



HAL
open science

Etude du comportement de matériaux argileux sous rayonnement ionisant

Maxime Laine

► **To cite this version:**

Maxime Laine. Etude du comportement de matériaux argileux sous rayonnement ionisant. Chimie. Université Paris-Saclay, 2017. Français. NNT: . tel-01744398v1

HAL Id: tel-01744398

<https://hal.science/tel-01744398v1>

Submitted on 27 Mar 2018 (v1), last revised 17 Jan 2018 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE AU
"LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE SUR L'ORGANISATION
NANOMETRIQUE ET SUPRAMOLECULAIRE"

ECOLE DOCTORALE N° 571

Sciences Chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

Maxime Lainé

Etude du comportement de matériaux argileux sous rayonnement ionisant

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 26 Septembre 2017 :

Composition du Jury :

M. Alexandre Dazzi	Professeur	Université Paris-Saclay	Président du jury
M. Laurent Michot	Directeur de Recherche	Université Pierre et Marie Curie	Rapporteur
M. Emmanuel Balanzat	Directeur de Recherche	Université Caen Normandie	Rapporteur
M. Jean-Louis Marignier	Chargé de Recherche	Université Paris-Saclay	Examineur
M. Bruno Lanson	Directeur de Recherche	Université Grenoble Alpes	Examineur
Mme Sophie Le Caër	Chargée de Recherche	Université Paris-Saclay	Directrice de thèse
M. Jean-Louis Robert	Directeur de Recherche	Université Pierre et Marie Curie	Co-directeur de thèse

Page laissée intentionnellement blanche

Remerciements

Les remerciements d'un manuscrit de thèse constituent le lieu privilégié où le doctorant et futur docteur, il l'espère, peut remercier l'ensemble des personnes qui ont compté dans sa « vie scientifique ». ATTENTION FLASHBACK... et certainement ce à quoi ressemblera le début de mes mémoires : Aller et retour (en Azeroth), récit d'un G33K par Maxime Lainé...

Pour ma part, bien qu'ayant depuis très jeune eu un intérêt pour les sciences, c'est au lycée que cette vie a commencé. C'est à cette époque que quelques professeurs ont renforcé mon envie de me diriger vers des études scientifiques et m'ont également incité à intégrer une classe préparatoire. Je les remercie de m'avoir donné ce conseil sans lequel, je pense, je n'en serais jamais arrivé là.

C'est durant ces années « prépa » que j'ai réellement pu découvrir que science rimait avec rigueur et travail. Ces deux aspects, parfois douloureux mais nécessaires, m'ont poursuivi jusqu'à maintenant. C'est également à ce moment-là que mon choix de poursuivre vers des études de chimie c'est fait et pour cela je me dois de remercier mes deux professeurs de chimie de l'époque, Sandrine Fay et Leonardo Rico Y Calderon. Merci de m'avoir donné ce goût pour la chimie.

Par la suite, et grâce aux conseils avisés de ces professeurs, c'est tout naturellement que j'ai trouvé ma place au sein du magistère de physico-chimie moléculaire de l'université Paris-Sud XI et de l'école Normale Supérieure de Cachan. Cette formation et les professeurs qui la dispensent, trop nombreux pour tous les citer, ont su me donner, cette fois, le goût pour la recherche.

Je veux remercier tout particulièrement Marie Erard qui fut, à la fin de ma première année de magistère, la première personne à me faire confiance pour me prendre comme stagiaire, au LCP d'Orsay. Ce stage, bien que très court, fut ma première expérience de recherche.

C'est également au cours de ces deux années au sein du magistère que j'ai découvert l'univers du nucléaire à travers l'une des options qui m'était proposée mais surtout avec l'aide de Claire Le Naour de l'INP d'Orsay qui a bien voulu m'accepter en stage tutoré. Je la remercie vivement pour le temps qu'elle m'a consacré et pour tout ce qu'elle m'a permis de faire et voir.

Je remercie également Michel Schlegel de m'avoir donné ma seconde expérience de recherche durant mon stage de Master 1 effectué au sein du LISL du CEA de Saclay. Là encore, ce fut une expérience très enrichissante.

Mon parcours m'a ensuite un peu éloigné de la recherche pendant un an puisque j'ai intégré l'ENS Cachan pour la préparation à l'agrégation de chimie. Bien que moins tournée vers la recherche, cette année fut enrichissante et je veux particulièrement remercier Jonathan Piard qui a joué, pour moi et tous les autres agrégatifs, un rôle de professeur, de conseiller et d'ami.

J'ai enfin intégré le Master Nuclear Energy à Chimie Paristech dont je tiens à remercier tous les enseignants qui ont su me transmettre tellement d'informations dans le domaine du nucléaire et en particulier Gérard Cote pour tout le savoir qu'il partage toujours avec gentillesse et bienveillance. Je le remercie doublement puisque c'est lui qui m'a transféré la proposition de stage qui m'a amenée ici.

Durant toutes ces années, j'ai rencontré tellement de gens merveilleux qui ont, sans le savoir, fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Florian et Benjamin, mes deux meilleurs amis qui ont toujours été là, surtout pour décompresser. Peach, J.R. et le Nolet (non, définitivement je ne vous appellerai jamais par vos prénoms) qui ont rendu la prépa supportable. Christophe, Jeanne, Emilie et Lou avec qui nous avons passé des heures dans la petite BU de la prépa Agreg à souffrir mais surtout à rire. Vincent, auront-nous encore l'occasion de retourner voir la bête sur les planches de Midas (elle est pour toi celle-là). Julien, mon Homer Simpson préféré. Je vous remercie tous car c'est aussi un peu grâce à vous que j'y suis arrivé.

En ce qui concerne ma thèse, je tiens à remercier, dans un premier temps, la région Île-de-France et plus particulièrement le réseau DIM OxyMORE pour avoir financé ce projet.

Je me dois de remercier maintenant toutes les personnes avec qui j'ai travaillé de près ou de loin durant ma

thèse. Si j'en oublie, si je vous ai oublié, je m'en excuse par avance. On rencontre tellement de gens en 3 ans et demi qu'il est difficile de citer tout le monde et d'autant plus facile d'en oublier...

Je voudrais donc remercier Thierry Allard, Etienne Balan, Maxime Guillaumet et Jürgen Von Bardeleben de l'IMPIC pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée pour les expériences de RPE effectuées à Jussieu. Merci du temps passé à m'expliquer le fonctionnement de l'appareil, à simuler les spectres, à discuter, à relire les papiers...

Je remercie également David Simeone du laboratoire CARMEN pour m'avoir si souvent laissé utiliser son diffractomètre.

Merci à Manuel Pelletier d'avoir pris de son temps pour réaliser des expériences pour moi et pour m'avoir conseillé sur les résultats obtenus.

Merci à Khashayar Ghandi et à toute son équipe de Mount Allison University pour m'avoir permis de découvrir une technique dont je ne soupçonnais même pas l'existence.

Merci à toute l'équipe du LCP, Pierre Jeunesse, Jean-Philippe Larbre, Uli Schmidhammer, Mehran Mostafavi et Cécile Sicard pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée.

Un grand merci évidemment à tous les membres du laboratoire (ou ex-membres) qui ont eu l'occasion de m'aider ou tout simplement à ceux avec qui j'ai apprécié interagir et discuter (il est d'ailleurs possible que ce dernier point n'ai que très rarement été réciproque... Souvenir de discussions divergentes au cours des repas du midi...). C'est donc le moment où j'invite le lecteur à m'imaginer prendre une grande inspiration et me lancer dans l'énumération de la liste de prénoms suivante : Jean-Philippe, Serge, Gérard, Mickael, Sandrine, Antoine, David, Fanny, Raj, YuanYuan, Daniel, Karim, Ibtihel, Marine, Josiane, Aurélie, Laurent, Pierre, Alexis, Elodie. *reprise de souffle* Merci infiniment de m'avoir supporté, moi et surtout mon humour parfois très décalé...

Merci à tous les « sacrificables » (comprendre « stagiaires » du labo) dont j'ai arrêté le compte au n°13. J'avais pourtant prévenu qu'il ne fallait pas leur jeter de l'eau dessus, ni les nourrir après minuit...

Je souhaite à présent exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury pour m'avoir permis de soutenir et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger mon travail : Alexandre Dazzi, Jean-Louis Marignier et Bruno Lanson. Je remercie également Emmanuel Balanzat et Laurent Michot pour avoir accepté de rapporter mon travail et pour leurs remarques constructives.

Je voudrais bien sûr remercier Jean-Louis Robert qui a bien voulu codiriger ce projet et qui a littéralement fourni la matière de ce travail. Je le remercie pour son temps, son savoir, ses encouragements et son œil aiguisé.

Il me reste à remercier très sincèrement Sophie Le Caër, qui a accepté de diriger cette thèse et qui m'a permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions possibles. Elle a accepté de s'engager avec moi dans l'aventure que cela représente et m'a toujours écouté, conseillé et encouragé. Elle a toujours été présente tout au long de ces trois années et demie. Je la remercie vivement d'avoir accepté de partager cette aventure scientifique et humaine avec moi et de m'avoir tellement appris durant celle-ci.

Je souhaite bien évidemment remercier toute ma famille qui m'a toujours sincèrement entouré et encouragé et notamment mes parents qui n'ont jamais cessé de m'aider. Une pensée également à mon grand-père qui n'aura malheureusement pas pu voir ce résultat.

Enfin, et pour finir ce long monologue, je voudrais remercier la personne sans qui je n'aurais peut-être jamais eu le courage de suivre ce chemin, la personne qui maintenant partage ma vie depuis presque dix ans... Je veux bien sûr parler de ma compagne, ma future femme puisqu'elle m'a dit oui (avant que je commence ma rédaction sinon la réponse n'aurait peut-être pas été si positive... ?) A toi qui a toujours été là pour moi depuis presque une décennie, qui m'a toujours soutenu et je l'espère me soutiendra toujours, je te dis MERCI. Merci infiniment et amoureuxment, je t'aime.

Je dédie ce manuscrit à mon co-directeur de thèse Jean-Louis Robert qui nous aura malheureusement quittés trop tôt.

Ce travail n'aurait pas été possible sans toi.

Merci pout tout.

Page laissée intentionnellement blanche

Page laissée intentionnellement blanche

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I. INTRODUCTION – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I. LE STOCKAGE DES DECHETS RADIOACTIFS	4
1. <i>Les différents types de déchets radioactifs</i>	4
2. <i>Type de stockage envisagé – le projet CIGéo</i>	4
II. LES MATERIAUX ARGILEUX.....	8
1. <i>Définition : les argiles et les matériaux argileux</i>	8
2. <i>Structure des matériaux argileux</i>	8
3. <i>Propriétés des argiles</i>	12
III. INTERACTION RAYONNEMENT/MATIERE.....	18
1. <i>Les différents types de rayonnement</i>	18
2. <i>Radiolyse de l'eau dans des milieux hétérogènes</i>	23
IV. CONCLUSION.....	32
CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES	34
I. SYNTHÈSE DES MATERIAUX ARGILEUX	35
II. MOYENS D'IRRADIATION	36
1. <i>Moyens d'irradiation utilisés pour l'étude des processus ayant lieu aux temps longs</i>	36
2. <i>Radiolyse pulsée à l'échelle picoseconde – accélérateur ELYSE</i>	41
3. <i>Conditionnement des échantillons pour l'irradiation</i>	44
III. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS.....	46
1. <i>Analyse Thermogravimétrique (ATG)</i>	46
2. <i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)</i>	47
3. <i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	49
4. <i>Analyse de gaz par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)</i>	51
5. <i>Résonance paramagnétique électronique (RPE)</i>	53
CHAPITRE III. COMPORTEMENT SOUS IRRADIATION DE MATERIAUX ARGILEUX NON GONFLANTS.....	57
I. CARACTERISATION DES DIFFERENTS TALCS	58
1. <i>Talcs dépourvus de nickel</i>	58
2. <i>Caractérisation des talcs synthétiques dopés au nickel</i>	63
II. PRODUCTION DE DIHYDROGENE DANS LES TALCS IRRADIES.....	64
1. <i>Production de dihydrogène pour des irradiations à fort débit de dose</i>	64
2. <i>Production de dihydrogène sous irradiation à faible débit de dose</i>	66
3. <i>Caractérisation des échantillons après irradiation</i>	68
III. IDENTIFICATION DES DEFATS PARAMAGNETIQUES GENERES SOUS IRRADIATION PAR RPE	70
1. <i>Optimisation des paramètres expérimentaux</i>	70
2. <i>Premières remarques sur les spectres RPE des talcs irradiés</i>	73
3. <i>Etude cinétique des centres H[*] par RPE</i>	77
4. <i>Résolution du signal des défauts présents dans le talc synthétique irradié</i>	79
5. <i>Simulation du signal RPE des défauts dans le talc synthétique irradié</i>	83
6. <i>Spectroscopie RPE des talcs dopés au nickel</i>	85
IV. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DANS LE TALC NATUREL : ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT DU FER	86
V. REACTIVITE DU TALC SOUS RAYONNEMENT IONISANT.....	89
1. <i>Réactivité du talc synthétique</i>	89
2. <i>Réactivité du talc naturel</i>	90
3. <i>Réactivité du talc au nickel</i>	90

VI. CARACTERISATION DES PROPRIETES DE L'ATOME D'HYDROGENE DANS LE TALC SYNTHETIQUE PAR SPECTROSCOPIE DE MUON	91
VII. CONCLUSION.....	96
CHAPITRE IV. COMPORTEMENT SOUS IRRADIATION D'ARGILES GONFLANTES	98
I. CARACTERISATION DE LA SAPONITE ET DE LA MONTMORILLONITE.....	99
1. Microscopie MEB de la saponite et de la montmorillonite	100
2. Evolution de la distance basale dans les matériaux en fonction de l'humidité relative, caractérisée par diffraction des rayons X.....	101
3. Détermination de la quantité d'eau par analyse thermogravimétrique.....	103
4. Spectroscopie infrarouge de la saponite et de la montmorillonite synthétiques	105
II. PRODUCTION DE DIHYDROGENE POUR LA SAPONITE ET LA MONTMORILLONITE SYNTHETIQUES IRRADIEES	106
1. Irradiation à haut débit de dose	106
2. Irradiations à faible débit de dose	108
3. Caractérisation de l'état d'hydratation des échantillons après irradiation	109
III. IDENTIFICATION DES DEFAUTS CREEES DANS LA SAPONITE ET LA MONTMORILLONITE IRRADIEES.....	111
IV. ETUDE DES PHENOMENES AUX TEMPS COURTS PAR RADIOLYSE PULSEE PICOSECONDE.....	114
V. MECANISMES REACTIONNELS PROPOSES	117
VI. CONCLUSION.....	120
CHAPITRE V. COMPORTEMENT SOUS IRRADIATION D'HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES.....	121
I. LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES	122
1. Présentation des hydroxydes doubles lamellaires	122
2. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires	123
3. Caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires synthétisés	125
II. ETUDE DE L'HYDRATATION DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES SYNTHETISES.....	133
1. Manométrie d'adsorption d'azote et gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau des HDL synthétisés	134
2. Spectroscopie infrarouge à humidité relative contrôlée.....	141
III. IRRADIATION DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES	156
1. Production de dihydrogène dans les HDL irradiés	156
2. Caractérisation des échantillons après irradiation	160
3. Mécanismes réactionnels proposés.....	164
IV. CONCLUSION.....	166
CHAPITRE VI. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	168
I. RESUME DES RESULTATS	169
1. Production de dihydrogène dans les matériaux argileux irradiés.....	169
2. Mécanismes de production de dihydrogène.....	172
II. PERSPECTIVES ET ETUDES FUTURES	174
1. Réactivité des matériaux cimentaires.....	174
2. Réactivité sous irradiation dans l'analogue inorganique des nanotubes de carbone : les imogolites.....	176
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	179
ANNEXES.....	192

Chapitre I. Introduction – Etude bibliographique

L'énergie nucléaire est quotidiennement utilisée partout dans le monde, que ce soit pour produire de l'énergie à l'aide de centrales nucléaires, en médecine (scintigraphie, curiethérapie...), en recherche ou dans le domaine de la défense. La France, par exemple, a fait le choix d'assurer son indépendance énergétique en développant son programme électronucléaire civil à partir de 1958. Elle dispose actuellement de 58 réacteurs répartis sur 19 centrales représentant, en 2015, 76,3% de sa production d'électricité,¹ cette part étant amenée à diminuer du fait de l'utilisation croissante des énergies renouvelables. L'emploi de l'énergie nucléaire génère des substances radioactives dont l'activité ou la concentration justifie un contrôle de radioprotection. Pour certaines de ces substances radioactives, aucune utilisation ultérieure n'est prévue ou envisagée : on les appelle alors des déchets radioactifs, par opposition aux matières radioactives.² Le devenir de ces déchets radioactifs est donc un enjeu majeur auquel il est nécessaire de s'intéresser.

I. Le stockage des déchets radioactifs

1. Les différents types de déchets radioactifs

Les déchets radioactifs peuvent prendre des formes très différentes selon leur provenance : outils, vêtements, plastiques, ferrailles, gravats... Ils se différencient également par leur activité (à quel point sont-ils radioactifs ?) et par leur durée de vie (combien de temps seront-ils radioactifs ?). Ils sont donc classés en six catégories différentes présentées sur le graphique suivant (Figure I-1).²

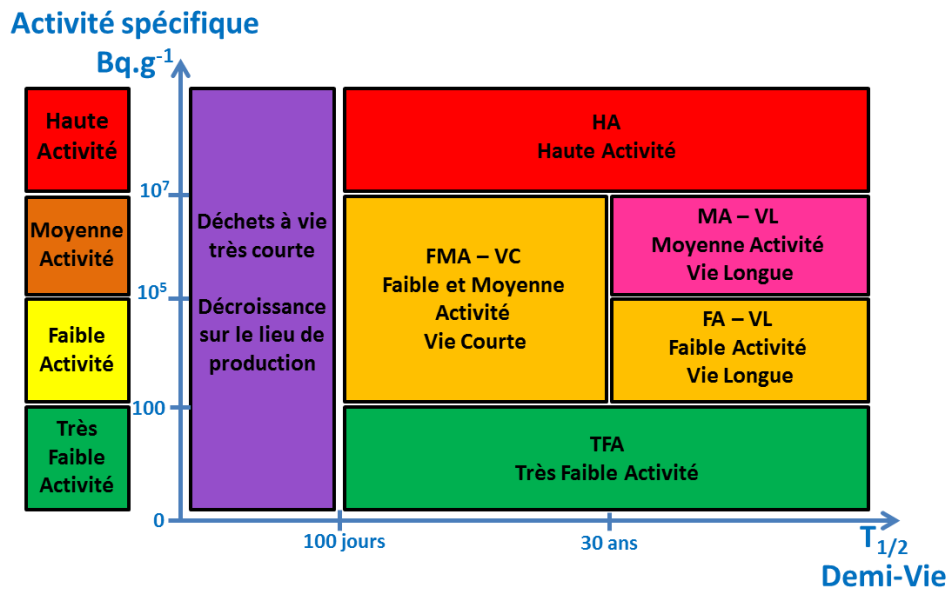


Figure I-1. Classification simplifiée des déchets radioactifs par rapport à leur activité ainsi qu'à leur durée de vie²

On estime qu'en France, il a été généré environ 3200 m³ de déchets de Haute Activité (HA) et 44 000 m³ de déchets de Moyenne Activité à Vie Longue, de demi-vie supérieure à 30 ans (MA-VL) depuis le développement des activités nucléaires.² Ces déchets, bien que ne représentant qu'un peu plus de 3% du volume de déchets nucléaire total jamais produit par la France, sont responsables de 99,99% de la radioactivité totale.² De plus, leur durée de vie peut les conduire à rester extrêmement dangereux pour l'environnement pendant des temps très longs (plusieurs centaines de milliers d'années).

Or, les producteurs de déchets, quel que soit leur statut (public ou privé), ont pour obligation, d'après les articles L 541-1 et suivants du Code de l'environnement et la loi n° 2006-739 du 28 juin 2006, d'assurer que ces déchets restent séparés de notre environnement jusqu'à ce que leur activité ait suffisamment baissé, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'elle n'excède pas la radioactivité naturelle. Il est donc primordial de trouver des solutions pour isoler ces déchets HA et MA-VL.

2. Type de stockage envisagé – le projet CIGéo

En France, depuis la loi n° 91-1381 du 30 décembre 1991,³ l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs, l'ANDRA, doit, entre autres, prendre en charge les déchets radioactifs et trouver des solutions pour le stockage de ces derniers. A ce titre, c'est elle qui développe et exploite des centres de stockage sûrs pour l'homme et l'environnement. Ces centres doivent assurer le

confinement des substances radioactives tant qu'elles présentent des risques, et cela, sans faire peser de charge sur les générations futures.

La loi de 1991 prévoyait trois axes d'études possibles pour la gestion des déchets HA et MA-VL :

- l'entreposage de longue durée en surface ou sub-surface ;
- la séparation poussée des éléments dont les périodes sont les plus longues afin de les transmuter en réacteur et ainsi diminuer leur période et leur activité ;
- le stockage géologique profond.

Ces trois axes ont été étudiés durant les quinze années qui avaient été prévues par la loi de 1991, ce temps devant permettre aux scientifiques de donner les clés aux autorités pour décider de la meilleure solution de gestion des déchets nucléaires.

Ainsi, il a été décrété par la loi n° 2006-739 du 28 juin 2006⁴ que le stockage réversible en formation géologique profonde serait le mode de gestion de référence pour les déchets HA et MA-VL. De ce fait, ce mode de stockage est actuellement en cours d'étude par l'ANDRA, conformément aux exigences de la loi de 2006. Notons que la loi prévoit également la poursuite des trois axes de recherche détaillés ci-dessus.

Le stockage réversible en formation géologique profonde consiste en l'enfouissement des colis de déchets radioactifs HA et MA-VL à 500 m sous terre dans un centre permettant aux générations futures de changer de méthode de stockage, si elles le souhaitent. Ces colis sont, en fonction de leur type, préalablement conditionnés dans du ciment, du bitume ou dans une matrice vitreuse puis placés dans un fût en acier, lui-même placé dans un sur-conteneur (Figure I-2). L'idée est d'avoir une succession de barrières contribuant chacune à éviter le relâchement des déchets dans l'environnement. La dernière barrière est la formation géologique elle-même.

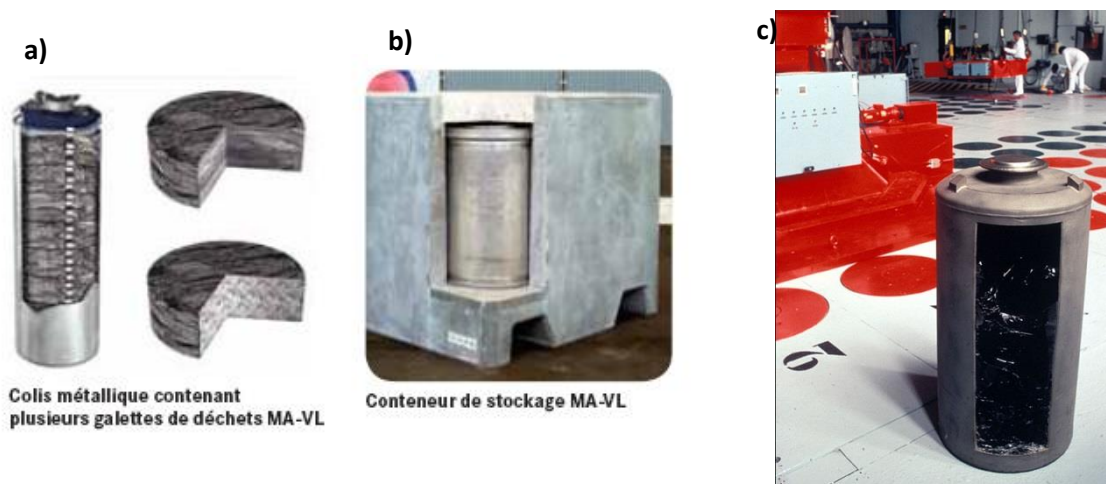


Figure I-2. (a) Coupe d'un colis de Moyenne Activité et Vie Longue ainsi que (b) le même type de colis placé dans un sur-conteneur. (c) Coupe d'un colis de déchets Haute Activité vitrifié (© ANDRA)

Ainsi situé en grande profondeur, ce centre de stockage, CIGéo (Figure I-3), ou Centre Industriel de stockage Géologique, est censé être à l'abri des catastrophes naturelles et des ruptures de civilisations pouvant avoir lieu en surface. La couche géologique choisie, barrière naturelle qui prendra le relais des ouvrages humains, doit remplir plusieurs fonctions principales : s'opposer à la circulation de l'eau, limiter le relâchement des radionucléides et les immobiliser, retarder et atténuer la migration de ces derniers vers l'environnement et, enfin, garder ces propriétés favorables au cours du temps

(dissipation de chaleur, déformations mécaniques limitées...). La Figure I-4 présente le calendrier prévisionnel du projet CIGéo.

