# Impact de la cristallochimie des minéraux argileux gonflants sur les propriétés de réactivité chimique : Implications dans un contexte de réhabilitation de sites miniers

**Valentin ROBIN**

**LHyGeS, EOST, Université de Strasbourg – CNRS, Strasbourg, France**

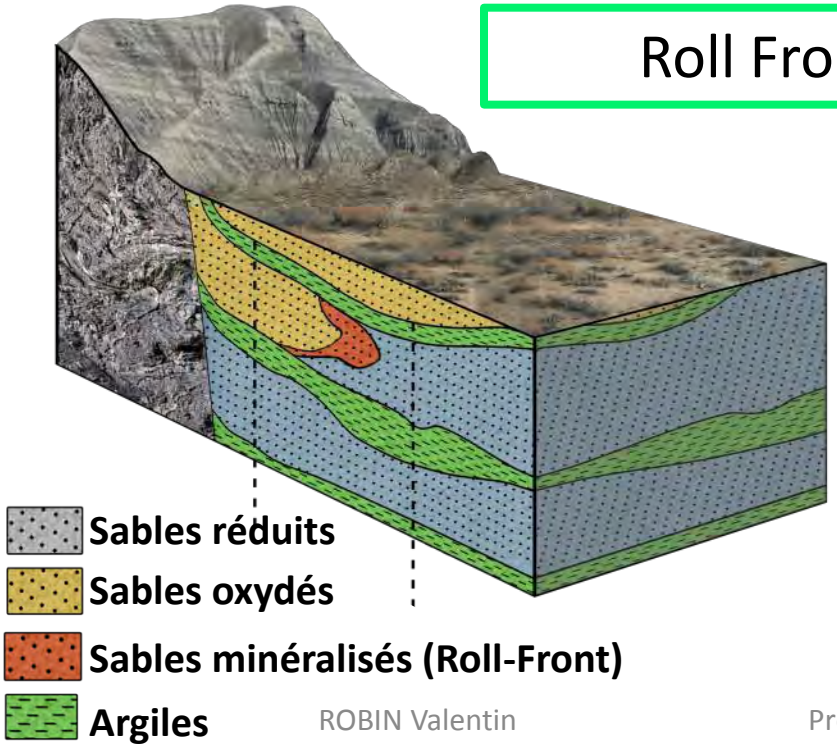
**Laboratoire GeHCO, Université de Tours**

**Mercredi 30 Mars 2016**

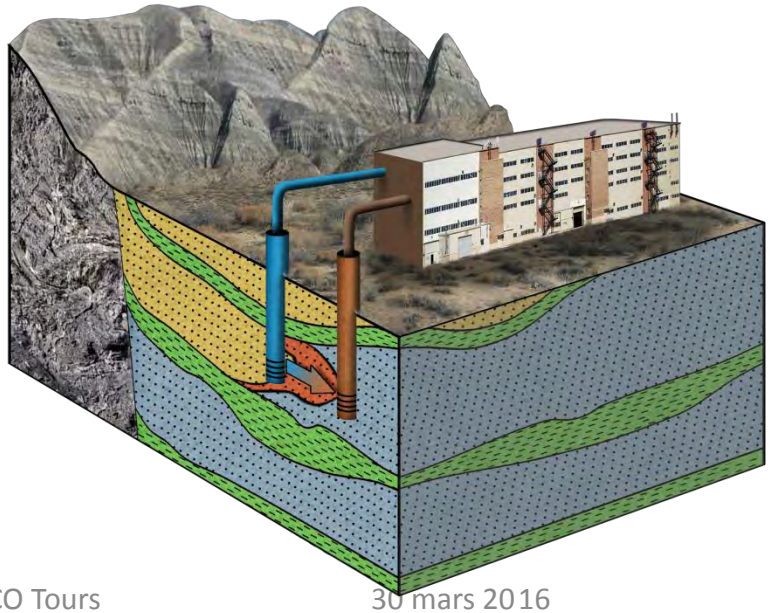
Bassin sédimentaire du Chu-Sarysu (Kazakhstan)

Dépôts composés de sédiments peu consolidés (sables perméables) et de niveaux argileux.

Roll Front




« ISR »



# Interactions fluides acides/sédiments

⇒Scénario possible de réhabilitation:

atténuation naturelle de l'aquifère

Il est donc nécessaire de:

- Prédire l'atténuation du panache acide dans le temps et l'espace;
- Prédire la mobilité des pénalisants ($Ra^{2+}$, $UO_2^{2+}$, $H^+$…).

Les mécanismes pouvant être contraints sont:

- La consommation de $H^+$ par dissolution et adsorption ;

  Vitesse de dissolution des minéraux « tampons » (carbonates, argiles)

  Adsorption sur les minéraux avec des surfaces réactives importantes (constantes d'échange)

- Le piégeage des pénalisants par adsorption ou précipitation

# Réactivité des matériaux naturels vis à vis des solutions

**Nature du solide**

-Minéralogie

-Cristallinité/cristallochimie

-Pétrographie (accessibilité du minéral)

