale d’un minéral 1/1 indiquant la position des atomes d’oxygène et des groupements hydroxyle des différents sites octaédriques [5]..... 9

Figure I. 5 Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d’octaèdres alumineux (cas d’une illite) [5]. 10

Figure I. 6 Structure des minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux : (a) Palygorskite ou attapulgite ; (b) Sépiolite [6]. 12

Figure I. 7 Structure de la montmorillonite [4]. 14

Figure II. 1 structure chimique de bleu méthylène..... 21

Figure II. 2 Schéma descriptif d’un montage électrochimique. 23

Figure II. 3 Image de l’électrode de travail. 24

Figure III. 1 Diffractogramme de rayons X de la bentonite de Maghnia-Na..... 25

Figure III. 2 Diffractogramme de rayons X de la bentonite de Mostaganem-Na. 25

Figure III. 3 Diffractogramme DRX de la bentonite de Maghnia –Fe..... 27

Figure III. 4 Histogramme des distances basales d001 de la Mont Maghnia -Fe. 27

Figure III. 5 Diffractogramme DRX de la bentonite de Mostaganem –Fe. 28

Figure III. 6 Histogramme des distances basales d001 de la Mont Mostaganem -Fe..... 28

Figure III. 7 Courbes de la DSC pour l’argile de Mostaganem brute et ferrifère(a) et l’argile de Maghnia brute et ferrifère(b). 31

Figure III. 8 Histogramme de la concentration d’aluminium pour les deux argiles Mag et Mos. 32

Figure III. 9 Histogramme de l’indice de gonflement (a) pour l’argile de Mag brute et ferrifères, (b) pour l’argile de Mos brute et ferrifères. 34

Figure III. 10 Spectres infrarouge à transformée de Fourier FTIR de l’argile de Maghnia (a) et l’argile de Mostaganem (b). 35

Figure III. 11 courbes potentiodynamiques de différents types d'argiles brutes. 36

Figure III. 12 Courbes potentiodynamiques d'argile Maghnia- Fe (a) et de Mostaganem-Fe (b)
à différentes concentrations en Fe, dans NaCl. 37

Liste des Tableaux

Tableau I 1 Classification des minéraux argileux 7

Tableau I 2 caractéristiques des minéraux 15

Tableau II. 1 Composition de l’acier en pourcentage massique 24

Tableau III. 1 Distribution des phases argileuse dans les deux bentonites 26

Tableau III. 2 Analyse élémentaire des deux bentonites..... 29

Tableau III. 3 Résultats de la CEC et SS par la méthode de bleu de méthylène..... 33

الملخص

درسنا في هذا العمل تأثير أيونات الحديد(III) على عينتين من البنتونيت من الغرب الجزائري : بنتونيت من مزيلة (ولاية مستغانم) و البنتونيت الأخر من مغنية (ولاية تلمسان)، ركزنا في هذا العمل على التبادل الشحني المحضرة بواسطة محلول ($FeCl_3$) بمختلف تركيزات (0,01, 0,1, 0,3, 0,7, 1,0 مول) مع الاثنتين من البنتونيت. تخضع العينات المعدة للتحليل بالأشعة السينية DRX بعد الانتهاء من تحضير العينات. أظهرت التحاليل ان بنتونيت مغنية تحوي مونتموريونيت أكثر من بنتونيت مستغانم، كما لاحظنا أن استبدال الألمنيوم بالحديد(III) في طبقة ثماني السطوح يؤثر على قدرة التبادل الشحني و خاصية الانتفاخ لدى المادتين . من خلال تحليل الألمنيوم تبين أن عملية الاستبدال موجودة بنسبة أكبر لدي بنتونيت مغنية. كما تبين من خلال استعمال تقنية المسح الحراري التفاضلي DSC تأثير ظاهري تبخر الماء و كذا ظاهرة فقدان روابط الهيدروكسيل بالحديد(III). كما بينت التجارب الكهروكيميائية أن كمية الشحنات التي تعبر النظام : معدن/طين/محلول تتوافق مع عملية التبادل الشحني في حالة بنتونيت مغنية.

الكلمات المحورية: بنتونيت جزائرية، حديد(III)، التجارب الكهروكيميائية، DRX، DSC.

Résumé

Dans le présent travail, nous avons étudié l'effet de $Fe(III)$ sur deux bentonites de l'ouest algérien: gisement de M'zila (wilaya de Mostaganem) et gisements de Maghnia (wilaya de Tlemcen). L'approche utilisée repose sur l'échange cationique de $Fe(III)$ sous forme de solution ($FeCl_3$) à différentes concentrations (0.01, 0.1, 0.3, 0.7M) avec les deux bentonites. Les échantillons préparés ont fait l'objet d'une caractérisation par DRX afin de déterminer leurs compositions phasiques respectivement. L'analyse a révélé que la bentonite de Maghnia (Mag) détient plus de montmorillonite que celle de Mostaganem (Mos).

Nous avons remarqué que la substitution de l'aluminium par le fer(III) dans la couche octaédrique affecte le pouvoir d'échange cationique et les propriétés de gonflement des deux matériaux. A travers l'analyse de l'aluminium nous avons constaté que la substitution est plus importante pour la bentonite de Mag. De plus l'étude thermodynamique par DSC a montré que les phénomènes de la déshydratation et de la déshydroxylation sont influencés par le fer(III).

Les expériences électrochimiques ont montré que la quantité de charge qui traverse le système Acier/argile/solution dépend de la CEC dans le cas de la bentonite Mag.

Mots clés : bentonite algérienne, $Fe(III)$, Les expériences électrochimiques, DRX, DSC.

Abstract

In the present work, we have studied the iron (III) ions effect on two bentonites, originated from the western Algeria: Deposit of M'zila (wilaya of Mostaganem) and the deposit of Maghnia (wilaya of Telemcen). The approach used is based on the exchange cationic of Fe (III) of (FeCl₃) solution at different concentrations (0.01, 0.1, 0.3, 0.7 M) with the two bentonites. The prepared samples were characterized by XRD, the analysis show that the bentonite of Maghnia contains more Montmorillonite than of Mostaganem one.

On another hand, the substitution of the aluminum by iron (III) in the octahedral layer affects the cationic exchange capacity (CEC) and swelling properties of the two materials. The substitution of aluminum is more pronounced with Mag bentonite.

The thermodynamic study using DSC technique showed that, dshydration and dehydroxylation phenomena in both materials are influenced by Fe(III).

The electrochemical study showed that the quantity of electric charge that crosses the system steel/clay/solution depends greatly on the CEC in the case of the bentonite Mag.

Key words: Algerian Clays, Fe (III), electrochemical study, XRD, DSC.

INTRODUCTION

Le développement technologique, l'amélioration du niveau de vie et la concurrence industrielle ont poussé la technologie à augmenter, développer et diversifier ses sources d'énergie. Les problèmes causés à l'environnement par l'emploi croissant des sources fossiles et leur épuisement ont motivé la recherche et le développement de nouvelles sources énergétiques dites propres. Parmi ces sources, le nucléaire jouit d'un intérêt particulier non seulement de point de vue énergétique, mais dans d'autres domaines d'application (médecine, pharmacie, agronomie, etc.).

L'exploitation des réacteurs nucléaires génèrent des déchets radioactifs qui ne peuvent correspondre à aucun usage futur. Ces déchets sont traités et classés d'après leurs activités et leurs temps de demi-vie. La catégorie dite HAVL (haute activité et à vie longue) nécessite des conditions particulières de stockage, ces déchets qui peuvent avoir une durée de vie qui avoisine les dix mille ans sont stockés dans des sites géologiques profonds dans des colis en acier inox qui sont mis dans des conteneurs généralement faits en acier au carbone. Ce choix a été appuyé par différentes raisons, parmi lesquelles on peut citer : protéger ces déchets des "accidents" susceptibles de se produire en surface, garantir un environnement stable et favorable à l'intégrité, assurer une barrière naturelle capable de ralentir ou d'arrêter la migration des radioéléments.

Le confinement des déchets nucléaires en formations géologiques profondes repose sur un concept "multi-barrières". Ce dernier consiste à interposer entre les éléments radioactifs et la biosphère des barrières successives, en vue de minimiser le risque de relâchement des radionucléides (principe de redondance). Une deuxième fonctionnalité du concept multi-barrières est de compléter la protection entre les barrières (principe de complémentarité).

L'ensemble de ces colis sont entourés d'une barrière ouvragée en argile naturelles gonflantes compactées. L'argile présente le double avantage de s'opposer à l'infiltration de l'eau de l'environnement vers les colis d'une part, et de l'autre à la migration des radionucléides des colis vers la biosphère et ceci grâce à une faible perméabilité, un faible

coefficient de diffusion des espèces dans sa structure et également à sa capacité de rétention des cations.

L'acier au carbone est le matériau le plus utilisé dans le stockage des déchets radioactifs (HAVL). Il présente des propriétés intéressantes : flexible lors de la fabrication, bonne résistance à la corrosion, une grande expérience industrielle, et un coût relativement faible [1].

La corrosion de l'acier au carbone est largement étudiée dans le milieu aqueux, le processus est géré par deux mécanisme : la formation d'un film passif d'oxyde de fer (corrosion généralisée) et la destruction partielle de l'oxyde par piqûration (corrosion par piqûre) [2].

Les ions de fer (II) produits par la corrosion généralisée du matériau forment l'hydroxydes de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Ce dernier cristallise conformément à différentes formes selon la composition du milieu: goethite, lepidocrocite, hematite ou maghemite. Sous l'influence de la chaleur dégagée par les colis, le fer (II) s'oxyde rapidement en Fe(III).

Pour les aciers au carbone en contact avec des argiles, le processus devient plus compliquer en raison d'autre paramètres qui influent sur le processus de corrosion tel que : l'acidité de l'argile, la porosité du matériau, la concentration d'oxygène, ainsi que la capacité de l'argile à transporter les produits de corrosion.

Dans le présent travail, nous avons choisi de travailler sur deux bentonites de l'ouest algérien, le premier gisement de bentonite se trouve à M'zila dans la wilaya de Mostaganem, le second se trouve à Hammam Boughrara dans la wilaya de Tlemcen, les deux gisements sont sous la direction de l'Enterprise ENOF (Entreprise Nationale des Produits Miniers Non-Ferreux).

Ce travail a été réalisé au niveau du Laboratoire d'analyse chimique au sein du Centre de Recherche Nucléaire de Birine. Les principaux objectifs visés sont :

- Préparer des bentonites ferrifères,
- Déterminer l'influence des ions ferriques sur les paramètres cristallins des deux bentonites,
- Déterminer l'influence des ions ferriques sur les propriétés thermodynamiques de la bentonite,
- Déterminer l'influence des ions ferriques sur l'indice de gonflement,

- Déterminer l'influence des ions ferriques sur la capacité d'échange cationique et la surface spécifique,

Le mémoire s'organise en deux parties:

- La première partie est consacrée à une étude bibliographique qui s'articule autour d'un seul chapitre dans lequel nous avons décrit les différentes classes ainsi que les principales propriétés d'argile et l'effet de l'interaction fer argile.

- La seconde partie est dédiée aux essais expérimentaux et à la discussion des résultats. Elle est composée de deux chapitres. Le deuxième chapitre traite en détail les protocoles expérimentaux. Le troisième chapitre englobe les résultats obtenus et leurs discussions.

L'étude s'achève par une conclusion générale résumant les résultats essentiels ainsi que les recommandations, et les perspectives liées au sujet, qui peuvent être envisagées pour la suite de l'étude.

LES ARGILES

1.1. Définition de l'argile

Le terme « argile » est complexe car il a plusieurs sens selon l'échelle ou la discipline considérée, en mécanique des roches, en physique du sol, ou en pharmaceutique ; il désigne, selon le cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique. Sous cette appellation générique se cache donc une grande variété de matériaux, qui sont de nature bien précise (à base de silicate) et de propriétés bien spécifiques [3].

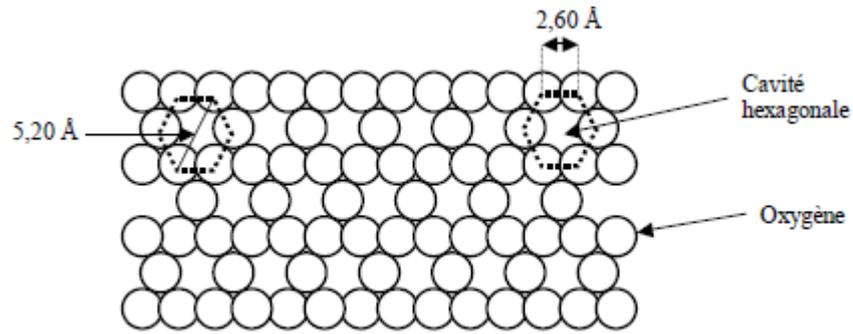
En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [4].

1.2. Structure et Classification des minéraux argileux

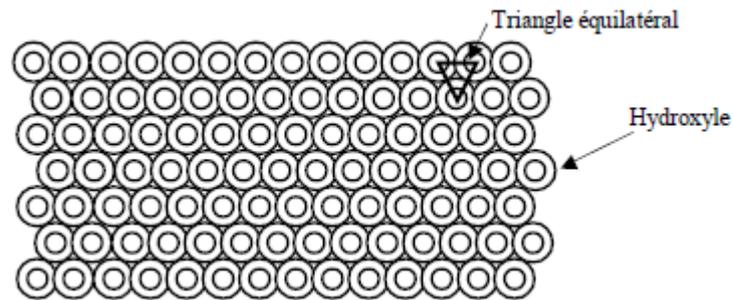
1.2.1 Structure des argiles

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates. Ils sont structurellement constitués d'un agencement de tétraèdres siliciques (SiO_4^{4-}) et/ou éventuellement AlO_4^{5-} , et d'octaèdres aluminiques et/ou magnésiques.