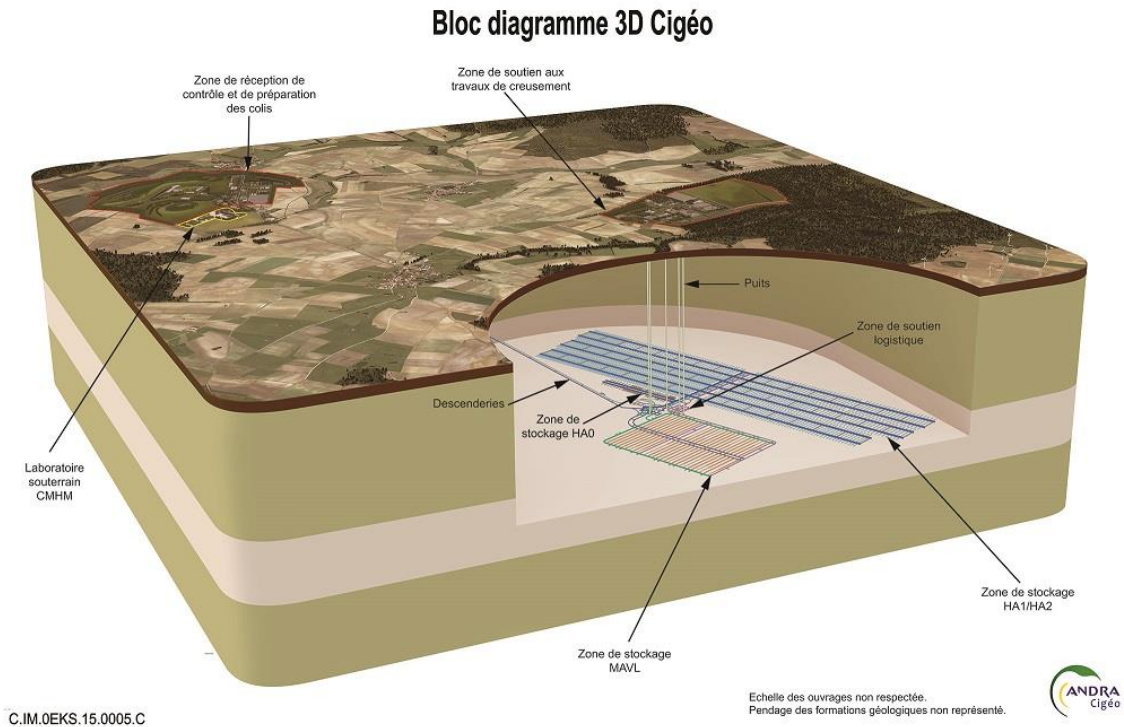


Figure I-3. Représentation 3D du centre de stockage géologique profond, CIGéo (© ANDRA)

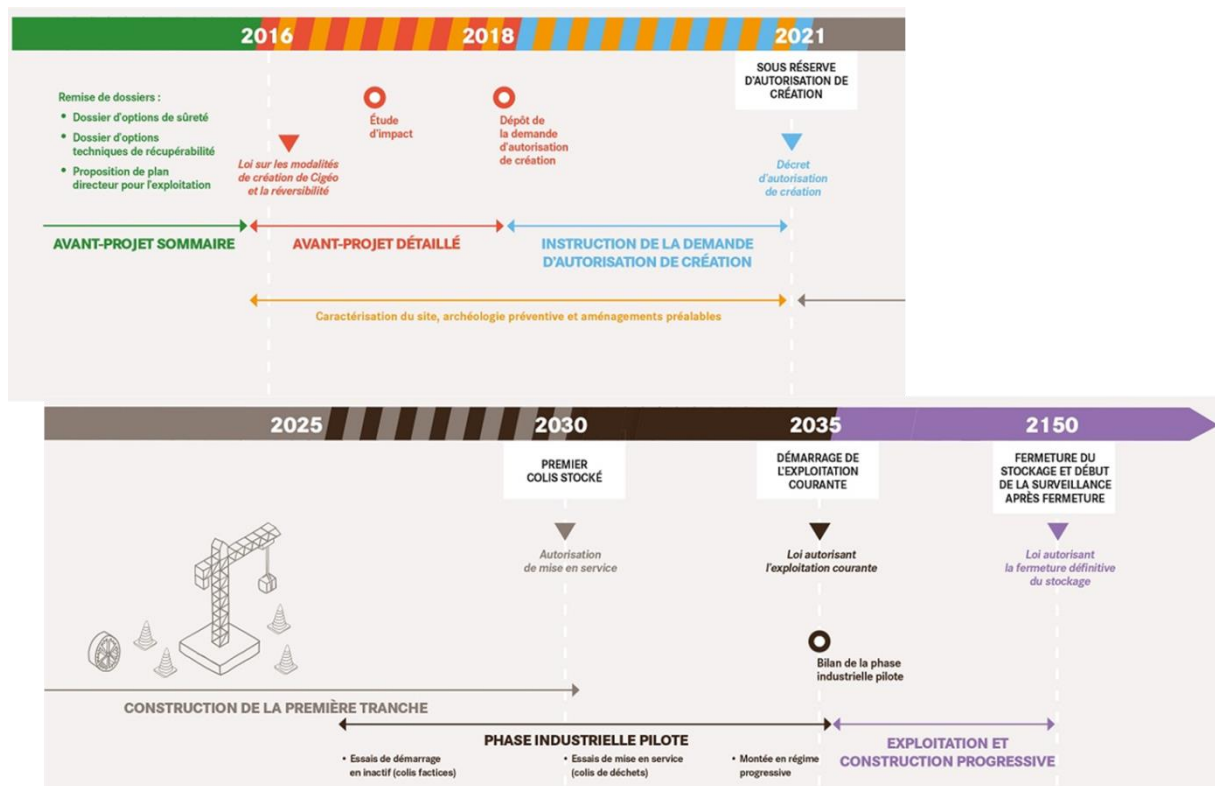


Figure I-4. Calendrier prévisionnel de l'exploitation de CIGéo (©ANDRA)

Ce centre sera mis en place dans une couche argileuse, préférée au granite ou au sel. Les argiles possèdent en effet des propriétés intéressantes. Elles ont de faibles porosités, de faibles perméabilités, de faibles coefficients de diffusion, mais également de fortes capacités d'échange ionique et de sorption, d'importantes capacités de gonflement en présence d'eau, ce qui permet de combler les vides de mise en place, et, enfin, une bonne durabilité à l'échelle des temps de stockage.

Le site identifié par l'ANDRA pour mettre en place ce centre, est situé à l'est du bassin parisien, entre la Meuse et la Haute-Marne, où se trouve une formation argileuse appelée *Callovo-Oxfordien*, située entre 420 et 550 m de profondeur à l'endroit choisi (Figure I-5). Cette formation est âgée de plus de 150 millions d'années et présente une bonne homogénéité sur environ 200 km². Elle présente une fraction argileuse constituée d'un mélange illite/smectite. Elle est également constituée d'argilite contenant, entre autres, de la calcite, du quartz, des feldspaths, de la pyrite ainsi que de la matière organique.

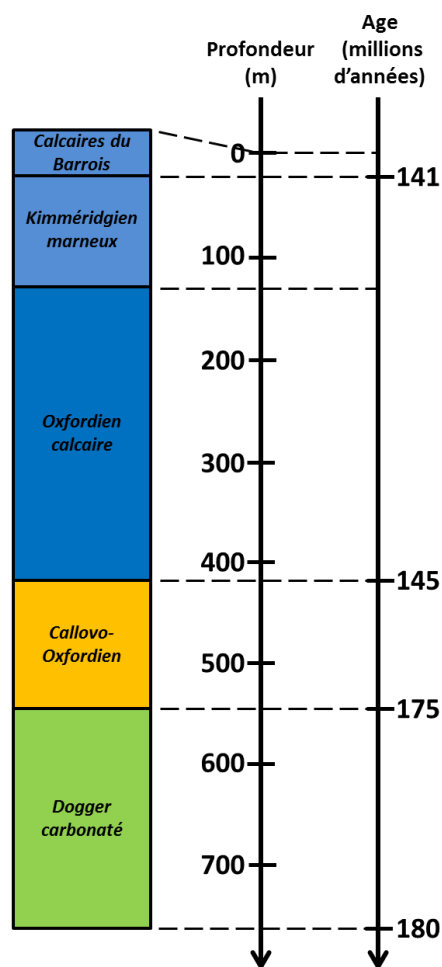


Figure I-5. Coupe géologique schématique au niveau du laboratoire CIGéo (©ANDRA)

Ces matériaux argileux vont donc probablement, et après un temps extrêmement long, être en contact avec des éléments radioactifs et ainsi subir les effets des rayonnements ionisants. Comment vont-ils réagir à ces rayonnements, et quelle va être la réactivité induite ? Pour répondre à ces questions, il est, dans un premier temps, important de rappeler la structure et les propriétés des matériaux argileux.

II. Les matériaux argileux

1. Définition : les argiles et les matériaux argileux

La dénomination d'argile désigne deux objets en géologie : une particule et/ou un minéral.

Une particule dont la dimension est inférieure à 4 micromètres, quelle que soit la nature minéralogique de cette dernière, peut être considérée comme une argile. Ce critère de taille est ambigu et ne constitue pas la définition communément admise par la majorité de la communauté scientifique.

Les argiles peuvent être définies comme un minéral ou, plus précisément, une famille de minéraux appartenant à la grande famille des phyllosilicates, qui sont des silicates possédant une structure en feuillets. Cette définition, proposée par Bailey,⁵ a été étendue par Guggenheim et Martin⁶ à tous les minéraux naturels composés de minéraux finement divisés, possédant des propriétés de plasticité lorsqu'ils sont hydratés et qui durcissent au séchage ou à la cuisson. Cette définition regroupe donc les roches et sols sédimentaires composés de minéraux comme des phyllosilicates, des silices ainsi que des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium.

La dénomination d'argile dépend donc en grande partie de la structure et des propriétés de ces matériaux, ces dernières dépendant fortement de la première.

2. Structure des matériaux argileux

Les phyllosilicates sont composés de tétraèdres TO_4 ($T = Si^{4+}$, avec éventuellement Al^{3+} et/ou Fe^{3+}) interconnectés par trois sommets, se combinant en pseudo-hexagones $(TO_4)_6$ formant une couche tétraédrique (T) (Figure I-6) d'environ 2,2 Å d'épaisseur. Cette couche tétraédrique est toujours liée, par des oxygènes partagés, à au moins une couche octaédrique (O) composée d'octaèdres d'oxyde d'aluminium ou de magnésium (Figure I-6) d'environ 2,1 Å d'épaisseur.

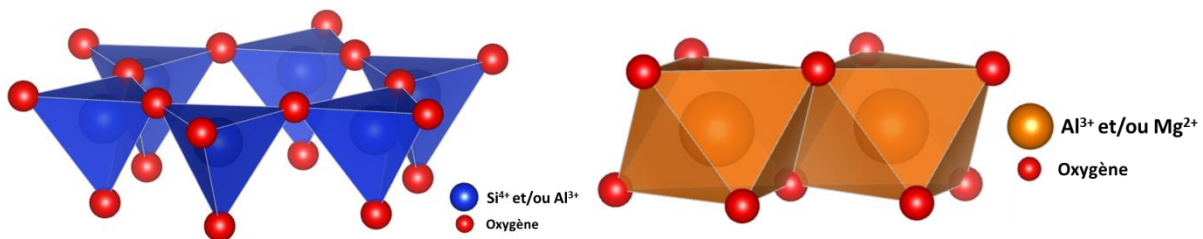


Figure I-6. Représentation de la couche tétraédrique (T, à gauche) et de la couche octaédrique (O, à droite) dans les phyllosilicates

L'ensemble forme un feuillet bidimensionnel (Figure I-7). Certains atomes d'oxygène appartiennent à la couche octaédrique mais n'appartiennent pas à la couche tétraédrique. Ces atomes d'oxygène sont alors liés à un atome d'hydrogène, formant ainsi un groupement OH dans la structure de l'argile, appelé également groupe OH de structure (Figure I-7). L'espace "libre" entre les feuillets est appelé « espace interfoliaire » (Figure I-7, à droite). Il mesure de 3 à 12 Å en fonction de l'argile et de son hydratation. Les minéraux argileux se composent donc de séquences de couches T et O séparées par un espace interfoliaire.

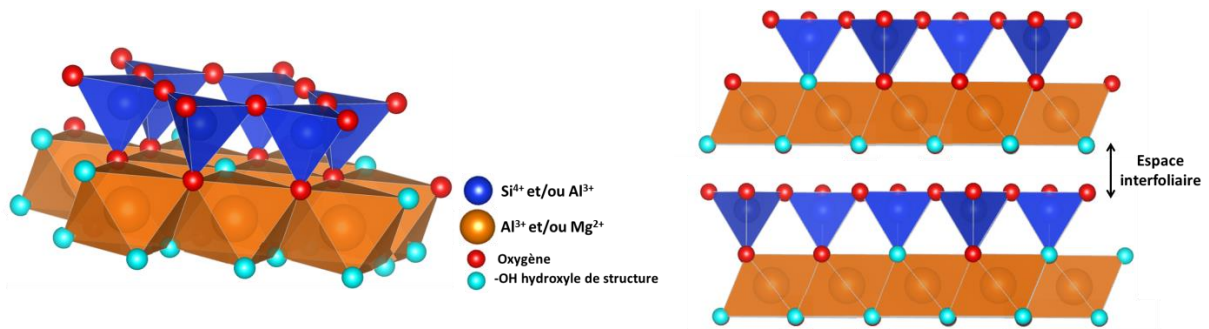


Figure I-7. Représentation d'un feuillet formé par association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (à gauche) et visualisation de l'espace interfoliaire, situé entre deux feuillets (à droite)

Les argiles sont organisées en familles selon plusieurs critères :

- la manière dont les couches tétraédriques et octaédriques sont empilées ;
- le taux de remplissage des sites octaédriques par l'aluminium ;
- le taux de substitution de l'aluminium par des ions divalents (magnésium par exemple) dans la couche octaédrique ou le taux de substitution du silicium par des ions trivalents (aluminium par exemple) dans la couche tétraédrique.

Ainsi, selon le premier critère, s'il n'y a qu'une seule couche tétraédrique et une couche octaédrique dans chaque feuillet, l'argile est dite argile 1:1 ou TO (Figure I-8). Un exemple représentatif en est la kaolinite. Une deuxième famille est connue sous le nom d'argile 2:1 ou TOT (Figure I-8). Dans cette dernière, deux couches tétraédriques se retrouvent de part et d'autre d'une couche octaédrique. C'est le cas des smectites. Dans tout ce travail de thèse, les argiles TOT ont été choisies et étudiées car elles sont représentatives des matériaux trouvés dans la formation argileuse du *Callovo-Oxfordien*. Enfin, des phyllosilicates TOTO avec une deuxième couche octaédrique isolée dans l'espace interfoliaire (Figure I-8), comme les chlorites, existent également.

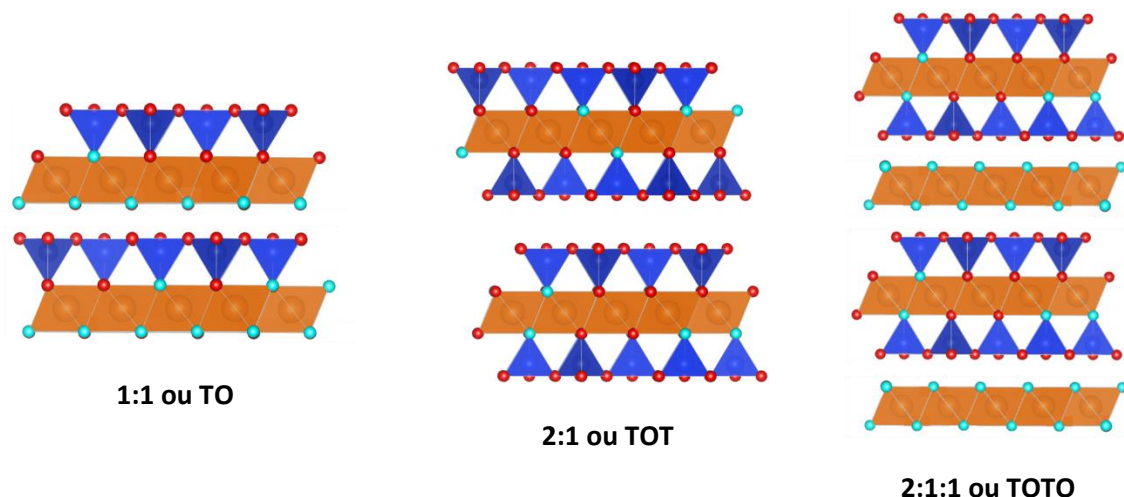


Figure I-8. Représentation des différents types d'empilement possibles des couches tétraédriques et octaédriques : à gauche, empilement 1:1 ou TO; au centre, empilement 2:1 ou TOT ; et, à droite, empilement 2:1:1 ou TOTO

Avec le deuxième critère, deux familles sont définies : les phyllosilicates trioctaédriques, pour lesquels tous les sites octaédriques de la couche O sont occupés par des cations divalents, et les phyllosilicates

dioctaédriques, pour lesquels seuls deux tiers des sites octaédriques sont occupés par des cations trivalents, l'autre tiers restant vacant. Au cours de ce travail, nous avons étudié la montmorillonite, qui constitue un exemple de phyllosilicate 2:1 dioctaédrique, mais aussi le talc et la saponite qui sont des phyllosilicates 2:1 trioctaédriques.

Enfin, selon le dernier critère, il est possible de distinguer les phyllosilicates 2:1 selon la densité de charge de leur feuillet. En effet, des substitutions d'ions aluminium trivalents par des ions divalents comme le magnésium dans la couche octaédrique, ou des substitutions d'ions silicium tétravalents par des ions trivalents comme l'aluminium dans la couche tétraédrique, entraînent un déficit de charge positive du feuillet. Cette charge du feuillet doit donc être compensée afin d'assurer l'électroneutralité du matériau. Pour cela, un cation dit « compensateur », en général un élément alcalin (sodium, potassium...) ou alcalino-terreux (calcium...), s'insère dans l'espace interfoliaire (Figure I-9) mais également sur la surface externe des feuillets.

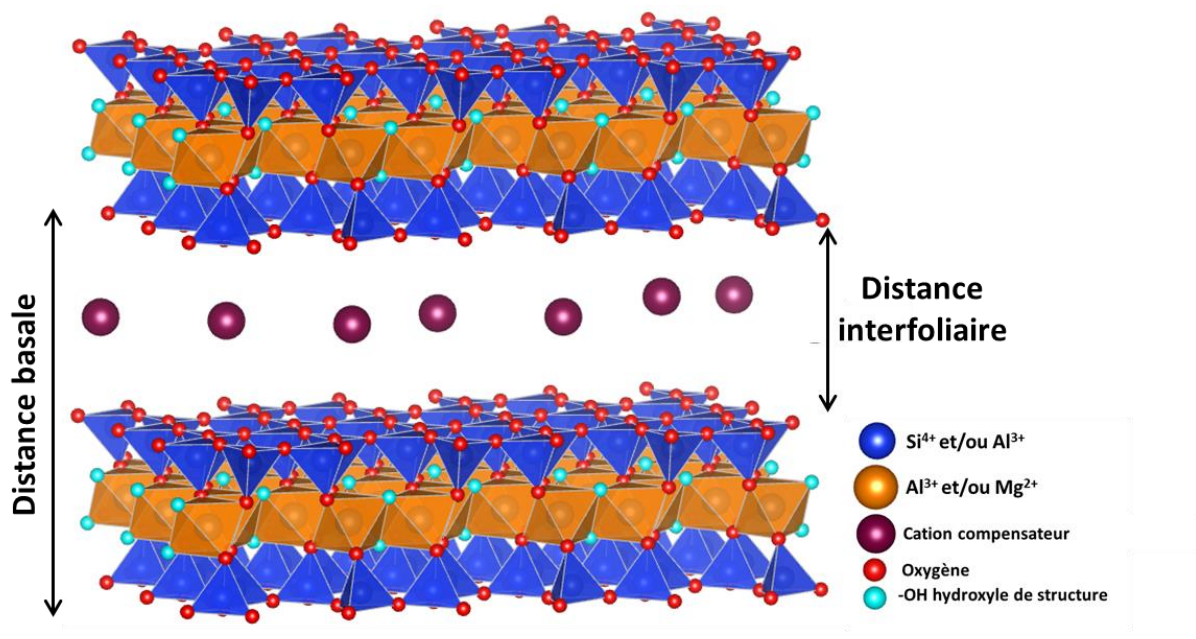


Figure I-9. Représentation d'une argile 2:1 présentant un déficit de charge dans les feuillets compensé par l'insertion de cations compensateurs dans l'espace interfoliaire

Plusieurs formules structurales, données à titre d'exemple, peuvent donc être proposées en fonction de la famille, selon la classification simplifiée suivante (Tableau I-1) :

Type d'empilement	Charge électrique des feuillets y	Taux de remplissage de la couche octaédrique (α)	
		$\alpha = 2/3$ Matériaux dioctaédriques	$\alpha = 3/3$ Matériaux trioctaédriques
1:1 TO	0	Kaolinite $(Si_4)(Al_4)O_{10}(OH)_8$	Serpentine $(Si_4)(Mg_6)O_{10}(OH)_8$
2:1 TOT	0	Pyrophyllite $(Si_4)(Al_2)O_{10}(OH)_2$	Talc $(Si_4)(Mg_3)O_{10}(OH)_2$
	0,2 à 0,6	Smectites	
		Montmorillonite $(Al_{(4-y)}Mg_y)(Si_4)O_{10}(OH)_2M_{y/n}^{n+}$	Saponite $(Mg_3)(Si_{(4-y)}Al_y)O_{10}(OH)_2M_{y/n}^{n+}$
		Beidellite $(Al_2)(Si_{(4-y)}Al_y)O_{10}(OH)_2M_{y/n}^{n+}$	Hectorite $(Mg_{(3-y)}Li_y)(Si_4)O_{10}(OH)_2M_{y/n}^{n+}$
	0,6 à 0,9	Vermiculite	Vermiculite
	0,9 à 1	Illite	-
1 à 2	Micas $Al(Si_3)O_{10}(OH,F)_2X^+Y^{3+}_2$	Micas $(Al_{1+x})(Si_{3-x})O_{10}(OH,F)_2X^+Y^{2+}_3$	
2:1:1 TOTO	variable	Chlorites	Chlorites $(Si_3Al)(Y^{2+}_5Al)O_{10}(OH)_8$

Tableau I-1. Classification simplifiée des phyllosilicates.⁷ Certaines formules ne sont pas données du fait de la grande diversité de composition de certaines argiles. La charge électrique des feuillets est donnée par unité $O_{10}(OH)_2$. M est le cation compensateur de charge n , et y est la charge du feuillet. En vert les composés étudiés dans ce projet

Puisque ce travail de thèse a porté sur des matériaux argileux de type TOT, nous allons nous concentrer plus particulièrement sur cette famille. L'épaisseur d'une couche tétraédrique étant de 2,2 Å et celle d'une couche octaédrique étant de 2,1 Å, les feuillets TOT ont donc une épaisseur d'environ 6,5 Å, mais ils peuvent s'étendre sur plusieurs centaines de nanomètres dans le plan. Cette anisotropie entraîne la formation de particules argileuses appelées tactoïdes (Figure I-10) qui sont en fait des empilements de feuillets pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de ces derniers.⁷ La cohésion de ces tactoïdes est assurée par des interactions électrostatiques entre feuillets (ou entre feuillets et cations compensateurs) qui sont très fortes du fait de la grande surface de ceux-ci. La formation de tactoïdes entraîne la création d'une porosité interparticulaire (Figure I-10) entre les différents empilements de feuillets. Ces tactoïdes peuvent également s'agréger et former des structures plus larges, donnant elles-mêmes naissance à une porosité intergranulaire, porosité due à l'espace entre les tactoïdes.