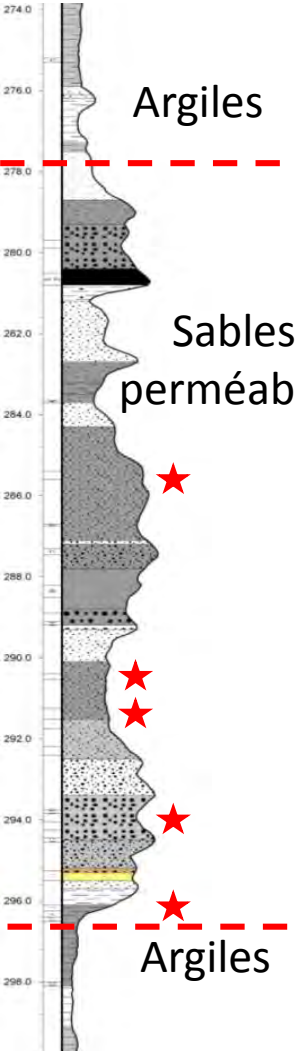
**Conditions physico-chimiques**

-Force ionique, pH, Eh

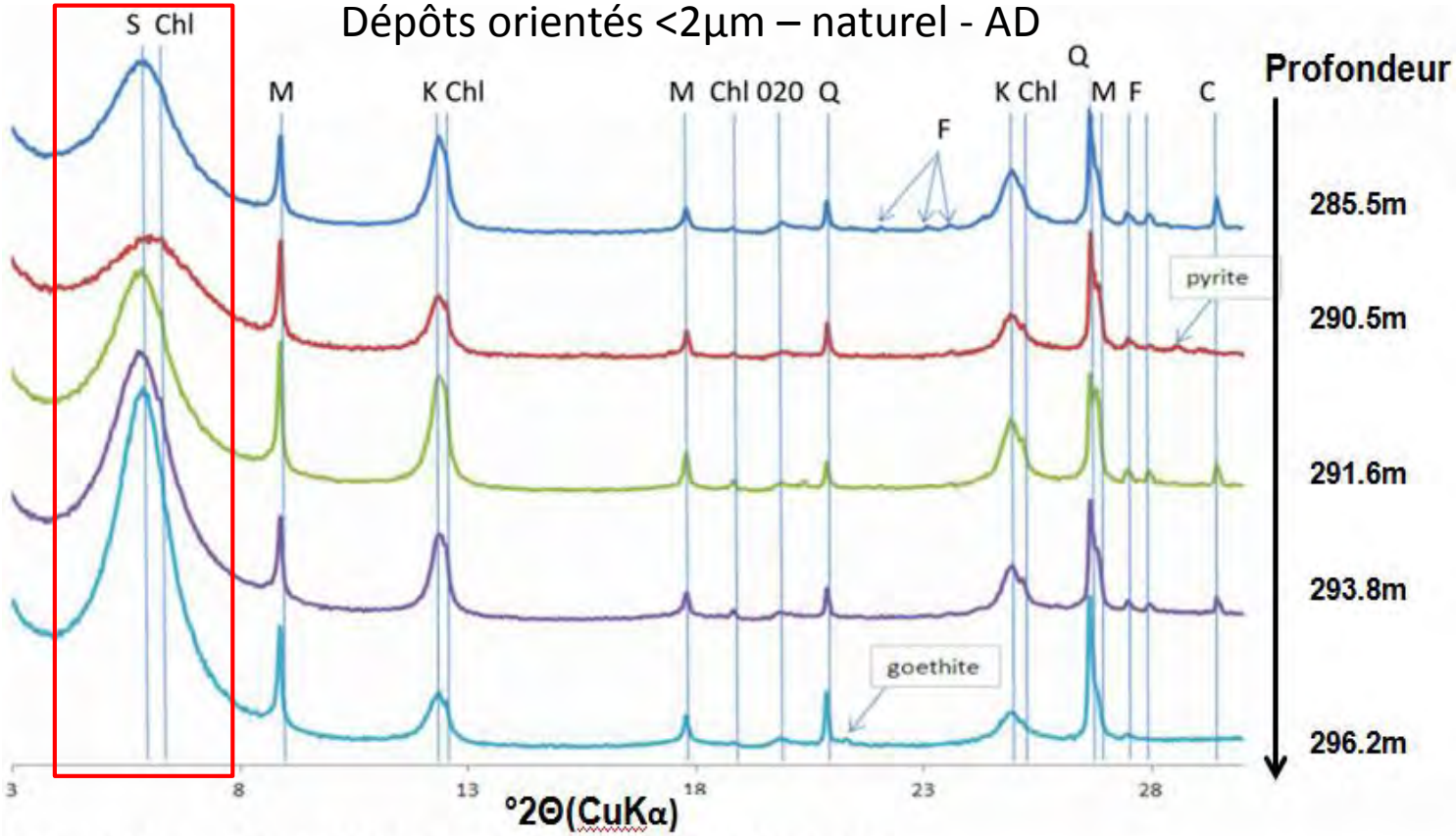
-Ratio solide/solution

-Concentration des contaminants

Travail à l'interface entre caractérisation du solide et caractérisation des réactions aux interfaces




Dépôts orientés <2µm – naturel - AD



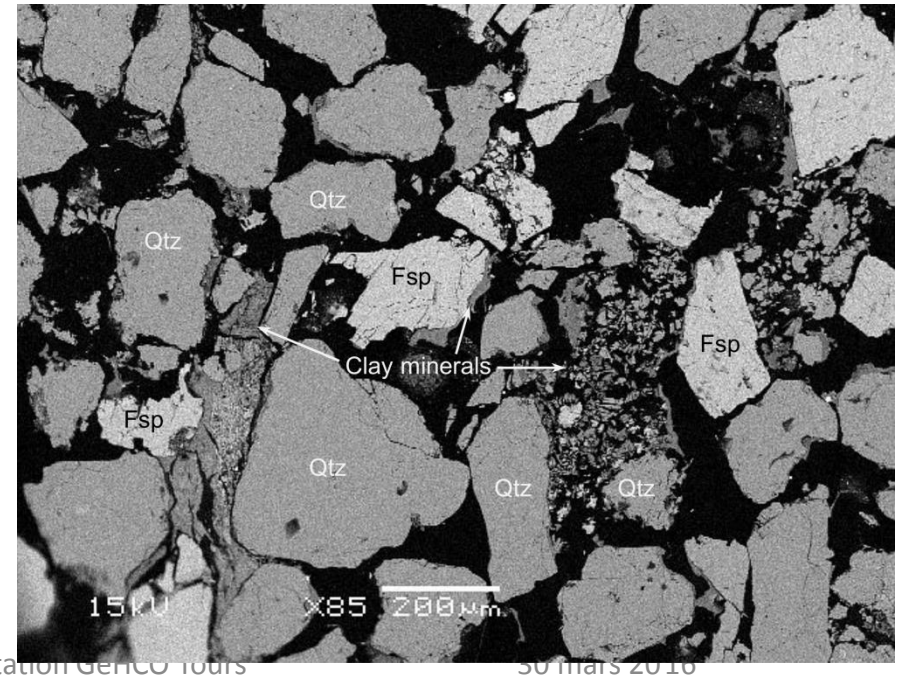

S : smectite Chl : chlorite M : micas K : kaolinite

Q: quartz F: feldspars (K and Na) C: carbonates

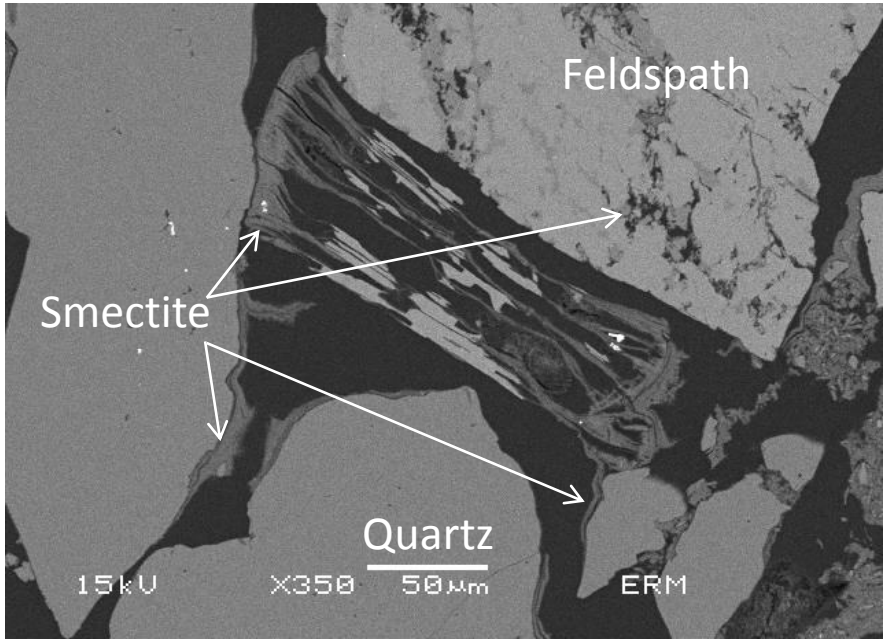
➢ Mise en évidence de minéraux argileux gonflants

Sédiments sableux non consolidés – faible compaction/forte perméabilité

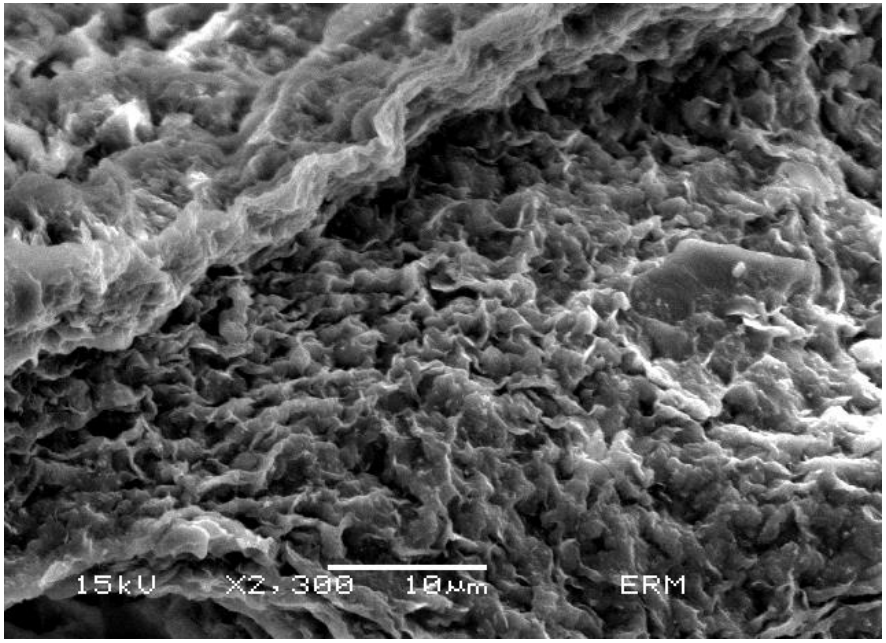
majorité de quartz et feldspaths –
**2-3 % de smectites**



# Accessibilité des phases réactives : pétrographie




Smectites présentes à l'interface solide/solution




Robin et al. (2015)

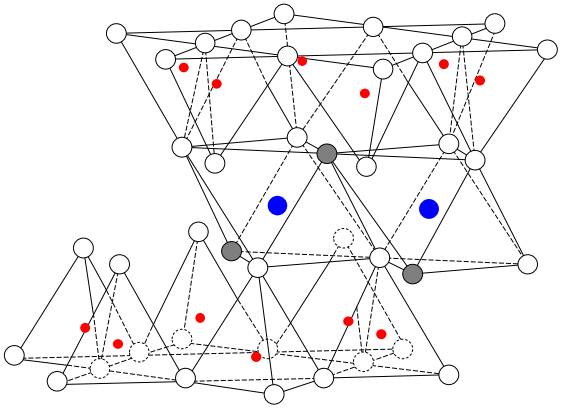
Représentent la **majorité des surfaces** réactives accessibles

$(Si_{3.66}\,Al_{0.34})$ — T (charge:0.34)

$(Al_{1.65}\,Fe^{3+}_{0.21}\,Mg_{0.14})$ — O (charge: 0.14)

