

**APPORT DES ANALOGUES NATURELS  
DANS LE CHOIX DES CONTRAINTES RETENUES POUR  
LA MODELISATION DU COMPORTEMENT A LONG TERME DES VERRES :  
FORMATION, PROPRIETES ET VIEILLISSEMENT DES GELS DE SURFACE**

CONTRIBUTION OF NATURAL ANALOGUES TO THE CHOICE OF  
CONSTRAINTS FOR THE LONG TERM MODELLING.

FORMATION, PROPERTIES AND AGING OF SURFICIAL GEL LAYERS. INIS-FR-1523



Jean-Louis CROVISIER

FR0203234

Centre de Géochimie de la Surface, CNRS-ULP, Ecole et Observatoire des Sciences  
de la Terre, Université Louis Pasteur, 1, rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex, France.

**ABSTRACT**

*The study of palagonite layers formed on basaltic glasses can help to built and develop models applicable to R7T7 glass.*

*Subglacial hyaloclastites from Iceland with ages ranging from 2 ka to 2.2 Ma have been studied from a mineralogical and geochemical standpoint. It has been shown that the chemical composition of palagonite layers and intergranular clays is similar but changes with increasing reaction progress (@ time). As a consequence both palagonitic gel layers and clays minerals have not to be distinguished during modeling of basaltic glass alteration.*

*The formation of well crystallized intergranular clay minerals results of the aging of the palagonitic poorly crystalline layers. During this evolution REE are loosed due to a decrease of the specific area of clayey particles.*

*The comparison with the alteration layers formed on R7T7 glass is difficult, due to a relative lake of data concerning nuclear waste form glasses. In particular, the structural and chemical evolution of the gel layer with time is poorly documented.*

**I - INTRODUCTION**

L'idée d'étudier des verres naturels en tant qu'analogues des verres nucléaires est née il y a une quinzaine d'années (Ewing, 1979). Le principal avantage de ces analogues est qu'ils nous donnent accès au long terme, permettant ainsi de tester les modèles sur les durées envisagées pour le stockage des colis de verres nucléaires. Par ailleurs la spécificité des produits d'altération des verres (couches de gels appelées palagonite) devrait permettre de bâtir des modèles éventuellement applicables au cas du verre R7T7. Au cours de cette présentation, on examinera des verres basaltiques sous glaciaires d'Islande. Ils ont été choisis pour la simplicité de leur histoire géologique. Ces verres, âgés de 2 ka à 2.2 Ma, présentent tous à leur surface des gels d'altération palagonitiques et

des minéraux argileux dont la composition évolue avec le temps. On tentera de comparer ces gels à ceux qui se forment lors de l'altération du verre R7T7 dans l'eau.

## II - LES GELS D'ALTERATION DES VERRES

### II.1 Formation

Il semble que deux mécanismes principaux président à la formation de ces couches souvent amorphes ou mal cristallisées en surface du verre:

- 1) - LA DISSOLUTION SÉLECTIVE DU RÉSEAU VITREUX. Dans ce cas, les éléments les plus faiblement liés (alcalins, alcalino-terreux) sont extraits préférentiellement dans la solution par un mécanisme d'échange ionique avec les  $H^+$ , les  $H_3O^+$  ou l'eau moléculaire (Doremus, 1975, Ernsberger, 1977, 1978). Il en résulte la formation d'une couche hydratée à la surface du verre, dont l'épaisseur augmente initialement avec la racine carrée du temps. On peut supposer qu'une certaine organisation cristalline prenne progressivement naissance au sein de ces couches hydratées.
- 2) - LA FORMATION RAPIDE DE PROTO-ARGILES MAL CRISTALLISÉES APRÈS DISSOLUTION TOTALE DU RÉSEAU VITREUX. Dans certaines conditions, la dissolution du verre peut être totale (initialement congruente). Le gel de surface peut alors résulter d'une précipitation à partir des ions solubilisés. Le verre est un des silicates les moins résistants à l'action de l'eau que l'on puisse rencontrer dans la nature. Le verre basaltique, par exemple se dissout 20 à 30 fois plus vite que les silicates constituant les laves basaltiques cristallisées. On peut supposer que dans ces conditions, certaines espèces argileuses formées à partir des éléments extraits du verre n'aient pas le temps de s'organiser cristallographiquement aussi parfaitement qu'elles le feraient à partir de minéraux à dissolution plus lente. Le phénomène de palagonitisation des verres serait donc un phénomène rapide comparé à la kaolinitisation des feldspaths.