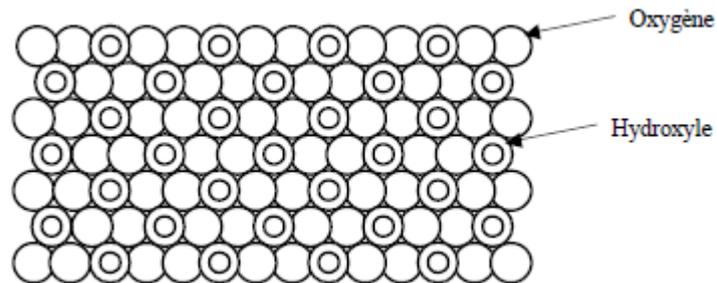
Ces tétraèdres et ces octaèdres résultent de la superposition de trois types de plans anioniques disposés parallèlement et contenant des anions oxygène et des groupements hydroxyle. Ces plans dénommés X, Y et Z sont représentés sur la Figure I-1. Ils sont séparés par un espace dit interfeuillelet qui peut être occupé par des cations éventuellement hydratés. L'ensemble feuillet-espace interfeuillelet forme une unité structurale. L'épaisseur de cette unité est appelée distance basale. C'est une caractéristique essentielle des minéraux argileux [5].



(a) Représentation schématique du plan anionique X



(b) Représentation schématique du plan anionique Y



(c) Représentation schématique du plan anionique Z

Figure I. 1 Représentations schématiques respectives des plans anioniques X (a), Y (b) et Z (c) [6].

Selon la structure chimique des argiles, il est possible de les classer en trois groupes les plus rencontrés dans la nature : la famille de Kaolinite T-O, la famille d'Illite T-O-T et la famille de smectite T-O-T.

Comme la précédente, les smectites appartiennent au groupe des phyllosilicates 2:1 ou TOT (une couche d'octaèdres entre deux couches de tétraèdres).

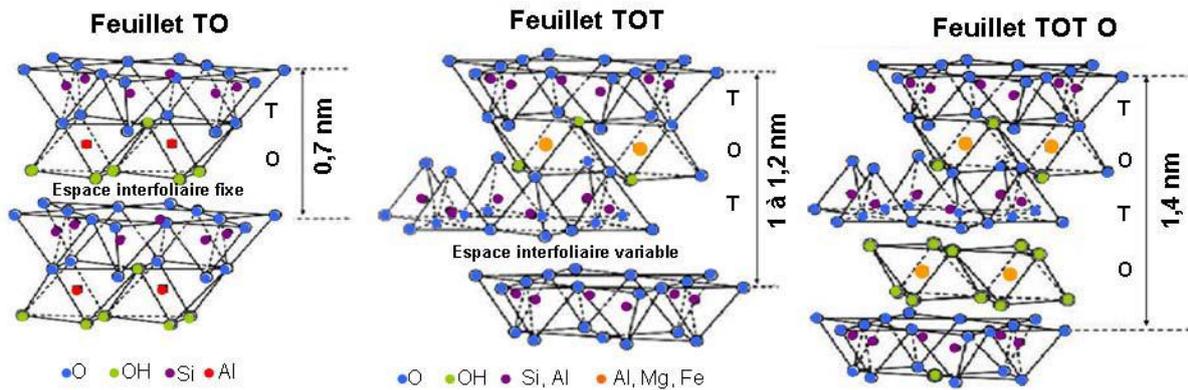


Figure I. 2 Représentation schématique des structures en feuillets des argiles [7].

I.2.2 Classification des argiles

La classification et la nomenclature des minéraux argileux restent délicates car les espèces microcristallines qui les constituent sont sujettes à des variations de composition dues aux nombreuses possibilités de substitution. A cela s'ajoutent deux autres contraintes : l'une, d'ordre structural, concerne les feuillets et leur mode d'association, l'autre, d'ordre technique, provient de la difficulté de séparer les cristallites des corps étrangers non cristallisés auxquels ils sont associés à l'état naturel. En conséquence, la nomenclature et la classification des minéraux argileux a connu une évolution au cours du temps. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi, sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue 3 grandes familles :

- ✓ Les minéraux phylliteux,
- ✓ Les minéraux fibreux,
- ✓ Les minéraux interstratifiés.

I.2.2.1 Les minéraux phylliteux

Les minéraux phylliteux sont de loin les plus répandus et les plus étudiés (**tableau I.1**). Ce sont des minéraux argileux qui présentent une structure en feuillet. Leur classification en grands groupes structuraux s'appuie, d'une part, sur le mode d'association des couches structurales et, d'autre part, sur le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (caractère di- ou tri-octaédrique). Selon la séquence d'empilement des couches à l'intérieur du feuillet, on distingue les minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T).

Tableau I 1 Classification des minéraux argileux

Minéraux 1/1	Minéraux	
	Dioctaédriques	Trioctaédriques
1T + 1O = 4,5Å charge électrique du feuillet ≈ 0 1T + 1O + Esp. Int. = 7Å	KAOLINITE Kaolinite, dickite, nacrite	SERPENTINE Amesite, berthiérine, Chrysotile, antigorite, lizardite, cronstedtite, greenalite
MINÉRAUX 2/1	MINÉRAUX	MINÉRAUX
	DIOCTAEDRIQUES	TRIOCTAEDRIQUES
1T + 1O + 1T = 7Å charge électrique du feuillet ≈ 0 1T + 1O + 1T + Esp. Int. = 9Å	PYROPHYLLITE	TALC
Charge électrique du feuillet: 0,2 – 0,6 1T + 1O + 1T + Esp. Int. = 10 → 18Å Esp. Int. : cations ± hydratés (Ca, Na) (Ch : 10Å ; 2H ₂ O : 14Å ; EG : 17Å)	SMECTITES Al : montmorillonite, beidellite Fe : nontronite	SMECTITES Mg : saponite, stevensite, hectorite
Charge électrique du feuillet: 0,6 – 0,9 1T + 1O + 1T + Esp. Int. = 10 → 15Å Esp. Int. : cations ± hydratés (Ca, Na) (Ch : 10Å ; 2H ₂ O : 14Å ; EG : 14Å)	VERMICULITES	VERMICULITES
Charge électrique du feuillet ≈ 0,9 1T + 1O + 1T + Esp. Int. = 10Å Esp. Int. : cations non hydratés (K)	ILLITE, GLAUCONITE	
Charge électrique du feuillet ≈ 1 1T + 1O + 1T + Esp. Int. ≈ 10Å Esp. Int. : cations non hydratés (K, Na)	MICAS MOUS Al : muscovite, phengite, paragonite Fe : céladonite	MICAS Mg-Fe : biotite, lépidolite, phlogopite
Charge électrique du feuillet ≈ 2 1T + 1O + 1T + Esp. Int. ≈ 10Å Esp. Int. : cations non hydratés (Ca)	MICAS DURS Al : margarite, clintonite	
Charge électrique du feuillet variable 1T + 1O + 1T + 1O (Esp. Int.) = 14Å Esp. Int. : feuillets octaédriques (type brucite ou gibbsite)	CHLORITES donbassite CHLORITES DITRIOCTAEDRIQUES Cookeite, sudoite	CHLORITES Diabantite, penninite, chamosite, brunsvigite, clinocllore, thuringite, ripidolite, spheridanite.

(**T** : couche tétraédrique ; **O** : couche octaédrique ; **Eps.Int** : espace interfoliaire ; **Ch** : chauffage ; **2 H₂O** : 2 couches d'eau associée au cation interfoliaire ; **EG** : éthylène glycol)

I.2.2.1.1 Les minéraux de type 1/1

Les minéraux 1/1 sont encore notés *T-O* car constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique (*T*) accolée à une couche octaédrique (*O*). La distance basale de ces minéraux est comprise entre 7,1 et 7,4 Å. Le motif élémentaire est formé par un empilement de 3 plans anioniques (*X*, *Y* et *Z*) et de 2 plans cationiques selon la séquence suivante: [5]

- un plan non compact *X* d'atomes d'oxygène, qui forme la base des tétraèdres (SiO_4)⁴⁻
- un plan d'atomes de silicium ;
- un plan compact *Y* d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyle (hydroxyle interne) commun aux couches tétraédriques et octaédriques ;
- un plan d'atomes d'aluminium ;
- un plan compact *Z* de groupements hydroxyle (hydroxyles externes)

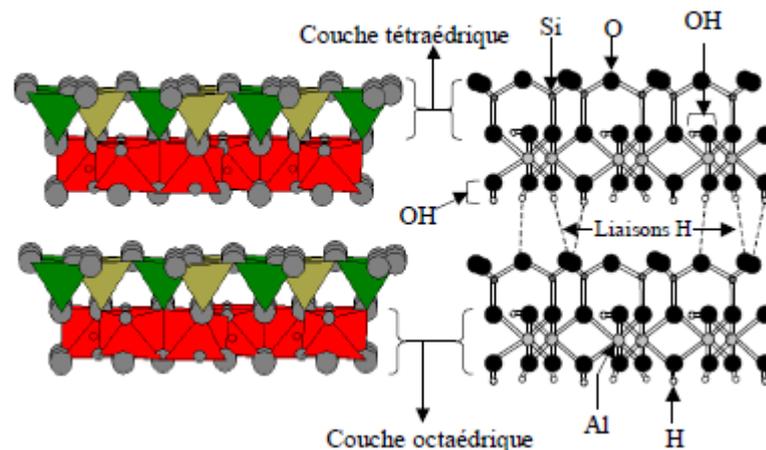


Figure I.3 Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite) [6].

À l'intérieur de la couche *T*, chaque tétraèdre (SiO_4)⁴⁻ est lié à 3 tétraèdres voisins par 3 de ses sommets. Le quatrième ion oxygène entre en liaison avec le cation de la couche octaédrique. Celle-ci, résultat de l'empilement des 2 plans *Y* et *Z*, définit 3 sites octaédriques (*A*, *B* et *C*) non équivalents qui se distinguent par la répartition des ions O^{2-} et des groupements OH^- apicaux, comme le montre la projection représentée sur la **Figure I-3**. Si le cation placé dans les octaèdres est trivalent, l'un de ces sites demeure inoccupé. La distinction entre les minéraux 1/1 repose sur la nature du site *A*, *B* ou *C* vacant. C'est ainsi que le minéral ayant tous ses sites *B* vides (afin d'assurer la neutralité électrique du feuillet) correspond à

une kaolinite idéale (bien cristallisée), alors que la dickite (qui est un de ses polytypes) est marquée par une alternance de sites *B* et *C* vacants.

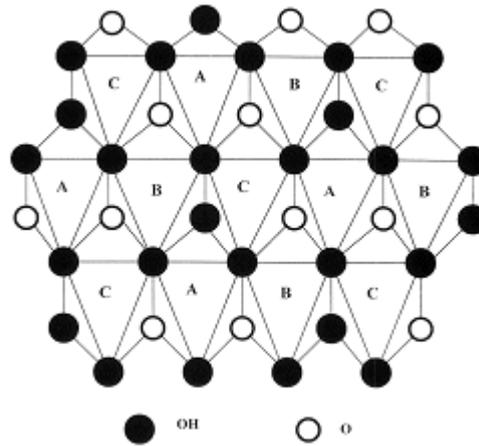


Figure I. 4 Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minéral 1/1 indiquant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyle des différents sites octaédriques [5].

Les liaisons Si-O ont un caractère covalent plus accentué que les liaisons Al-O dont la composante ionique est marquée. Les feuillets sont liés entre eux par des ponts hydrogène et des forces d'attraction de Van der Waals. Certains auteurs envisagent la possibilité d'une attraction électrostatique entre les deux surfaces basales des feuillets dont la polarité pourrait être opposée du fait de substitutions cationiques.

I.2.2.1.2. Les minéraux de type 2/1

On les appelle aussi minéraux *T-O-T* car leurs feuillets sont formés par 2 couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (**Figure I-5**).

Chaque couche tétraédrique forme un pavage bidimensionnel constitué d'anneaux pseudo-hexagonaux de 6 tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins. Les ions oxygène situés sur ces sommets partagés sont appelés "oxygènes pontants". Le quatrième oxygène de chaque tétraèdre assure la liaison avec un cation de la couche octaédrique. Chaque octaèdre est constitué de 2 groupements hydroxyle et de 4 atomes d'oxygène apicaux.

Au sein des minéraux 2/1, des substitutions cationiques sont souvent observées. Les ions Si^{4+} peuvent être remplacés par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} dans les couches *T*. Les ions Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Mn^{2+} peuvent se substituer aux ions Al^{3+} dans les couches *O*. Dans ces sites octaédriques, Li^+ peut aussi remplacer Fe^{2+} ou Mg^{2+} . Ces substitutions engendrent un déficit de charge compensé par l'intercalation de cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ou même Al^{3+} ...) dans l'espace interfoliaire.