$O_{10}(OH)_2\,Na_{0.10}\,Mg_{0.24}\,Ca_{0.04}\,K_{0.07}$ — interfoliaire

# Smectites di-octaédriques :

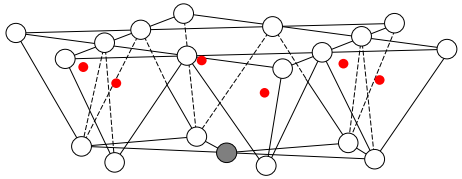


**Tétraèdres** — $Si^{4+}$ +/- $Al^{3+}$

**Octaèdres** — $R^{3+}$ (Al, Fe) +/- $R^{2+}$ (Mg, Fe)

**Tétraèdres**

cations et $nH_2O$

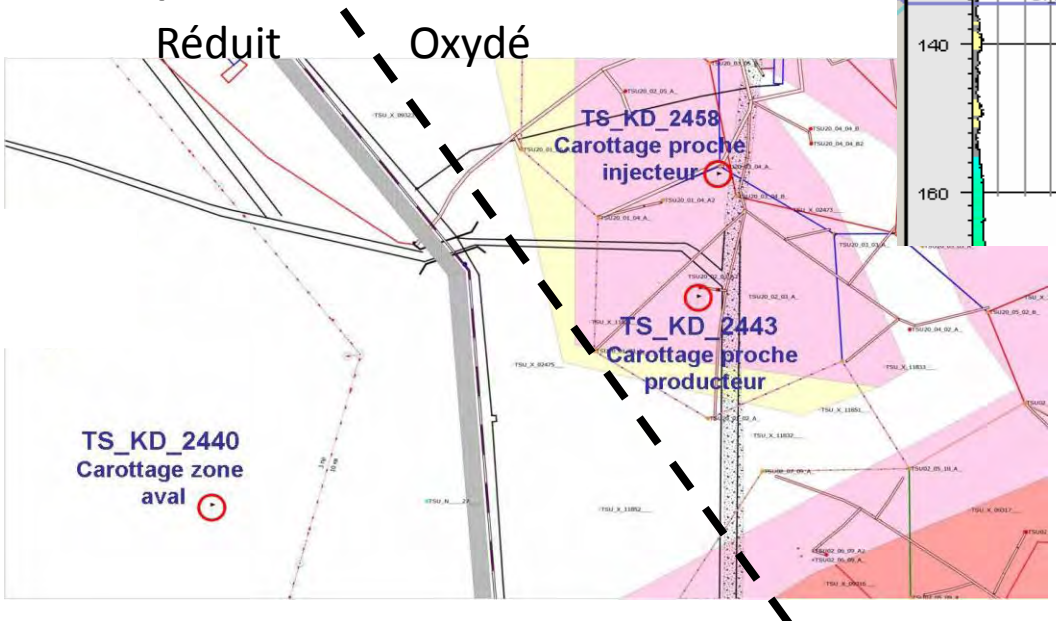


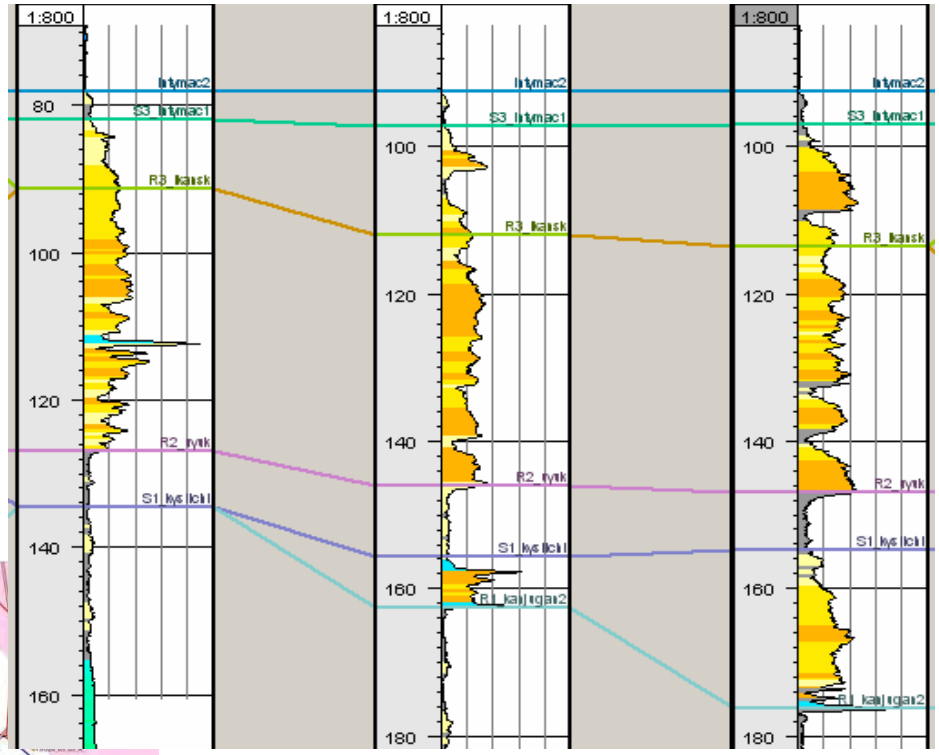
**Interfoliaire**

# Variabilité du cortège minéralogique?

Quelle continuité des environnements de dépôt?

Quel effet des conditions d'oxydo-reduction entre compartiments?

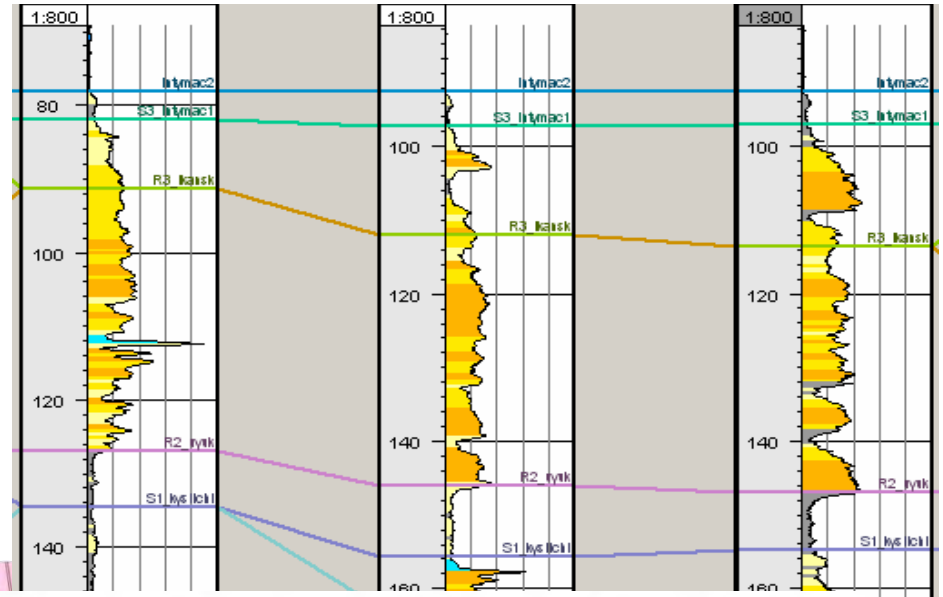


# Variabilité du cortège minéralogique?

Quelle continuité des environnements de dépôt?

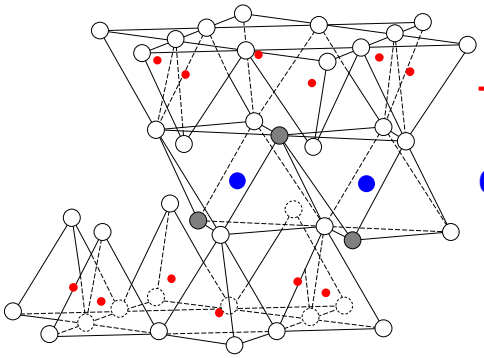
Quel effet des conditions d'oxido-reduction entre compartiment?