### II.2 Les palagonites naturelles

Il existe une abondante littérature sur la question de la nature et des conditions de formation de ces couches d'altération formées à la surface des verres basaltiques soumis à l'action de l'eau douce ou de l'eau de mer (voir Crovisier, 1989 pour review). Pour résumer on peut dire que les premiers géologues ont observé des différences d'aspect entre les palagonites (couleur, texture) et ont tenté, avec les moyens de l'époque, de les classer comme des minéraloïdes. Les premiers travaux sont dus à von Waltershausen (1845) qui distingue entre la *korite*, l'*hyblite* ou la *notite*. Mais dès 1879 Penk écrit qu'il n'existe pas de minéral palagonite et que ce produit est constitué de mélanges de

minéraux. Honnorez (1972, 1978) propose d'abandonner le terme palagonite qui prête à confusion parce qu'il est utilisé pour désigner des produits mal définis et très différents les uns des autres. Il recommande d'utiliser des expressions telles que "verre résiduel", "verre altéré" ou "verre palagonitisé". pour désigner les couches d'altération dans lesquelles aucun minéral n'est clairement identifiable.

Il est intéressant de noter que, dans l'eau douce, la formation de couches palagonitiques n'est pas systématique. Fieldes et al. (1956) et Singer (1974) font remarquer qu'une couche palagonitique est systématiquement observée lorsque la montmorillonite est le principal minéral d'altération. Dans ce cas, la couche elle-même est constituée de montmorillonite mal organisée. Au contraire, lorsque l'halloysite est le principal minéral d'altération, celle-ci remplace directement le verre en ne formant pas, à proprement parler, une couche d'altération qui puisse être distinguée du matériel argileux intergranulaire (voir par exemple Wada et Mizota, 1982).

### **II.3 Prise en compte des couches d'altération dans les modèles**

La complexité et la diversité de ces couches d'altération rend problématique leur prise en compte dans les modèles. Plusieurs questions se posent en effet :

- Faut-il les considérer comme des verres résiduels ou comme des précipités ?

Dans les deux cas l'équation rendant compte de la mise en solution des constituants du verre doit être très différente. Seule une expérimentation préalable peut permettre de faire le choix d'une équation de bilan appropriée. L'observation de la structure des couches de surface en microscopie électronique peut également s'avérer utile pour distinguer un verre résiduel hydraté d'un précipité microcristallin (Crovisier et al. 1985, 1987, 1988). Des expériences de traçage isotopique du silicium, actuellement en cours (Valle, 1997) devraient permettre une avancée significative dans ce domaine.

- Dans le cas de précipités, quelles espèces minérales doivent être choisies pour les représenter ?

Dans la suite de cet article nous examinerons le cas des verres basaltiques.

- Ces couches constituent-elles une barrière protectrice ?

Une abondante littérature existe sur cette question. Pour ce qui concerne les verres basaltiques de nombreux arguments sont apportés pour éliminer cette hypothèse, au moins jusqu'à un million d'années (Crovisier, 1989).

### **II.4 Etude de palagonites d'Islande**

Une série d'échantillons de hyaloclastites basaltiques d'âges croissants (2000 ans à 2 Ma) et n'ayant jamais subi d'altération hydrothermale a été étudiée Crovisier, (1989), Crovisier et al., (1992). La première opération a consisté à séparer soigneusement tous les constituants de la roche (verre sain, palagonites, argiles intergranulaires, zéolites).

## II.4.1 COMPARAISON ENTRE PALAGONITES ET ARGILES INTERGRANULAIRES

La composition chimique des couches d'altération évolue avec le temps ou plus exactement avec le progrès de la réaction (=  $t.S/V$ ) défini comme le T.R.Z. (Crovisier, 1989, Crovisier et al., 1992) :

$$T.R.Z = \frac{(SiO_2/MgO)_{glass}}{(SiO_2/MgO)_{alteration\ products}}$$

avec :

$t$  = temps     $S$  = surface du verre     $V$  = Volume de solution

T.R.Z = taux de réaction jusqu'à la formation de zéolites

Cette évolution est illustrée par la figure 1.