Cet espace peut aussi accueillir des quantités variables d'eau pour hydrater ces cations. Les différentes substitutions et la teneur en espèce dans l'espace interfoliaire peuvent induire d'importantes modifications des propriétés de ces minéraux ; elles peuvent notamment avoir de l'influence sur leur comportement. Le taux de substitution dans les différentes couches permet de distinguer les différents sous-groupes de phyllosilicates 2/1. L'illite par exemple (phase micacée non expansible) diffère de la muscovite idéale par une substitution moins marquée dans les couches *T* et par une présence plus forte de l'eau et une teneur plus faible en cations K^+ dans l'espace interfoliaire. La formule des illites généralement admise est : $K_xAl_2(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ (avec $0,5 \leq x \leq 1$), sachant que le déficit de charge $z=x$.

L'illite est un produit d'altération des feldspaths potassiques (ou parfois de la muscovite) sous l'effet de processus physiques et/ou chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre

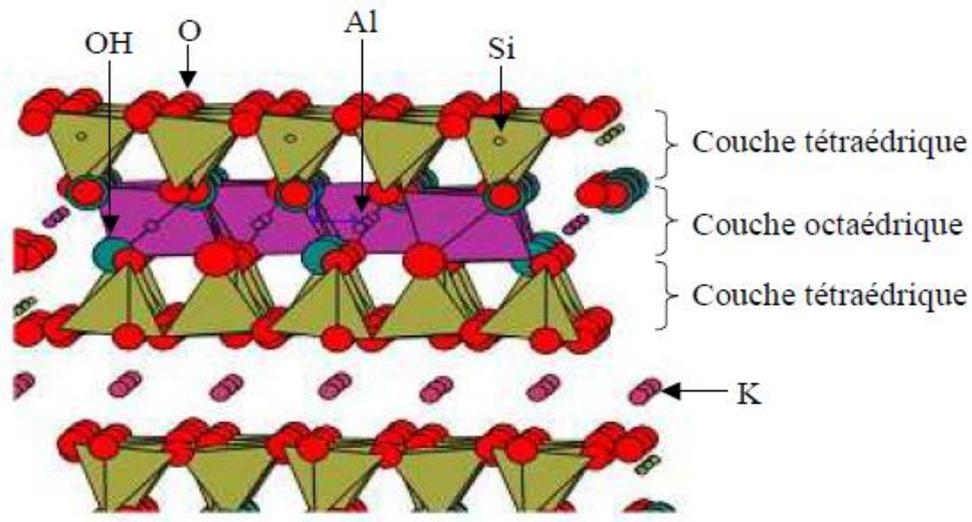


Figure I. 5 Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas d'une illite) [5].

Lorsque le déficit de charge du feuillet est compensé par une couche interfoliaire d'octaèdres renfermant des cations Mg^{2+} et/ou Al^{3+} hydroxylés, le minéral appartient au sous-groupe des chlorites. La distance basale est alors voisine de 14,0 Å. Ces minéraux ont pour formule générale : $[Si_{4-x}Al_xO_{10}Mg_3(OH)_2][Mg_{3-x}Al_x(OH)_6]$, les 2 sous-feuillets étant de charges respectives $z=-x$ et $z=+x$.

En l'absence de substitution cationique, z est nulle et l'espace interfoliaire est libre. La distance basale varie alors de 9,1 à 9,4 Å.

Si z est maximale, les cations compensateurs ne sont pas hydratés et la distance basale est comprise entre 9,6 et 10,1 Å. Un déficit intermédiaire est compensé par des cations interfoliaires hydratés. Dans ce cas, la distance basale dépend de la charge et du nombre de molécules d'eau liées à chacun de ces cations.

I.2.2.2 Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux

Les minéraux fibreux sont des espèces à pseudo-feuillets. Leur faciès fibreux résulte d'une discontinuité du feuillet selon l'axe b . Ce pseudo-feuillet est constitué de plans continus d'oxygène. Dans ces plans, les oxygènes sont aux sommets d'un hexagone plus ou moins régulier. Entre deux plans continus d'oxygène, on trouve deux plans discontinus formés d'oxygène et d'hydroxyle. L'empilement des deux plans discontinus forme des octaèdres enchevêtrés créant ainsi un ruban. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans. La largeur de ces rubans est caractéristique de chaque famille. Les oxygènes du plan continu forment la base de tétraèdre dont la pointe est constituée par un oxygène du ruban. Ces tétraèdres sont occupés en leur centre par des ions Si^{4+} . Les ions Mg^{2+} ou Al^{3+} occupent les lacunes octaédriques. Les rubans se terminent par des liaisons entre ces cations et des molécules d'eau. On distingue deux principales familles (**figure I.5**) :

- La famille des palygorskites (appelée aussi attapulgite) où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à cinq octaèdres. Les particules ont la forme d'aiguilles rigides.
- La famille des sépiolites où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres. Les particules ont la forme de fibres flexibles [6].

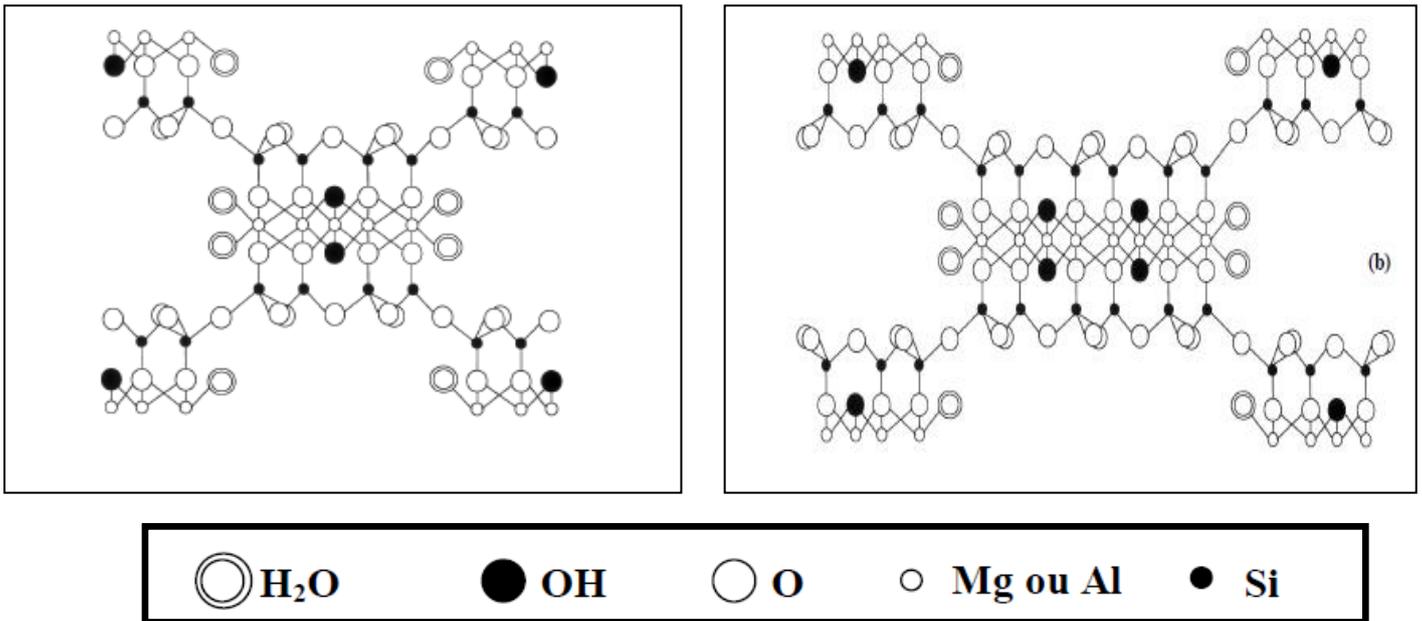


Figure I. 6 Structure des minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux : (a) Palygorskite ou attapulgite ; (b) Sépiolite [6].

Les minéraux interstratifiés sont constitués par l'empilement, plus ou moins régulier, de feuillets de natures différentes. On distingue deux types : les minéraux interstratifiés ordonnés où les feuillets différents, A et B, alternent suivant une séquence régulière (par exemple ABABAB...ou AABBBA...), les minéraux interstratifiés désordonnés où aucune loi ne régit l'alternance des feuillets (par exemple AB... ou BAABAB..., etc....) ; A et B étant des feuillets de natures différentes.

I.2.2.4 Les composés non phylliteux associés aux argiles

En plus des minéraux argileux, les argiles naturelles renferment, dans la plupart des cas, des minéraux non phylliteux qui sont en fait des impuretés. Il s'agit essentiellement des matières organiques, des gels des minéraux ferrifères, alumineux, siliceux, des composés du manganèse et des carbonates. Ces composés annexes peuvent être cristallisés ou amorphes. Les hydroxydes en particulier cimentent les argiles avec les autres composés et les transforment en agrégats. La présence de ces impuretés peut modifier les propriétés physicochimiques (par exemple l'adsorption et l'absorption) des argiles.

I.3.Origine de la Bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après

le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ..., etc). Elle est utilisée à l'état de poudre pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géomembranes bentoniques) et les déchets radioactifs (barrières ouvragées) [3].

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [8].

I.3.1. Structure et composition de la bentonite

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initial). Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisée par la **figure I.7**.

La montmorillonite est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau. Sa structure reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises, notamment celles d'Hoffmann, d'Edelmann et de Mc Conald.

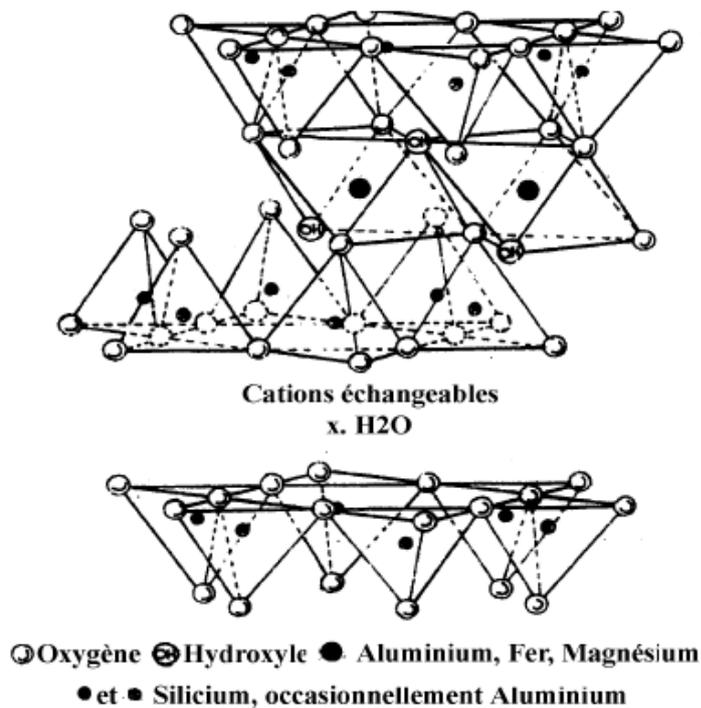


Figure I. 7 Structure de la montmorillonite [4].

I.4. Propriétés des Bentonites

Les bentonites se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

I.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes.

La capacité d'échange cationique (CEC) indique la capacité d'une argile à échanger des cations correspondants au nombre de cations monovalents, donc il est possible d'occuper les sites négatifs de 100 grammes d'argile par les cations compensateurs.

Elle s'exprime en centi_moles par Kg ce qui se traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100 g de produit (meq/100 g).

➤ La CEC externe dépend de sites de fixation des cations sur les surfaces externes. Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'introduisent et il y a

apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations.

➤ La CEC interne reflète le déficit de charge des feuillets 2/1 ; Elle dépend donc des charges permanentes. La substitution la plus fréquente est celle d'Al⁺³ par Mg⁺² dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile, la distance entre les sites négatifs situés à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possible.

Tableau I 2 caractéristiques des minéraux

Minerai	Capacité d'échange cationique (méq/100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus importants (dans la gamme de 80-150 méq/100g) parmi tous les minerais d'argiles en raison de leurs substitutions isomorphes élevé dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique.

I.4.2. La surface spécifique

Les argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important.

I.4.3. Gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau (c'est plus particulièrement le cas de la montmorillonite) ce qui a pour effet d'écarter les un des autres et traduisant ainsi un gonflement. On a deux types de gonflement :

a- Gonflement interfoliaire

L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organisent en couches mono moléculaires.

b- Gonflement interparticulaire

L'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argile. L'hydratation de l'argile est un phénomène réversible, elle peut être séchée ou gonflée à nouveau en gardant ces propriétés [9].

I.4.5 Différents types d'eau existent dans l'argile

Le caractère dipolaire de la molécule d'eau lui confère la propriété d'être attirée par l'intermédiaire de ses extrémités positives à la surface négative des minéraux argileux. Cette attraction modifie les propriétés hydrodynamiques de l'eau et cela dépend de la distance entre les molécules d'eau et la surface argileuse.

Nous pouvons distinguer trois types d'eau existant dans la matrice argileuse:

- l'eau libre remplissant les macropores entre les particules ; Elle peut être éliminée par séchage à l'étuve à une température de 105C°.

- l'eau liée qui occupent les espaces inter-feuillets par des interactions chimiques et électrique: elle a nécessité d'une température élevée de 200C°, sa quantité totale dépend de la surface spécifique.

- l'eau cristalline se situant au niveau des feuillets argileux et nécessite d'une température de 550C° [10].

I.5. Revue bibliographique de l'interaction Fer-Argile

Les argiles sont placées en contact de différentes sources de fer : le fer des surconteneurs entourant les déchets vitrifiés ainsi que le fer utilisé dans les structures du site de stockage. Après l'enfouissement des conteneurs et la fermeture du site de stockage, la désintégration des éléments radioactifs va engendrer une élévation de température et le milieu va progressivement se restaurer en eau ; le fer métallique dans ces conditions n'est pas stable.