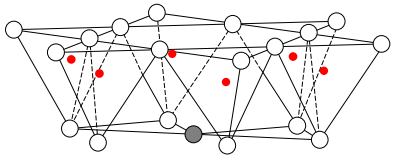

Réduit | Oxydé

a)

| | SiO2 | Al2O3 | Fe2O3 | MgO | CaO | Na2O | K2O | MnO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fine reduced sand | 55.34 | 25.64 | 4.26 | 2.48 | 0.62 | 0.76 | 0.88 | 0.03 |
| Silt and fine sand | 55.31 | 26.42 | 4.01 | 2.12 | 0.6 | 0.51 | 0.95 | 0.07 |
| Oxidized sand | 54.71 | 23.27 | 7.91 | 2.72 | 0.74 | 0.41 | 0.25 | 0.01 |




cations and $nH_2O$ Interfoliaire



## Montmorillonite

$Si_4 \quad O_{10} \quad (R^{3+}_{2-x}\, R^{2+}_{x}) \quad (OH)_2\, M^{+}_{x}$

Octaèdres

Interfoliaire

$0.33<x<0.66$

## Beidellite

$Si_{4-x}\, Al_x \quad O_{10} \quad (R^{3+}_{2}) \quad (OH)_2\, M^{+}_{x}$

Tétraèdres

Mesures par EDS (-MEB) sur voiles de smectites:

$$(Si_{3.66}\, Al_{0.34})\ (Al_{1.65}\, Fe^{3+}_{0.21}\, Mg_{0.14})\ O_{10}(OH)_2\ M^{+}_{0.48}$$

T (charge: 0.34) O (charge: 0.14)

Montmorillonite : utilisée dans de nombreuses études sur l'adsorption (cations, matière organique, gaz), la dissolution, la rhéologie, …

Beidellite : peu ou pas d'informations concernant les propriétés d'échange cationique ou les vitesses de dissolution

- Construction d'un modèle cations majeurs $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ et $H^+$ :

- SBId1 fraction <0,3 µm – Saturée $Na^+$ Beidellite

- Réalisation de l'isotherme d'adsorption $Na^+/H^+$ sur la gamme de pH [1-7] et fit des points expérimentaux

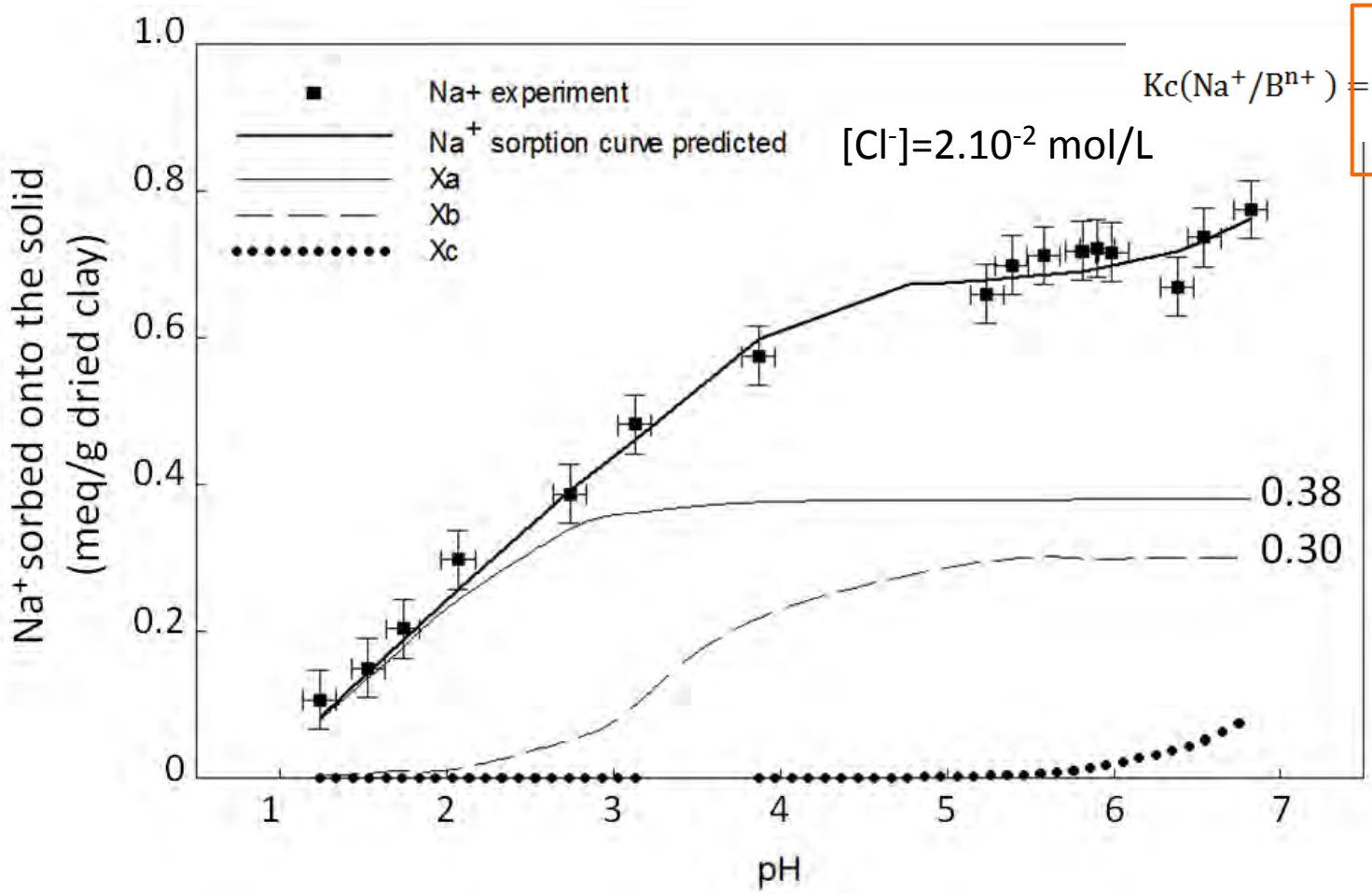
- Réalisation d'isothermes d'échange $Na^+/Ca^{2+}$, $Na^+/Mg^{2+}$ et $Na^+/K^+$

# Modèle multi sites – isotherme $Na^+/H^+$

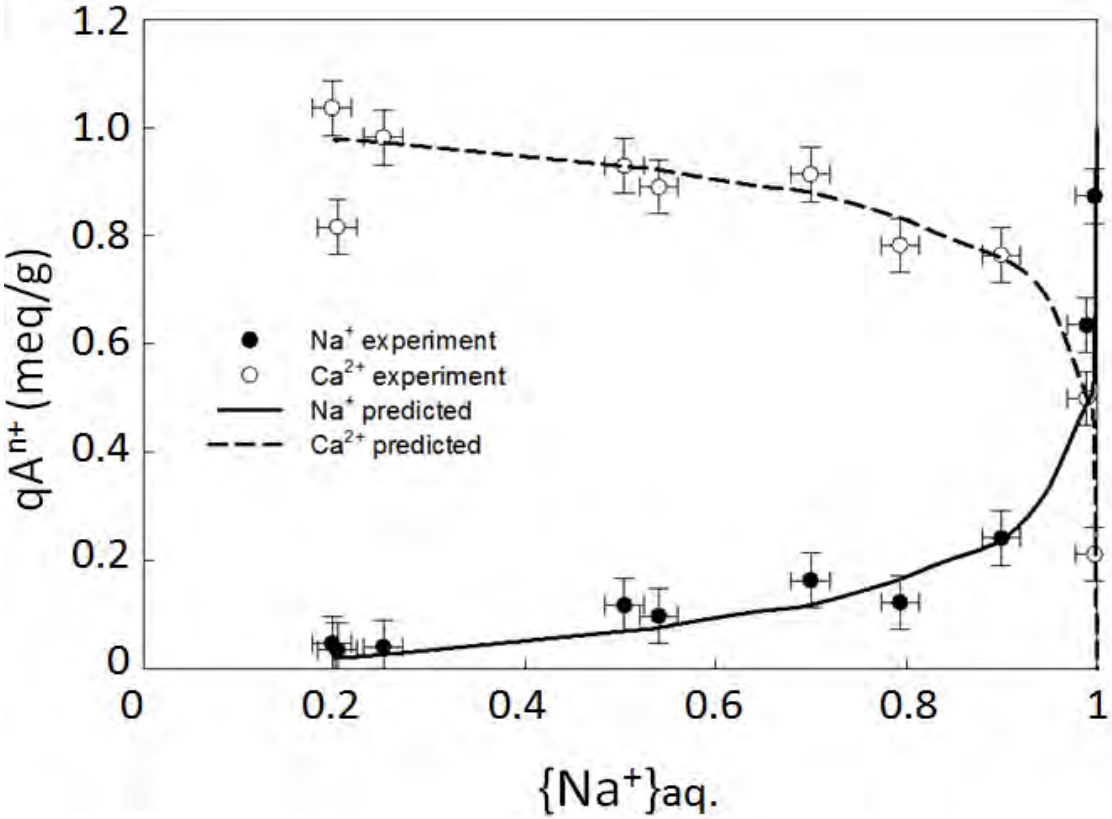
Concentration et activité des ions en solution

$$Kc(Na^+/B^{n+}) = \frac{E_{B^{n+}} \times ([Na^+]_{aq.} \times \gamma_{Na})^n}{E_{Na^+}{}^n \times [B^{n+}]_{aq.} \times \gamma_{B^{n+}}}$$