Les analyses chimiques fournies par spectrométrie par arc et de flamme ont permis d'établir que la composition chimique des couches de palagonite (produit d'aspect résinoïde) est très voisine de celle des argiles intergranulaires (figure 2).

En revanche, une importante différence de cristallinité est observée entre les palagonites, le plus souvent amorphes ou mal cristallisées, et les argiles intergranulaires, présentant le plus souvent une structure de smectites bien cristallisées.

Plusieurs enseignements peuvent être retenus de ces observations pour la modélisation:

- 1- Si la composition des palagonites évolue avec le temps c'est qu'elle évolue avec la composition chimique de la solution altérante. Il n'y aurait donc pas de « mémoire » des événements initiaux.
- 2 - Si la composition des palagonites est voisine de celle des argiles intergranulaires, il n'est pas nécessaire de les distinguer dans le modèle. On peut admettre, en première approximation, qu'elles se forment à l'équilibre avec la masse de la solution.

### III - VIEILLISSEMENT DES GELS DE SURFACE

Les informations obtenues sur la structure, la composition chimique et l'évolution avec le temps des palagonites et des argiles intergranulaires indiquent que ces argiles peuvent être considérées comme le terme ultime du vieillissement des palagonites. Il est vraisemblable que les argiles intergranulaires, bien cristallisées, se forment par un mécanisme de coalescence à partir des microparticules constituant la palagonite. Un mécanisme de ce type est décrit par Decarreau (1980) au cours de la synthèse de minéraux argileux.

Le comportement du strontium, des terres rares, de l'uranium et du thorium pendant l'altération des mêmes verres basaltiques d'Islande a été étudié par Daux (Daux, 1991; Daux et al. 1994).