Cette instabilité est accentuée par les éléments constitutifs de l'argile tels que le fer(III) structural qui est un agent corrosif fort.

Cette instabilité peut aboutir à une altération de l'argile s'accompagnant d'une dégradation de ses propriétés de barrière ouvragée.

Les mécanismes de formation et de transformation des argiles en présence d'oxydes et oxyhydroxydes de fer ont été longuement étudiés, ainsi que l'état du fer dans la structure des argiles.

A côté des interactions fer oxydé/argile, les études sur les interactions fer métal/argile sont très peu nombreuses, car la forme métallique du fer n'est pas un état stable « sur terre ». Les

études sur le contact fer métal/argile sont récentes et principalement liées à la problématique du stockage des déchets nucléaires.

➤ **L'effet du rapport F/A sur les produits de réaction [11]:**

L'augmentation du rapport Fer/Argile dans le milieu expérimental diminue les teneurs en Si et Al, et la diminution de la charge interfoliaire. Les argiles néoformées sont plus ferrifères et les évolutions cristalochimiques s'accroissent lorsque le rapport Fer/Argile est élevé.

➤ **Corrosion argileuse : réactivité des smectites [12]**

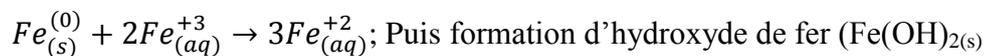
En plus d'une corrosion aqueuse faisant intervenir les protons de l'eau, l'oxydation du fer métal peut faire intervenir des agents oxydants provenant des argiles et plus précisément des smectites.

Des études conduites au laboratoire ont systématiquement mis en évidence une forte réactivité au cours des interactions **fer / argiles** avec la formation de phyllosilicates riches en fer.

De même, les expériences en milieux argileux compactés ont mis en évidence la formation d'un front de réactivité, marqué par la diffusion du fer, depuis les conteneurs jusqu'à la barrière ouvragée. Cette réactivité est dépendante de la proximité entre le métal et les matériaux argileux, elle est accentuée par l'effet du gradient thermique sur les migrations élémentaires. Ainsi, le fer produit (réduit ou oxydé) va migrer dans la barrière argileuse.

En effet, la smectite peut libérer des agents oxydants puissants comme le cation Fe^{3+} structural et les protons (structuraux ou dans l'interfoliaire) qui peuvent entrer en contact avec la surface du métal.

Le premier processus qui peut être décrit est la corrosion du Fer métal (Fe^0) au contact du Fe^{3+} qui produit du Fe^{2+} . Les demi-équations redox couplées donnent :



Ainsi, cette réaction est seulement possible s'il y a contact entre les deux matériaux.

En effet, il existe une corrélation entre l'hétérogénéité énergétique des sites d'interaction des surfaces latérales et le degré d'avancement de la réactivité Fe-smectite. Perronnet et al, (2007) ont montré aussi que le contact $Fe^{(0)}$ -smectite n'a pas lieu dans l'espace interfoliaire. C'est donc du fait d'interactions à distance que l'ouverture de l'espace interfoliaire influence la sensibilité de la smectite au $Fe^{(0)}$. Ainsi les auteurs mettent en avant le mécanisme du contact

du fer métal sur les faces latérales, qui déclencherait le processus de corrosion et le caractère réactif des smectites dioctaédriques.

Le second processus décrit est la corrosion par le proton de la smectite. En effet la smectite possède des protons dans sa structure ainsi que dans l'interfoliaire. 3 types de réactions possibles sont décrites : $\text{Fe}^{(0)}/\text{H}^+$ de bords de feuillets, $\text{Fe}^{(0)}/\text{H}^+$ structuraux des feuillets et $\text{Fe}^{(0)}/\text{H}^+$ de l'espace interfoliaire [12]. Cette hypothèse met en avant le rôle du H^+ comme un agent de la corrosion. En effet, Habert [12] décrit en premier une réaction directe entre le fer et l'argile en absence d'eau libre, le métal est oxydé au contact de la smectite par son « eau constitutive ». Cette réaction impliquerait le prélèvement de protons de la smectite par le fer métal. Lantenois [12] a mis en évidence, la corrosion à pH basique (faible quantité de H^+) en présence de smectites dioctaédriques. Ainsi l'hypothèse décrite dans cette corrosion argileuse est que les protons de la smectite peuvent être délocalisés, mobilisables et accessibles (H^+ bordure et structuraux) au contact de fer métallique ; ce qui favoriserait l'interaction du Fe réducteur sur les oxydants de la smectite, dont le Fe^{3+} octaédrique.

En résumé, la réactivité entre le Fe et la smectite est gérée par une réaction redox impliquant les agents oxydants de l'argile : H^+ , Fe^{3+} , qui sont transformés en H_2 et Fe^{2+} .

Elle conduit à la déstabilisation des smectites en gels réticulés à l'intérieur desquels peuvent nucléer des serpentines riches en fer. Par une réaction d'échange d'ions, le Fe^{2+} , libéré par la réaction de corrosion du $\text{Fe}^{(0)}$, peut rester soluble en solution uniquement dans l'espace interfoliaire où les H^+ délocalisés.

PROCEDURE EXPERIMENTALE

II.1. Choix des matériaux argileux

Dans la présente étude, nous nous intéressons à deux bentonites de l'ouest algérien qui nous ont été livrées par l'Entreprise Nationale des Produits Miniers Non-Ferreux et des Substances Utiles (ENOF, Algérie), et qui sont chargées par le sodium. Le premier échantillon est extrait du gisement de M'ZILA (Wilaya de Mostaganem) dénommé Mos, le second est extrait du gisement de Hammam Boughrara (Wilaya de Tlemcen) dénommé Mag.

II.2. Préparation des bentonite-Fer

Dans notre travail, on s'intéresse à étudier l'effet des ions fer (III) sur les propriétés des deux matériaux, pour cela nous avons mis en contact les deux bentonites avec une solution de fer (FeCl_3) à différentes concentrations, selon le protocole suivant [13]:

- 1- Préparation de solutions de FeCl_3 à différentes concentrations (0.01, 0.1, 0.3, 0.7 M),
- 2- Dispersion de l'argile dans la solution préparée à raison de 100 g/L,
- 3- Agitation de la suspension pendant cinq heures à l'aide d'une hélice d'agitation,
- 4- Siphonage (séparation du surnageant) pendant une journée dans une éprouvette de 1Litre,
- 5- Conservation du premier surnageant,
- 6- Rinçage avec une eau désionisée et siphonage jusqu'à ce que le test aux chlorures soit négatif ou stabilisation de la conductivité électrique du surnageant (5 à 8 fois),
- 7- Séchage du précipité dans une étuve à une température qui ne dépasse pas les 70°C ,
- 8- broyage et tamisage de l'argile à l'aide d'un tamis de 200mesh.

II.3. Caractérisation par Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée afin de caractériser les phases cristallines présentes dans les échantillons bruts ainsi que de l'effet des ions de fer(III) sur les phases constituants les deux matériaux (montmorillonite).

L'appareil utilisé est un diffractomètre automatique de marque Philips de type PW1710 (CRNB) équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) fonctionnant avec une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA. L'enregistrement des spectres se fait dans une plage d'angle 2θ comprise entre 2 et 50° . Le pas de mesure (2θ) est de $0,04^\circ$ avec un temps d'accumulation

de 1 seconde par pas. Le traitement des diffractogrammes est effectué par le logiciel X'Pert HighScore Plus version 2.1(2004) édité par PAN analytical.

II.4. Analyse par WDXRF

Les argiles brutes ont fait l'objet d'une analyse chimique élémentaire non destructive en utilisant la technique fluorescence X à dispersion de longueurs d'ondes (WDXRF). La technique permet de déterminer avec précision la composition chimique globale d'un échantillon solide, en éléments majeurs et en éléments traces jusqu'au niveau du $\mu\text{g/g}$. Son domaine d'investigation s'étend du Bore à l'Uranium, les analyses sont effectuées avec un spectromètre séquentiel à dispersion de longueurs d'ondes (MAGIXpro) du CRN Alger, avec un tube à fenêtre frontale (anode Rh). L'instrument est piloté par un micro-ordinateur qui supporte également le logiciel d'analyse. Cette technique a nécessité 8g de chaque type d'argile.

II.5. Analyse calorimétrique DSC

La calorimétrie différentielle à balayage permet de mesurer la variation de flux de chaleur entre une capsule contenant l'échantillon à analyser et une capsule vide servant de référence. Cette mesure permet d'enregistrer tous les changements d'état ou transition (exothermique ou endothermique) de l'échantillon, lorsqu'il est soumis à un cycle de températures. Pour notre cas, nous avons utilisé cette technique afin de déterminer l'influence des ions ferriques sur les températures d'évaporation d'eau interfoliaire et la température de déshydroxylation d'argile, ainsi que l'enthalpie reliée à chacun des deux phénomènes. Pour cela, nous avons utilisé un calorimètre SETARAM Système Evolution 1500 (CRNB). La masse de l'échantillon dans la capsule est comprise entre 5 et 20 mg. Les capsules sont soumises à un flux d'argon à $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ afin d'éviter tout processus de dégradation facilité par la présence d'oxygène. Les balayages sont effectués de 25°C à 800°C à la vitesse de $15^\circ\text{C}/\text{min}$.

II.6. Capacité d'échange ionique et surface spécifique

La capacité d'échange cationique (CEC) des argiles est déterminée par plusieurs méthodes [14-15] :

La CEC peut être déterminée en utilisant la saturation par le sodium, l'argile est au départ saturée par le sodium ensuite on remplace le sodium adsorbé sur les sites d'échange par un ion d'ammonium, la concentration du sodium extraite représente la CEC de l'argile présentée

en méq/100 g d'argile. Autres méthodes peuvent être utilisées pour la mesure de la CEC, diffraction des rayons X ou par infrarouge/chromatographie, adsorption de chlorure de césium, adsorption d'un complexe à base d'éthylène diamine de cuivre ou de cobalt, adsorption du chlorure de strontium (SrCl_2), adsorption du bleu de méthylène.

L'utilisation du Bleu de méthylène (MB) en contact avec l'argile peut nous informer non seulement sur la CEC mais aussi sur le pouvoir de gonflement et la surface spécifique [16]. Le bleu de méthylène est une molécule organique basique en combinaison avec un acide (Figure II.1)

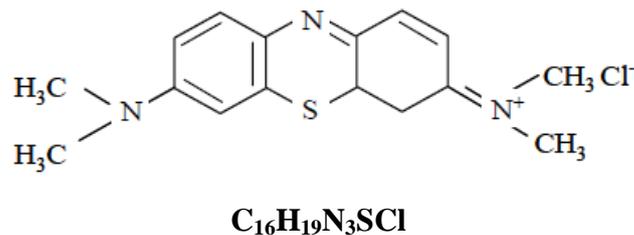
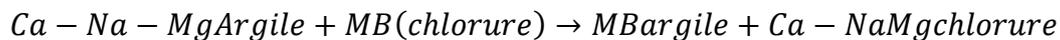


Figure II. 1 structure chimique de bleu méthylène.

Le bleu de méthylène remplace les cations contenus dans l'argile d'une manière irréversible comme l'indique la réaction suivante :



Pour la mesure de la CEC et de la surface spécifique simultanément, nous avons suivi les étapes suivantes [14 ; 15] :

- 1- Préparation d'une solution de MB de concentration 5 g/L avec une eau désionisée,
- 2- Préparation d'une suspension argileuse (brute et préparée) de 1g dans 50 mL d'eau désionisée, l'argile est ajoutée en petite quantité dans la solution afin d'éviter la formation agglomération tout en gardant une agitation de 400 à 700 rpm,
- 3- On ajoute des quantités de la solution de MB (1 mL) à la suspension argileuse chaque 5min,
- 4- Avant chaque ajout de MB on prélève une goutte de la suspension à l'aide d'une baguette en verre qu'on pose sur un papier filtre
- 5- La manipulation est achevée dès l'apparition d'un anneau bleu aux alentours de la suspension argileuse qui reste au milieu.

On note le volume total que nous avons versé et on calcule la CEC par l'équation suivante:

$$CEC = \text{volume MB(ajouté)} \frac{\text{masse MB}}{319.87} \times \frac{1000}{\text{volume MB(préparé)}} \\ \times \frac{100}{\text{masse d'argile(g)}} \text{ (még/100g)}$$

Concernant le calcul de la surface spécifique, il est effectué en utilisant l'expression suivante :

$$SAA = \frac{1}{319.87} \times \frac{1}{200} \times \text{volume MB (ajouté)} A_V A_{MB} \times \frac{1}{\text{masse d'argile}}$$

Avec :

A_V : nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$),

A_{MB} : surface d'une molécule de MB (130 \AA^2)

II.7. Indice de gonflement

Concernant cette propriété, nous avons utilisé le protocole récemment publié par ASTM (American society of matériels testing) D 5890-02 adapté particulièrement pour la mesure de l'indice de gonflement des bentonites.

L'expérience consiste à peser 2g d'argile broyée et tamisée à 200mesh ensuite dispersé dans 100mL d'eau désionisée par un incrément de 0,1g, cette suspension est versée rapidement dans une éprouvette de 100ml, et laisser pendant 24h, après l'écoulement de 24h, on note la hauteur de l'argile dans l'éprouvette en (mL), l'indice de gonflement est exprimé en mL/2g [14].