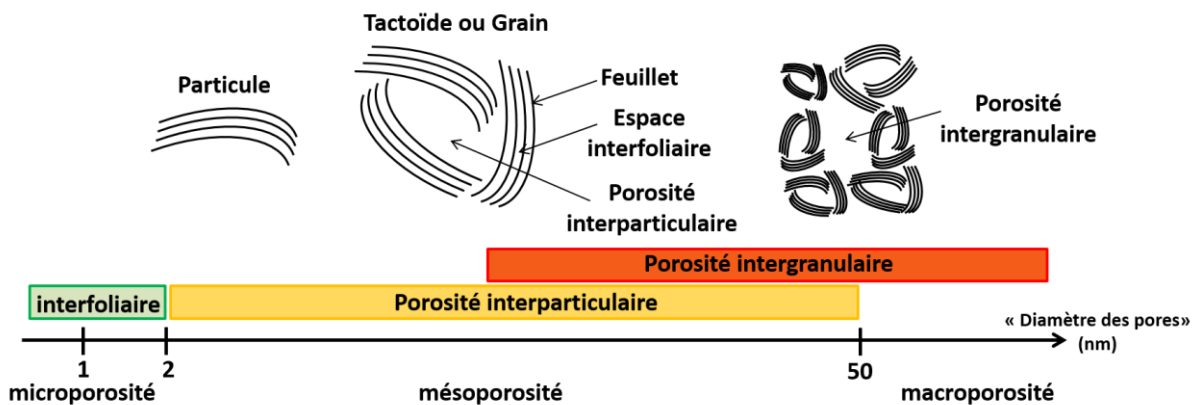


Figure I-10. Schéma de la structure des argiles à différentes échelles avec les différentes porosités créées ainsi que le classement des différentes porosités selon leur taille⁸

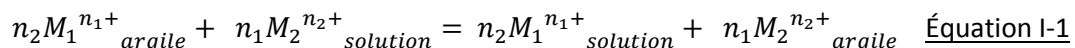
Cette structure multi-échelles, associée à des variations de composition des feuillets, donne aux argiles des propriétés très particulières qu'il est important de présenter. Nous nous intéresserons notamment aux propriétés de la famille des smectites qui constitue une partie importante de la fraction argileuse du *Callovo-Oxfordien*.

3. Propriétés des argiles

Trois propriétés majeures des smectites sont à considérer : la capacité d'échange ionique, la réactivité des sites en bordure des feuillets, et enfin, les propriétés de gonflement, dues à l'hydratation et découlant directement de la structure précédemment décrite. Nous allons, dans cette partie, nous intéresser à ces propriétés et, tout particulièrement, aux phénomènes d'hydratation dans les smectites puisque la connaissance de ces phénomènes est essentielle à la suite de notre étude.

a. Echange ionique

Cette propriété repose sur la capacité de substitution d'un cation interfoliaire par un autre, comme la substitution d'un cation sodium par un cation potassium. Ainsi, une argile possédant des cations compensateurs M_1 et placée en solution ou plus généralement en contact avec une solution contenant des cations M_2 va subir une réaction d'échange :



L'équilibre ainsi décrit obéit à une constante de sélectivité notée K_s , associée à chaque équilibre, i.e. à chaque couple d'ions. On trouve dans la littérature de nombreuses possibilités d'échange cationique.⁹⁻¹⁵ Il est intéressant ici de souligner que cette capacité d'échange cationique est un avantage à l'utilisation des argiles comme barrière naturelle pour la rétention des déchets nucléaires, puisqu'elles peuvent retenir des cations radioactifs comme le césium par exemple. Remarquons également que cet équilibre n'a pas lieu uniquement dans l'espace interfoliaire. Il se produit aussi sur les surfaces externes des particules d'argile.

b. Réactivité

Une autre propriété remarquable des argiles est la réactivité des groupements silanols et aluminols situés en bordure des feuillets. En effet, ces sites sont connus pour donner ou accepter des protons en fonction du pH du milieu, créant ainsi des charges sur les bords. Ces sites de bordure, s'ils sont déprotonés, peuvent complexer des cations¹⁶⁻¹⁹ et ainsi jouer un rôle important dans les phénomènes de rétention de cations radioactifs. Ils peuvent également catalyser des réactions chimiques.²⁰⁻²³ Il est d'ailleurs possible que les argiles soient intervenues dans l'apparition de la vie sur Terre en participant à la formation des premières molécules d'ARN (Acide RiboNucléique) ou des premières cellules.^{24,25}

c. Gonflement et hydratation

La dernière propriété discutée ici apparaît probablement comme la plus importante de toutes dans le cadre de notre étude. Nous verrons ainsi dans la dernière partie de ce chapitre que, d'après la littérature, l'état d'hydratation dans les systèmes hétérogènes, comme les argiles, conditionne

fortement la réactivité sous rayonnement ionisant. En effet, dans les argiles gonflantes, les cations compensateurs peuvent avoir autour d'eux un nombre variable de molécules d'eau selon l'humidité relative. Les smectites vont donc présenter des propriétés d'hydratation et surtout de gonflement. L'hydratation des argiles, et plus particulièrement des smectites, a déjà été longuement étudiée par la communauté scientifique.^{8,10,26-30} On peut en particulier citer le remarquable travail de thèse d'Emmanuel Rinnert qui s'est intéressé à l'état d'hydratation d'une saponite de charge 0,7 compensée par des cations sodium, en utilisant l'analyse vibrationnelle de l'eau et des groupements hydroxyle.⁸ Ce travail va nous permettre de décrire de manière générale l'hydratation des argiles, même si les phénomènes d'hydratation, découlant directement de la structure multi-échelles des argiles, dépendent fortement de la nature particulière de ces différentes structures : composition, charge, cation compensateur... Il apparaît toutefois que l'hydratation des argiles se déroule toujours par étapes, dont les grandes lignes sont présentées ci-dessous.

En commençant avec une saponite de charge 0,7 complètement sèche, placée à une humidité relative de 0%, on peut distinguer, dans un premier temps, une première étape d'hydratation de 0 à 0,2% d'humidité relative. Sur cette gamme d'humidité relative, deux sites d'adsorption des molécules d'eau sont possibles. Le premier se situe dans les cavités ditrigonales (Figure I-11) où l'oxygène de la molécule d'eau peut se lier à l'hydrogène du groupe hydroxyle présent au fond de cette cavité. Des simulations ont en effet montré la présence d'un puits de potentiel à ce niveau,³¹ et Michot *et al.* ont confirmé expérimentalement une certaine hydrophilie du talc qui présente ce type de « cages ».³² Le second site possible correspond aux surfaces latérales des feuillets (Figure I-11).^{33,34} De 0,2 à 2% d'humidité relative, les molécules d'eau introduites viennent hydrater les cations des surfaces basales externes et latérales des feuillets (Figure I-11) qui vont alors être entourés par trois molécules d'eau en moyenne. Notons que ces premières étapes d'hydratation se déroulent sans gonflement.

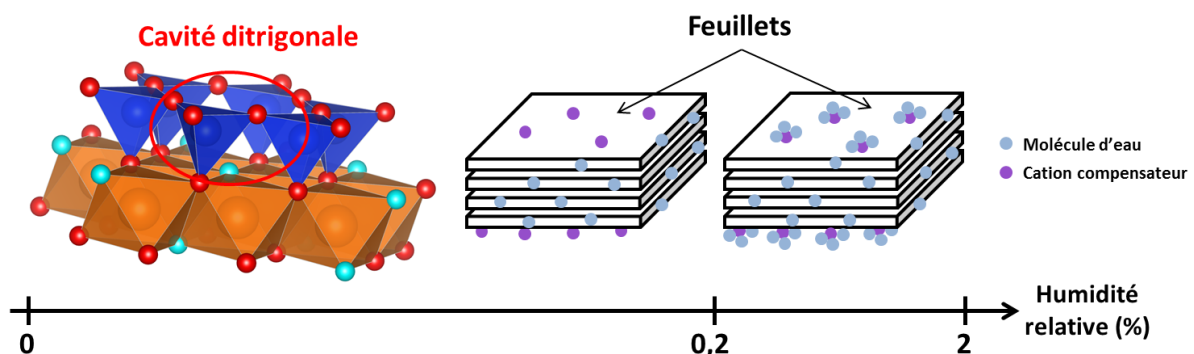


Figure I-11. Description des premiers sites d'hydratation des argiles⁸

C'est lors de l'étape suivante, de 2 à 5% d'humidité relative, que le gonflement commence. En effet, les molécules d'eau pénètrent dans l'espace interfoliaire et hydratent les cations compensateurs présents dans celui-ci. Ces cations étaient initialement piégés dans les cavités ditrigonales de la couche tétraédrique des feuillets. L'ajout de molécules d'eau va amorcer leur sortie en dehors de ces cavités. A l'issue de cette étape d'hydratation, deux molécules d'eau par cation compensateur encore ancré dans une cavité ditrigonale sont présentes (Figure I-12). De 5 à 15% d'humidité relative, une troisième molécule d'eau vient se placer autour des cations compensateurs situés à l'intérieur du matériau, les forçant à sortir de la cavité ditrigonale où ils étaient piégés (Figure I-12). Cette hydratation et cette sortie du cation compensateur dans l'espace interfoliaire conduit à l'écartement des feuillets : c'est le

phénomène de gonflement. A 15% d'humidité relative, on dit qu'une couche d'eau dans l'espace interfoliaire est présente :^{10,26-30} la distance basale augmente de 9 Å dans le matériau sec à 12 Å environ. L'espace interfoliaire a une épaisseur de 5,5 Å environ.

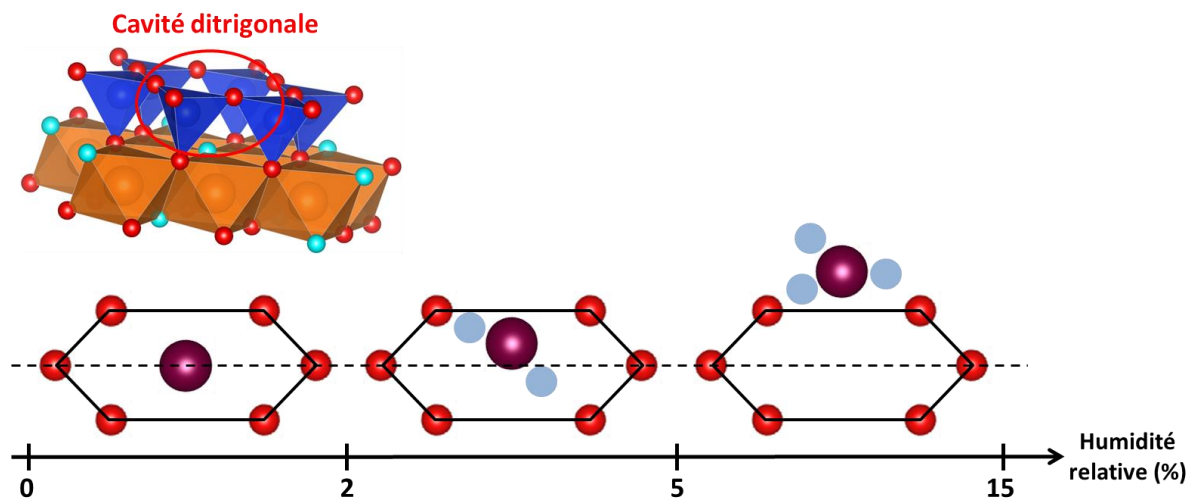


Figure I-12. Description de l'hydratation des argiles de 2 à 15% d'humidité relative : les cations (en violet), initialement piégés dans la cavité ditrigonale de la couche tétraédrique des feuillets, sortent dans l'espace interfoliaire en présence des molécules d'eau (en gris)⁸

Cette distance reste relativement stable jusqu'à 50% d'humidité relative. De 15 à 50% d'humidité relative, chaque cation de l'espace interfoliaire gagne en moyenne une molécule d'eau, soit environ 4 molécules d'eau par cation à 50% d'humidité relative. Cette augmentation ne s'accompagne que d'une évolution très faible de la distance basale car les molécules d'eau se répartissent autour des cations dans le plan médian entre les feuillets, formant ainsi une seule couche d'eau (Figure I-13).

De 50 à 70% d'humidité relative, les matériaux argileux gonflent de nouveau. En effet, pour cette gamme d'humidité, les cations compensateurs vont passer d'une sphère de solvation de 4 à 6 molécules d'eau, pour laquelle la solvation est complète. Cette augmentation du nombre de molécules d'eau par cation va de pair avec l'augmentation de la distance basale, de 12 à 15 Å environ. Ainsi, bien que le nombre de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire augmente, la densité en eau reste quasiment constante du fait de l'écartement des feuillets. A ce stade, les molécules d'eau sont réparties autour des cations en deux couches d'eau dans l'espace interfoliaire (Figure I-13).

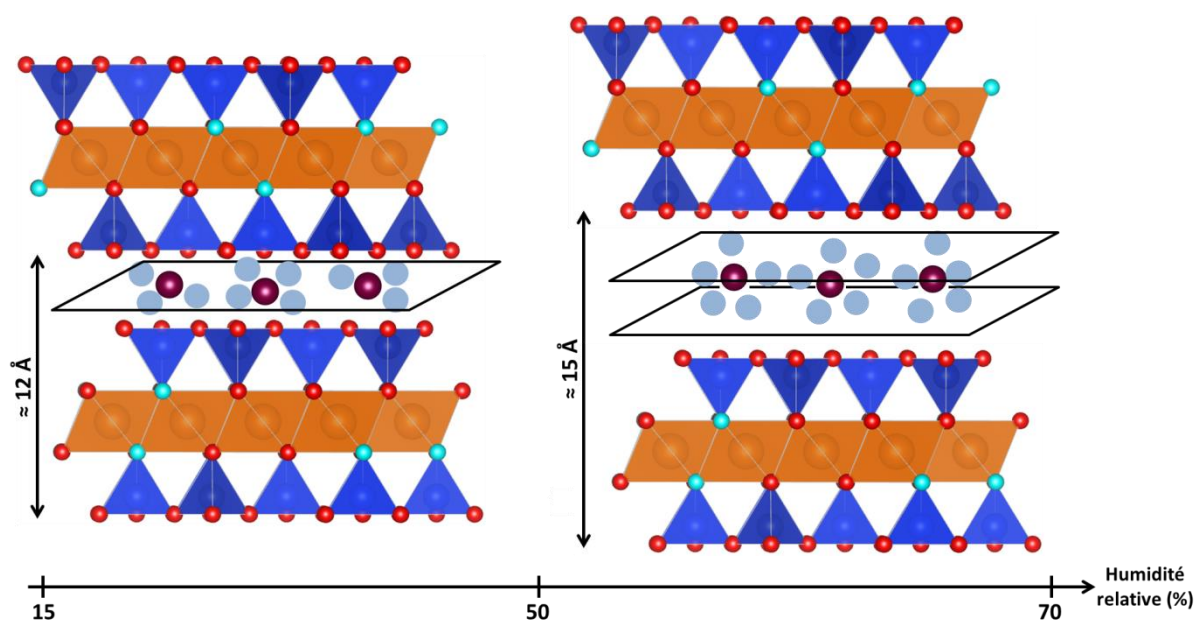


Figure I-13. Description de l'hydratation des argiles de 15 à 70% d'humidité relative. De 15 à 50%, une seule couche d'eau est présente dans l'espace interfoliaire, alors que de 50 à 70%, deux couches d'eau existent de part et d'autre des cations. Les molécules d'eau sont représentées par les sphères grises⁸

Enfin, au-delà de 70% d'humidité relative, l'eau ajoutée va remplir la porosité interparticulaire et intergranulaire (Figure I-14), ce qui n'entraîne pas d'augmentation de la distance basale et donc pas de gonflement supplémentaire. Cette eau dans la porosité interparticulaire et intergranulaire possède un caractère d'eau liquide.

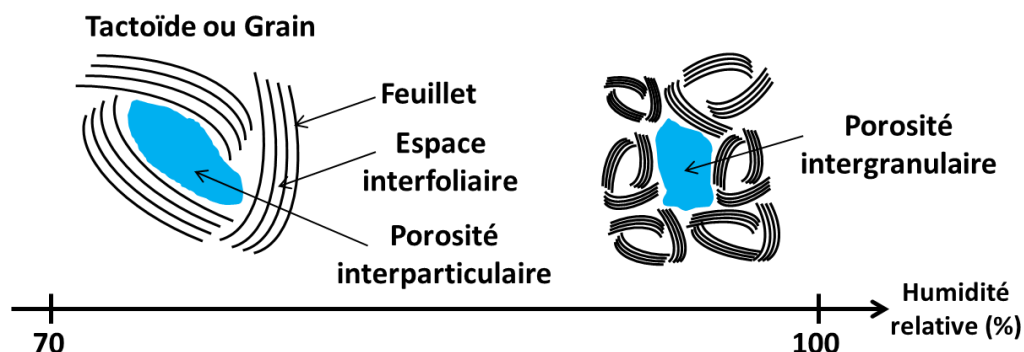


Figure I-14. Description de l'hydratation des argiles de 70 à 100% d'humidité relative. Les porosités interparticulaire et intergranulaire se remplissent⁸

Finalement, on peut résumer les différentes étapes d'hydratation (Figure I-15). Rappelons que dans cette description, les bornes d'humidité relative sont particulières à une argile donnée, ici une saponite avec une charge de 0,7 compensée par des cations sodium, qui a été l'objet d'étude du travail de thèse d'Emmanuel Rinnert.⁸ En pratique, cette description varie sensiblement en fonction des systèmes. On peut, par exemple, trouver des systèmes présentant simultanément une et deux couches d'eau,²⁶ ou encore des systèmes qui vont avoir un état tri-hydraté possédant 3 couches d'eau dans l'espace interfoliaire.

Ainsi, il est possible d'identifier quatre grands « types » d'eau dans les argiles :³⁵

- Une eau interfoliaire « fortement liée » aux cations et aux surfaces des feuillets. Ce sont les molécules d'eau intervenant dans la première sphère de solvatation des cations ou qui interagissent directement avec la surface. Cette eau présente des propriétés très différentes de celles de l'eau libre du fait de sa forte structuration autour des charges cationiques et foliaires.
- Une eau interfoliaire « faiblement liée » aux cations et aux surfaces des feuillets du fait d'un éloignement plus important par rapport à ces derniers. Ces molécules d'eau se situent en seconde sphère de solvatation des cations ou sont plus éloignées des surfaces des feuillets. Cette eau interagit par liaison hydrogène avec d'autres molécules d'eau.
- Une eau présente dans la micro- et la méso-porosité à la surface des particules. Cette eau, bien que moins structurée que les deux précédentes, reste cependant intimement liée à la smectite.
- Une eau dans les méso- et macro-pores mais éloignée de la surface des particules, et que l'on nomme communément eau « libre », puisqu'elle possède un comportement très proche de celui de l'eau liquide.

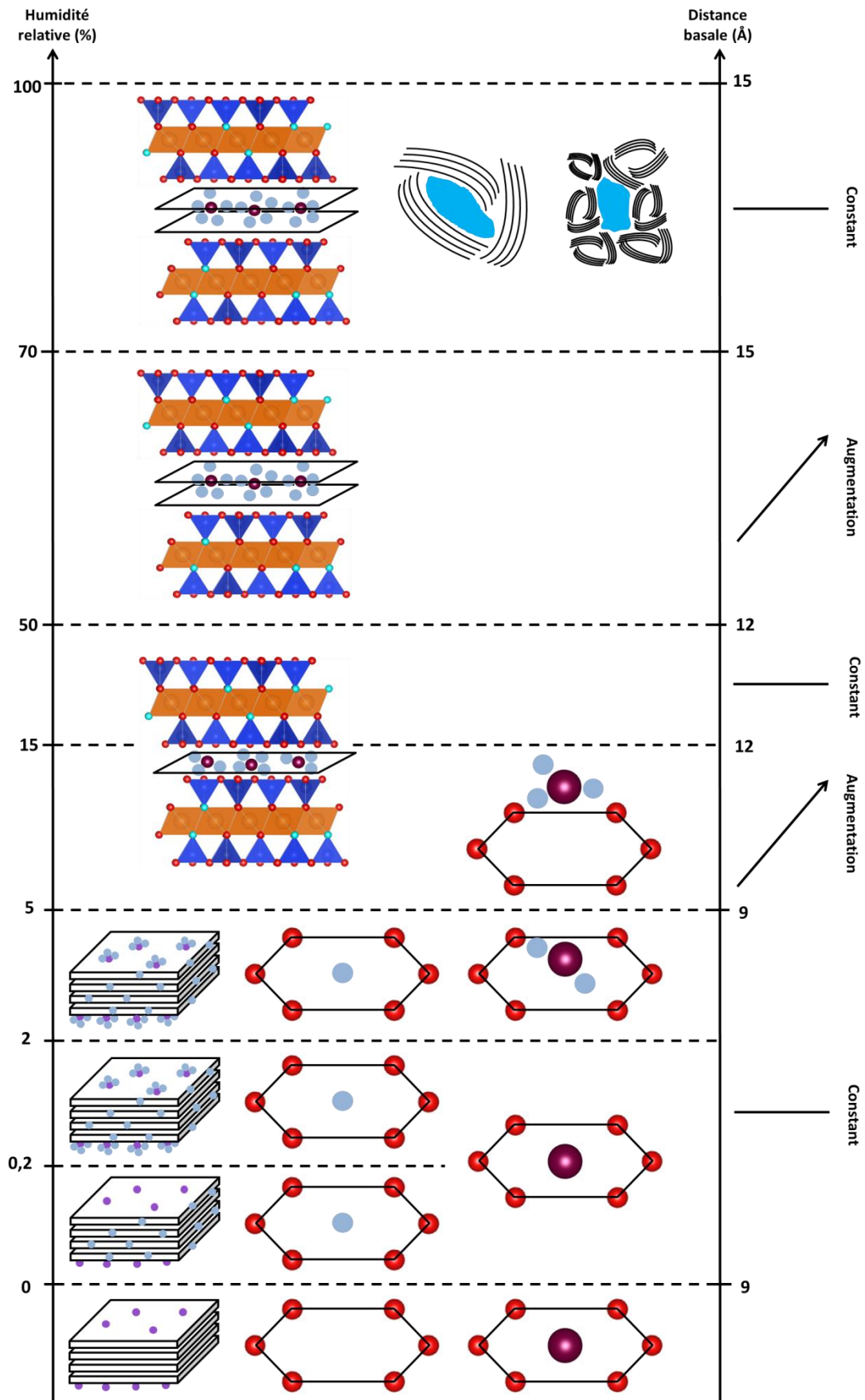


Figure I-15. Récapitulatif des différentes étapes d'hydratation d'une saponite de charge 0,7 compensée par des cations sodium, montrant les grandes étapes de l'hydratation de ce système⁸

Nous avons présenté ici une description relativement complète des phénomènes d'hydratation au sein des argiles gonflantes. Nous avons ainsi mis en évidence le fait que l'eau présente dans ces systèmes va, selon son environnement, présenter des propriétés très différentes. Aux plus fortes humidités relatives, une partie va avoir un caractère d'eau liquide alors qu'une autre aura un caractère d'eau confinée.

Ces argiles, lors du stockage géologique profond des déchets nucléaires, vont subir l'effet des rayonnements ionisants. Comment ces systèmes vont-ils alors se comporter vis-à-vis de ces rayonnements ? Est-ce que le fait d'avoir de l'eau confinée, parfois dans un espace d'épaisseur très faible (quelques Å), va avoir des répercussions sur la réactivité de ces molécules ? Avant d'aborder ces aspects dans les chapitres qui vont suivre, il est important d'effectuer un rappel de l'état de l'art disponible sur l'interaction entre le rayonnement et les systèmes divisés.

III. Interaction rayonnement/matière

Le but de cette section est de décrire les phénomènes de radiolyse dans les différents milieux qui ont été étudiés dans la littérature, en commençant par la radiolyse de l'eau liquide, puis en présentant succinctement les résultats connus jusqu'à présent dans le cas de l'eau adsorbée sur les oxydes ou encore confinée dans des milieux poreux. Les rayonnements sont dits « ionisants » lorsqu'ils sont capables d'arracher des électrons à la matière. Lorsqu'ils interagissent avec la matière, ils peuvent induire la coupure de liaisons chimiques : c'est la « lyse », mot qui vient du grec « coupure ». Le phénomène de radiolyse est connu depuis maintenant plus d'un siècle avec les premières observations de Giesel en 1902, et, ensuite, les travaux de Debiere, qui fut un proche collaborateur de Pierre et Marie Curie, et qui a notamment montré que le radium était capable de « casser » la molécule d'eau.³⁶ Ce phénomène de radiolyse est à prendre en considération dans tous les domaines où l'eau subit l'action des rayonnements ionisants, comme dans les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) ou encore dans le cadre du stockage des déchets nucléaires.

1. Les différents types de rayonnement

Il existe différents types de rayonnement ionisant : les rayonnements électromagnétiques, qui vont des rayons X au rayonnement gamma, les particules chargées accélérées comme les électrons ou les ions, et enfin le rayonnement neutronique présent dans les réacteurs nucléaires.

Dans ce travail de thèse, seuls deux types de rayonnement ont été utilisés : les électrons accélérés et le rayonnement gamma. C'est pourquoi seuls ceux-ci seront présentés dans ce qui suit.

a. Les électrons et le rayonnement gamma

Lors des tous premiers instants de l'interaction rayonnement matière, les électrons interagissent avec la matière et arrachent des électrons, créant ainsi des paires électron-cation : c'est le phénomène d'ionisation primaire. Les électrons ainsi générés vont induire une série d'ionisations secondaires, créant d'autres électrons. Le long de leur parcours, tous ces électrons vont transmettre leur énergie à la matière par trois interactions majoritaires^{37,38}: i) des collisions inélastiques conduisant à des ionisations et à des excitations, l'effet Bremsstrahlung, mot allemand signifiant rayonnement de freinage ; ii) provoquant l'émission d'un rayonnement électromagnétique ; iii) et enfin l'effet Cerenkov consistant également en l'émission d'un rayonnement électromagnétique lors du passage du « mur de

la lumière », lorsque les électrons sont plus rapides que la lumière dans le milieu. Dans le cas des électrons avec lesquels nous avons travaillé et qui ont une énergie de 10 MeV, les interactions avec les électrons des atomes du milieu sont prédominantes.