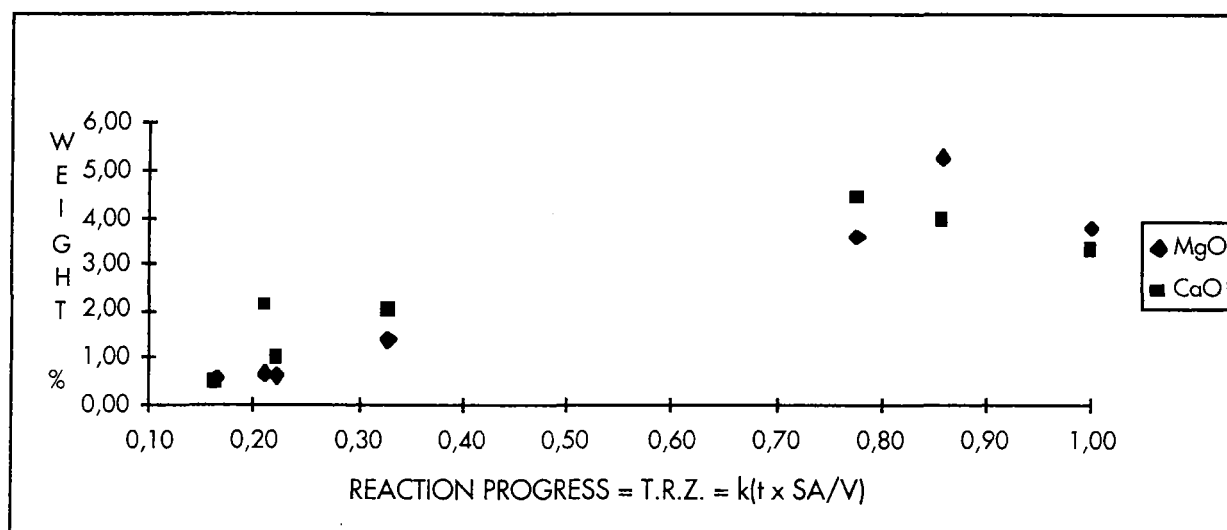
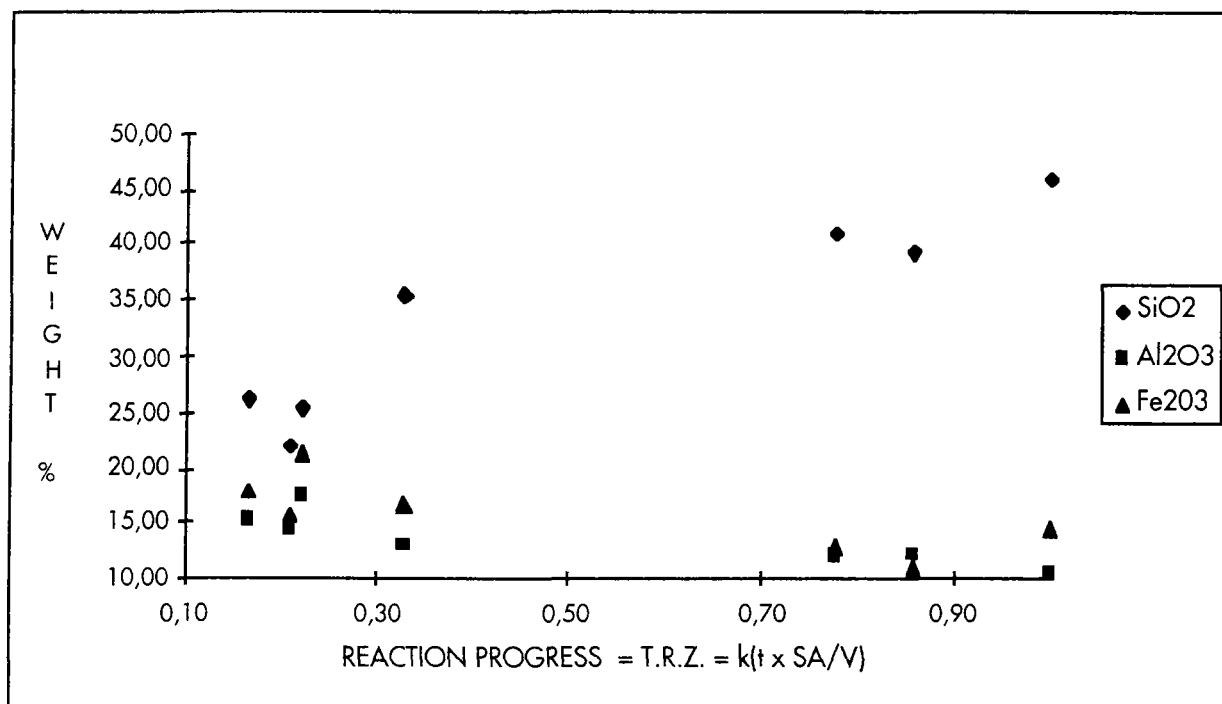


Figure 1 - Chemical composition of palagonite layers (Iceland)

On constate que la teneur en terres rares des palagonites est supérieure à celle des argiles intergranulaires. Ce phénomène est interprété comme une conséquence de l'évolution cristallographique des palagonites vers des argiles ce qui entraîne une diminution de leur taille, donc de leur surface spécifique et donc également une diminution de leur capacité d'adsorption.

Le thorium est réparti régulièrement entre les palagonites et les argiles bien cristallisées. On constate par ailleurs des pertes globales du système en terres rares et en thorium qui sont attribuées à la formation de colloïdes.

Les cas de l'uranium et du strontium sont plus complexes dans la mesure ou un apport de ces éléments par la solution doit être envisagé.