Par la suite, nous avons examiné l'influence de la salinité des deux sels (NaCl , CaCl_2) sur l'indice de gonflement, pour la gamme de concentration de 0,01à 1M (dans les 100mL).

II.8. Analyse de l'aluminium

Nous avons analysé par spectrométrie d'absorption atomique la concentration de l'aluminium dans le surnageant récupéré après le siphonage des échantillons, les échantillons ont été filtrés en utilisant un papier filtre de $0,45\mu\text{m}$. L'appareil utilisé est un Perkin Elmer Analyst400.

Avant de faire les analyses, on trace la courbe d'étalonnage pour s'assurer de la qualité de l'analyse.

II.9. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Les analyses par FTIR ont été effectuées par un spectromètre de type : INFRALUM FT-02, la gamme de balayage entre 400 et 1200 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Les échantillons en poudre sont préalablement broyés ensuite mélangés avec du KBr (séché à 120°C), le rapport massique est de: 99,7% de KBr et de 0,3% d'argile. Après mélangeage et homogénéisation, les échantillons sont comprimés au moyen d'une pastilleuse hydraulique sous une charge de 10 T cm^{-2} , pour obtenir à la fin des pastilles prêtes à l'analyse.

II.10. Etude électrochimique

L'étude électrochimique a été réalisée avec un montage électrochimique classique à trois électrodes schématisé par la figure II.1. Le potentiostat utilisé est de marque EG&G modèle Parstat 2273, piloté par le logiciel "Powersuite".

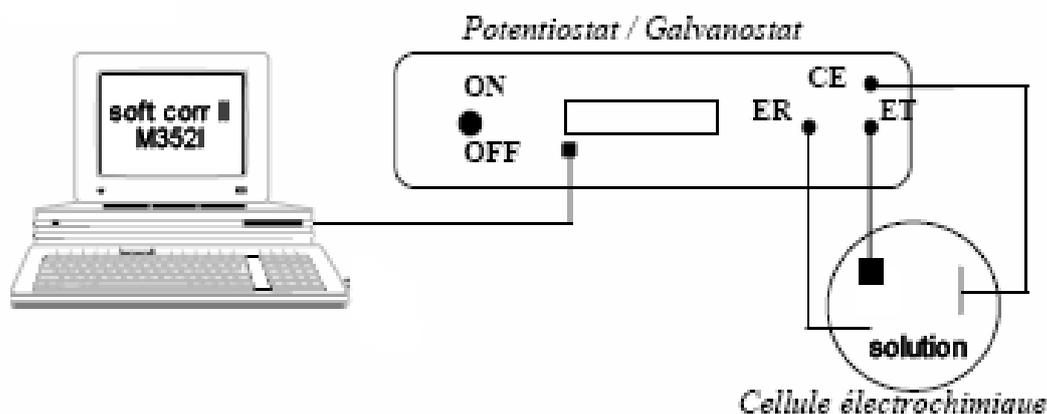


Figure II. 2 Schéma descriptif d'un montage électrochimique.

Une cellule thermostatée en verre d'une capacité de 250 mL a été adaptée pour contenir les trois électrodes et la solution étudiée. Nous avons volontairement choisi de travailler dans une solution aérée. L'électrode de travail est constituée d'un acier au carbone à 0,18 % dont la composition est illustrée dans le tableau II.1. Une seule face est exposée à la solution, sur l'autre face, nous avons soudé un fil électrique pour contrôler le potentiel de l'électrode. L'ensemble est protégé par un enrobage en résine figure II.3. Le potentiel de l'électrode de travail se réfère à une électrode de référence au calomel, saturée en KCl (ECS). La collecte du courant est assurée par une troisième électrode appelée contre électrode composée d'une feuille de platine de 20 cm^2 .

Les solutions de test ont été préparées à partir de réactifs analytiques et de l'eau désionisée ($1\mu\text{S}/\text{cm}$) le principal réactif utilisé est le chlorure de sodium : NaCl en poudre de masse molaire 58.45 g/mole, et avec une concentration de 0.01M. Avant chaque expérience, la surface est polie par un papier abrasif 1000 mesh, ensuite rincée avec l'eau désionisée.



Figure II. 3 Image de l'électrode de travail.

Pour les expériences électrochimiques où nous avons utilisé de l'argile, une pâte d'argile mouillée avec de l'eau désionisée est étalée sur la surface exposée de l'électrode de travail, d'épaisseur 0,5 mm.

Nos essais sont basés principalement sur des balayages potentiodynamiques qui consistent à faire varier le potentiel de l'électrode de travail et à collecter le courant. Dans nos expériences, les conditions expérimentales étaient les suivantes :

- Vitesse de balayage de : 1 mV/s ;
- Bornes de potentiel : de -1,0 à +1 V/ECS ;
- Sensibilité du courant : $1\mu\text{A}$;

Tableau II. 1 Composition de l'acier en pourcentage massique

Eléments	C	Mn	Si	P	S	Al	Ti	Ni	Cu	Mo	Sn
%	0.18	0.52	0.22	0.009	0.008	0.007	0.003	0.039	0.063	0.015	0.006

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

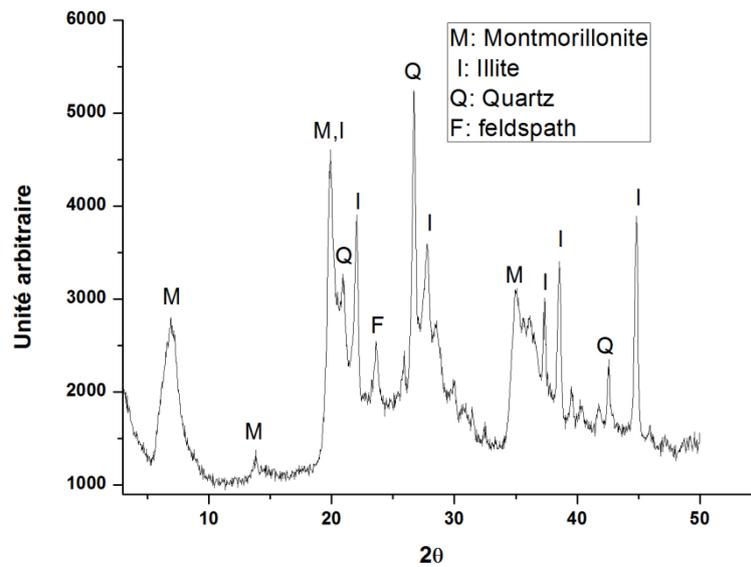


Figure III. 1 Diffractogramme de rayons X de la bentonite de Maghnia-Na.

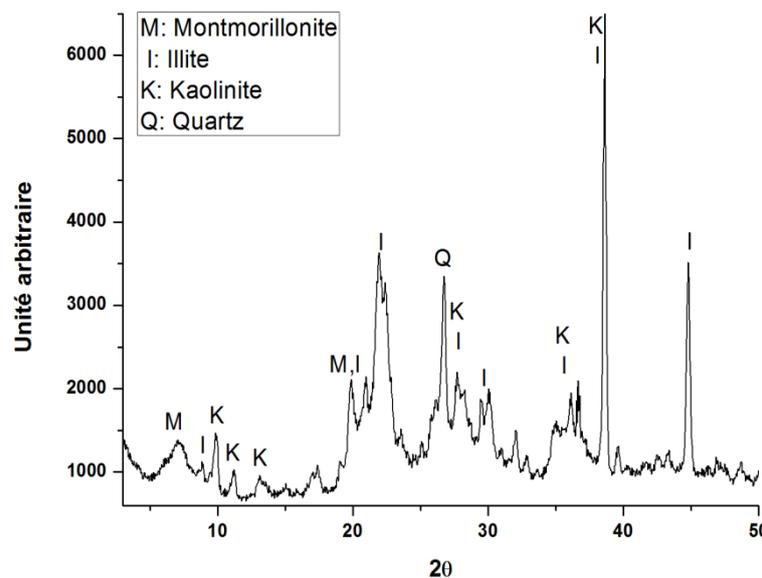


Figure III. 2 Diffractogramme de rayons X de la bentonite de Mostaganem-Na.

Sur les deux diffractogrammes, nous observons une différence dans la composition des deux bentonites. La bentonite de Maghnia contient de la Montmorillonite, de l'illite, du quartz et du feldspath, tandis que celle de Mostaganem contient de la kaolinite au lieu du feldspath. Rappelons que l'illite et la kaolinite sont deux espèces non gonflantes ayant une faible CEC qui influencent les propriétés de la bentonite en général. Le pourcentage de la distribution de ces phases dans les deux bentonites est donné dans le tableau suivant :

Tableau III. 1 Distribution des phases argileuse dans les deux bentonites

Phases	Bentonites	
	Mag (wt%)	Mos(wt%)
Montmorillonite	65-70	45-50
Illite	1-2	8-10
Illite/Smectite	minoritaire	minoritaire
Quartz	15-20	15-20
Calcite	1-2	2
Feldspaths K	5-10	3-5

Nous constatons d'après le tableau ci-dessus que la bentonite de Maghnia contient une proportion importante en Montmorillonite, cette dernière possède des propriétés importantes d'adsorption et de gonflement lui permettant un usage efficace pour le stockage des déchets radioactifs.

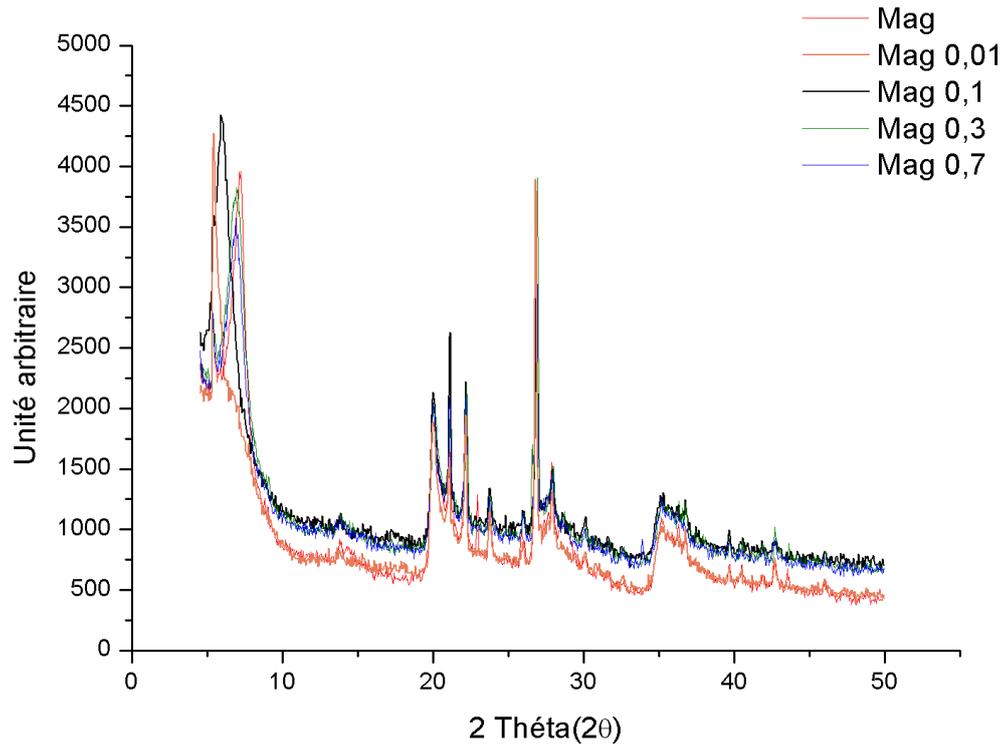


Figure III. 3 Diffractogramme DRX de la bentonite de Maghnia -Fe.

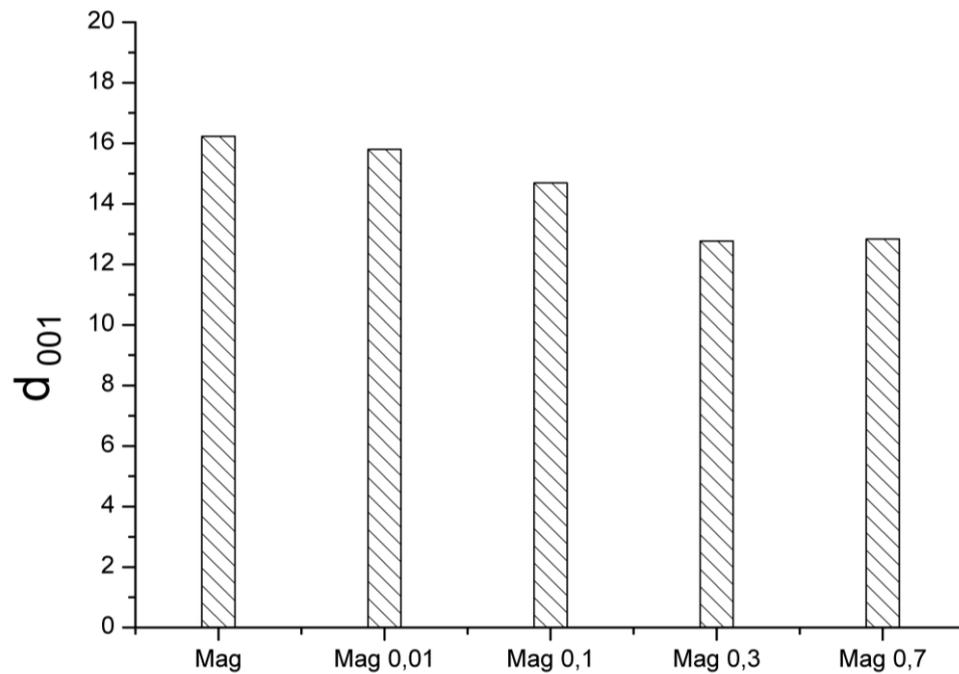


Figure III. 4 Histogramme des distances basales d_{001} de la Mont Maghnia -Fe.