Les rayonnements gamma sont dus à la désexcitation de noyaux radioactifs, comme le ^{60}Co dans le cas de notre étude. Ces rayonnements gamma sont, du fait de leurs interactions plus faibles avec la matière, beaucoup plus pénétrants que les rayonnements particulaires tels que les électrons ou les rayonnements alpha. Ils vont provoquer la mise en mouvement des électrons selon trois processus différents en fonction du numéro atomique Z du matériau et de l'énergie des photons (Figure I-16) : l'effet photoélectrique (Figure I-17), la diffusion Compton (Figure I-17) ainsi que la production de paires électrons/positrons.

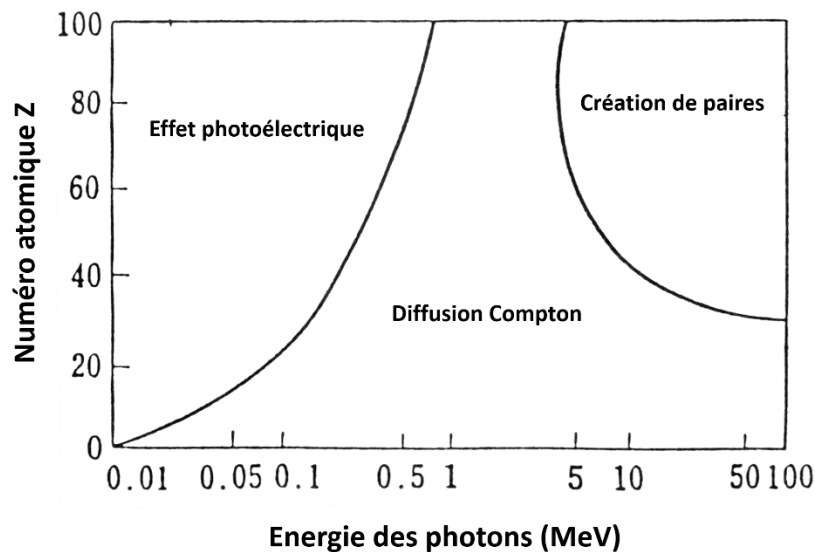


Figure I-16. Contribution des différentes interactions en fonction du numéro atomique Z du matériau et de l'énergie des photons

L'effet photoélectrique, mis en évidence par Antoine Becquerel en 1839 et comprise par Albert Einstein en 1905, consiste en l'émission d'électrons par un matériau, le plus souvent un métal, lorsqu'il est soumis à un rayonnement électromagnétique possédant une fréquence suffisamment élevée. Ainsi, lorsqu'un électron du métal absorbe un photon d'énergie suffisante, il est éjecté (Figure I-17).

La diffusion Compton a lieu lorsqu'un photon incident rencontre un électron libre ou peu lié d'un atome qui va alors être éjecté avec une certaine énergie cinétique. Un photon diffusé est également émis. Ce dernier possède alors une énergie plus faible, i.e. une longueur d'onde plus importante, que le photon incident : c'est ce que l'on appelle l'effet Compton (Figure I-17). Dans le cas du ^{60}Co , les rayons γ émis possèdent une énergie de 1,17 et 1,33 MeV, ce qui fait de la diffusion Compton le mécanisme majoritaire pour les matériaux irradiés par ce radio-isotope (Figure I-16). Les électrons secondaires ainsi générés vont ensuite, comme dit précédemment, exciter et ioniser la matière.

La formation d'une paire électron/positron apparaît, quant à elle, lorsqu'un photon de haute énergie interagit au voisinage d'un noyau de numéro atomique important (Figure I-16).

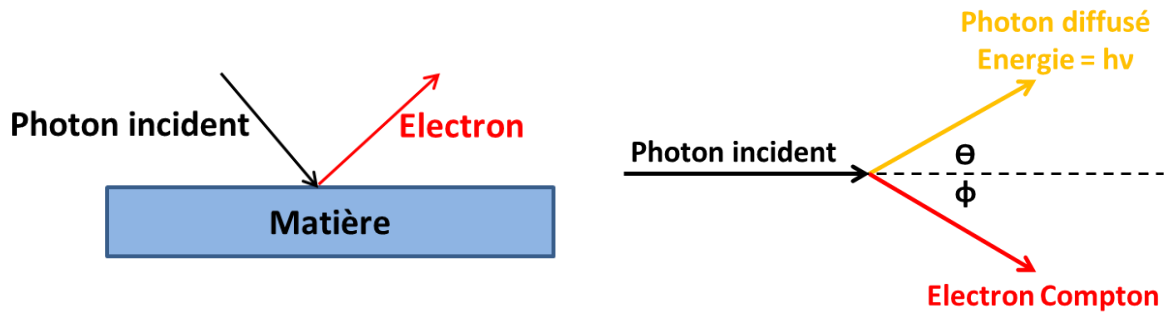


Figure I-17. Effet photoélectrique (à gauche) et effet Compton (à droite). Pour l'effet Compton, l'angle θ est l'angle de diffusion du photon émis et l'angle ϕ est celui de l'électron émis

A ce stade, nous avons vu que les rayonnements ionisants déposent leur énergie dans la matière. Il est donc important de pouvoir quantifier cette énergie transférée. Pour cela, nous disposons de plusieurs grandeurs : la dose absorbée, le débit de dose absorbée et enfin le Transfert d'Énergie Linéique, noté TEL.

b. Dose, débit de dose et TEL

La dose correspond à la quantité d'énergie, exprimée en Joule, cédée par les rayonnements ionisants par unité de masse, exprimée en kilogramme. Elle est notée D et a pour unité le Gray (Gy) correspondant à un Joule cédé par kilogramme de matière ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1}$).

Le débit de dose est, quant à lui, communément noté \dot{D} et correspond à la quantité d'énergie, cédée à la matière, par unité de temps. On a donc la relation suivante entre le débit de dose et la dose : $D = \dot{D} \times t$ avec t le temps d'exposition aux rayonnements ionisants. Ce débit de dose est le plus souvent exprimé en Gy h^{-1} , Gy min^{-1} ou encore Gy s^{-1} en fonction des valeurs manipulées. Cependant, l'utilisation d'un débit de dose exprimé en Gray par unité de temps, bien que tout à fait justifiée lors d'expériences avec des moyens d'irradiation continue, comme dans le cas des sources scellées, n'est pas du tout adaptée dans le cas d'irradiations impulsives. De ce fait, on utilise alors un débit de dose exprimé en Gy par impulsion, la fréquence d'impulsion et la durée de ces impulsions étant connues par ailleurs.

Enfin, le TEL (Transfert d'Énergie Linéique), permettant de caractériser le dépôt d'énergie dans le milieu, correspond à l'énergie moyenne déposée localement dans le milieu absorbant par une particule d'énergie spécifiée qui traverse une distance donnée dans ce milieu. Le TEL s'exprime de la manière suivante :^{38,39}

$$\text{TEL} = -\frac{dE}{dx} \quad \text{Équation I-2}$$

Il est généralement exprimé en $\text{keV } \mu\text{m}^{-1}$. De plus, il est proportionnel au carré du nombre de charge de la particule considérée qui dépose son énergie dans le milieu, mais il est également inversement proportionnel au carré de la vitesse de cette dernière d'après la formule de Bethe (Équation I-3). Ainsi, toutes choses étant égales par ailleurs, plus une particule est chargée, plus la valeur de son TEL sera élevée, et plus les interactions avec la matière seront fortes :

$$\text{TEL} = -\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi n z^2}{m_e v^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left[\ln \left(\frac{2m_e v^2}{I \cdot (1 - (v/c)^2)} \right) - \left(\frac{v}{c} \right)^2 \right] \quad \text{Équation I-3}$$

Avec v la vitesse de la particule, c la vitesse de la lumière, z la charge de la particule, e la charge élémentaire de l'électron, m_e la masse au repos de l'électron, n la densité des électrons du matériau et I le potentiel d'ionisation moyen du matériau.

Dans le cadre de notre étude, les électrons d'énergie 10 MeV et les rayonnements gamma utilisés possèdent des valeurs de TEL comparables et relativement faibles, environ $0,2 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$ dans ces deux cas.³⁸ Notons ici à titre de comparaison que le TEL d'un noyau alpha de 5,3 MeV est de $130 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$.

Afin d'évaluer la réactivité induite par les rayonnements ionisants, il est nécessaire de définir une grandeur permettant de mesurer la quantité produite d'une espèce selon l'énergie transférée à la matière par les rayonnements ionisants : c'est le rendement radiolytique.

c. Rendement radiolytique

Le rendement radiolytique, noté habituellement $G(X)$, où X est l'espèce formée, est la quantité d'espèces X formées (en mole) par unité d'énergie déposée dans la matière (en Joule). On le trouve également exprimé en molécules pour 100 eV, le facteur de conversion entre les deux unités étant : $1 \text{ molécule}/100 \text{ eV} = 1,036 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$. C'est l'unité du système international (mol J^{-1}) qui sera utilisée tout au long de ce travail.

La mesure du rendement radiolytique de production d'une espèce générée par la radiolyse est très utile pour évaluer la réactivité d'un matériau sous irradiation.

d. Radiolyse de l'eau liquide en milieu homogène

Le mécanisme de la radiolyse de l'eau est résumé sur la Figure I-18. Ce mécanisme dépend fortement de la distribution spatiale des espèces formées par les rayonnements ionisants. On distingue une phase hétérogène et une phase homogène.

Lors de la phase hétérogène, les espèces sont créées localement sur le « chemin » du rayonnement, entraînant une concentration en espèces générées extrêmement importante à proximité du trajet mais quasiment nulle ailleurs. Cette phase peut être temporellement séparée en trois étapes : physique, physico-chimique et enfin une étape de chimie hétérogène. Enfin, lors de la phase homogène, les espèces générées durant la phase hétérogène ont eu le temps de diffuser dans la solution et sont donc réparties de manière homogène.

Les différentes étapes de la radiolyse de l'eau désaérée sont décrites ci-dessous (Figure I-18).⁴⁰

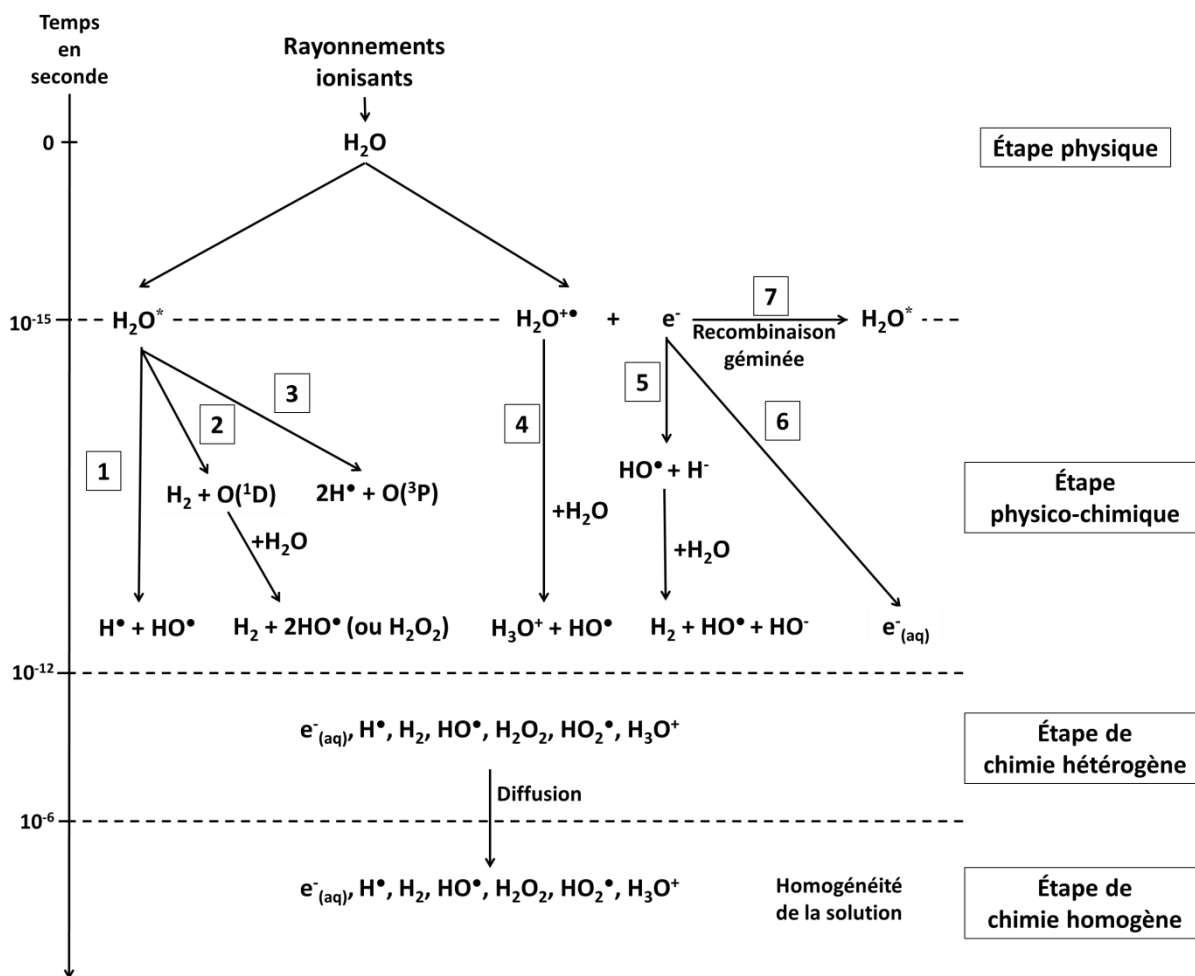
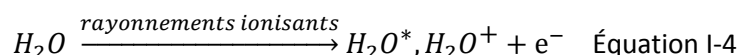


Figure I-18. Description des mécanismes intervenant dans la radiolyse de l'eau liquide désaérée⁴⁰

L'étape physique, représentant l'effet direct du rayonnement sur l'eau, a lieu lors des premières femtosecondes après l'absorption du rayonnement, et provoque l'ionisation et l'excitation des molécules d'eau :⁴¹



L'étape physico-chimique se déroule entre la femtoseconde et la picoseconde après l'absorption du rayonnement et implique les produits générés durant l'étape précédente : H₂O* , H₂O⁺, et l'électron e⁻

La molécule d'eau excitée peut se désexciter selon différentes voies : par rupture homolytique conduisant à la formation des radicaux HO[•] et H[•] (voie 1), par formation de dihydrogène et d'oxygène atomique singulet, ce dernier pouvant réagir avec une molécule d'eau afin de former des radicaux HO[•] ou la molécule de peroxyde d'hydrogène (voie 2), et enfin par formation de radicaux hydrogène et oxygène atomique triplet (voie 3).

L'ion H₂O⁺ est, lui, instable et va réagir rapidement avec une molécule d'eau pour former l'ion H₃O⁺ ainsi que le radical HO[•] (voie 4). Il peut également se recombiner avec l'électron généré pendant l'étape physique, formant ainsi une molécule d'eau excitée (voie 7) : c'est le processus de

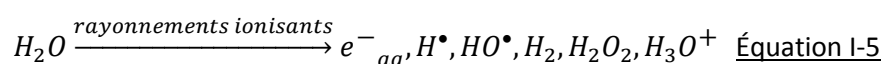
recombinaison géminée. Dans un solvant de grande constante diélectrique comme l'eau, la probabilité de cette recombinaison géminée est relativement faible.

Si l'électron ne subit pas cette recombinaison géminée, il peut ioniser ou exciter une molécule d'eau, ce qui le ralentit et conduit à sa solvatation (voie 6). L'espèce ainsi créée est l'électron hydraté, noté e^-_{aq} . Finalement, le processus d'« attachement dissociatif » (voie 5), pour lequel les électrons peuvent s'attacher temporairement à une molécule d'eau pour former des radicaux HO^\bullet et des ions H^\bullet , conduit à la formation de dihydrogène, de radicaux HO^\bullet et d'anions HO^- .

L'étape de chimie hétérogène a ensuite lieu entre la picoseconde et la microseconde après l'absorption du rayonnement, et consiste en la diffusion des espèces générées dans la solution. Au cours de cette diffusion, ces espèces peuvent réagir entre elles, ce qui conduit à de très nombreuses réactions chimiques.

Enfin, une microseconde après l'absorption des rayonnements ionisants, les espèces ont fini de diffuser dans la solution, et l'on considère qu'elles sont réparties de manière homogène dans celle-ci : c'est l'étape de chimie homogène.

Finalement, nous pouvons résumer le bilan de la radiolyse de l'eau :



Dans cette équation-bilan, des espèces radicalaires et moléculaires sont générées. Les premières ont bien évidemment une durée de vie relativement faible, de l'ordre de quelques microsecondes au maximum. Pour sonder la réactivité dans des milieux divisés et complexes comme le sont les matériaux argileux, nous avons donc choisi de quantifier la production d'une espèce moléculaire formée sous irradiation, le dihydrogène. Cette molécule présente également un intérêt pour des raisons opérationnelles de sécurité, notamment à cause de risques d'explosion en cas de contact avec un oxydant fort, ou parce que son accumulation peut entraîner des déformations des matériaux, et donc, une diminution de leurs propriétés de rétention. La mesure du rendement radiolytique de production de dihydrogène a donc constitué une méthode d'analyse importante de la réactivité induite par les rayonnements ionisants dans les matériaux argileux, et ce, tout au long de ce travail de thèse.

Enfin, nous avons vu que la radiolyse de l'eau dans un milieu homogène, i.e. la radiolyse de l'eau liquide, est complexe. Cette complexité augmente encore lorsque l'on s'intéresse à la radiolyse de l'eau dans des milieux hétérogènes et divisés.

2. Radiolyse de l'eau dans des milieux hétérogènes

La radiolyse dans les milieux hétérogènes est beaucoup plus complexe que dans les milieux homogènes. En effet, si l'on s'intéresse aux échelles de distance dans les milieux poreux présentant des distances caractéristiques inférieures à quelques centaines de nanomètres, on voit qu'il est difficile d'atteindre l'étape de chimie homogène (Figure I-19), puisque les distances de diffusion des espèces produites sont du même ordre de grandeur que la taille des porosités présentes. Ceci signifie que la chimie sous rayonnement peut être profondément perturbée dans ces milieux, et ce, dès les toutes premières étapes de l'interaction rayonnement-matière. De plus, il ne suffit pas de connaître les effets

des rayonnements sur deux ou plusieurs phases et de faire la somme de ces effets pour en déduire les phénomènes de radiolyse sur la totalité d'un système hétérogène.

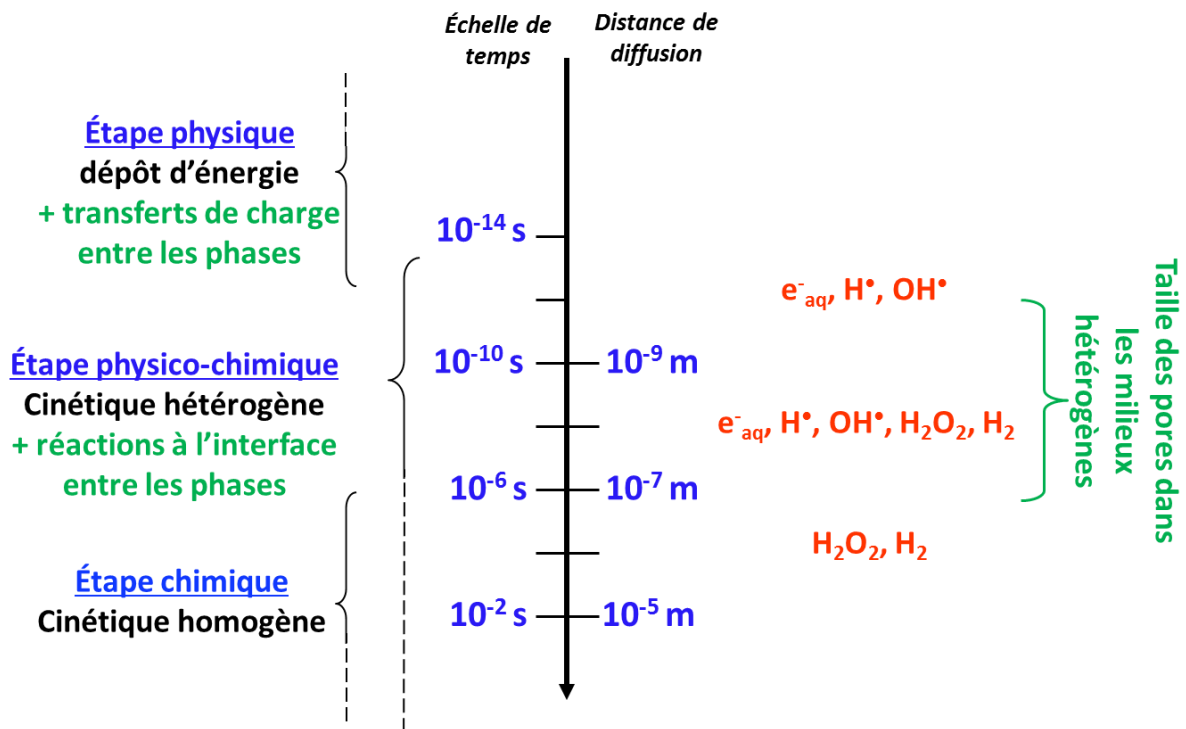


Figure I-19. Diagramme équivalence temps/distance lors des différentes étapes de la radiolyse de l'eau liquide. En vert à gauche les phénomènes supplémentaires intervenant dans les milieux divisés

Il est possible qu'un transfert d'énergie, i.e. le transfert des espèces créées sous l'action des rayonnements ionisants, s'opère, totalement, partiellement ou pas du tout, d'une phase vers une autre et modifie la réactivité de cette dernière (Figure I-20). Lorsque l'énergie transférée par les rayonnements est directement reçue par l'eau, on parlera de radiolyse directe de l'eau. Ceci est possible lorsque la masse d'eau présente constitue une part importante de la masse totale du système, à savoir au moins 10%. Lorsque l'énergie est transférée au matériau, pour être ensuite transférée à l'eau, on parle de radiolyse indirecte de l'eau. Le rapport radiolyse directe/radiolyse indirecte dépend du rapport des masses présentes dans chacune des phases et de l'amplitude des transferts d'énergie. La Figure I-20 montre les différents transferts d'énergie possibles entre le solide et le liquide, illustrés dans le cas de la production de dihydrogène. Dès lors que le rendement radiolytique mesuré est supérieur à celui obtenu dans l'eau liquide, alors on peut affirmer que le transfert d'énergie entre le solide et l'eau est total.