Fraction équivalente sur le solide



# Isotherme $Na^+/Ca^{2+}$

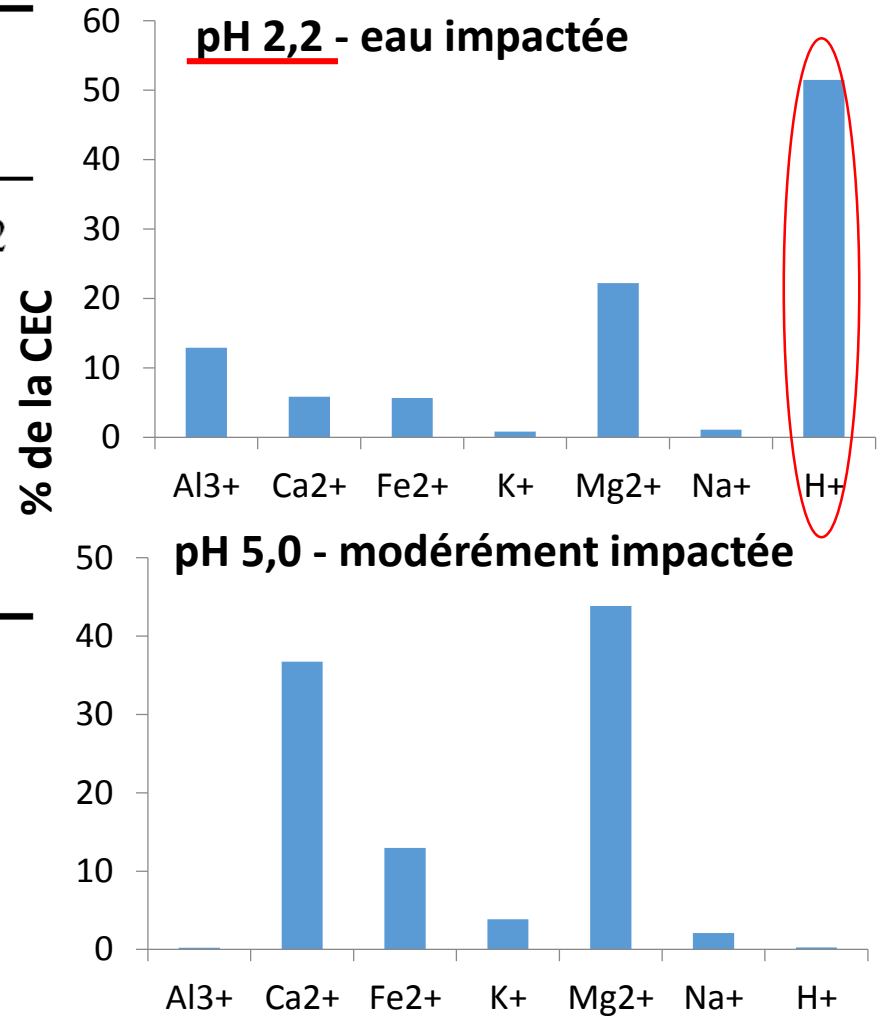



pH = 5.5 ±0.3

$qNa^+ + qCa^{2+}$ = 1meq/g ±0.15

Approche identique pour échanges d'ions $Na^+/Mg^{2+}$ et $Na^+/K^+$

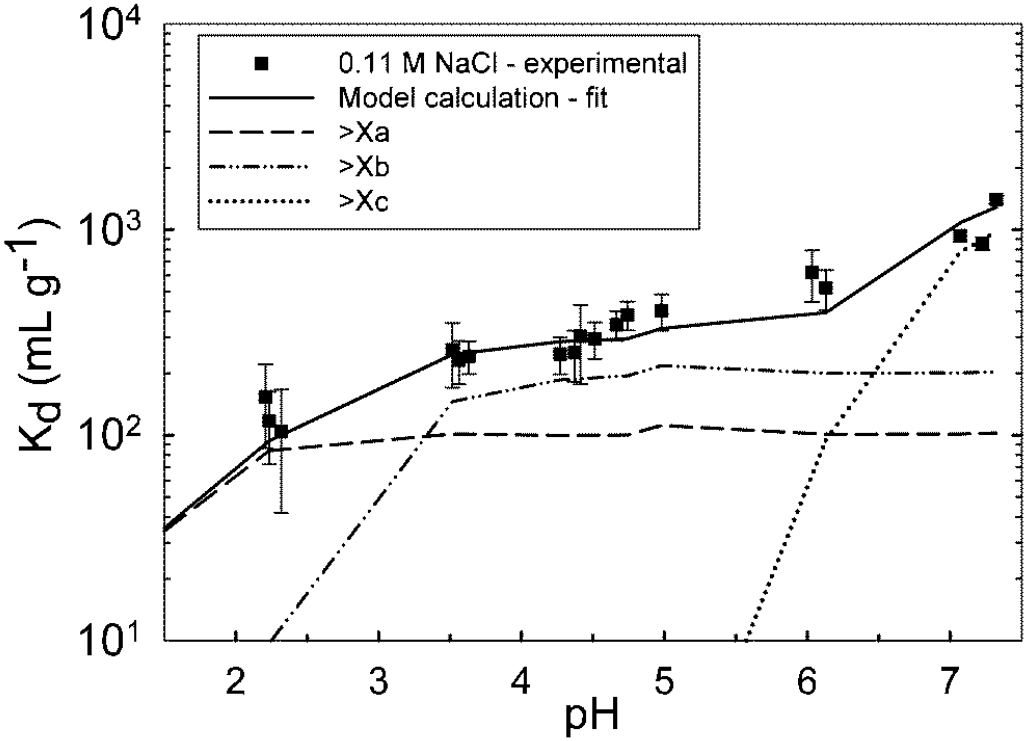
| Beidellite SBId1 | | | |
|---|---|---|---|
| Site types | >Xa | >Xb | >Xc |
| Site concentration (meq/g) | 0.38 | 0.30 | 0.32 |
| log $K_{(Na^+/H^+)}$ | 0.1 | 1.7 | 5.5 |
| log $K_{(2Na^+/Ca^{2+})}$ | 0.3 | 0.3 | 8 |
| log $K_{(2Na^+/Mg^{2+})}$ | 0.7 | 0.7 | 2 |
| log $K_{(Na^+/K^+)}$ | 0.2 | 0.2 | 2.5 |




Possibilité de prédire un équilibre entre une smectite (beidellite) et des eaux de compositions données (eaux de site minier)

# Construction d'un modèle « traces »:

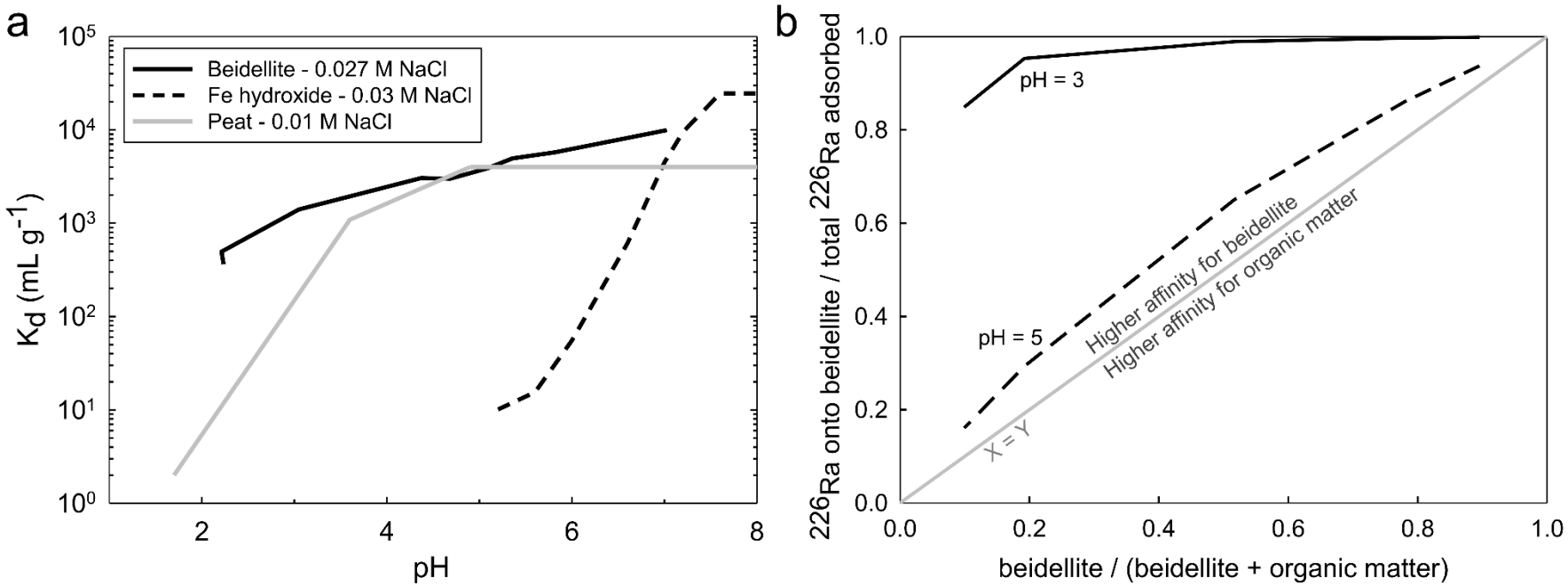
- Isotherme d'adsorption $Ra^{2+}/H^{+}$ sur la gamme de pH [2-7]
- Utilisation des sites et coefficients du modèle « majeurs »