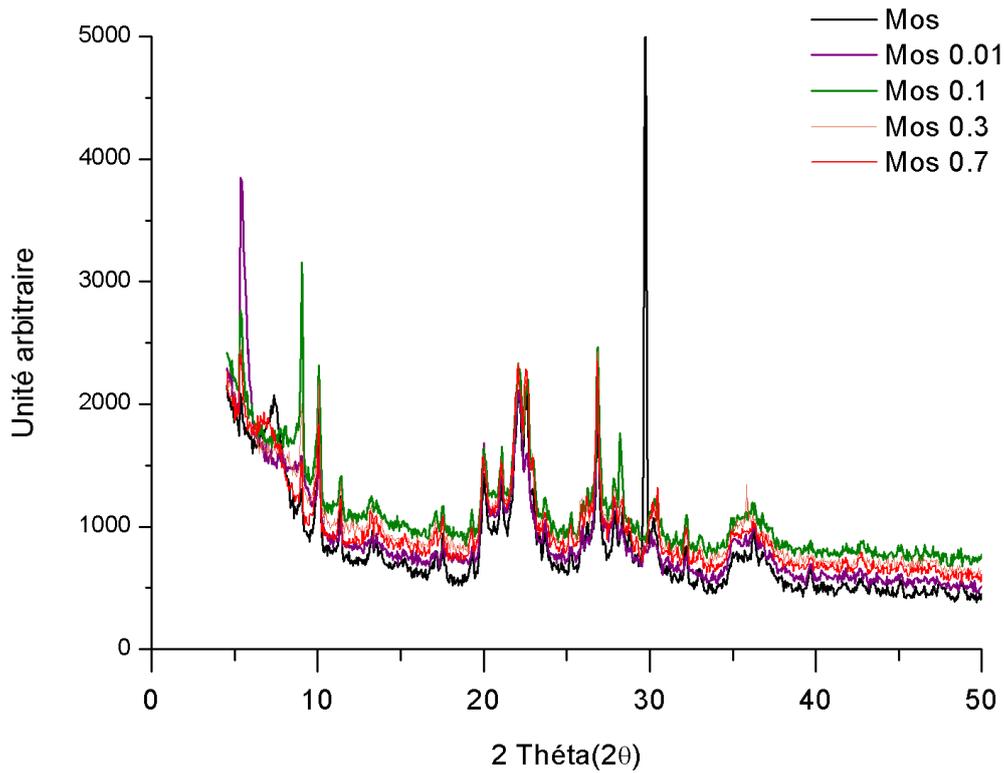


Figure III. 5 Diffractogramme DRX de la bentonite de Mostaganem –Fe.

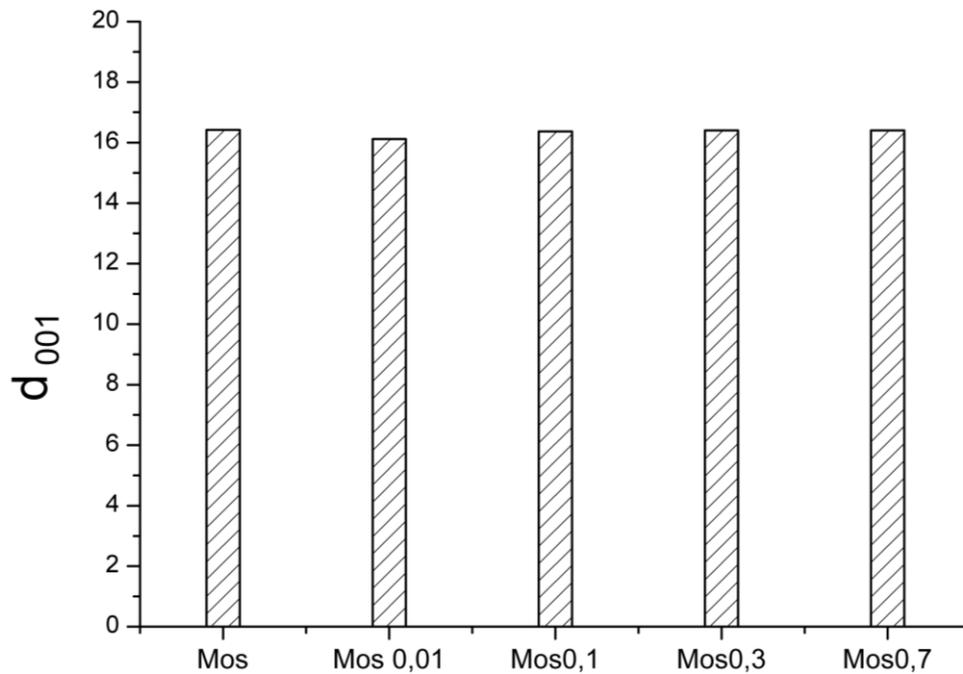


Figure III. 6 Histogramme des distances basales d_{001} de la Mont Mostaganem -Fe.

Sur les figures III.3 et III.5, nous avons présenté les diffractogrammes des bentonites brutes ainsi que ceux ferrifères de Maghnia et de Mostaganem respectivement, nous

remarquons des différences plus au moins importantes pour les échantillons ferrifères par rapport aux échantillons brutes pour les deux matériaux. Nous observons des variations de la distance basale de la montmorillonite dans les deux matériaux sur les deux figures III.4 et III.6 nous avons illustré cette variation sous forme d'histogramme. D'autre part nous n'avons pas remarqué des déviations d'angles de diffractions pour chaque phase constituant les deux matériaux.

Nous remarquons que la distance basale pour la bentonite de Maghnia-Fe est inversement proportionnelle à la concentration de la solution du Fe. Cette diminution indique le remplissage de la distance basale avec les ions ferriques, cette variation de la distance basale est moins observé pour l'échantillon de Mostaganem, ceci peut être expliquée par le rayon ionique du Fe qui est de l'ordre de 0.63\AA comparé à celui de Na 1.40\AA [15], nous observons un rétrécissement important des feuillets de montmorillonite pour la bentonite de Maghnia due au rapport élevé de cette phase dans le matériau.

III.2. Analyse par WDXRF

Les analyses de composition chimique des bentonites –Na ont été réalisées par la technique WDXRF. Le tableau 3 montre les principaux oxydes présents dans ces bentonites.

Tableau III. 2 Analyse élémentaire des deux bentonites

Composition (%)	Mos- Na	Mag- Na
Na ₂ O	1,373	2,04
MgO	3,418	7,142
SiO ₂	63,813	53,184
Al ₂ O ₃	14,093	18,423
P ₂ O ₅	0,041	0,024
SO ₃	0,212	0,147
Cl	0,155	0,294
K ₂ O	1,29	0,512
CaO	1,522	0,223
TiO ₂	0,112	0,032
MnO	0,036	0,048
Fe ₂ O ₃	1,972	1,811

Le rapport de SiO₂/Al₂O₃ dans Mos- Na et dans Mag- Na est respectivement 4.52 et 2.88, le rapport élevé pour la bentonite de Mos signifie une quantité importante de la silice dans l'échantillon, d'autre part la concentration élevée du K₂O dans Mos confirme sa teneur élevée

en illite dans Mos comme le montre le tableau III.1. D'autre part L'analyse montre une concentration élevée du Magnésium dans l'échantillon de Mag. Le Magnésium peut occuper des positions interfeuille et il peut remplacer l'aluminium dans les feuillets octaédriques, cette substitution isomorphiques augmente la charge des feuillets et par conséquent, améliore la capacité d'adsorption du matériau [17].

La concentration du calcium est plus importante dans l'échantillon de Mos. Le calcium peut être considéré comme un cation compensateur, mais sa présence dans les matériaux argileux polyphasiques peut être due à la calcite CaCl_3 ou à la dolomite $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ [20]. La concentration du Fe_2O_3 et le TiO_2 est faible ce qui explique la couleur blanche des deux échantillons.

III.4. Etude thermodynamique par DSC

La différence dans la composition et la structure des deux bentonites comme nous l'avons vue dans les paragraphes précédents affecte les processus thermodynamiques particulièrement la déshydratation et déshydroxylation. Pour cela, nous avons utilisé la technique DSC afin de mesurer les températures et les enthalpies des transformations.

Les résultats de la DSC pour la bentonite de Mostaganem et de Maghnia, brutes et ferrifères sont illustrés dans la figure III.7(a) et (b) respectivement. Dans chaque partie, nous avons superposé la chaleur consommée en fonction de la température. Chaque courbe est reliée à un échantillon brut ou bien traité avec le fer. Dans la partie (a) la déshydratation de la bentonite Mos brute, et ferrifères se fait en deux étapes, la première étape à environ 100°C , elle correspond à l'évaporation de l'eau qui se trouve dans la surface des feuillets d'argile [19]. La seconde étape d'évaporation caractérisée par un large pic à environ 150°C , et qu'est dû à l'échappement de l'eau interfoliaire [19]. En parallèle, on remarque des différences dans la température à la fin de la deuxième étape de déshydratation influencée par la concentration de la solution en fer, pour les deux bentonites Mos 0,1 et 0,3 les températures de déshydratation totale s'étend jusqu'à 450°C contrairement aux autres échantillons où cette température est limitée à 300°C .

Pour la bentonite de Maghnia brute, la déshydratation se fait de la même manière que celle de la Mos brute (en deux étapes), contrairement aux échantillons de Maghnia-Fe où on observe un dédoublement de la deuxième étape de la déshydratation. La fin de la deuxième étape de déshydratation de l'échantillon Mag brute et Mag-Fe ne dépasse pas les 250°C . A partir de cette comparaison, on peut dire que les échantillons de Mos 0.1 et 0.3 Fe peuvent retenir l'eau interfoliaire à des températures hautes les 450°C . Concernant le phénomène de

déshydroxylation il se passe en deux étapes en raison de la géométrie des groupements OH cis et trans [20].

On voit clairement dans les deux parties (a) et (b) que les deux étapes de déshydroxylation sont influencées par la concentration de la solution de fer. Les échantillons à forte concentration en fer inhibent la déshydroxylation qui permet d'avoir une meilleure stabilité des échantillons à haute température [21].

Nous pouvons dire à la fin que les deux phénomènes de déshydratation et déshydroxylation sont influencés par les ions du fer III. D'autres paramètres peuvent également influencer les phénomènes de désorption sorption de l'eau, comme le changement de l'acidité de la surface, la porosité et l'effet de Hofmann-Klemen [22].

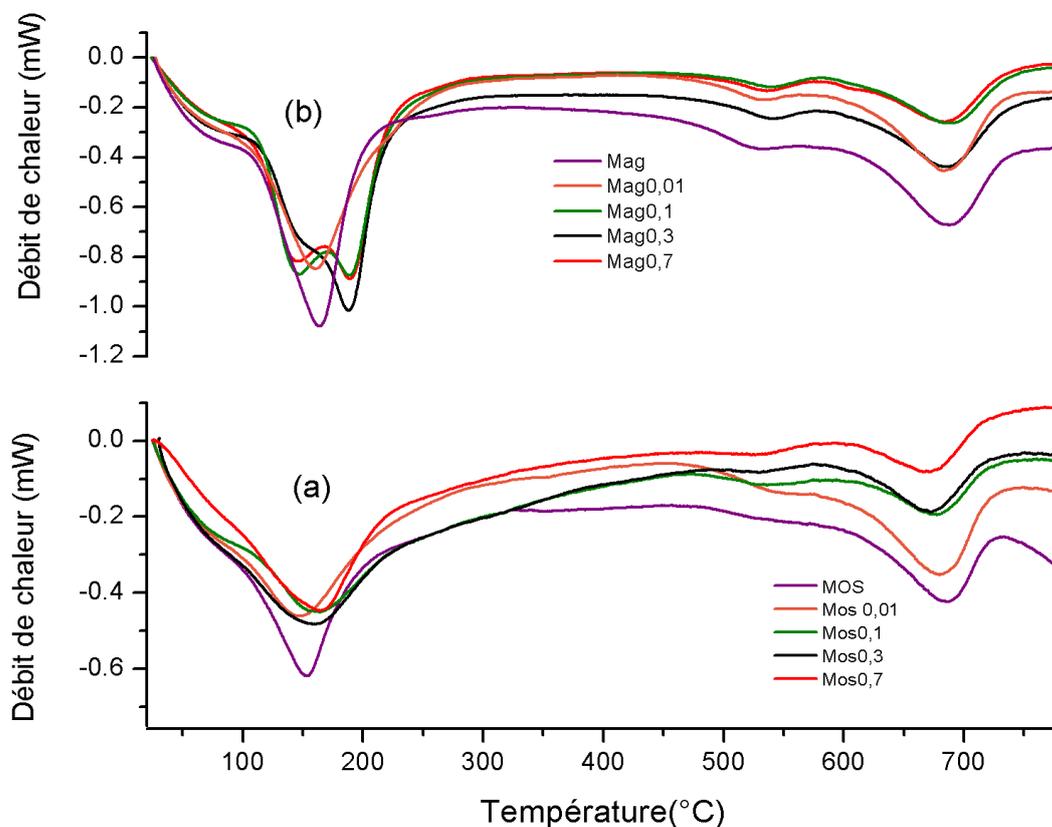


Figure III. 7 Courbes de la DSC pour l'argile de Mostaganem brute et ferrifère(a) et l'argile de Maghnia brute et ferrifère(b).