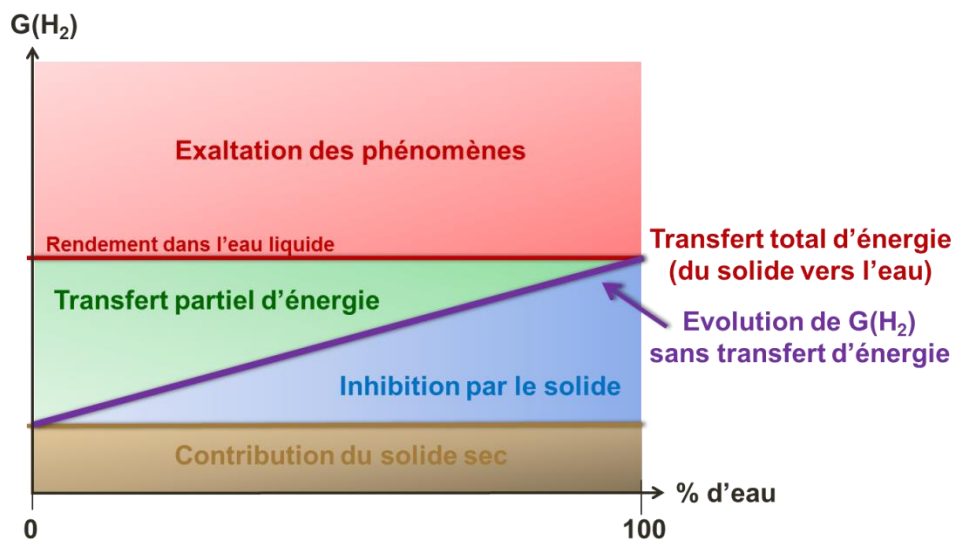


Figure I-20. Schéma représentant les différentes possibilités de transfert d'énergie entre le solide et le liquide en fonction de la quantité d'eau présente dans le système. Le rendement radiolytique est calculé par rapport à la dose reçue par le système total (eau + solide)

a. Dose reçue dans les milieux divisés

Une question importante qui se pose consiste à savoir quelle est la dose reçue par un milieu divisé, et comment cette dose se compare à la dose obtenue dans un milieu homogène, cette dose étant celle qui est déterminée expérimentalement. Des travaux précédents ont répondu à cette question et ont montré que l'énergie déposée par unité de longueur dans l'eau d'un système hétérogène est identique à celle déposée dans une solution homogène.⁴² Ainsi, la Figure I-21, obtenue à partir de simulations effectuées à l'aide du code PENELOPE,⁴² montre que l'énergie délivrée dans la matrice, respectivement dans l'eau, d'un système hétérogène modèle oscille autour de la valeur moyenne obtenue pour la matrice seule, respectivement pour l'eau seule. PENELOPE (PENetration and Energy Loss of Positrons and Electrons) est un code de transport d'énergie de type Monte Carlo basé sur la probabilité d'interaction par effet photoélectrique, effet Compton et production de paires, dans des géométries bien définies. Notons que ce code de calcul ne sait pas traiter le devenir des photons incidents ayant une énergie inférieure à 1 keV et des électrons secondaires ayant une énergie inférieure à 100 eV. À une valeur de 100 eV, l'énergie est considérée comme absorbée dans la matière. Des travaux antérieurs utilisant ce code,⁴² dans le cas d'un empilement de cylindres de silice et d'eau ayant tous la même épaisseur, ont abouti aux résultats présentés sur la Figure I-21. Cette dernière montre les données obtenues pour des cylindres d'épaisseur 1 μm , mais d'autres épaisseurs ont été testées, avec des distances variant typiquement de 10 nm à 10 μm , et les conclusions ont toujours été les mêmes. Sur la Figure I-21, on voit que l'énergie moyenne déposée par unité de longueur dans l'eau au sein de l'empilement silice/eau est de $23,4 \pm 0,5 \text{ keV cm}^{-1}$. La valeur obtenue dans l'eau volumique est de $23,4 \pm 0,5 \text{ keV cm}^{-1}$. Ces deux valeurs sont donc identiques, et, plus généralement, on peut montrer que, pour des matériaux de faible numéro atomique, la dose reçue dans l'eau au voisinage des interfaces est la même que celle reçue dans l'eau volumique. De même, l'énergie moyenne déposée par unité de longueur dans la silice au sein de l'empilement silice/eau est de $43,7 \pm 0,5 \text{ keV cm}^{-1}$. La valeur obtenue dans la silice massive est de $44,2 \pm 0,5 \text{ keV cm}^{-1}$. Là encore, les valeurs obtenues dans le matériau massif ou dans le matériau de faible épaisseur sont les mêmes, aux barres d'erreur près. Comparons maintenant les valeurs des énergies déposées par unité de longueur pour l'eau et la silice. Dans les simulations effectuées,⁴² la silice a une densité moyenne de $1,6 \text{ g cm}^{-3}$. Cette différence de densité

explique les différences de valeurs obtenues dans l'eau et dans la silice, puisque, dans l'empilement considéré, la valeur moyenne dans la silice est 1,87 fois plus importante que celle mesurée dans l'eau. En tenant désormais compte de la densité des matériaux, on retrouve entre les deux valeurs de dépôt d'énergie dans l'eau et dans la silice un rapport de 1,17. Notons que ce rapport est de 1,04 pour un empilement de cylindres d'épaisseur 10 nm ; de 1,13 pour des épaisseurs de 100 nm et de 1,06 pour des épaisseurs de 10 μm . Quelle que soit l'épaisseur, ce rapport est donc toujours proche de 1. Ceci implique que la dose reçue dans la silice et dans l'eau peuvent être considérées comme la même, à 10-20% près. Les conclusions présentées ici dans le cadre d'un empilement de silice et d'eau peuvent être transposées aux cas des matériaux argileux, qui sont des aluminosilicates. Même si les épaisseurs considérées dans les matériaux argileux sont plus faibles que celles qui ont été simulées dans le travail de thèse cité ici,⁴² nous pouvons considérer que la dose reçue par le matériau argileux et par l'eau qu'il contient, et plus généralement, par l'eau volumique, est la même, aux barres d'erreur près. Ceci implique notamment que la dose mesurée expérimentalement après une dosimétrie de Fricke sera la même que celle reçue par l'ensemble du système constitué du matériau argileux et d'eau. Soulignons ici que les résultats sont par ailleurs cohérents avec les différences de pouvoirs d'arrêt des électrons dans l'eau ($2,149 \text{ MeV}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) et dans des oxydes de magnésium ($1,911 \text{ MeV}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) (données NIST).⁴³ Nous considérons donc que la dose obtenue dans l'eau est la même que celle obtenue dans les matériaux argileux, à 10% près.

Nous allons maintenant nous intéresser à quelques systèmes hétérogènes représentatifs pour lesquels des éléments décrivant la réactivité sous rayonnement ionisant sont disponibles dans la littérature.

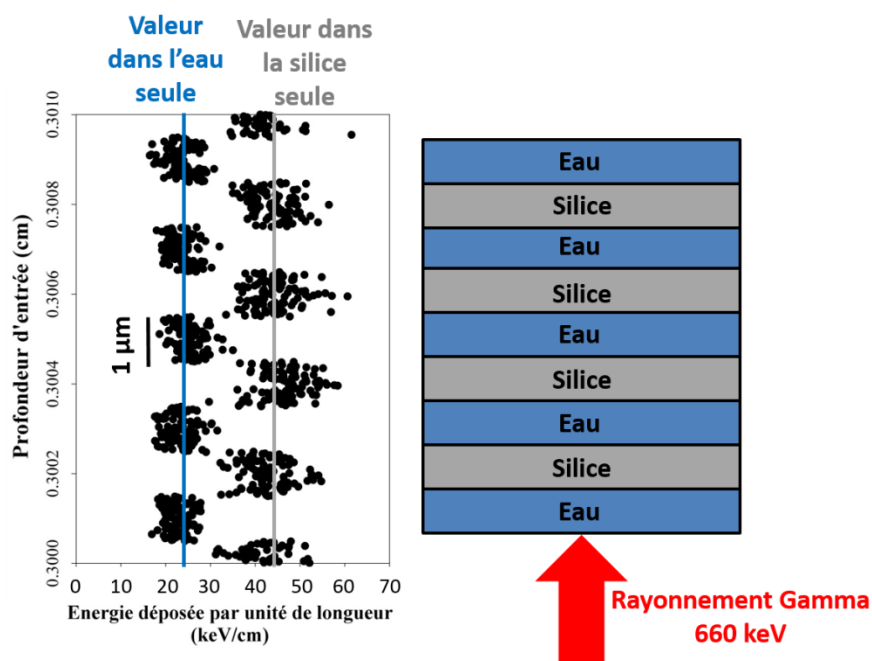
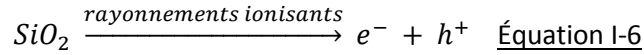


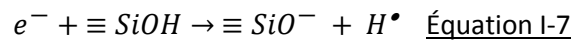
Figure I-21. Simulation à l'aide du code PENELOPE⁴² de l'énergie déposée par unité de longueur en fonction de la profondeur d'entrée dans un système théorique constitué d'un empilement de cylindres d'eau et de silice qui ont tous une épaisseur de 1 μm ⁴²

b. Radiolyse de la silice

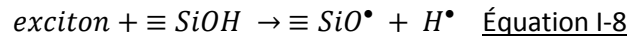
Commençons par la silice déshydratée, un système largement étudié, notamment à cause de son utilisation en tant que fibre optique.⁴⁴ Lors de l'irradiation de la silice, une paire électron/trou est formée selon la réaction suivante :⁴⁴⁻⁴⁷



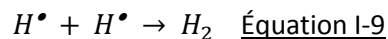
L'électron et le trou peuvent se recombiner en 150 femtosecondes⁴⁶ environ, ou alors ils peuvent rester piégés. Les électrons piégés dans la structure deviennent des centres colorés absorbant dans l'ultra-violet et les trous piégés sur des impuretés aluminium deviennent des centres colorés absorbant dans le visible. Les trous peuvent également être piégés sous forme de défauts de structure comme $\equiv\text{SiO}^\bullet$, $\equiv\text{Si}^\bullet$, $\equiv\text{Si-Si}\equiv$, la notation \equiv correspondant aux trois liaisons engagées par l'atome de silicium.^{48,49} Les électrons peuvent également migrer en surface de la silice et réagir avec les groupements silanols de surface selon la réaction suivante :⁴⁴



Lorsque les parois de la silice sont suffisamment épaisses, l'électron et le trou peuvent se recombiner pour former un exciton, qui est une paire électron-trou corrélée par des interactions coulombiennes. Cet exciton peut se propager sur de grandes distances, migrer jusqu'à la surface pour réagir sur les groupements silanol de surface selon la réaction :^{50,51}



Bien que ces deux mécanismes de formation de radicaux hydrogène soient possibles, les expériences menées par plusieurs équipes tendent à montrer que le second, passant par la formation d'un exciton, est majoritaire lorsque l'épaisseur des parois de la silice est suffisamment grande.^{50,51} Quoi qu'il en soit, l'interaction rayonnement-matière dans la silice conduit à la formation de radicaux hydrogène observés par spectroscopie RPE.^{50,51} Par la suite, la dimérisation de ces radicaux hydrogène entraîne la formation de dihydrogène :⁵²

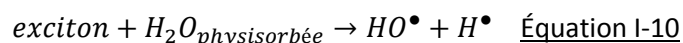


Il est important de noter que les rendements radiolytiques de dihydrogène dans la silice nanoporeuse dépendent du débit de dose utilisé. En effet, il a été montré, dans le cas de silices nanoporeuses ayant des tailles de pore variant de 8 à 300 nm, que l'utilisation d'un faisceau pulsé d'électrons de 10 MeV, qui constitue une irradiation à fort débit de dose, conduisait à des rendements environ 100 fois plus faibles que sous irradiation gamma, réalisée en utilisant le ¹³⁷Cs, qui est une irradiation à faible débit de dose.^{53,54} Ce phénomène est expliqué par la différence de densité d'espèces réactives créées au cours de ces deux types d'irradiation. Ainsi, l'utilisation d'électrons de 10 MeV produit une concentration par unité de temps plus importante d'espèces qu'avec le rayonnement gamma, rendant la recombinaison de la paire électron/trou et la destruction des excitons par piégeage sur des défauts dans les parois de la silice, par exemple, plus probables.⁵⁴ Les espèces réactives ont ainsi une probabilité plus importante d'atteindre la surface de la silice pour former des radicaux hydrogène avec une irradiation à faible débit de dose qu'avec une irradiation à fort débit de dose. En effet, si la distance moyenne à parcourir pour atteindre la surface est plus importante que le libre parcours moyen des

espèces, alors la production de dihydrogène dans ces systèmes est fortement diminuée. Notons que les mêmes phénomènes ont été observés dans le cas de la silice nanoporeuse hydratée.

Il est également important de noter que le fait d'avoir de l'eau adsorbée sur un substrat poreux change de manière drastique le comportement de cette dernière par rapport à celui qu'elle possède en solution. Ainsi, ses caractéristiques comme les températures de transition de phase^{61, 62} ou les coefficients de diffusion des espèces, et donc les distances et temps caractéristiques associés, peuvent être largement modifiés.^{55,56} Par ailleurs, des calculs de dynamique moléculaire menés sur l'eau présente dans des pores de silice d'un rayon de 2 nm ont montré que l'on pouvait séparer cette eau en deux populations bien distinctes.^{57,58} Une population, à la surface des pores, présente une dynamique plus « figée » que l'eau au centre des pores qui présente, elle, un caractère d'eau libre. Ainsi, dans le cas de pores suffisamment petits, la majorité de l'eau est liée aux surfaces ce qui change fortement ses propriétés. En effet, l'eau de surface va conduire à des rendements de production de dihydrogène différents de ceux mesurés dans l'eau liquide.⁵⁹

Ainsi, l'eau physisorbée et l'eau chimisorbée vont présenter des comportements différents vis-à-vis des rayonnements ionisants. En effet, il a été montré dans une précédente étude⁵⁹ que, dans la silice mésoporeuse de type SBA-15, la présence d'eau physisorbée augmente drastiquement le rendement radiolytique de production de dihydrogène (Équation I-10), et que l'eau chimisorbée contribue dans une moindre mesure à la production de dihydrogène sous irradiation (Équation I-8).



Ceci est en accord avec d'autres études^{51,60,61} qui ont également mis en évidence l'augmentation des rendements radiolytiques de production de dihydrogène lorsque l'eau est adsorbée sur un solide. Ainsi, le traitement thermique, en faisant varier les quantités relatives d'eau physi- et chimie-sorbée, a un impact direct sur la production de dihydrogène sous irradiation.⁵⁹ Le contrôle rigoureux et reproductible de l'état de surface du matériau est donc un prérequis indispensable à toute expérience de chimie sous rayonnement. Dans le cadre de ce travail de thèse, cette reproductibilité a été systématiquement vérifiée, puisque toutes les mesures présentées ont été effectuées à plusieurs reprises.

Par ailleurs, dans ces systèmes poreux, un effet de confinement qui va avoir une influence importante sur la réaction de dimérisation des atomes d'hydrogène est, par exemple, possible. A ce sujet, Tachiya et Barzykin⁶² ont proposé un modèle expliquant la cinétique des réactions dans des systèmes poreux interconnectés (Figure I-22). Ils ont, dans ce modèle, utilisé une constante de diffusion plus faible pour représenter la barrière physique que constitue le passage d'un pore à un autre. Ainsi, pour des systèmes poreux interconnectés, deux régimes de vitesse de réaction sont possibles, contrairement au régime unique obtenu en solution par la théorie de la diffusion et par l'équation de Smoluchowski. Les réactions aux temps courts correspondant à des réactions au sein du même pore sont accélérées alors que les réactions aux temps longs peuvent se retrouver ralenties à cause d'une diffusion plus lente des réactifs d'un pore à l'autre. La constante de vitesse aux temps longs et au temps courts s'écarte d'autant plus de celle observée en milieu homogène que la taille du confinement est faible. Le confinement peut donc influencer les rendements radiolytiques en accélérant la recombinaison des espèces radicalaires dans les zones où elles sont produites, et en limitant leur diffusion en dehors de ces régions. Cet effet est d'autant plus important que la taille des pores est faible. De ce fait, la concentration⁶³ en espèces réactives va être très importante, ce qui va favoriser la production des

espèces moléculaires comme le dihydrogène. A priori, l'espace interfoliaire des argiles est donc un nano réacteur dans lequel la production de d'hydrogène doit être élevée.

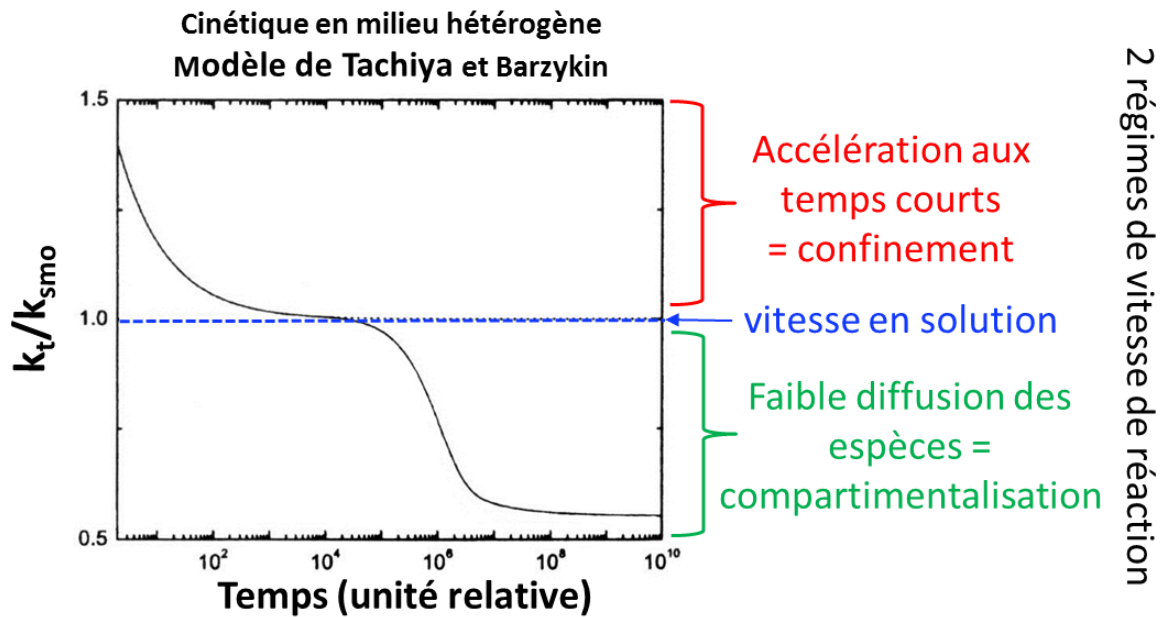
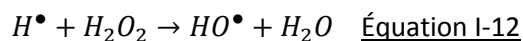
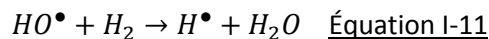


Figure I-22. Cinétique de réaction en milieu hétérogène, d'après le modèle de Tachiya et Barzykin, pour un système modèle dans lequel les pores sont interconnectés.⁶² On a une accélération des vitesses de réaction aux temps courts lorsque les espèces sont produites dans le même pore, et un ralentissement des vitesses aux temps longs, du fait de la diffusion limitée des espèces entre pores différents

La comparaison des rendements radiolytiques de dihydrogène obtenus dans les milieux hétérogènes et dans l'eau liquide donne accès à des informations importantes. Cependant, il est intéressant de noter que le rendement de production de dihydrogène dans l'eau liquide, qui vaut $4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol J}^{-1}$ pour des irradiations de faible TEL, est obtenu en présence de KBr qui est un capteur des radicaux HO^\bullet , pour des concentrations variant typiquement de 10^{-3} à 1 mol L^{-1} .⁶⁴ En effet, lors de l'irradiation de l'eau liquide, on atteint rapidement un état stationnaire où les vitesses de production et de destruction du dihydrogène et du peroxyde de dihydrogène sont égales :⁶⁵



Ainsi, si ce capteur n'était pas présent, aucune production de dihydrogène ne pourrait être mesurée. Ce n'est pas le cas dans toutes les expériences réalisées avec les milieux hétérogènes, puisque les matériaux sont systématiquement équilibrés ou mis en contact avec de l'eau pure qui ne contient aucun capteur de radicaux hydroxyle.⁵⁴ Ceci suggère que des capteurs de radicaux hydroxyle sont probablement présents au sein des matériaux, qui influencent donc directement la chimie en solution.

La réactivité du milieu hétérogène que constitue la silice est une base intéressante pour l'étude d'autres milieux hétérogènes comme les argiles. Du fait de leur utilisation dans le domaine du nucléaire, plusieurs études se sont déjà intéressées au comportement des matériaux argileux sous irradiation. Les principaux résultats obtenus sont résumés dans le paragraphe ci-dessous.

c. Radiolyse dans les argiles

Comme on a pu le voir dans le paragraphe sur la description des argiles, les matériaux argileux présentent des dimensions et des structures qui en font de parfaits représentants de systèmes confinants bidimensionnels. De plus, la question de la radiolyse de ces systèmes se pose du fait de leur utilisation pour le stockage radiologique en couche géologique profonde. Cependant, bien que cette question soit d'une importance capitale, il n'existe que peu d'études portant sur la radiolyse des argiles,^{44,66-68} la plupart traitant avant tout de l'irradiation de ces dernières.⁶⁹⁻⁸³ Ces études se focalisent principalement sur l'irradiation *in situ* d'argiles naturelles sèches sous rayonnement alpha. Elles ont ainsi permis de caractériser différents défauts formés sous rayonnement.^{69-71,73-82} Seules quelques études s'intéressent à la radiolyse d'argiles hydratées et à l'utilisation de la mesure du dihydrogène produit comme sonde de leur réactivité.^{66,68,84} Le travail de Fourdrin et al.⁶⁸ a par exemple rapporté les rendements radiolytiques de production de dihydrogène dans des montmorillonites naturelles, rendements qui sont du même ordre de grandeur que celui obtenu dans l'eau liquide dès lors que la distance basale est supérieure à 1,3 nm, ce qui correspond à la présence d'une couche d'eau dans l'espace interfoliaire (Figure I-23). Ceci montre que l'énergie délivrée dans la matrice argileuse est transférée à l'eau contenue dans l'espace interfoliaire de manière efficace dès qu'une couche d'eau y est présente.⁸⁵

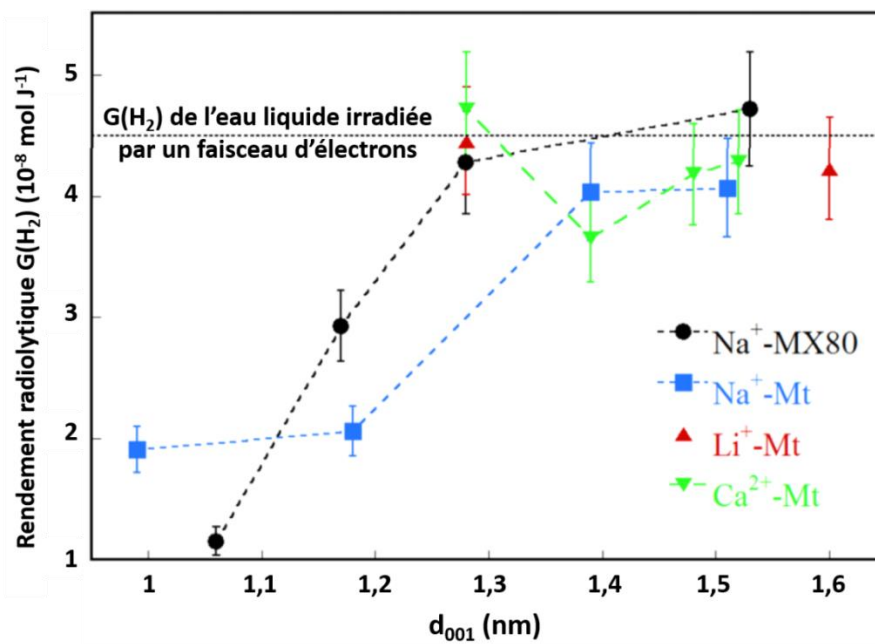
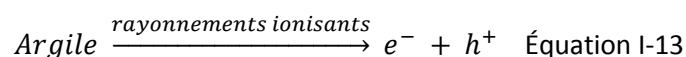
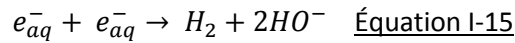
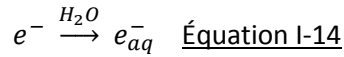


Figure I-23. Evolution du rendement radiolytique de production de dihydrogène dans 4 montmorillonites naturelles, présentant différents cations dans l'espace interfoliaire (Na^+ , Li^+ et Ca^{2+}) en fonction de la distance basale et donc du contenu en eau dans l'espace interfoliaire⁶⁸

Dans le cas des matériaux argileux, l'épaisseur des feuillets (< 1 nm) est tellement faible que la recombinaison de l'électron et du trou en exciton n'a pas lieu. La chimie induite ici est donc de type ionique, et non radicalaire. Ainsi, les mécanismes proposés pour expliquer les produits formés dans ces systèmes font intervenir les électrons et les trous :⁶⁸



L'électron peut soit être piégé dans la structure, donnant des centres H^\bullet qui sont des radicaux hydrogène (électron piégé sur un proton),^{79,82} soit migrer vers l'espace interfoliaire où il peut être solvaté par les molécules d'eau présentes (Équation I-14). Les électrons solvatés, ainsi créés, peuvent se recombiner pour produire du dihydrogène (Équation I-15).



Bien qu'étant un réducteur fort, l'électron ne peut réduire les cations alcalin et alcalino-terreux.^{86,87} Toutefois, d'autres cations comme le fer, présent dans les matériaux argileux naturels, peuvent avoir un impact important sur la réactivité.^{75,83,88}

Le trou formé (Équation I-13) peut être piégé dans la structure de l'argile, formant ainsi des défauts.^{71,80,89} Ces défauts sont plus ou moins stables selon leur localisation, leur environnement et, bien qu'ils aient été caractérisés dans la kaolinite (argile 1:1) par exemple, leur nature reste mal connue dans d'autres argiles.