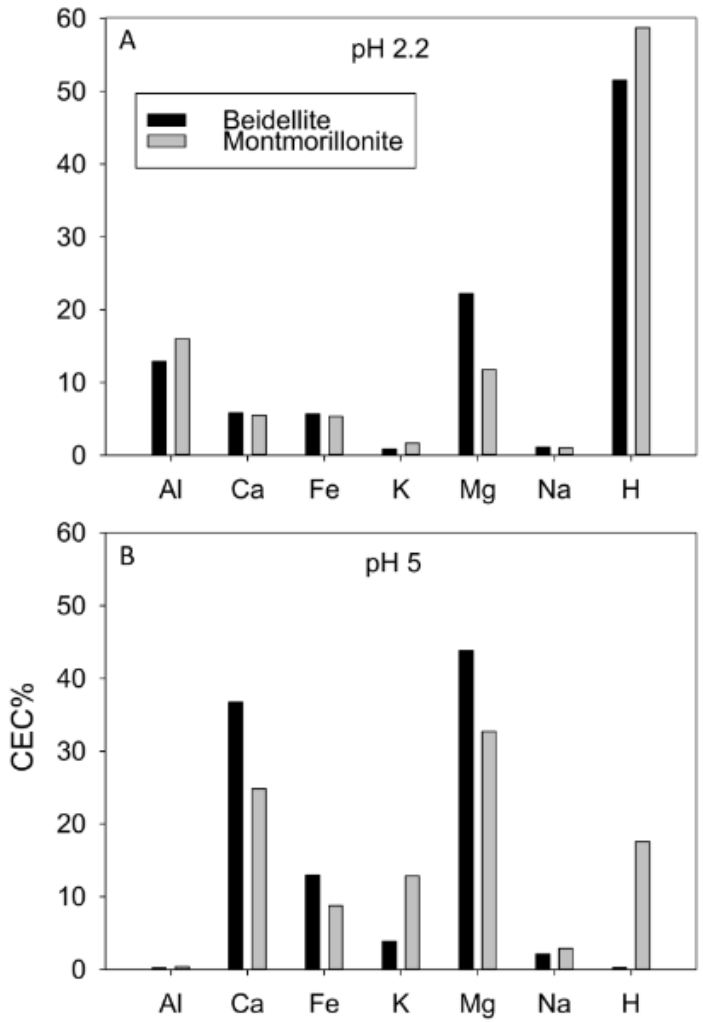

$K_d$: Coefficient de distribution du radium (en mL/g):

$$K_d = \frac{A_0 - A_{eq}}{A_{eq}} \times \frac{V}{m}$$

**Pas de sites spécifiques « traces »**




- Rôle prépondérant de la beidellite à bas pH vis à vis des autres phases
- Importance de la prise en compte des autres surfaces solides (minérales ou organiques) lors de la remontée du pH

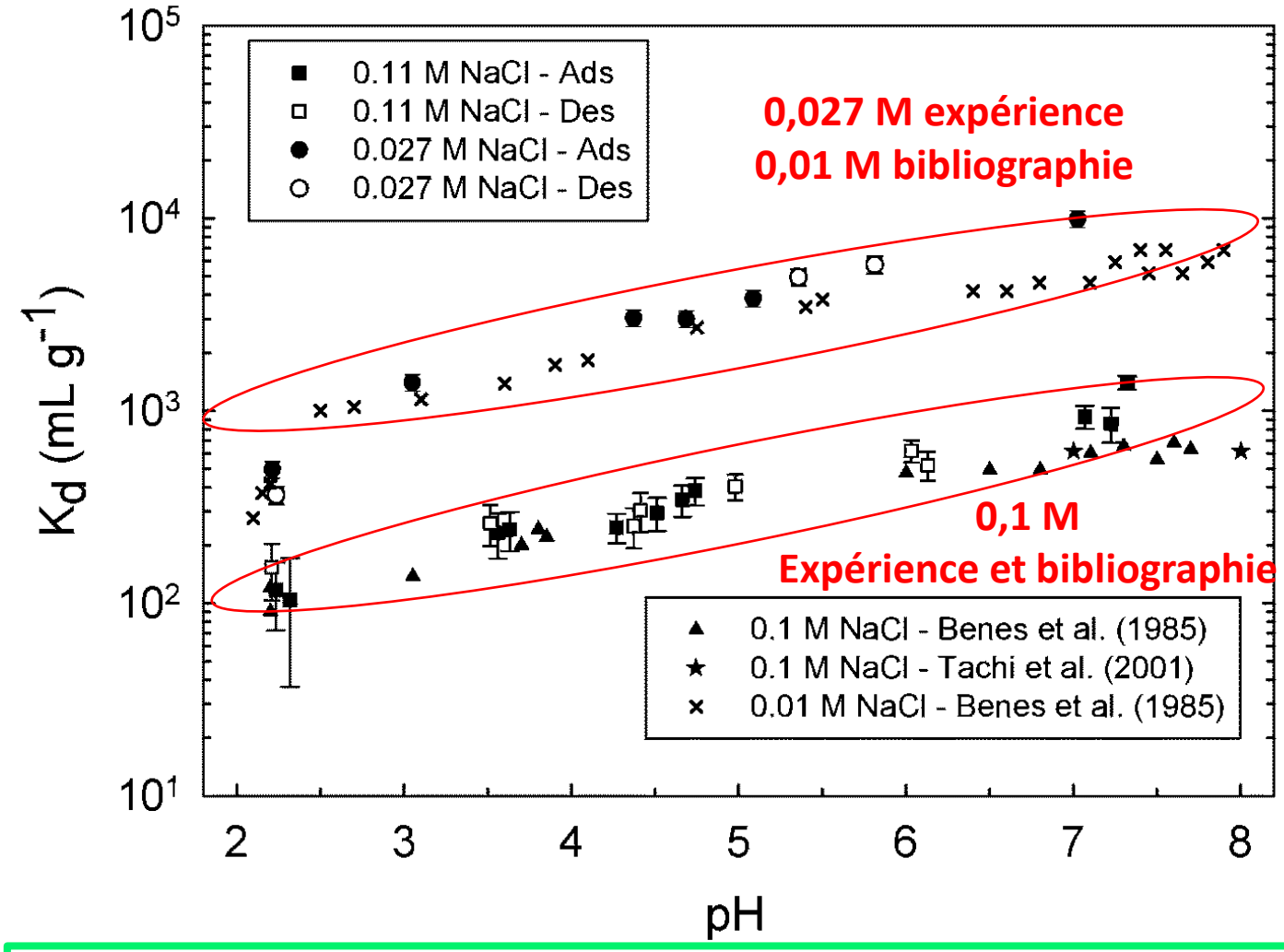



# Cations inorganiques majeurs

Comparaison modèle beidellite avec données publiées dans la littérature pour des smectites ayant une cristallochimie différente

➢ Comparaison beidellite/montmorillonite :

- Effet significatif de la cristallochimie sur l'adsorption relative des cations mono- et di-valents (pour une taille équivalente)