III.5. Dissolution de l'aluminium

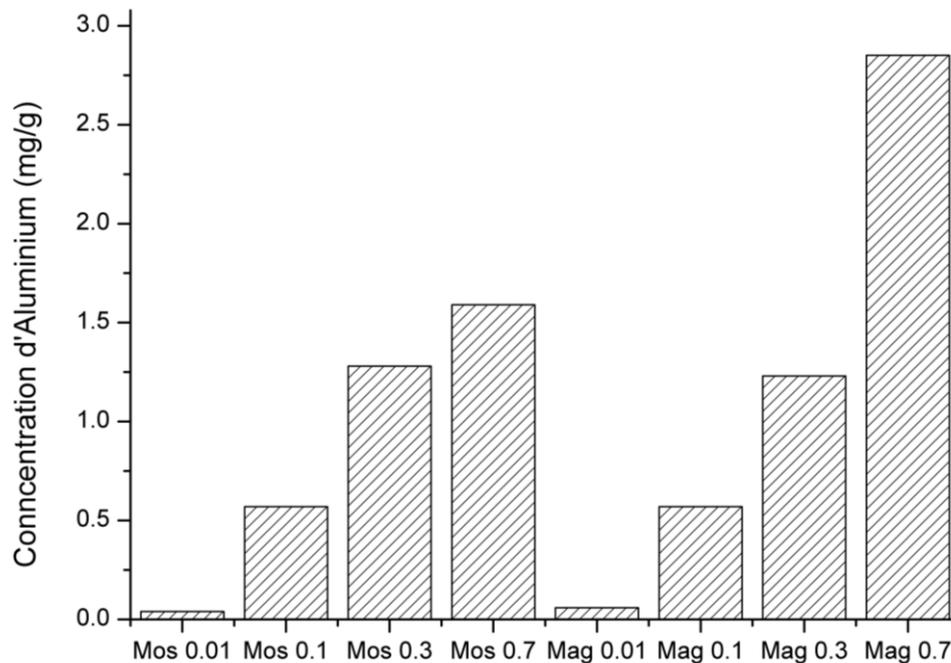


Figure III. 8 Histogramme de la concentration d'aluminium pour les deux argiles Mag et Mos.

Nous avons présenté sur la figure III.8 la concentration des ions d'aluminium sous forme d'un histogramme pour les deux bentonites Mos- Fe et Mag- Fe, on remarque sur la figure que la concentration de l'aluminium augmente en fonction de la concentration de la solution du fer. En plus de l'adsorption du fer(III) sur les sites actifs, le fer III remplace l'aluminium de la couche octaédrique et par conséquent il provoque une détérioration de la montmorillonite ce qui explique la diminution de l'intensité des pics de la DRX de cette phase. La substitution est généralement accompagnée par un déficit de charge au niveau des feuillets tétraédrique ainsi que une baisse de charge interfoliaire [11].

En plus de l'acidité du milieu, le temps de contact avec une solution de $FeCl_3$ provoque une destruction de la montmorillonite. Le contact avec le Fer (III) déstabilise les feuillets en raison de la substitution de l'aluminium par le Fer(II) [23].

III.6. Capacité d'échange cationique et surface spécifique

Nous avons rassemblé sur le tableau III.3 les résultats de la variation de la capacité d'échange cationique (CEC), ainsi que ceux de la surface spécifique (SS) pour les deux matériaux bruts et ferrifères.

On remarque une CEC importante pour les deux matériaux bruts, la CEC élevée de Mag brute est due au rapport élevé de la phase montmorillonite. Le contact avec une solution de fer

0.01 M fait chuter relativement la CEC des deux matériaux. D'autre part pour les concentrations élevées (0.1, 0.3, 0.7M), la CEC est constante pour les deux matériaux ; Cela est dû à leur saturation en fer (III).

Tableau III. 3 Résultats de la CEC et SS par la méthode de bleu de méthylène

Echantillons	CEC (meq/100g)	SS (m ² /g) MB*
Mag	90.48	709.862
Mag 0,01	85.8	673.145
Mag 0,1	39	305.975
Mag 0,3	39	305.975
Mag 0,7	39	305.975
Mos	62.4	489.56
Mos 0,01	46.8	367.17
Mos 0,1	31.2	244.78
Mos 0,3	31.2	244.78
Mos 0,7	31.2	244.78

III.7. Indice de gonflement

Nous avons présenté sur les deux figures III.9 (a) et (b), la variation de l'indice de gonflement de l'argile de Maghnia (Mag) et de Mostaganem (Mos) respectivement en fonction de certains sels.

On remarque pour les deux figures que l'indice de gonflement atteint des valeurs maximales pour les deux matériaux brut et chargé avec le fer à 0.01M dans l'eau désionisée. Pour les autres échantillons l'indice de gonflement reste faible, il ne dépasse pas les 10mL/2g. Quant à l'influence des sels minéraux utilisés (NaCl, CaCl₂) on remarque que l'indice de gonflement diminue avec la concentration et la nature du cation. Cette influence est constatée pour les échantillons bruts et les échantillons en contact avec une solution de 0.01M. Pour le reste des échantillons la variation de l'indice de gonflement semble ne pas dépendre de la force ionique ni de la nature des cations.

La force ionique entraîne une diminution de l'épaisseur de la couche diffuse et un rapprochement des particules qui tendent à coaguler [24]. La coagulation des argiles est favorisée par l'augmentation de la concentration en sels. De plus, la distance basale des

argiles 2:1 en solution était fonction de la concentration en sels, et pouvait diminuer avec l'augmentation des concentrations en NaCl, KCl ou CaCl₂ [24].

Pour le reste, la concentration en fer dans ces échantillons bloque le gonflement et ceci est dû à la diminution de la charge sur les feuillets des smectites par les ions de Fe(III) [25].

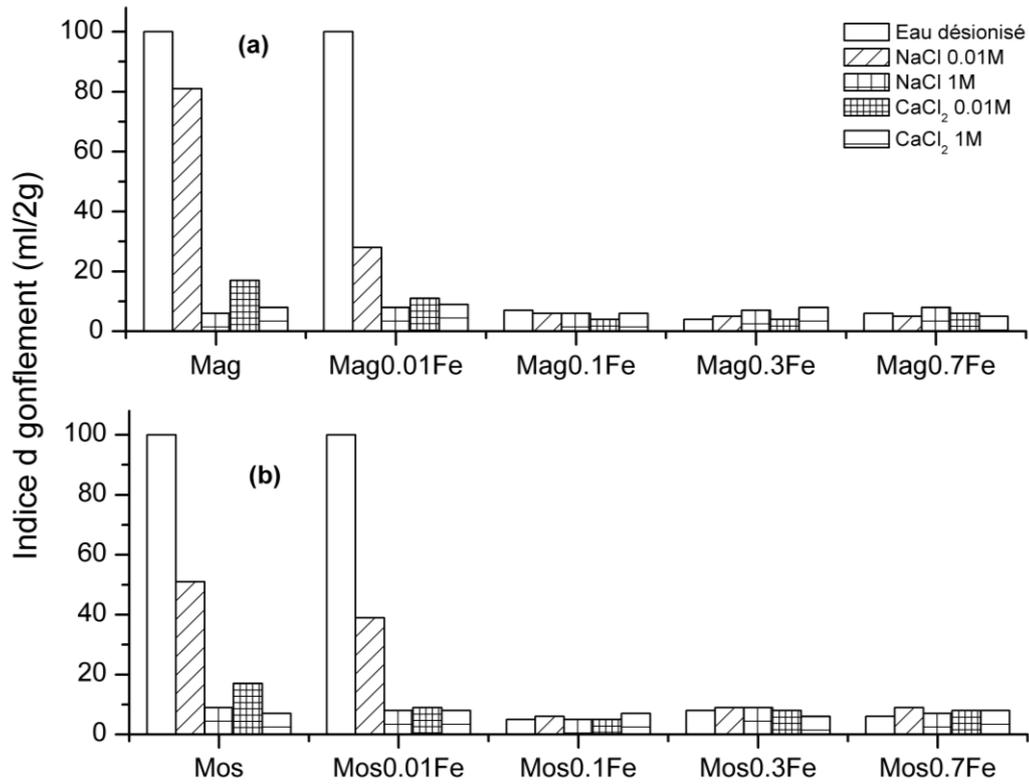


Figure III. 9 Histogramme de l'indice de gonflement (a) pour l'argile de Mag brute et ferrifères, (b) pour l'argile de Mos brute et ferrifères.

III.8. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

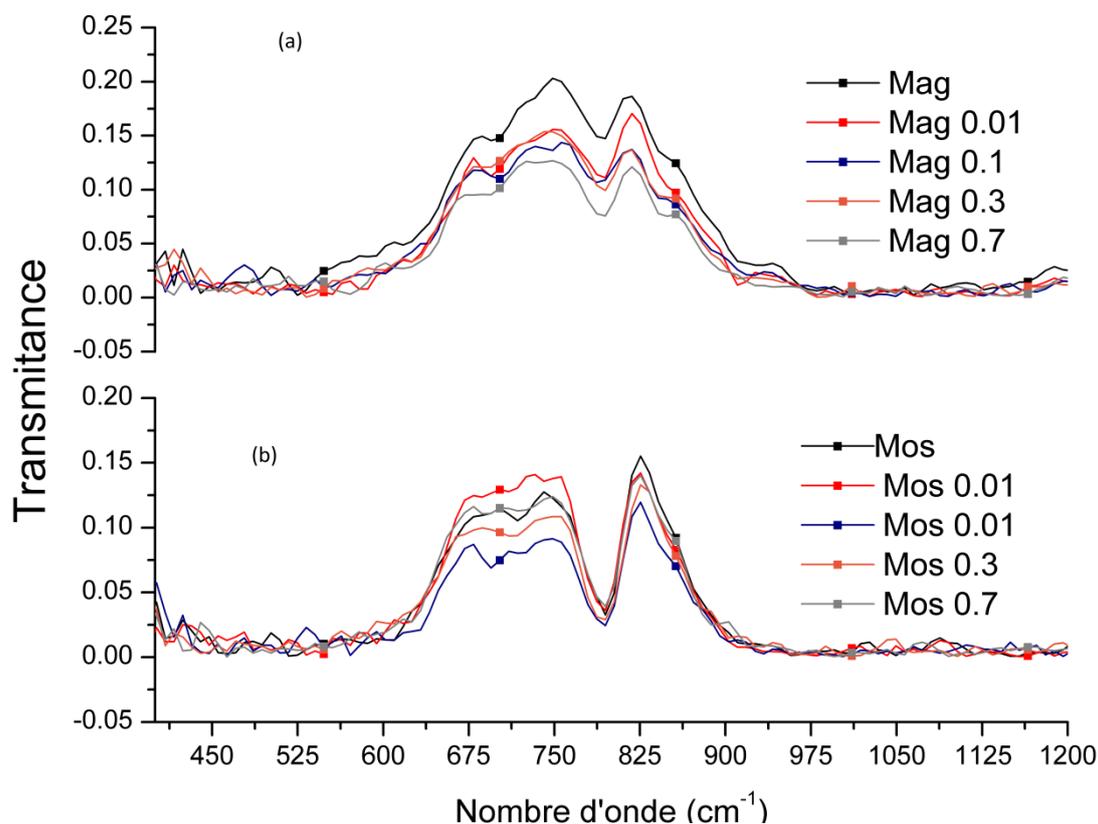


Figure III. 10 Spectres infrarouge à transformée de Fourier FTIR de l'argile de Maghnia (a) et l'argile de Mostaganem (b).

Les réflexions les plus souvent étudiées dans les smectites sont liées aux bandes de vibration des liaisons OH [26]. Les bandes de vibrations des liaisons OH des smectites sont visibles principalement dans deux zones du spectre infrarouge: la zone des élongations OH des smectites et la zones des déformations angulaires OH entre 800 et 1000 cm^{-1} .

Sur la figure III.11 (a) et (b) nous avons présenté le spectre FTIR de L'argile Mag et Mos brutes et ferrifères pour des longueurs d'ondes entre 400 et 1200 cm^{-1} . On remarque que la liaison Si-O est influencée par la présence du fer dans la bentonite Mag, contrairement à la bentonite Mos. L'adsorption du fer (III) affecte la bande de vibration de la couche tétraédrique.

La bande infrarouge caractéristique de Fe-OH-Al à 880 cm^{-1} n'apparaît pas d'une façon significative pour les deux argiles en raison de la faible concentration du fer présent dans les couches octaédriques. À la fin on peut dire qu'il n'y a pas un changement significatif entre les spectres infrarouge des deux bentonites.