Trois grands types de défauts ont ainsi été identifiés :

- Les centres A qui correspondent à un trou situé sur une orbitale π de l'oxygène d'une liaison $O - Si$ perpendiculaire au plan (ab) de l'argile (plan des feuillets) (Figure I-24).^{77,79,90}

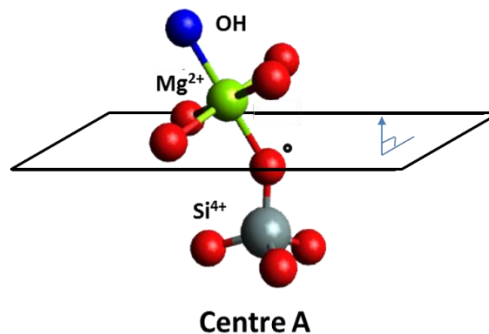
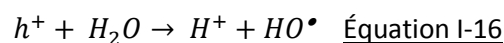


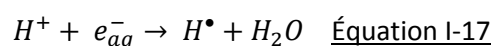
Figure I-24. Représentation du centre A

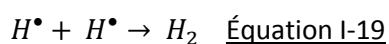
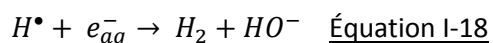
- Les centres A' présentent des similitudes avec les centres A. En effet, il s'agit d'un trou situé sur une orbitale π de l'oxygène d'une liaison $O - Si$ parallèle au plan (ab) de l'argile (plan des feuillets).^{79,82}
- Les centres B correspondent à un trou localisé sur un atome d'oxygène entre deux ions Al^{3+} de la couche octaédrique.^{79,82}

Les trous peuvent également migrer vers l'espace interfoliaire et réagir avec l'eau s'y trouvant :⁴²



Enfin, toutes les espèces ainsi formées par la migration des électrons et des trous vers l'espace interfoliaire peuvent réagir de différentes façons et conduire à la production de dihydrogène :





Ces mécanismes dépendent donc fortement de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire.⁶⁸ De plus, lorsque celle-ci devient suffisamment importante, la part due à la radiolyse directe de l'eau doit être prise en compte.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que le stockage des déchets nucléaires HA et MA-VL nécessite la mise en place de multiples barrières de confinement permettant de les séparer de notre environnement pendant des temps très longs. L'une des barrières choisies pour assurer cette séparation est une couche géologique argileuse qui présente des propriétés très intéressantes, comme la capacité de rétention des radionucléides ainsi qu'une excellente inertie temporelle.

Ces matériaux argileux, qui sont des systèmes confinants bidimensionnels, vont pouvoir s'hydrater. L'ensemble de ces systèmes va, à terme, être en contact de radionucléides et subir les effets des rayonnements ionisants, entraînant alors des phénomènes de radiolyse.

La radiolyse de l'eau est bien connue. Cependant, les processus deviennent plus complexes lorsqu'il s'agit de radiolyse en phase hétérogène comme c'est le cas pour les argiles. En effet, la radiolyse de l'eau confinée présente des différences notables par rapport à la radiolyse de l'eau liquide volumique. Ces différences se traduisent notamment par des changements de rendements radiolytiques, comme c'est le cas pour le dihydrogène. Ces processus, bien qu'ayant été observés à diverses reprises dans différents systèmes poreux, n'ont que très peu été étudiés dans les argiles gonflantes que l'on retrouve dans l'ultime barrière de confinement.

Le but de ce travail de thèse est donc d'étudier de manière plus approfondie les mécanismes réactionnels induits dans les argiles par les rayonnements ionisants, et, plus particulièrement, d'identifier l'influence de différents paramètres sur ces derniers comme la composition des feuillettes, la présence d'impuretés, la localisation du déficit de charge au sein des feuillettes ou encore la quantité d'eau. Pour cela, nous allons essentiellement étudier des systèmes synthétiques de composition parfaitement connue afin de pouvoir relier les phénomènes observés aux différences de composition. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à une argile non gonflante totalement anhydre : le talc. Nous comparerons également le comportement du talc synthétique à celui d'un talc naturel, ce qui permettra de quantifier l'effet des impuretés présentes dans les systèmes naturels sur les mécanismes réactionnels sous rayonnement. L'étude du comportement du talc nous servira de base à une meilleure compréhension de la réactivité d'argiles gonflantes. Les argiles étudiées présentent des différences de composition significatives, ce qui permettra de comprendre si une telle différence engendre un changement de production de dihydrogène. L'étude de ces argiles gonflantes nous permettra également de quantifier l'influence de l'hydratation sur la production de dihydrogène sous irradiation.

Enfin, le reste de ce travail portera sur les systèmes lamellaires que sont les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), analogues d'argiles gonflantes, mais avec la présence d'anions, au lieu de cations, dans l'espace interfoliaire/lamellaire. Lors de cette dernière partie, l'hydratation de différents

systemes sera décrite, et l'influence de la nature de différents anions, dont le comportement face aux rayonnements ionisants peut être modulé, sera détaillée.

Pour réaliser ces différentes études, la méthodologie globale a consisté à caractériser le plus finement possible les différents échantillons avant et après irradiation et à corréler les observations ainsi faites avec les rendements radiolytiques de production de dihydrogène déterminés. La présentation des principales techniques utilisées au cours de ce travail fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre II. Matériel et méthodes

Dans ce chapitre sont présentés les différents moyens (méthodes, techniques, appareils...) les plus utilisés durant ce travail de thèse. Dans un premier temps, la méthode de préparation des échantillons est décrite. Puis, les techniques d'irradiation seront exposées. Enfin, les méthodes de caractérisation des échantillons les plus utilisées seront présentées. Les autres techniques utilisées de manière plus ponctuelle seront détaillées dans les chapitres suivants, au fil de leur utilisation.

I. Synthèse des matériaux argileux

Les synthèses permettant d'obtenir les différentes argiles étudiées au cours de ce travail de thèse ont été réalisées par Jean-Louis Robert (Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, IMPMC, Université Pierre et Marie Curie). Ces synthèses reposent sur une méthode hydrothermale inspirée de celle décrite par Hamilton et Henderson⁹¹ en 1968 et qui consiste en la co-précipitation en milieu basique d'un gel silicaté contenant tous les cations souhaités. Les sources de magnésium et d'aluminium utilisées sont les nitrates car ils sont tous solubles dans l'eau en grandes proportions et se décomposent en oxydes par chauffage vers 200°C. Pour contourner l'incertitude sur les teneurs en eau des nitrates solides, très hygroscopiques, on travaille à partir de solutions de nitrate concentrées et titrées par gravimétrie. Le sodium, systématiquement utilisé ici comme cation compensateur, est initialement sous la forme de carbonate de sodium, composé défini, anhydre, plus aisé à manipuler avec précision que le nitrate de sodium, qui est transformé en nitrate de sodium par ajout d'acide nitrique. Enfin, la source de silice est le tétraéthylorthosilicate ou tétraéthoxysilane, $(C_2H_5O)_4Si$, noté TEOS. Comme ce dernier est insoluble dans les solutions de nitrate, un solvant commun, l'éthanol, est ajouté.

Les solutions de nitrate sont pesées en quantités correspondant, d'après leur titre, aux proportions molaires d'oxydes souhaitées pour les différentes argiles synthétisées, puis le carbonate de sodium est ajouté. Il est ensuite attaqué par l'acide nitrique. Approximativement, la même quantité d'éthanol est ensuite ajoutée. Enfin, la quantité de TEOS nécessaire pour respecter la stoechiométrie du composé final est incorporée. La solution est homogénéisée par agitation, puis de l'ammoniaque est versé lentement afin de réaliser la précipitation par hydrolyse en milieu basique du gel. Le choix de l'ammoniaque pour l'élévation du pH est dicté par le fait que les ions ammonium seront éliminés par chauffage. Le gel précipité est ensuite laissé au repos, couvert durant une nuit, pour rendre l'hydrolyse complète, puis séché lentement, à 80°C, sur plaque chauffante pour évaporer l'eau, l'éthanol et l'excès d'ammoniaque. Lorsque le gel est sec, il est transféré dans un creuset en silice ou en alumine et placé dans un four à 200°C, température à laquelle les nitrates commencent à se décomposer en oxydes, avec émission de vapeurs rousses d'oxydes d'azote, NO_2 . Une fois cette décomposition achevée, la température est augmentée de 100°C par heure, jusqu'à 600°C, température de calcination. Cette température est maintenue pendant douze heures. Ce traitement thermique permet d'éliminer les nitrates, ainsi que l'eau résiduelle et la matière organique qui subsiste. Le gel est ensuite refroidi à température ambiante, broyé finement et conservé en flacon à double bouchage afin d'éviter l'hydratation et la carbonatation par l'air ambiant.

Le gel ainsi préparé est traité de manière hydrothermale en autoclave à 400°C sous une pression en eau de 1000 bar durant 4 semaines pour les talcs et saponites et à 350°C, 500 bars pour la montmorillonite. L'échantillon est isolé de la paroi de l'autoclave par un chemisage d'argent.^{92,93} Les autoclaves utilisés sont de type Morey, à joint chaud, dans lesquels la pression d'eau supercritique est autogénérée. Cette pression d'eau est imposée par le taux de remplissage de l'autoclave, calculée, pour une température donnée, à partir du diagramme PVT de l'eau. L'autoclave est entièrement plongé dans un four. La température est mesurée par un thermocouple (de type K, chromel-alumel), placé contre la paroi de l'autoclave. L'incertitude sur la température de synthèse est de $\pm 5^\circ C$, et ± 50 bars sur la pression d'eau. L'argile récupérée est ensuite séchée à l'étuve à 100°C durant 24 heures puis broyée. Des talcs $(Mg_{3(1-x)}Ni_{3x})Si_4O_{10}(OH)_2$, x étant compris entre 0 et 1, une montmorillonite

$\text{Na}_{0,5}(\text{Al}_{1,5}\text{Mg}_{0,5})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ et une saponite $\text{Na}_{0,5}\text{Mg}_3(\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ont été synthétisés.

Les échantillons sont ensuite placés dans des dessiccateurs, ce qui permet de contrôler leur état d'hydratation. Ces dessiccateurs contiennent une solution saline saturée appropriée à l'humidité relative recherchée : 3% (billes de silica gel), 11% (solution saturée de LiCl), 43% (solution saturée de K_2CO_3), 74% (solution saturée de NaNO_3) et 97% (solution saturée de K_2SO_4). La stabilisation de la masse de l'échantillon, obtenue par pesée, atteste que l'équilibre d'hydratation/déshydratation est atteint, ce qui a généralement lieu au bout de trois semaines. Un échantillon à 0% d'humidité relative est obtenu par chauffage à 110°C pendant 48 heures sous pompage primaire (environ 10 mbar).

Une fois les échantillons synthétisés, ils sont ensuite irradiés grâce à différents outils présentés dans le paragraphe ci-dessous.

II. Moyens d'irradiation

Nous avons utilisé l'accélérateur linéaire d'électrons ALIENOR du LIONS et la source gamma du Laboratoire de Chimie Physique afin de mesurer le dihydrogène formé sous irradiation par radiolyse de l'eau ou des groupements OH présents dans les matériaux. Comme les électrons accélérés et les photons gamma sont deux sources de rayonnement présentant toutes deux le même (faible) transfert d'énergie linéique ($0,19 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ pour des électrons de 10 MeV et $0,27 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ pour des photons gamma de 1,25 MeV),³⁸ mais avec des débits de dose totalement différents, la comparaison entre les résultats obtenus avec ces deux moyens d'irradiation donne des informations sur l'influence du débit de dose sur la réactivité. Par ailleurs, nous avons également utilisé, au cours de ce travail, l'accélérateur d'électrons ELYSE du Laboratoire de Chimie Physique afin de mesurer des cinétiques dans des films de matériaux argileux. En effet, ELYSE possède une résolution temporelle picoseconde nécessaire pour ces études. La résolution temporelle nanoseconde d'ALIENOR n'aurait pas permis d'effectuer ce genre de mesures. Cependant, nous avons profité du débit de dose important d'ALIENOR afin de transférer à la matière une dose importante en un temps raisonnable pour mesurer le dihydrogène produit sous irradiation, et également identifier, par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), les défauts générés sous l'action des rayonnements ionisants, grâce à la possibilité de travailler avec des environnements d'échantillon très versatiles.

1. Moyens d'irradiation utilisés pour l'étude des processus ayant lieu aux temps longs

a. L'accélérateur linéaire d'électrons (LINear ACcelerator LINAC) ALIENOR du LIONS

Afin de simuler l'effet des rayonnements ionisants provenant des déchets nucléaires sur les matériaux argileux, l'accélérateur linéaire d'électrons (LINAC) Titan Beta, Inc. ALIENOR⁹⁴ (Accélérateur Linéaire d'Electrons NanOseconde pour l'étude de la Radiolyse) est l'outil qui a été principalement utilisé (Figure II-1). Le faisceau d'électrons, produit par une cathode chauffée, est accéléré par une tension d'accélération appliquée sur cette dernière. Une anode de contrôle permet de moduler le faisceau en intensité et détermine le courant du faisceau. Celui-ci traverse alors une première cavité résonante dans laquelle règne un champ électrique haute fréquence dirigé parallèlement à la direction des électrons et généré par le faisceau d'électrons lui-même. Ainsi, en fonction de l'instant d'entrée des

électrons dans la cavité, certains seront accélérés et d'autres ralentis. La modulation en vitesse des électrons se transforme en une modulation en densité, et donc en courant. Le faisceau passe ensuite dans d'autres cavités résonantes qui jouent le même rôle que la première, et ainsi de suite jusqu'à la cavité de sortie. Le faisceau continu d'électrons devient donc un faisceau pulsé. Le faisceau est focalisé à l'aide de 8 bobines de Helmholtz.

Nous avons utilisé un faisceau d'électrons de 10 MeV d'énergie, de 10 ns de durée d'impulsion, et nous avons travaillé à une fréquence de 2 Hz. Cette fréquence permet en effet de réaliser des irradiations sans chauffage macroscopique de l'échantillon et donc, de n'étudier que les effets liés à l'irradiation. L'échantillon est placé dans une ampoule située en sortie du faisceau d'électrons, et dont la position est optimisée afin d'avoir le meilleur recouvrement possible entre le faisceau d'électrons et l'échantillon (Figure II-2). Ainsi, avec le débit de dose d'ALIENOR et la fréquence de 2 Hz choisie, nous sommes en mesure d'atteindre les 50 kGy en une vingtaine de minutes, tout en plaçant, si nécessaire, l'échantillon dans un environnement particulier, ce qui est utilisé pour les mesures de RPE par exemple.



Figure II-1. L'accélérateur linéaire d'électrons ALIENOR

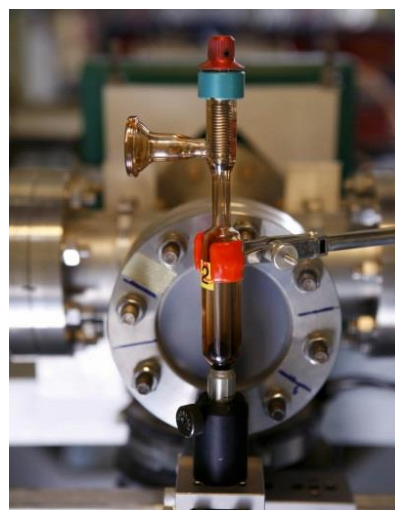


Figure II-2. Ampoule contenant l'échantillon et placée à la sortie du faisceau d'électrons

Le débit de dose, à savoir la dose délivrée par impulsion et exprimée en gray (Gy, $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$) par impulsion, est systématiquement déterminé par dosimétrie de Fricke (voir paragraphe II.1.c).

b. La source Gamma du Laboratoire de Chimie Physique (LCP, Orsay)

Afin de comprendre l'influence du débit de dose sur la réactivité en milieu confiné, nous avons également utilisé la source gamma du Laboratoire de Chimie Physique. Cette source panoramique, située dans un bunker, fonctionne avec du ^{60}Co (isotope 60 du cobalt, de demi-vie 5 ans et 100 jours environ) (Figure II-3). Un porte-échantillons a alors été spécialement conçu afin de positionner les ampoules contenant les échantillons au plus près de la source, ce qui permet de maximiser le débit de dose (Figure II-3). Onze échantillons peuvent être étudiés simultanément. A noter que la partie sensible de l'ampoule (joint dans la partie supérieure, au niveau de la vanne métallique) permettant l'étanchéité a été protégée au cours de l'irradiation par la présence de deux feuilles de plomb, chacune ayant une épaisseur de 3 mm.

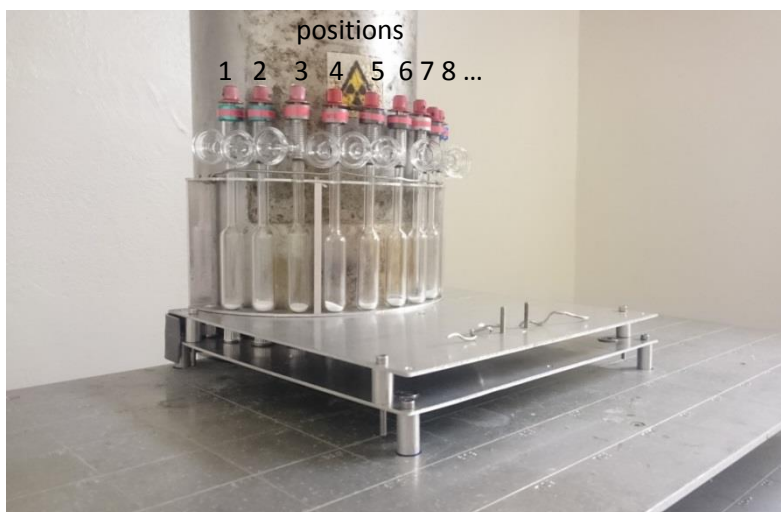


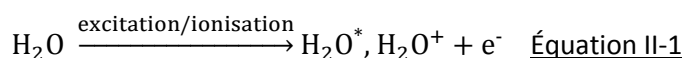
Figure II-3. Ampoules d'irradiation dans le porte-échantillons placé autour du cylindre qui contient la source ^{60}Co en position d'irradiation

c. Détermination de la dose transmise à l'échantillon par dosimétrie de Fricke

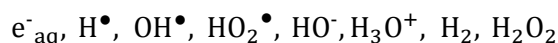
La dosimétrie constitue un préalable obligatoire à toute expérience de radiolyse puisqu'elle permet de déterminer l'énergie directement transférée à l'échantillon par unité de masse. En effet, sans cette information, il serait impossible de déterminer des rendements de production d'espèces sous irradiation. La méthode choisie ici pour mesurer le débit de dose est la dosimétrie de Fricke dont le principe repose sur la réaction d'oxydation des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} .⁹⁵

La solution de Fricke contient $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de sel de Mohr ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $0,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ d'acide sulfurique H_2SO_4 (99,9 %) et $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de chlorure de sodium NaCl (99,9%), le tout en solution dans l'eau ultra-pure (Milli-Q, $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$). Ainsi, une solution de Fricke de 250 mL contient 98 mg de sel de Mohr, 9,81 g d'acide sulfurique et 14,5 mg de chlorure de sodium. Une fois réalisée, la solution de Fricke peut être conservée au frais et à l'abri de la lumière, sous papier aluminium, afin d'éviter l'oxydation des ions Fe^{2+} , pendant plusieurs semaines.

Lors de l'irradiation, l'effet primaire des rayonnements sur les molécules d'eau consiste à les ioniser et à les exciter :

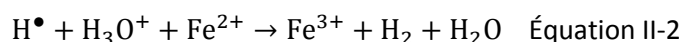


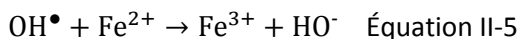
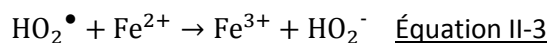
Ces espèces réagissent ensuite avec le milieu, la solution aqueuse oxygénée, pour former les espèces suivantes :



Les radicaux HO_2^\bullet sont formés par réaction des radicaux hydrogène avec le dioxygène. L'électron solvaté, quant à lui, réagit également avec le dioxygène présent pour former l'anion radical $\text{O}_2^{\bullet-}$.

Les radicaux OH^\bullet et H^\bullet ont des durées de vie extrêmement courtes. En présence de dioxygène dissous et d'ions Fe^{2+} , ils réagissent selon les équations ci-dessous :





Il en résulte l'oxydation des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} , dont la mesure de la concentration permet de déduire la dose reçue par la solution via la relation suivante :

$$\text{Dose (Gy)} = C^* \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{\rho * G(\text{Fe}^{3+})} \quad \text{Équation II-6}$$

avec :

- $G(\text{Fe}^{3+})$ le rendement radiolytique de formation des ions Fe^{3+} . $G(\text{Fe}^{3+}) = 15,5 \pm 0.3$ molécules/100 eV avec des électrons de 10 MeV ou une source ^{60}Co .³⁸
- C est un facteur de conversion de molécules/100eV en $\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$. $C = 6,022 \cdot 10^{23} \times 100 \times 1,6 \cdot 10^{-19} = 9,63 \cdot 10^6 \text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$.
- ρ est la densité de la solution qui vaut 1,024 à cause de la présence d'acide sulfurique concentré.

La dose délivrée lors de cette dosimétrie ne doit pas dépasser 400 Gy au-delà desquels la réponse du système n'est plus linéaire. Pour cela, on limite le temps d'irradiation, grâce à la connaissance préalable approximative du débit de dose. La concentration en ions Fe^{3+} , dont le maximum est situé à 304 nm, est déterminée par spectroscopie UV-Visible à l'aide de la loi de Beer-Lambert :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{A_{304}^{\text{Fe}^{3+}}}{l * \epsilon_{304}^{\text{Fe}^{3+}}} \quad \text{Équation II-7}$$

avec :

- $A_{304}^{\text{Fe}^{3+}}$ l'absorbance à 304 nm de la solution de Fricke irradiée.
- l le trajet optique du faisceau UV-Visible à travers l'échantillon (1 cm).
- $\epsilon_{304\text{nm}}^{\text{Fe}^{3+}}$ le coefficient d'extinction molaire des ions Fe^{3+} à 304 nm ($2204 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$).⁹⁵

Le spectre UV-Visible de la solution de Fricke irradiée est enregistré entre 200 et 450 nm (Figure II-4) grâce à un spectrophotomètre UV-Visible UV1450 de Shimadzu. L'échantillon est placé dans une cuve en quartz et le spectre de la solution de Fricke non irradiée, utilisé comme référence, est systématiquement soustrait. Ainsi, l'absorbance mesurée est seulement due aux ions Fe^{3+} générés par l'irradiation.

En pratique, pour déterminer la dose par impulsion à chaque campagne d'irradiation, plusieurs ampoules sont remplies avec 1 mL environ de solution de Fricke. Chacune est irradiée à une dose différente (typiquement 3, 6 et 9 impulsions avec le LINAC; 2, 4 et 6 minutes d'irradiation avec la source ^{60}Co). Le volume de chaque ampoule est ensuite intégralement prélevé, pesé directement dans la cuve en quartz, puis complété avec la solution de Fricke non irradiée afin de remplir la cuve avec un volume total de l'ordre de 3 mL. Le facteur de dilution est déterminé très précisément par pesée. L'absorbance mesurée à 304 nm et corrigée du facteur de dilution est ensuite tracée en fonction du nombre d'impulsions reçues par la solution, ou en fonction du temps d'irradiation pour l'irradiation au ^{60}Co

(Figure II-4). La pente de la droite de régression (Figure II-5) donne ensuite accès à la dose par impulsion, ou par minute, selon le cas, pour chaque campagne d'expériences. Ce débit de dose permet alors de déterminer, avec une bonne précision (moins de 10% d'erreur), la dose reçue par les échantillons au cours de chaque campagne d'irradiation.

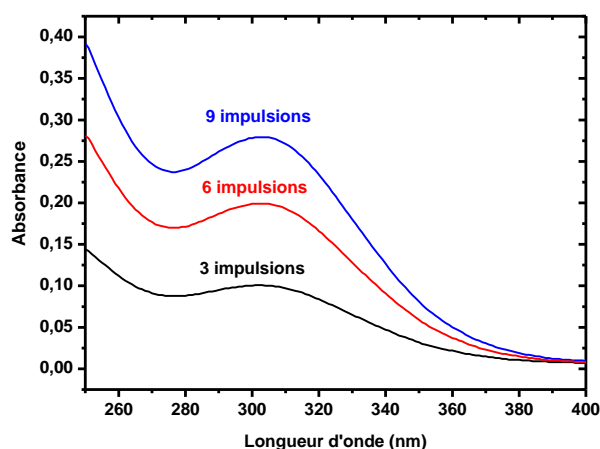


Figure II-4. Spectre UV-Visible de trois solutions de Fricke irradiées par 3 (noir), 6 (rouge) et 9 (bleu) impulsions de l'accélérateur ALIENOR

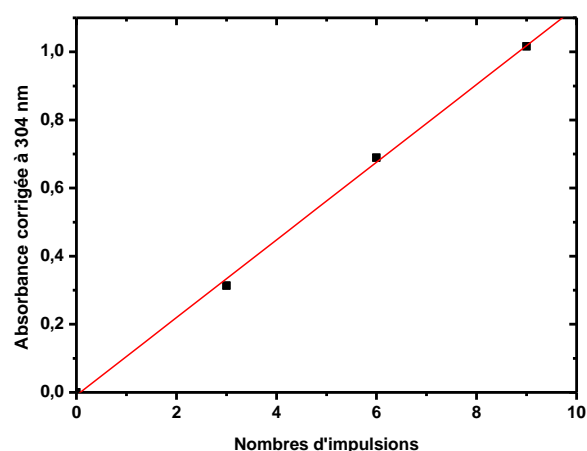


Figure II-5. Absorbance à 304 nm, corrigée du facteur de dilution, de trois solutions de Fricke irradiées par 3, 6 et 9 impulsions avec l'accélérateur ALIENOR. La droite de régression associée est représentée en rouge. Son équation est $y = a \cdot x$ avec $a = 0,114 \pm 0,003 \text{ impulsion}^{-1}$ ($R^2 = 0,99942$), ce qui correspond à un débit de dose de $31 \text{ Gy} \cdot \text{impulsion}^{-1}$

Dans le cas des irradiations réalisées avec l'accélérateur ALIENOR, les débits de dose mesurés se situent typiquement entre 25 et $33 \text{ Gy} \cdot \text{impulsion}^{-1}$ (Figure II-5).