Faibles différences entre smectites

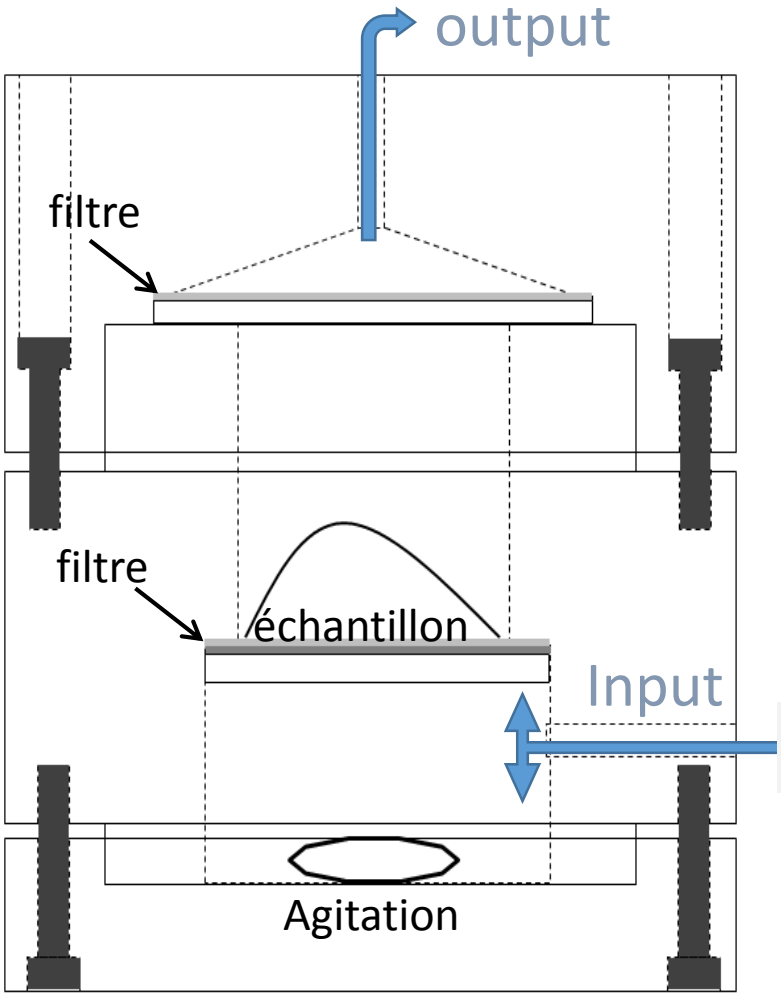
# Conclusions intermédiaires

- Mise au point d'une base de données thermodynamiques pour l'échange de 5 cations inorganiques majeurs ($Na^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$, $H^+$) et 1 trace ($^{226}Ra$)

- Mise en évidence de propriétés d'échange cationique variables entre smectites di-octaédriques (cations majeurs)

- Atteste de l'importance de la prise en compte des smectites dans un cadre d'exploitation/réhabilitation de sites miniers
  - Consommation importante de protons par adsorption à bas pH

# Mise au point d'un dispositif experimental




- Réacteur en circulation :

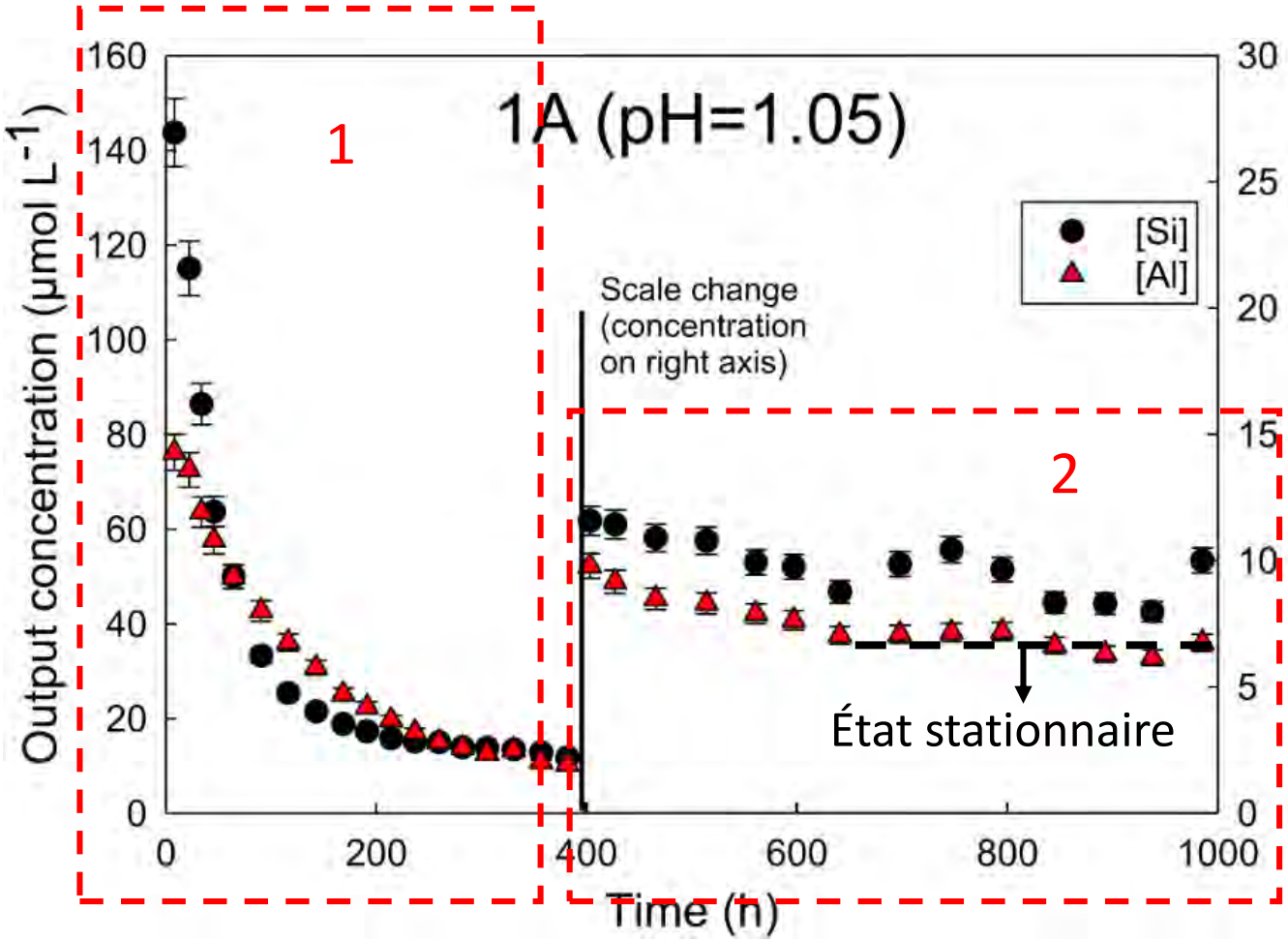
  Dissolution loin des conditions d'équilibre thermodynamique

- Argile de référence Na-SBId1 <0.3µm (Clay Mineral Society)

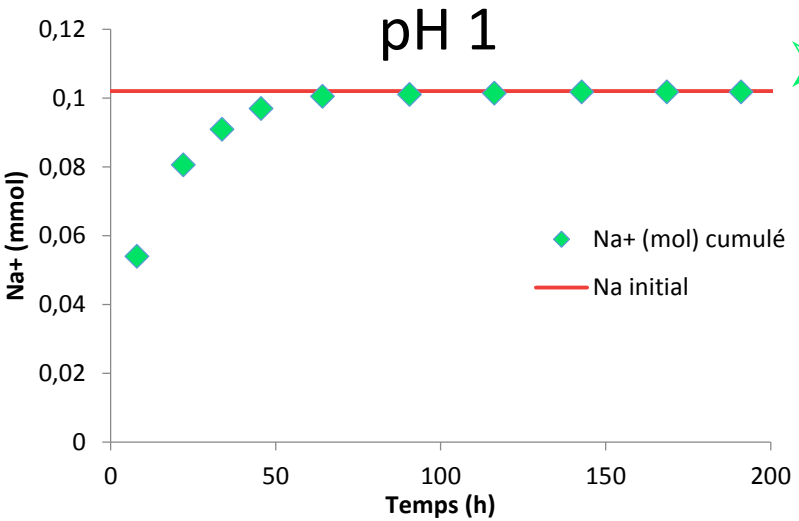
- Conditions expérimentales :
  - 25°C
  - pH 1 à 3 (HCl et $H_2SO_4$)
  - Agitation ou non des particules
  - Test en présence d'$Al^{3+}$ ($10^{-2}$ M)