III.9. Etude électrochimique

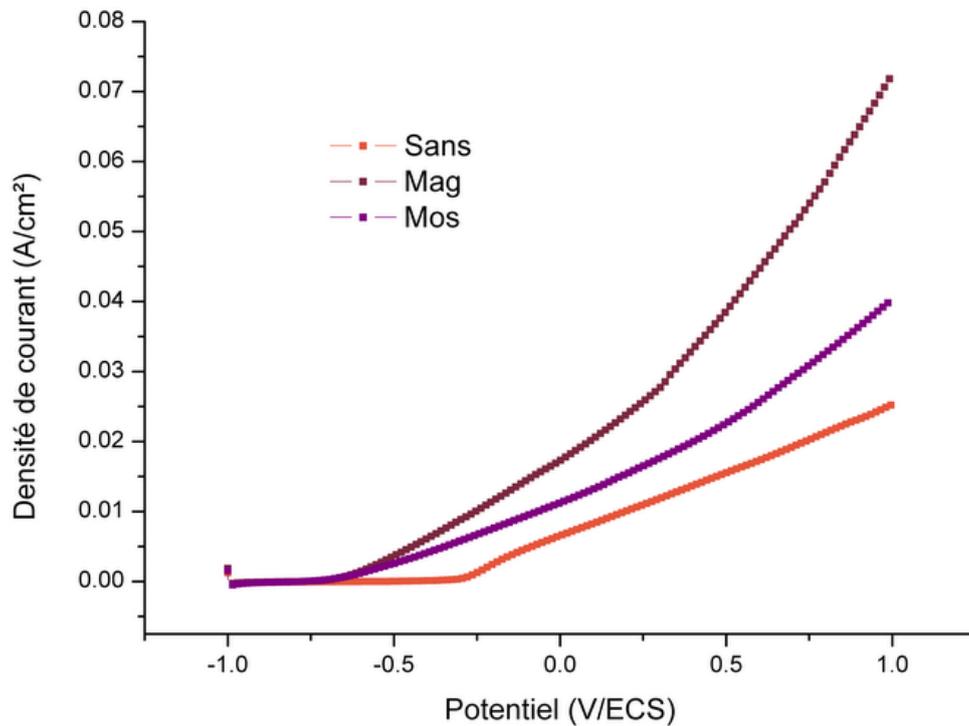


Figure III. 11 courbes potentiodynamiques de différents types d'argiles brutes.

Nous avons présenté sur la figure III.11 les courbes potentiodynamiques entre -0,8 et 1 V/ECS, pour l'acier au carbone en contact avec une solution de chlorures ainsi que l'échantillon d'acier enrobé séparément par les deux argiles séparées. On remarque sur cette figure un shift cathodique du potentiel de piqûration entre les deux situations. De plus, la quantité de charge électrique qui traverse le système est plus importante dans le cas où nous avons le contact acier/argile/solution. Ceci est dû au caractère agressif de l'argile.

Sur la Figure III.12 (a) nous avons présenté la courbe potentiodynamique pour le système acier/Mag/solution. On remarque que la quantité de charge électrique qui traverse le système est inversement proportionnelle à la concentration du fer. Le potentiel de piqûration reste stable et ne varie pas en fonction de la concentration du fer.

Contrairement à la bentonite de Mos sur la figure III.12 (b), la quantité de charge électrique qui traverse ce système ne dépend dans aucun cas de la concentration du fer dans les échantillons Mos- Fe.

On peut dire que la quantité de charge électrique dans le système acier/Mag/solution varie d'une façon régulière qui peut être relié à la CEC contrairement à l'échantillon de Mos ou cette variation ne dépend pas de la variation de la CEC. Ceci est peut être dû au rapport de la montmorillonite dans les deux argiles.

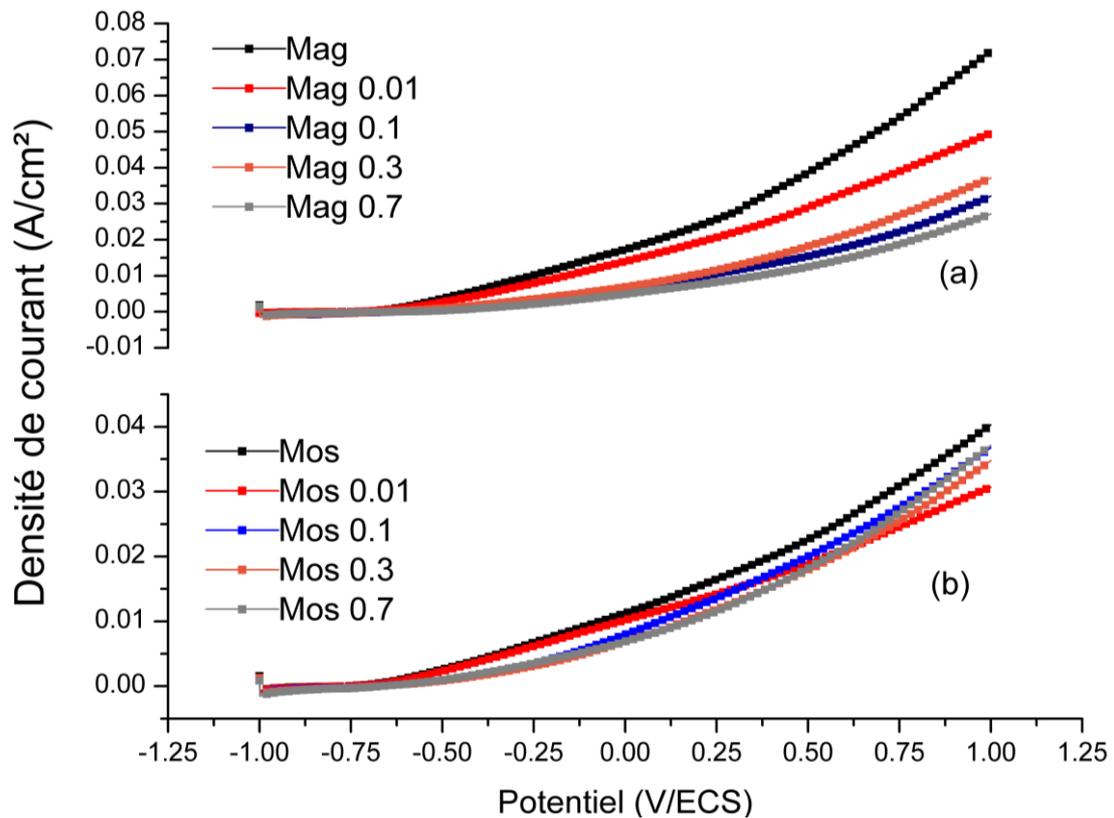


Figure III. 12 Courbes potentiodynamiques d'argile Magnesia- Fe (a) et de Mostaganem-Fe (b) à différentes concentrations en Fe, dans NaCl.

CONCLUSION GENERALE

La maîtrise technologique du stockage profond des déchets radioactifs constitue un déficit technologique important. Vu la complexité du sujet, le confinement de ces déchets ne repose pas sur une simple étude de l'interaction Fe(III) bentonite, mais aussi sur la nature d'acier à utiliser, la vitesse de corrosion, l'effet de la température sur le milieu argileux ainsi que la modification de structure argileuse sous fatigue ou stress. Beaucoup de laboratoires dans le monde travaillent sur cette problématique dans des contextes régionaux qui ne sont pas extensibles forcément à d'autres régions.

L'intérêt de la présente étude réside dans la détermination des performances des bentonites algériennes suite à un contact avec le Fe(III) en solution aqueuse. À travers cette étude, nous avons montré l'influence de Fe(III) sur les propriétés des bentonites en utilisant plusieurs techniques simples à mettre en œuvre.

Les résultats de la caractérisation des deux bentonites par DRX montrent des différences dans leurs compositions phasiques. En effet la bentonite de Maghnia est composée essentiellement de la montmorillonite et d'illite. Par contre, la bentonite de Mostaganem contient en plus de la montmorillonite et d'illite, une argile à simple feuillet qui est la kaolinite. Cette dernière est qualifiée d'argile non gonflante présentant un faible pouvoir de rétention en cations. Quant aux échantillons contaminés par le Fe(III) nous avons remarqué dans le cas des échantillons de Mag ferrifères une diminution de la distance basale, alors que pour ceux de Mos cette distance est relativement insensible à la teneur en fer.

L'analyse des deux échantillons sodiques par WDXRF a montré que l'échantillon de Mag présente moins d'impureté que celui de Mos. La concentration élevée de magnésium dans l'échantillon de Mag rend les feuillets plus chargés sur les surfaces. Ce rapport élevé en magnésium et en montmorillonite explique la CEC élevée dans l'échantillon de Mag-Na. En revanche, la CEC des échantillons Mag/Mos-Fe, diminue d'une façon significative pour les échantillons en contact avec le Fe (III).

Nous avons remarqué à travers les analyses par DSC, que le Fe(III) influence remarquablement sur le phénomène de déshydratation pour la bentonite de Mos. Le

phénomène de déshydroxylation est affecté également dans les deux bentonites par la présence du fer.

L'étude électrochimique a révélé que les bentonites sodiques présentent un caractère plus agressif que les bentonites-Fe, de plus nous remarquons que l'agressivité est inversement proportionnelle à la concentration des solutions en fer.

Enfin, et à la lumière des résultats encourageants que nous avons obtenues, nous espérons que cette étude pourra être poursuivie pour explorer le maximum de paramètres qui peuvent influencer la stabilité des argiles en contact avec les produits de corrosion.

REFERENCES

1. Technical Report 08-12, K. Fraser, "Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository", 2008.
2. M. Jeannin, D. Calonnec, R. Sabot, Ph. Refait, Role of a clay sediment deposit on the corrosion of carbon steel in 0.5 mol L⁻¹NaCl solutions. *Corrosion Science* 52 2026–2034, 2010.
3. A. Benchabane, Thèse de doctorat, "Etude du comportement rhéologiques de mélanges argiles –polymères effets de l'ajout de polymères", l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I ,2006.
4. O. Bouras, Thèse de doctorat, "Etude propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation", Université de Limoge, 2006.
5. P. Pière, Thèse de doctorat, "Etude de quelques matériaux argileux du site de Lembo(Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité", l'Université de Limoges, 2009.
6. K.L. Konan, Thèse de doctorat, "interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium", Université de Limoges 2006.
7. F. Reichard. Thèse de doctorat, "Ingestion spontanée d'argile chez le rat : Rôle dans la physiologie intestinale", 'Université Louis Pasteur – Strasbourg I ,2006.
8. C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T. Z Obretenov, A. Gaid, Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western algeria, *Analysis*, 16, 292-299, 1988.
9. A.Lila. Thèse de magistère : "Etude de pouvoir de sorption du cuivre(II), du zinc(II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des interactions micro-ondes", l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzo, 2011.
10. K. Batouch.. Thèse de doctorat : "Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométrique : Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaire", Université de Grenoble, 2010.
11. O. Pirron. Thèse de doctorat, "interaction eau-fer-argilite : Rôle des paramètres Liquide/roches, Température sur la nature des phases minérales", Université de Henri Poincaré, Nancy I, 2011.

12. L.Esnault, thèse de doctorat, "Réactivité géomicrobiologique des matériaux et minéraux ferrifères : conséquences sur l'évolution à long terme des matériaux d'un stockage de déchets radioactifs en milieu argileux", Université Henri Poincaré, Nancy I, 2010.
13. F. Salles, Thèse de doctorat, "Séquence d'hydratation multi-échelle détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques". Université Paris VI Pierre et Marie Curie, France, 2006.
14. Y. Yukselen, A. Kaya, " Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils", *Journal of Engineering Geology* 102, 38–45, 2008.
15. N. Muhammad, Thèse de Doctorat, «Hydraulic, diffusion, and retention characteristics of inorganic chemicals in betonies», University of South Florida, 2004.
16. J.C. Santamarina, K.A. Klein, Y.H. Wang, E. Prencke, Specific surface: determination and relevance. *Candian Geotech Journal* 39, 233–241, 2002.
17. G.J. Churchman, M. Askary, P. Peter, M. Wright, M.D. Raven, P.G. Self, Geotechnical properties indicating environmental uses for an unusual Australian bentonite. *Applied Clay Science* 20, 199-209, 2002.
18. A. Bouzidi, S. Hanini, F. Souahi, "Sorptions behavior of cesium on Ain Oussera soil under different physicochemical conditions", *Journal of Hazardous Materials*, 640-646, 2010.
19. V.S. Fajnor, K. Jesendk, "Differential thermal analysis of Montmorillonite". *Journal of Thermal Analysis* 46, 489-493, 1996.
20. V.A. Drits, G. Besson, E. Muller, "An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates", *Clays and Clay Minerals* 43, 718-731, 1995.
21. Marek O, Vladimír Š, Adriana C, Martin P, Jana M, Reaction of smectites with iron in aerobic conditions at 75 °C. *Applied Clay Science* 72 .26–36, 2013.
22. M. Suzuki, F. Ohashi, K. Inukai, M. Maeda, S. Tomura, T. Mizota," Hydration enthalpy measurement and evaluation as heat exchangers of allophane and imogolite (in Japanese)". *Journal of the Ceramic Society of Japan* 109, 681– 685, 2001.
23. K. ANDREA, K. ERNO, N. NOEMI, K. SHIRO, K. JOZSEF, H. Zoltan, K. Jozsef, "Incorporation of Fe in the interlayer of Na-Bentonite via treatment with FeCl₃ in Acetone". *Clays and Clay Minerals*, 55, 89–95, 2007.

24. M. Gautier, thèse de doctorat : "Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes", Université Henri Poincaré, Nancy I, 2011.
 25. J. Manjanna, T. Kozaki, S. Sato, "Fe (III)-montmorillonite: Basic properties and diffusion of tracers relevant to alteration of bentonite in deep geological disposal", *Applied Clay Science* 43, 208–217, 2009.
 26. O. Grauby, "The beidellite-saponite series: an Experimental approach", *Eur. J. Mineral.* 5, 623-635, 1993.
-