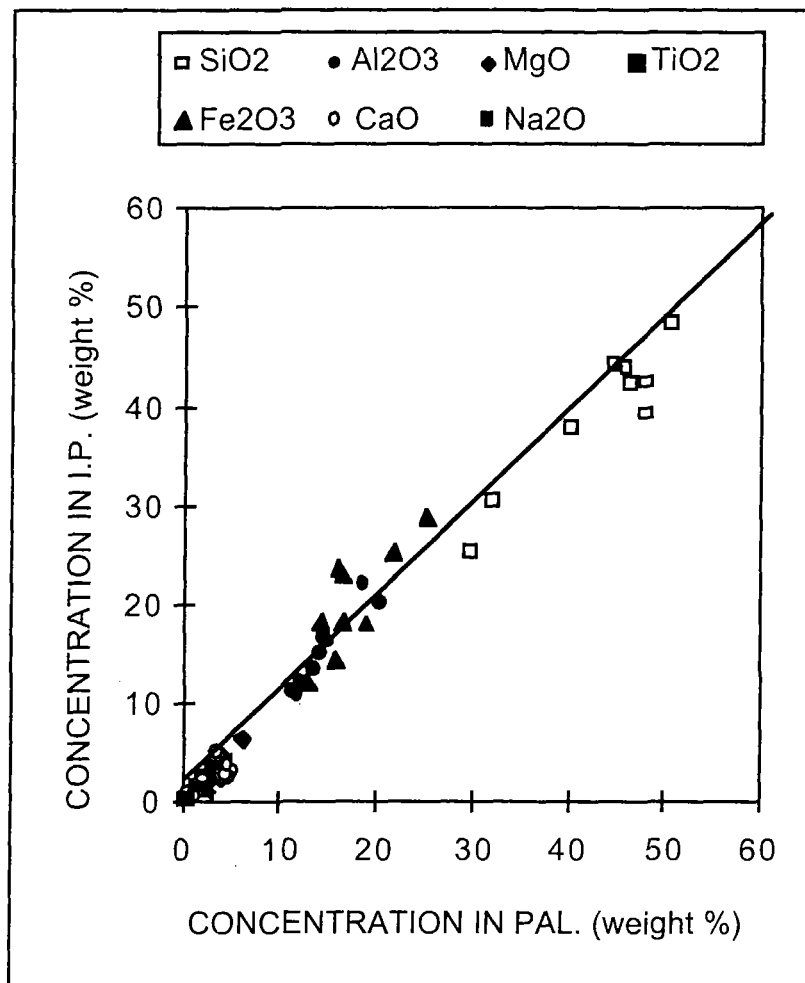


Figure 2 - Chemical composition of palagonite layers (PAL) versus intergranular clays (I.P.) Samples of Iceland (Daux et al. 1994).

#### IV - DISCUSSION CONCLUSION

Si les verres volcaniques nous permettent d'accéder au long terme, ils ne ressemblent pas en tous points aux verres nucléaires. Leur structure étant différente, on peut s'attendre à ce que le mécanisme de formation des couches d'altération soit différent. Toutefois, les pellicules formées expérimentalement dans l'un et l'autre cas présentent des ressemblances : on distingue toujours dans la partie externe des minéraux bien cristallisés (phyllosilicates, tectosilicates, hydroxydes) et dans la partie interne des produits amorphes ou mal cristallisés (Nogues, 1984 ; Fillet, 1987 ; Godon, 1988 ; Advocat, 1991 ; Crovisier et al., 1992). L'étude fine de ces pellicules réalisée par Crovisier et al. (1992) et Abdelouas et al. (1993) montre que les phyllosilicates bien cristallisés formés à l'extérieur de la couche d'altération (R7T7, 250°C, 1, 7 et 30 jours) se retrouvent également dans la partie interne de la couche sous forme de très petites particules. Les auteurs ont également montré que la composition chimique et la structure de ces phyllosilicates changent avec le temps, comme c'est le cas pour les verres volcaniques (il n'y a pas de mémoire des stades initiaux). Cependant, il faut regretter le nombre encore trop faible d'études en microscopie électronique des variations de propriétés des couches d'altérations formées à la surface des verres nucléaires en fonction du temps.

Par ailleurs, la composition chimique des verres basaltiques et nucléaires étant très différentes, il faut s'attendre à ce que les produits secondaires soient également très différents. On note des teneurs importantes en Ni, Zn, Zr, Cs, Nd dans le verre R7T7 et dans ses produits d'altération, alors que ces éléments sont présents à l'état de traces dans les verres volcaniques.