Dans le cas des irradiations gamma, le même travail a été réalisé sur les 11 positions du porte-échantillons.

Position	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Débit de dose ($\text{Gy} \cdot \text{min}^{-1}$)	41,0	43,7	49,8	52,4	52,7	50,6	47,3	44,0	39,9	33,7	30,1

Tableau II-1. Récapitulatif des différents débits de dose obtenus le 20 février 2017 pour chacune des positions du porte-échantillons (Figure II-6 pour les positions)

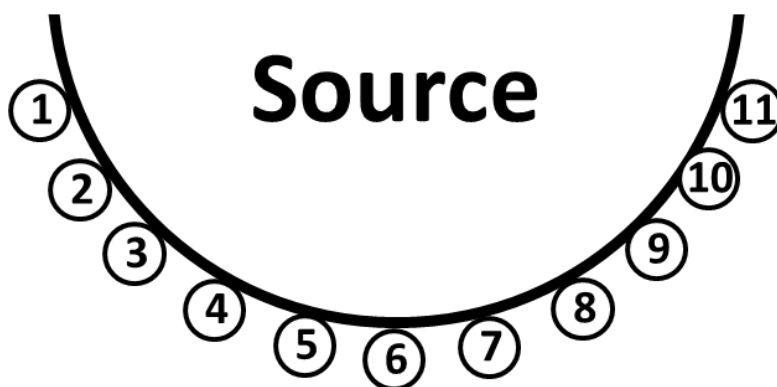


Figure II-6. Schéma représentant l'emplacement des différentes positions d'irradiation sur le porte-échantillons autour de la source ^{60}Co

Le débit de dose variait donc, selon la position, de 30 à 53 $\text{Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ lors de la mesure effectuée le 20 février 2017.

En considérant une dose dans l'irradiateur gamma de 30 $\text{Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ environ, et une dose de 30 $\text{Gy}\cdot\text{impulsion}^{-1}$ avec ALIENOR, chaque impulsion ayant une durée de 10 ns, on voit que le débit de dose diffère de plus de 9 ordres de grandeur entre ces deux types d'expériences. Même si les électrons accélérés et les photons gamma présentent des valeurs de transferts d'énergie linéique identiques, des effets de débit de dose sont donc attendus dans les milieux divisés et hétérogènes que sont les matériaux argileux.

2. Radiolyse pulsée à l'échelle picoseconde – accélérateur ELYSE

Des expériences de radiolyse pulsée à l'échelle picoseconde ont été effectuées en collaboration avec Pr. Mehran Mostafavi sur la plateforme ELYSE⁹⁶⁻¹⁰⁰ du laboratoire de Chimie Physique (LCP) d'Orsay (Figure II-7). C'est l'unique plateforme d'Europe dotée d'un accélérateur d'électrons picoseconde, et l'une des six installations de ce type au monde. L'acronyme ELYSE vient de la contraction des mots Electron et LYSE (du grec « Lysis », dégradation) donnant littéralement la « dégradation par les électrons ».

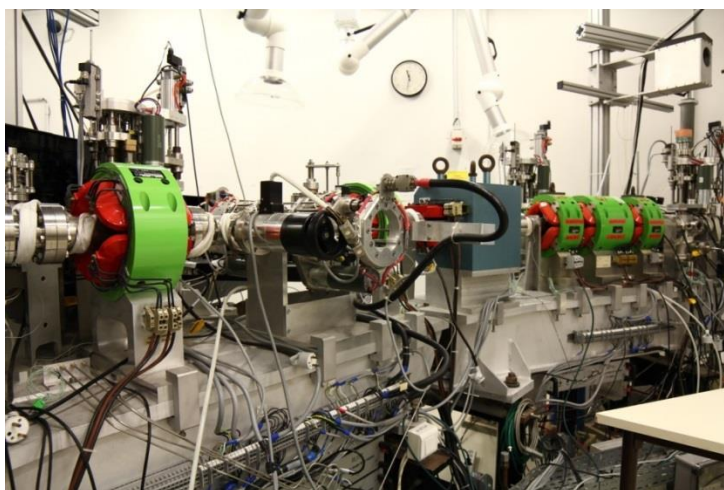


Figure II-7. Vue d'ensemble de l'accélérateur d'électrons picoseconde de l'installation ELYSE

Cette plateforme comporte un laser femtoseconde qui, pour la partie radiolyse, fournit des impulsions de longueur d'onde 780 nm, d'énergie 2,1 mJ, d'une durée de 100 fs avec une fréquence de répétition pouvant aller de 0 à 100 Hz.^{96,98-100} Ces impulsions laser sont envoyées par un miroir réfléchissant vers une lame séparatrice où le faisceau est divisé en deux parties (Figure II-8).

La première partie est utilisée pour la production des électrons via un processus de photoémission : l'impulsion laser vient éclairer une photocathode constituée d'un support en cuivre recouvert d'une fine couche de tellure de césium (un semi-conducteur) d'où sort le paquet d'électrons (électrons peu énergétiques mais déjà groupés en un temps court).

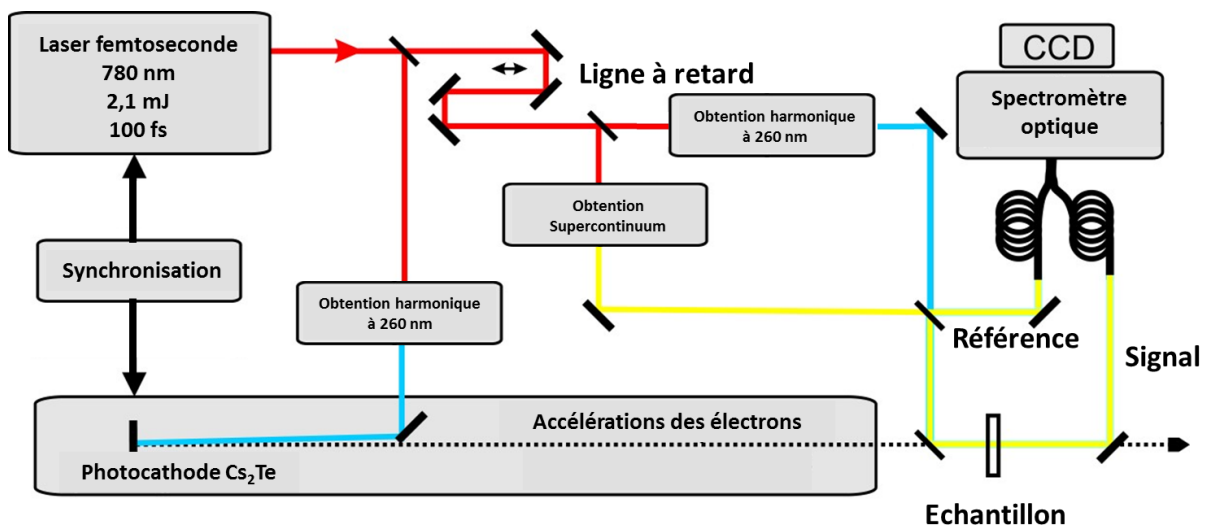


Figure II-8. Schéma de principe simplifié du fonctionnement du système pompe-sonde synchrone utilisé dans ELYSE

Ces électrons sont alors accélérés en deux étapes. Dans un premier temps, ils sont émis dans un canon haute fréquence (HF) dans lequel ils sont soumis à un champ haute fréquence de 3 GHz, fourni par un klystron TH2130 d'une puissance de 20 MW. A la sortie du canon, leur énergie atteint 4 MeV. Ils sont ensuite focalisés par un solénoïde dans le booster (deuxième composant HF) dans lequel la phase de l'onde HF est variée de manière à augmenter l'énergie des électrons jusqu'à des valeurs comprise entre 4 et 9 MeV.^{96,98,100} Après l'accélération des électrons jusqu'à l'énergie souhaitée (7,5 MeV avec une charge de 6,3 nC dans notre cas), le faisceau est transporté jusqu'à l'échantillon grâce à plusieurs quadripôles et dipôles.

La deuxième partie du faisceau laser femtoseconde est dirigée vers le montage de détection où elle est d'abord envoyée sur une ligne à retard de 1 m de long. Cette ligne automatisée est équipée de deux miroirs mobiles permettant l'arrivée du faisceau au niveau de l'échantillon à différents temps (Δt) décalés après le passage du faisceau d'électrons selon l'équation suivante :

$$\Delta t = \frac{d}{v} \quad \text{Équation II-8}$$

avec :

- Δt le temps d'arrivée du laser en secondes.
- d la distance, en mètres, à laquelle se trouvent les miroirs réfléchissants.

- v la vitesse de la lumière ($v = 3.10^8 \text{ m. s}^{-1}$).

Le faisceau laser retardé est ensuite envoyé par un autre jeu de miroirs jusqu'à la table optique principale, où il est divisé en deux parties.

La première partie est envoyée vers un cristal afin de générer la lumière sonde dite « supercontinuum ». En effet, l'interaction d'une impulsion laser ultracourte et intense avec certains milieux condensés transparents peut se traduire par l'apparition d'un supercontinuum pouvant s'étendre de l'ultra-violet à l'infrarouge, à cause d'effets non-linéaires, et qui va être utilisé pour l'analyse spectroscopique de l'évolution de l'échantillon. Deux cristaux sont utilisés pour la génération du supercontinuum selon le domaine de longueurs d'onde étudié. Un cristal de fluorure de calcium (CaF_2) permet la génération d'un supercontinuum allant de 340 à 900 nm alors qu'un cristal de YAG permet l'obtention d'un supercontinuum s'étendant de 600 à 1600 nm.

La deuxième partie du faisceau laser retardé sert à générer une harmonique à la longueur d'onde de 263 nm. Le supercontinuum et l'harmonique à 263 nm vont coïncider en un même point sur une lame séparatrice où ils seront divisés en deux parties. La première passe derrière la cellule d'irradiation, où, grâce à un miroir, elle est réfléchie dans l'axe du faisceau d'électrons. C'est le signal sonde. La deuxième partie du faisceau, réfléchie par le miroir, ne traverse pas la cellule et sert de lumière de référence.

La lumière sonde et la lumière de référence sont ensuite envoyées vers la salle de détection via une fibre optique jusqu'à un spectrophotomètre associé à une caméra CCD. Finalement, les données expérimentales sont enregistrées par un ordinateur et traitées à l'aide d'un programme écrit avec le programme « Labview » et servent également pour le contrôle des paramètres d'acquisition utilisés.

L'absorption transitoire à un temps donné est ensuite calculée grâce à l'équation suivante :

$$A(t) = \log \left(\frac{\frac{(I_{\text{ref}}^0 - I_{\text{obs}})}{(I_{\text{sig}}^0 - I_{\text{obs}})}}{(I_{\text{ref}} - I_{\text{obs}})}}{\frac{(I_{\text{sig}} - I_{\text{obs}} - I_{\text{cer}})}}{(I_{\text{sig}}^0 - I_{\text{obs}})}} \right) \quad \text{Équation II-9}$$

avec :

- I_{sig} et I_{ref} respectivement le signal transmis et la référence lorsque l'échantillon est irradié par le faisceau d'électrons ;
- I_{sig}^0 et I_{ref}^0 respectivement le signal transmis et la référence en absence du faisceau d'électrons ;
- I_{cer} l'intensité de la lumière Cerenkov obtenue lors du fonctionnement du faisceau d'électrons mais en l'absence de sonde ;
- I_{obs} l'intensité du courant d'obscurité (signal parasite induit par des interférences électroniques) obtenu en l'absence de la pompe et de la sonde.¹⁰¹

Le programme sous Labview traite ces informations et les convertit en un jeu de données en deux dimensions $A = f(t, \lambda)$ permettant ensuite de reconstituer le spectre d'absorption ou la cinétique. La synchronisation entre le laser sonde et le faisceau d'électrons permet de réaliser des expériences pompe-sonde avec une résolution temporelle de 10 ps.⁹⁷⁻⁹⁹

Grâce à la conception même de l'installation, le débit de dose est facilement calculé par mesure de l'absorbance due à l'électron solvaté dans l'eau (électron aqueux), en utilisant l'équation suivante provenant de la loi de Beer-Lambert :

$$A(t) = \epsilon_{\lambda} \times l \times c(t) = \epsilon_{\lambda} \times l \times \rho \times D \times G(t) \quad \text{Équation II-10}$$

avec :

- $A(t)$ l'absorbance de l'électron aqueux un temps t après le passage du faisceau d'électrons ;
- ϵ_{λ} le coefficient d'extinction molaire de l'électron hydraté à la longueur d'onde d'intérêt exprimé en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ et dont les valeurs sont bien connues.^{102-104,184} Typiquement, $\epsilon_{\lambda} = 15300 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ à 700 nm. L'électron solvaté a en effet été étudié de manière très approfondie par radiolyse pulsée, depuis les années 1960.¹⁸⁶ Il possède un coefficient d'extinction molaire élevé, ce qui en fait une espèce privilégiée d'étude car facile à détecter ;
- l le parcours optique (0,5 cm dans la cellule de mesure) ;
- ρ la densité de la solution exprimée en $kg \cdot L^{-1}$. Cette valeur est de $1 kg \cdot L^{-1}$ pour l'eau à température ambiante ;
- D la dose absorbée par la solution, exprimée en Gy ;
- $G(t)$ le rendement radiolytique de l'électron aqueux un temps t après le passage du faisceau d'électrons. Il vaut typiquement $4,25 \cdot 10^{-7} mol \cdot J^{-1}$ à 10 ps.¹⁰⁵

Ainsi, pour une longueur d'onde de 700 nm dans l'eau, nous avons pu mesurer une absorbance de 0,16 à 10 ps, ce qui se traduit par une dose de :

$$D = \frac{A(10 \text{ ps})}{\epsilon_{700} \times l \times \rho \times G(10 \text{ ps})} = \frac{0,16}{15300 \times 0,5 \times 1 \times 4,25 \cdot 10^{-7}} \approx 50 \text{ Gy} \quad \text{Équation II-11}$$

Le débit de dose est donc de 50 Gy par impulsion.

3. Conditionnement des échantillons pour l'irradiation

Avant toute irradiation, les échantillons (environ 300 mg, masse pesée précisément) sont placés dans des ampoules d'irradiation spécialement conçues pour rester étanches grâce à leur vanne métallique et permettre ainsi l'identification et la quantification des gaz produits (Figure II-9). L'atmosphère gazeuse dans l'ampoule doit être inerte pour permettre la mesure de production de dihydrogène. Afin de retirer toute trace d'air, chaque ampoule subit trois cycles successifs de purge à l'aide d'une pompe primaire, fournissant un vide primaire de 1 mbar, suivie de mise sous argon 6.0 (99,9999%) à une pression de 1500 mbar. Durant les étapes de mise sous vide, l'échantillon est plongé dans un bain d'azote liquide, ce qui permet de le geler et d'éviter tout changement de son état d'hydratation. L'absence d'air dans l'atmosphère gazeuse de l'échantillon est vérifiée par chromatographie en phase gazeuse.



Figure II-9. Ampoule d'irradiation permettant le conditionnement de l'échantillon, son irradiation puis l'étude de la quantité de dihydrogène formé

Pour les expériences d'identification des défauts formés sous irradiation par spectroscopie RPE, les échantillons ont été placés dans des tubes RMN de 3 mm (Norell NRS3HT8-25EA), et de 5 mm (VWR No.634-0458). En effet, ces tubes peuvent être simplement scellés sous vide, ce qui n'est pas le cas des tubes RPE. Afin d'éviter la présence d'air et pour permettre une bonne étanchéité, ces tubes sont scellés sous vide primaire (1 mbar) (Figure II-10). Comme décrit ci-dessus, l'échantillon est plongé dans un bain d'azote liquide afin d'éviter toute modification de son état d'hydratation durant ce processus. Par ailleurs, et afin de réaliser des expériences RPE de variation angulaire, des pastilles autosupportées, réalisées à l'aide d'une presse, sous 10 tonnes de pression, ont été irradiées dans un réacteur hermétique en aluminium (Figure II-11) rempli au préalable en boîte à gants sous flux d'argon 6.0.



Figure II-10. Tube RPE qui va être scellé sous vide



Figure II-11. Réacteur en aluminium utilisé pour l'irradiation des pastilles

III. Caractérisation des échantillons

Dans cette partie sont décrites les principales techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons. Les expériences d'analyse thermogravimétrique (ATG), de spectroscopie infrarouge (IR) et de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées systématiquement avant et après irradiation de manière à déterminer, respectivement, la quantité d'eau présente dans les échantillons, la nature des liaisons chimiques et la présence d'eau et les distances caractéristiques (distance interfoliaire/lamellaire). D'autres techniques ont essentiellement permis l'étude de l'échantillon après irradiation, comme la quantification de la production de dihydrogène par chromatographie en phase gazeuse (l'échantillon non irradié n'en produisant pas) ou l'identification, par RPE, des défauts formés, après vérification que les échantillons non irradiés ne génèrent aucun signal RPE.

1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Afin de déterminer l'état d'hydratation des différents échantillons avant et après irradiation, des analyses thermogravimétriques ont été systématiquement effectuées à l'aide d'un appareil TGA/DSC 1 de Mettler-Toledo (Figure II-12). Ce dispositif permet de quantifier la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température à l'aide d'une balance de précision (μg) et d'un système de contrôle de température (au millième de Kelvin). L'échantillon (masse d'environ 20 mg, pesée précisément) est placé dans un creuset d'alumine de 70 μL sur le porte-échantillon de l'appareil et est chauffé de 25 à 900°C à l'aide d'une rampe de température variable (0,5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25 à 200°C puis 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ de 200 à 900°C par exemple). L'expérience est menée sous atmosphère inerte de diazote avec un débit de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'analyse thermogravimétrique du creuset vide (courbe à blanc) est effectuée au préalable et systématiquement soustraite à la courbe expérimentale. Les données sont ensuite traitées et exportées à l'aide du logiciel STAR[®]. Les courbes DTG (Dérivée ThermoGravimétrique) permettent d'identifier les différentes pertes de masse caractéristiques (Figure II-13).



Figure II-12. L'analyseur TGA/DSC 1 de Mettler-Toledo

Cette technique, bien qu'elle ne donne que très peu d'information sur la composition de l'échantillon étudié, permet toutefois de déterminer avec précision la quantité d'eau contenue dans ce dernier, qu'elle soit physi-sorbée (molécules d'eau adsorbées sur une surface par exemple) ou chimi-sorbée, comme les groupements hydroxyles donnant lieu à l'émission d'eau par chauffage (Figure II-13).

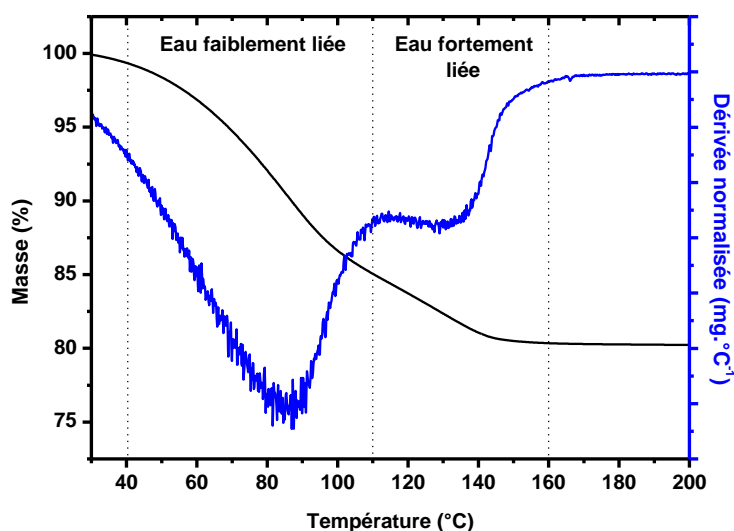


Figure II-13. Courbes ATG (en noir) et DTG (en bleu) de la saponite placée à 97% d'humidité relative. La courbe DTG permet de mieux visualiser les différentes zones de perte de masse. Il est ainsi possible de déterminer les pourcentages d'eau plus ou moins liée

2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La caractérisation d'échantillons, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux, nécessite très souvent et, dans un premier temps, la détermination des fonctions chimiques présentes. La spectroscopie infrarouge permet, par l'interaction d'une onde électromagnétique dans le domaine infrarouge avec la matière, c'est-à-dire l'échantillon, l'identification des fonctions responsables de l'absorption de ce rayonnement incident. En effet, lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique incidente est égale à la fréquence de résonance d'un mode de vibration dans l'échantillon, celle-ci est absorbée.

Dans notre cas, la spectroscopie infrarouge permet, entre autres, de caractériser les échantillons par comparaison avec les données de la littérature. Elle donne également une idée sur leur état d'hydratation.

Les spectres infrarouge sont classiquement enregistrés en transmission entre 4000 et 370 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} en accumulant 100 acquisitions, à l'aide d'un spectromètre Tensor 27 FT-IR de la société Bruker (Figure II-14). L'échantillon est préalablement dilué à 1% pondéral dans une matrice de KBr, conservé à 60°C dans une étuve, puis broyé et ensuite pastillé à l'aide d'une presse, sous une pression de 10 tonnes. Le spectre d'une pastille de KBr pur est systématiquement soustrait. Les données sont ensuite traitées et exportées à l'aide du logiciel OPUS. Cela étant, l'utilisation d'une matrice de KBr pour la réalisation de ces pastilles pose le problème de la quantification de l'eau présente, car KBr est très hygroscopique. Par ailleurs, l'échange de cations est possible. Ainsi, le cation sodium présent dans les matériaux argileux peut être remplacé par le potassium de la matrice, ce qui peut générer des biais dans les spectres.¹⁰⁶



Figure II-14. Spectromètre infrarouge FT-IR Tensor 27 de Bruker équipé avec l'accessoire ATR Golden Gate

Par ailleurs, des spectres de type ATR (Attenuated Total Reflectance pour réflexion totale atténuée) ont été enregistrés. Dans ce cas, la manipulation est particulièrement simple, puisqu'il suffit de presser, à l'aide d'une enclume, ici en saphir, l'échantillon sur un cristal fortement réfringent, ici un diamant naturel. L'ATR consiste à envoyer un faisceau infrarouge à travers un cristal très réfringent de manière à ce qu'il soit réfléchi par la surface interne en contact avec l'échantillon. Cette réflexion va alors créer une onde évanescente qui se propage dans l'échantillon. C'est cette onde qui est responsable du spectre infrarouge (Figure II-15).

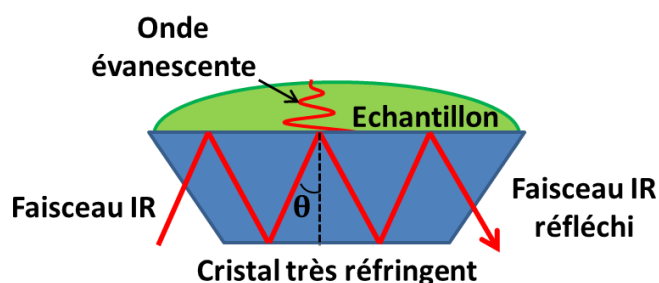


Figure II-15. Schéma représentant le principe de la technique ATR

Les spectres infrarouge en mode ATR sont enregistrés entre 4000 et 500 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} en accumulant 100 acquisitions grâce au spectromètre Tensor 27 FT-IR de la société Bruker équipé avec l'accessoire ATR Golden Gate (Figure II-14). Le spectre de l'atmosphère (aucun échantillon sur l'accessoire ATR) est enregistré et soustrait avant chaque acquisition. Les données sont traitées à l'aide du logiciel OPUS.