1- Etat transitoire: Dissolution initiale rapide

2- Etat stationnaire: Permet de calculer des vitesses de dissolution



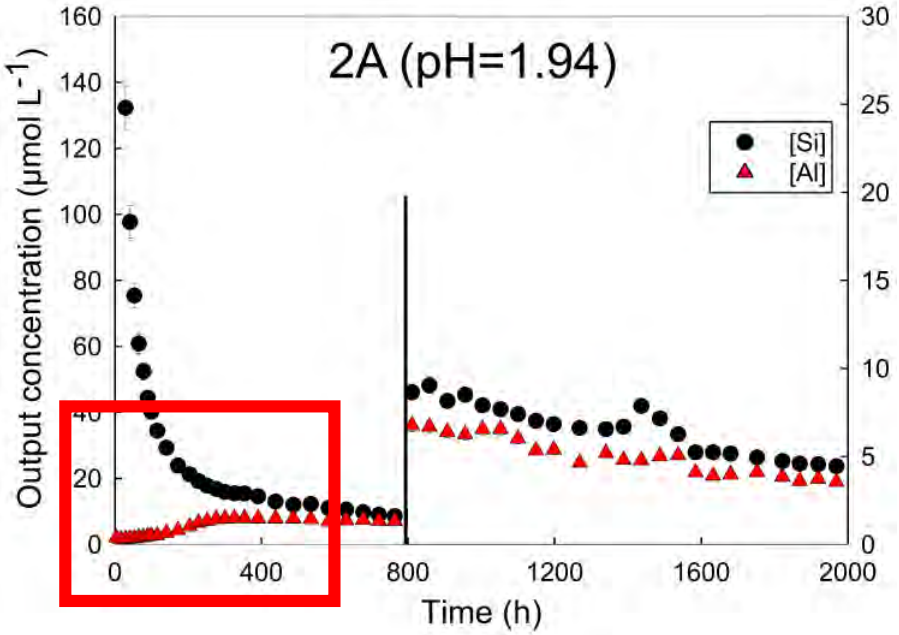
# Echange cationique au cours de la dissolution




➢ Désorption des cations interfoliaires:

- Echange du sodium (100%) par le proton à pH 1
- A pH 2 et 3?

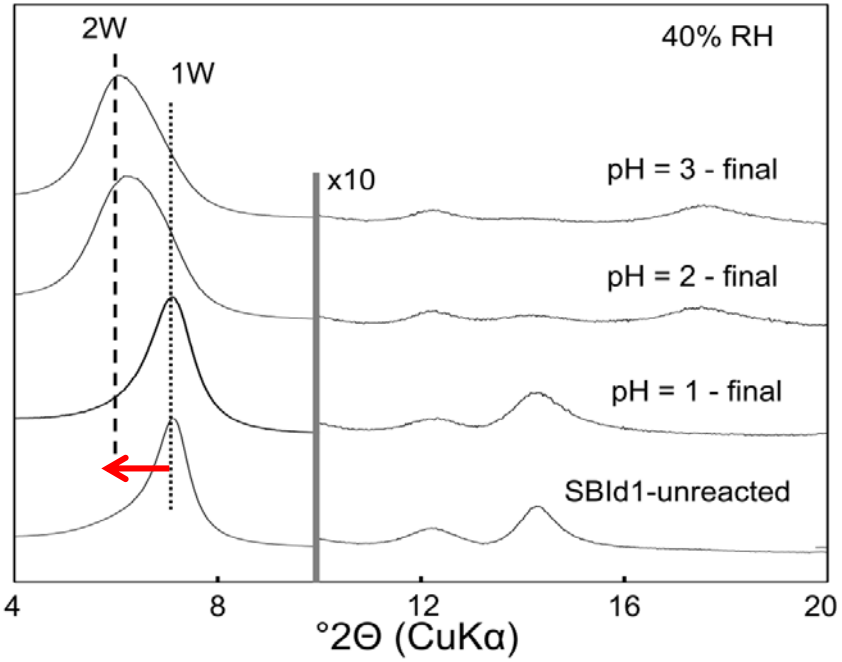
Possible adsorption de l'aluminium issu de la dissolution




**Contrôle de la chimie des solutions par l'échange**

# Echange cationique au cours de la dissolution

- Dissolution à pH >1:
  - Déficit d'$Al^{3+}$ en solution
- DRX (~40% RH) :
  - Initial et pH 1: mono-hydraté (1W) = Adsorption $H^+$
  - pH>1 : Di- et mono-hydraté (2W) Adsorption de cations di- ou tri-valents issus de la dissolution : $Al^{3+}$



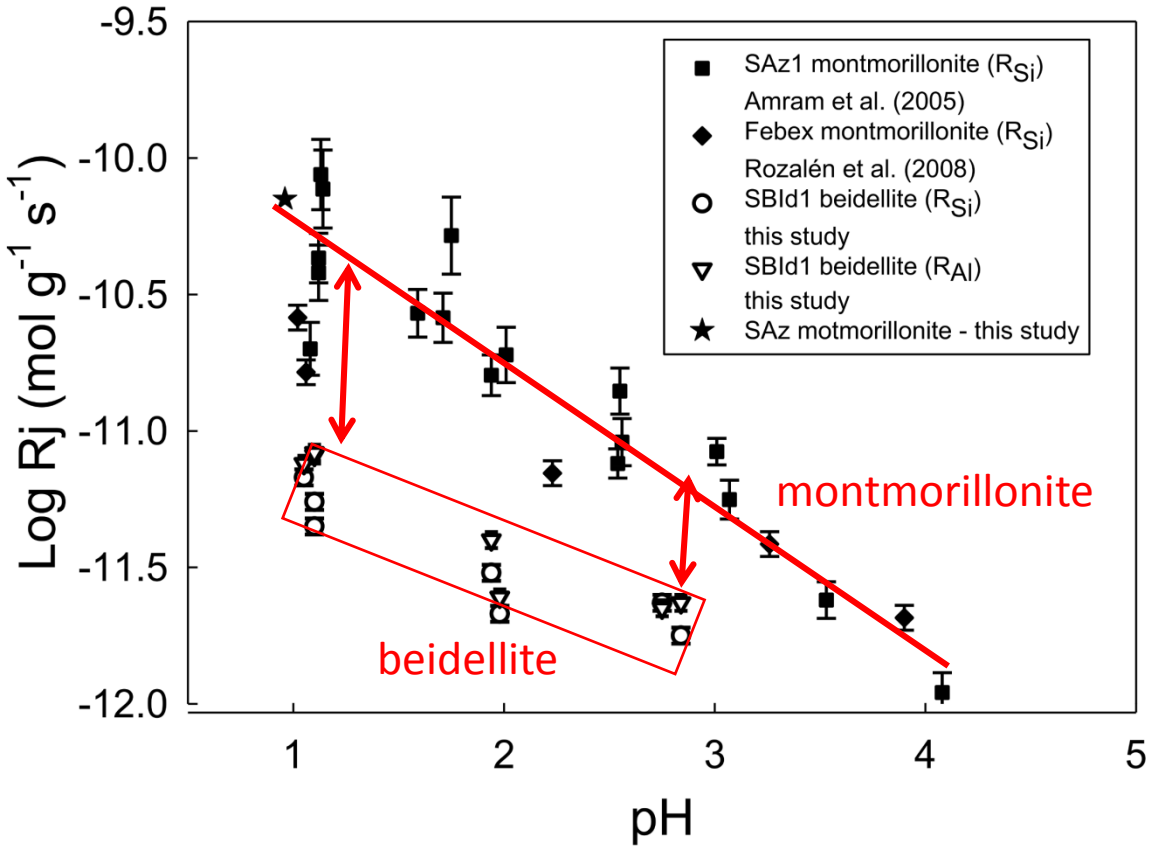

Aluminisation ?

Possibilité de changements "structuraux" en cours d'expérience = évolution de la réactivité (CEC)

A l'état «stationnaire» : Calculs vitesses de dissolution Rj

$R_{beidellite} << R_{montmorillonite}$

0,5 (pH3) à 1 (pH 1) unité log




Effet de la cristallochimie sur les cinétiques de dissolution

## Synthèse:

- Mise au point d'une base de données thermodynamiques pour l'échange de 5 cations inorganiques majeurs (Na, Ca, Mg, K, H) et 1 trace ($^{226}Ra$)
- Obtention des vitesses de dissolution de la beidellite en conditions acides (pH 1 à 3)
- Smectites présentes tout au long de l'exploitation, formant un puits à protons et à éléments pénalisants
- Mise en évidence d'effets de la cristallochimie sur les propriétés d'échange cationique à l'échelle des cations majeurs des eaux naturelles
- Mise en évidence d'effets de la cristallochimie sur les vitesses de dissolution des smectites di-octaédriques

- Implications pour la modélisation des interactions eau/roche:
  - Effet de la cristallochimie sur les propriétés de réactivité chimique vis-à-vis des solutions: importance de la caractérisation des phases réactives pour la construction des modèles
  - Apport important des expérimentations sur minéraux « modèles » pour la compréhension des mécanismes à l'interface solide/solution
- Quelques limites :
  - Pas de prise en compte des effets de textures ou de la variabilité des propriétés pétrographiques dans les codes de transport réactif

# Merci