## REFERENCES

- Abdelouas A., Crovisier J.L., Caurel J. et Vernaz E. (1993) Analyse par microscopie électronique à transmission des produits de l'altération hydrothermale à 250°C du verre nucléaire R7T7. *C. R. Acad. Sci. II*, 317, p. 1333-1340.
- Crovisier J.L. et Eberhart J.P. (1985) - Apports de la microscopie électronique à l'étude des couches d'altération formées à la surface des verres. *J. Micros. Spectros. Electron.*, 10, p.171-180.
- Crovisier J.L., Honnorez J. et Eberhart J.P. (1987) - Dissolution of basaltic glass in seawater : Mechanism and rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, p.2977-2990.
- Crovisier J.L., Atassi H., Daux V., Honnorez J., Petit J.C. and Eberhart J.P. (1988) A new insight into the nature of the leached layers formed on basaltic glasses in relation to the choice of constraints for long term modelling. In: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII* (W. LUTZE et R.C. EWING Ed.), 127, 41-48.
- Crovisier J.L. (1989) Dissolution des verres basaltiques dans l'eau de mer et dans l'eau douce. Essai de modélisation. *Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, 253p.
- Crovisier J. L., Honnorez J., Fritz B., and Petit J. C. (1992) Dissolution of subglacial volcanic glasses from Iceland : laboratory study and modelling. *Appl. Geochem., Suppl. Issue 1*, 55-81.
- Daux V. (1991) Comportement du Strontium, des Terres Rares, de l'Uranium et du Thorium pendant l'altération de verres basaltiques d'Islande. *Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, 135 p.
- Daux V., Crovisier J.L., Hémond, C. and Petit J.C. (1994) Geochemical evolution of a basaltic rock submitted to weathering: fate of the major elements, rare earth elements and thorium. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 58, pp. 4941-4954.
- Decarreau A. (1980) Cristallogénèse expérimentale des smectites magnésiennes : hectorite, stévensite. *Bull. Minéral.*, 103, p. 579-590.
- Doremus R.H. (1975) - Inter diffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. *J. Non. Cryst. Solids*, 19, p.137-144.
- Ernsberger F.M. (1977) - Molecular water in glass. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 60, p.91-92
- Ernsberger F.M. (1978) - Proton transport in solids. *J. Non. Cryst. Solids.*, 38-39, p.557-561.

- Ewing R.C. (1979) - Natural Glasses: Analogues for Radioactive Waste Forms. In: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*. (G. Mc CARTHY, Ed.), Plenum Press, New York, 1, p.57-68.
- Fieldes M., Walker I. and Williams P.P. (1956) - Clay mineralogy of New Zealand soils. -III. Infrared absorption spectra of soil clays. *N.Z. J. Sci. Technol.*, 38, pp.31-43.
- Fritz B. (1975) - Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Applications à la géochimie des altérations et des eaux continentales. *Mém. Sci. Géol.*, éds. ULP-Institut de Géologie, Strasbourg, 41, 152 p.
- Honnorez J. (1967) - La palagonitisation : l'altération sous marine du verre volcanique basique de Palagonia (Sicile). *Thèse. Université Libre, Bruxelles*, 227p.
- Honnorez J. (1972) - La palagonitisation : l'altération sous marine du verre volcanique basique de Palagonia (Sicile). *Publ. Vulkaninstitut Immanuel Friedlaender*. Birkhäuser Verlag, Basel, 9, 131p.
- Penck A. (1879) - Über palagonit und basalttuff. *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, 31, p.504-577.
- Singer A. (1974) - Mineralogy of palagonitic material from the Golan heights, Israel. *Clays and Clay Min.*, 22, pp.231-240.
- Valle N. (1997) Traçage isotopique de l'altération du verre de confinement R7T7 par  $^{29}\text{Si}$  et  $^{18}\text{O}$ . Protocole expérimental et premiers résultats. *Mémoire de D.E.A.*, Univ. H. Poincaré, Nancy 1, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques du CNRS.
- Wada S.I. and Mizota C. (1982) - Iron-rich halloysite (10Å) with crumpled lamellar morphology from Hokkaido, Japan. *Clays and Clay Min.*, 30, pp. 315-317.
- Waltershausen. (von) (1845) - Ueber die Submarinen vulkanischen Ausbrüche in der tertiären Formation des Val di Noto im Vergleich mit verwandten Erscheinungen an Aetna. *Göttingen Studien I*, p.371-341.