Bien que l'ATR semble constituer une alternative intéressante à l'acquisition des spectres infrarouge par transmission en matrice de KBr, les spectres obtenus par cette technique peuvent présenter des distorsions importantes par rapport aux spectres mesurés en transmission, qui constitue la technique de référence. En effet, la profondeur de pénétration de l'onde évanescente notée d_p dépend de la

longueur d'onde λ , de l'indice de réfraction du cristal (diamant) n_1 , de l'indice de réfraction de l'échantillon n_2 et de l'angle de réflexion θ (Figure II-15) selon l'équation suivante :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad \text{Équation II-12}$$

Cette profondeur de pénétration varie donc de manière conséquente d'un bout à l'autre du spectre infrarouge et les spectres obtenus doivent être corrigés de cette distance, afin d'obtenir un spectre à trajet optique constant. Cette correction n'est malheureusement pas facile à effectuer. Ainsi, la connaissance de l'indice de réfraction de l'échantillon, qui lui-même varie avec le nombre d'onde et son état d'hydratation, est souvent impossible à obtenir. La correction la plus commune, et qui se révèle pertinente en première approximation, consiste alors simplement à multiplier le signal ATR obtenu par le nombre d'onde correspondant. Cette correction simple a été systématiquement appliquée dans le cadre de ce travail. La spectroscopie infrarouge en mode ATR est donc une technique utile pour l'identification des liaisons chimiques présentes mais son utilisation, à des fins quantitatives, reste plus discutable. Les deux techniques ont été utilisées au cours de ce travail de thèse.

3. Diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation des matériaux plus ou moins bien cristallisés comme les argiles fait souvent appel à la diffraction des rayons X. En effet, la matière organisée diffuse de manière élastique (sans changement de longueur d'onde) la lumière, ici des rayons X, donnant lieu à un phénomène d'interférences constructives dans un nombre très limité de directions (Figure II-16). Ainsi, par le tracé d'un diagramme de diffraction, qui indique les intensités en fonction des angles d'émergence des rayons diffractés, il est en principe possible d'obtenir des informations comme la dimension de la maille, le groupe d'espace...

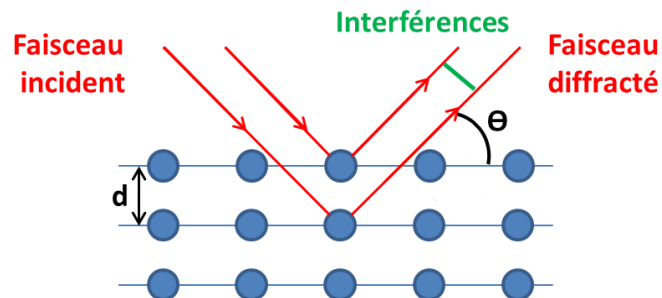


Figure II-16. Schéma montrant le principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin

Les diagrammes de diffraction sur poudre ont été collectés avant et après irradiation à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance de la société Bruker (Figures II-17 et II-18) gracieusement mis à disposition par David Simeone du laboratoire CARMEN du CEA de Saclay. Ce diffractomètre est équipé d'un tube de rayons X au cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,541 \text{ \AA}$, 40 kV/40 mA) et d'un miroir parabolique de Göbel. Le faisceau diffracté est ensuite collecté à l'aide d'un détecteur Vantek qui est un détecteur de position. L'échantillon est placé sur un porte-échantillon en plexiglas n'induisant pas de signal parasite. Un réglage selon l'axe z assure que ce dernier est initialement aligné avec le faisceau incident et le détecteur avec une erreur inférieure à 10 μm . En revanche, ce dispositif ne permet pas l'acquisition de diagrammes avec une humidité relative contrôlée.

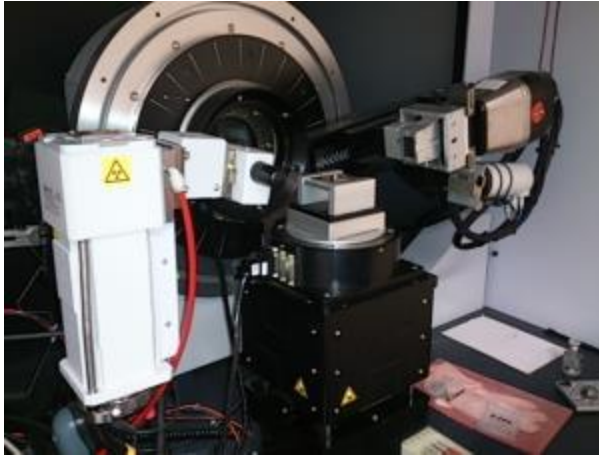


Figure II-17. Le diffractomètre D8 Advance (Bruker)

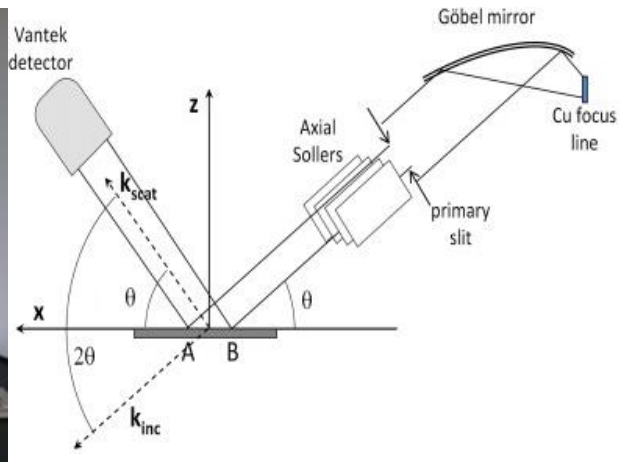


Figure II-18. Description schématique du diffractomètre D8 Advance.¹⁰⁷ Les fentes de Sollers axiales permettent une réduction du bruit

C'est dans les années 1930 que la DRX a permis pour la première fois la mise en évidence du gonflement séquentiel des argiles via l'intercalation entre les feuillets de « couches » de molécules d'eau en réponse aux variations d'humidité relative. La détermination de l'état d'hydratation des systèmes lamellaires comme les argiles passe donc systématiquement par la mesure de la distance d_{001} , qui est le pas dans la direction d'empilement des feuillets (Figure II-19). Cette distance permet de déduire la distance interfoliaire et donc le nombre de « couches d'eau » dans cet espace.

Il est en effet communément admis la répartition suivante dans les argiles gonflantes : pour $d_{001} = 9,6 - 10,7 \text{ \AA}$, l'état est dit déshydraté (0 couche d'eau) ; pour $d_{001} = 11,8 - 12,9 \text{ \AA}$, il est dit monohydraté (1 couche d'eau) ; pour $d_{001} = 14,5 - 15,8 \text{ \AA}$, il est dit bihydraté (2 couches d'eau) et pour $d_{001} = 18,0 - 19,5 \text{ \AA}$ il est dit trihydraté (3 couches d'eau). Cette répartition, bien que souvent pertinente, reste assez simpliste et ne tient pas compte de tous les paramètres (valeur du déficit de charge, localisation de ce dernier...), ce qui en définitive conduit bien souvent à la coexistence de plusieurs états d'hydratation au sein d'un même échantillon.²⁷⁻²⁹

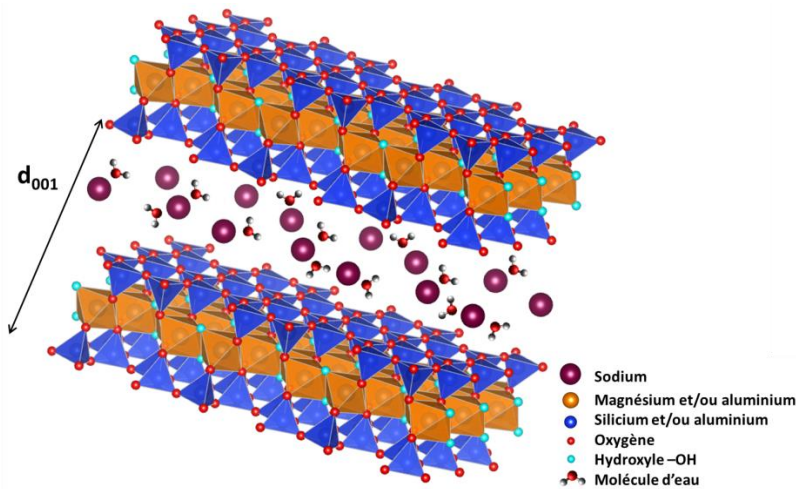


Figure II-19. Représentation de la structure d'une smectite (montmorillonite ou saponite) et de la distance d_{001}

Les premières raies de diffraction apparaissant sur le diffractogramme (Figure II-20) permettent, grâce à la loi de Bragg (Équation II-13) de déterminer d_{001} (Figure II-21).^{27-30,93,108,109} La loi de Bragg exprime le fait que la diffraction a lieu quand la différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est égale à un nombre entier de longueur d'onde, $n\lambda$ (condition d'interférences constructives entre les ondes diffusées, voir Figure II-16). En pratique, on travaille avec $n = 1$.

$$2d_{001} \sin \theta_{00n} = n \cdot \lambda_{\text{CuK}\alpha} \quad \text{Équation II-13}$$

La distance d_{001} est alors tracée en fonction du rapport $n/\sin\theta_{00n}$. Si l'attribution des raies est correcte, alors la distance d_{001} est constante et les barres d'erreurs peuvent être calculées à partir de la déviation à la valeur moyenne obtenue. Cette analyse est rendue possible par la faible interstratification des échantillons.

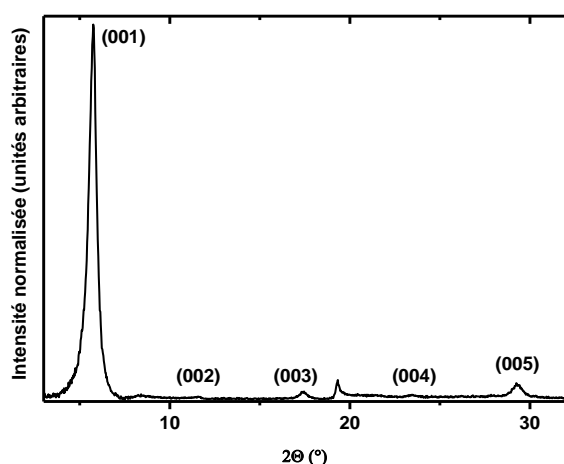


Figure II-20. Exemple de diffractogramme obtenu dans le cas d'une saponite équilibrée à une humidité relative de 97% et attribution des raies de diffraction correspondantes¹¹⁰

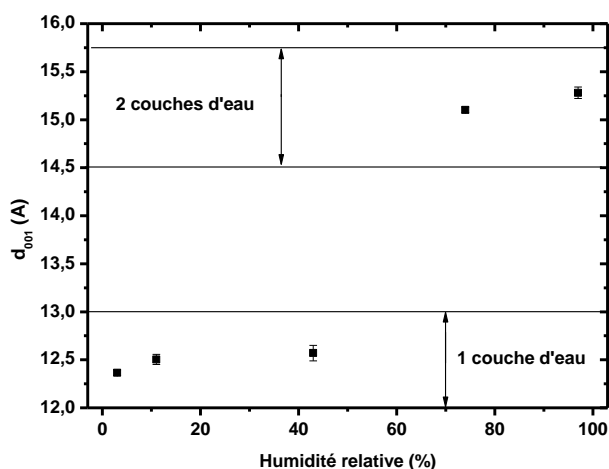


Figure II-21. Evolution de la distance d_{001} de la saponite avec l'humidité relative. La distance ainsi obtenue permet de déduire le nombre de couches d'eau dans l'espace interfoliaire

4. Analyse de gaz par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

La mesure des gaz produits sous irradiation, H_2 dans le cas présent, constitue une excellente sonde de la réactivité des matériaux irradiés. Les gaz produits par irradiation sont piégés dans les ampoules (Figure II-9) hermétiquement fermées et analysés par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) à l'aide d'une micro chromatographie $\mu\text{GC-R3000}$ de SRA Instrument (Figure II-22). L'argon ultra-pur (6.0) est utilisé comme gaz vecteur. Les gaz sont d'abord séparés grâce à leur différence d'affinité pour la colonne chromatographique (chromatographie de partage) et quantifiés en sortie de colonne à l'aide d'un détecteur à conductivité thermique. Avant l'injection, le gaz retenu dans l'ampoule est détendu dans la ligne d'injection préalablement purgée grâce à plusieurs cycles de pompage, et la pression est précisément notée (environ 900 mbar). La ligne d'injection est ensuite complétée avec de l'argon ultra-pur à une pression de 1500 mbar environ, dont la valeur est mesurée précisément, et laissée au repos pendant cinq minutes afin d'assurer le mélange et l'homogénéisation des gaz présents. Les valeurs des pressions notées donnent accès à un facteur de dilution, noté f_{dilution} , à prendre en compte pour les calculs de quantités de gaz produits. Le mélange est ensuite injecté. La température de l'injecteur est de 90°C et celle du four de 70°C . Enfin, les résultats sont traités à l'aide du logiciel SOPRANE de SRA Instruments. Le système permet l'identification et la quantification de

différents gaz : H₂, O₂, N₂, CH₄, CO et CO₂. Au cours de ces travaux, seul le dihydrogène a été détecté en quantité notable et quantifié. L'identification de O₂ et de N₂, présents en quantités très faibles, a systématiquement permis de vérifier la bonne étanchéité des ampoules durant l'irradiation.



Figure II-22. Chromatographe en phase gazeuse μGC-R3000 (SRA instruments)

Afin de déduire la concentration en dihydrogène d'après l'aire du pic chromatographique associé, il est nécessaire de réaliser au préalable une courbe de calibration. Pour ce faire, différents mélanges contenant des concentrations connues de dihydrogène, de 50 à 1000 ppm, sont préparés par dilution d'un mélange étalon à 1000 ppm de dihydrogène, dans de l'argon ultra-pur puis injectés dans les mêmes conditions. Les aires des pics chromatographiques du dihydrogène sont alors tracées en fonction de la concentration en dihydrogène des différents mélanges. La droite de régression résultante permet de déduire le coefficient de calibration exprimé en ppm par unité d'aire (Figure II-23).

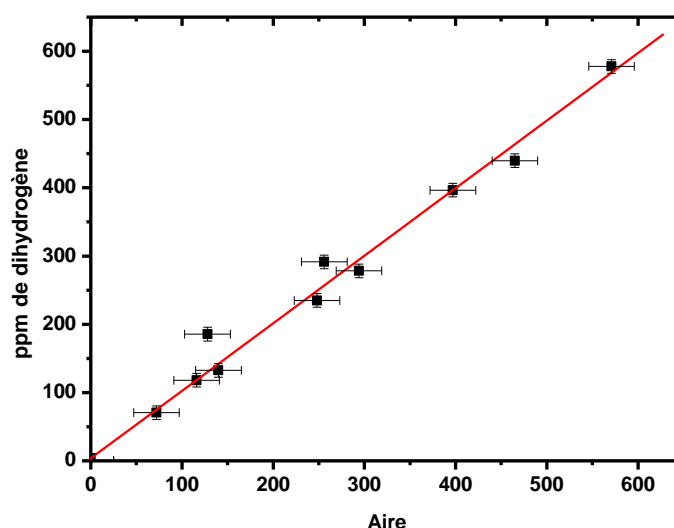


Figure II-23. Courbe de calibration chromatographique pour le dihydrogène. La droite de régression a pour équation $y = a \cdot x$, avec $a = 1,011 \pm 0,025$ ppm par unité d'aire représentant le facteur de calibration noté $f_{\text{calibration}}$

A partir de ces données, il est possible d'obtenir la valeur du nombre de moles de dihydrogène produit par l'irradiation en fonction de la masse d'échantillon irradié d'après la formule suivante, issue de la loi d'état des gaz parfaits :

$$n_{H_2} \text{ (mol.kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Aire } H_2 \times f_{\text{calibration}} \times 10^{-6} \times P_{\text{ampoule}} \times V_{\text{ampoule}}}{f_{\text{dilution}} \times R \times T \times m_{\text{échantillon}}} \quad \text{Équation II-14}$$

avec :

- P_{ampoule} la pression de remplissage de l'ampoule en Pa. Typiquement, $P_{\text{ampoule}} = 1,5 \cdot 10^5$ Pa
- V_{ampoule} le volume de l'ampoule en m^3 . Typiquement, $V_{\text{ampoule}} = 10^{-5} m^3$
- R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
- T la température en Kelvin (293-298 K)
- $m_{\text{échantillon}}$ la masse d'échantillon irradié exprimée en kg.

La quantité cumulée de H_2 produit (en $mol \cdot kg^{-1}$) est tracée en fonction de la dose cumulée (en Gy). Pour ce faire, l'échantillon, préalablement conditionné, est irradié, analysé puis reconditionné afin d'être à nouveau irradié. Cette procédure est répétée plusieurs fois afin d'avoir un nombre de points suffisant pour vérifier la linéarité de la production de dihydrogène avec la dose cumulée. La pente de la droite donne directement accès au rendement radiolytique de production de dihydrogène, exprimé en $mol \cdot J^{-1}$ (Figure II-24).

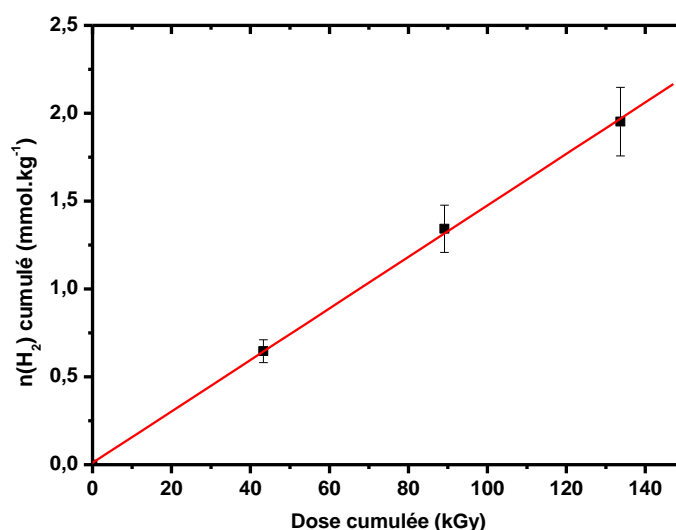


Figure II-24. Exemple de détermination de rendement radiolytique de production de dihydrogène par tracé de la quantité de H_2 produit en fonction de la dose cumulée. L'échantillon de talc synthétique est irradié à l'aide de la source gamma du LCP. La droite de régression a pour équation $y = a \cdot x$ avec $a = (1,47 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} mmol.kg^{-1}.kGy^{-1}$ soit un rendement radiolytique de $(1,47 \pm 0,02) \cdot 10^{-8} mol.J^{-1}$

L'étude du comportement de matériaux argileux sous rayonnement ionisant passe par la détermination de mécanismes réactionnels. Ceci nécessite une bonne connaissance des espèces directement formées par l'interaction rayonnement/matière. Une grande partie d'entre elles sont des espèces radicalaires identifiables à l'aide de la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

5. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

La RPE repose sur la propriété qu'ont certains électrons d'absorber puis de réémettre l'énergie d'une onde électromagnétique lorsqu'ils sont préalablement placés dans un champ magnétique. Cette propriété est très similaire à celle des noyaux de spin non nul utilisée en Résonance Magnétique

Nucléaire (RMN). Seuls les électrons célibataires, dans les radicaux libres par exemple, possèdent cette propriété.¹¹¹

Ce phénomène est utilisé en RPE et permet de mettre en évidence la présence d'électrons célibataires dans des solides, des liquides ou des gaz et de déterminer leur environnement. Il est par exemple possible de connaître les noyaux proches de ces électrons célibataires et d'en déduire la structure des radicaux. La spectroscopie RPE est ici utilisée afin d'identifier les défauts paramagnétiques créés dans les matériaux argileux par l'irradiation.

La spectroscopie RPE est basée sur l'effet Zeeman. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur noté H , les niveaux d'énergie de spin S sont séparés en $2S+1$ états ayant chacun un nombre magnétique de spin noté m_s ($m_s = -S, -S + 1, -S + 2, \dots, S$). Cette séparation des niveaux augmente avec la valeur de H . Dans le cas d'une espèce paramagnétique ayant un électron célibataire ($S = 1/2$), la présence du champ H donne lieu à deux états pour lesquels $m_s = -1/2$ et $m_s = +1/2$ (Figure II-25). L'énergie associée à ces deux états est égale à $m_s g \mu_B H$ où g représente le facteur de Landé et μ_B le magnéton de Bohr ($\mu_B = 9,2741 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$).

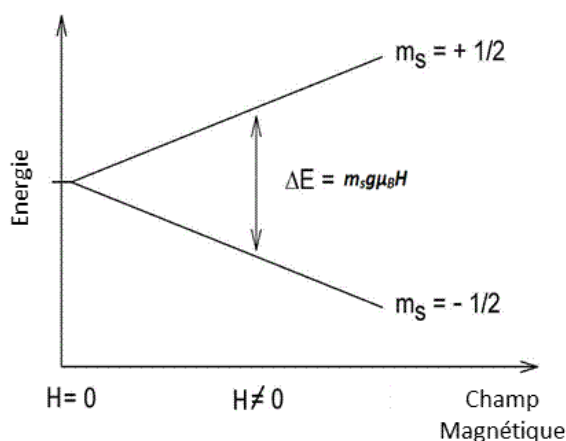


Figure II-25. Diagramme représentant la séparation des niveaux énergétiques en fonction de la valeur du champ H

Les électrons présents dans le système vont donc pouvoir occuper ces niveaux énergétiques. La distribution de population entre ces deux états est donnée par la distribution statistique de Maxwell-Boltzmann. Ainsi, le niveau $m_s = -1/2$ ($N_{-1/2}$) est sensiblement plus peuplé que le niveau supérieur ($N_{+1/2}$) selon le rapport :

$$\frac{N_{+1/2}}{N_{-1/2}} = e^{\frac{E_{-1/2} - E_{+1/2}}{k_B T}} = e^{\frac{-g\mu_B H}{k_B T}} < 1 \quad \text{Équation II-15}$$

En présence d'une onde électromagnétique micro-onde de fréquence ν perpendiculaire au champ magnétique extérieur H , un photon peut être absorbé ou émis si son énergie est égale à $g\mu_B H$, la différence d'énergie entre les deux niveaux. C'est le phénomène de résonance.

La recherche de cette résonance peut être menée en fixant la valeur du champ micro-onde (9,1-9,6 GHz par exemple pour un spectromètre en bande X) et en faisant varier la valeur du champ magnétique H . On va ainsi accéder à un spectre d'absorption, ou, plus conventionnellement, à sa dérivée en fonction du champ magnétique H , souvent exprimé en Gauss ou en mT, qui permet de déduire le

facteur de Landé g propre à chaque espèce et d'accéder à des informations sur sa structure et son environnement.

Les spectres RPE ont été enregistrés avec un spectromètre EMX plus en bande X (9,1-9,6 GHz) de la société Bruker (Figure II-26) et traités avec le logiciel Win EPR avec l'aide de Thierry Allard et de Maxime Guillaumet de l'IMPMC (Université Pierre et Marie Curie). Le DPPH (radical N,N-diphényl picrylhydrazyle) (Figure II-27) est utilisé comme référence ($g = 2,0036 \pm 0,0003$) afin de calibrer le champ magnétique.

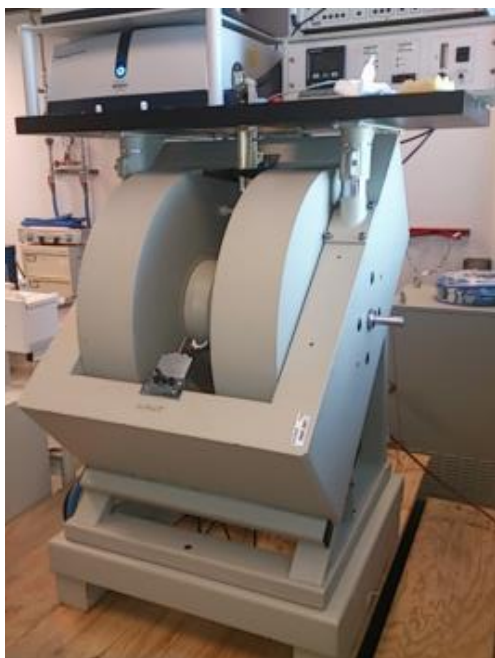


Figure II-26. Le spectromètre RPE EMX plus (Bruker)

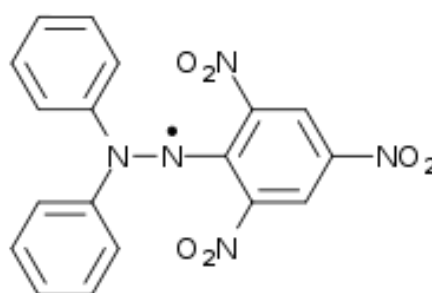


Figure II-27. Formule du DPPH

Le "strong pitch" (0,11% de poix dans une matrice de KCl) possédant une concentration de 367×10^{13} spin par centimètre est utilisé comme référence afin d'estimer la concentration en défauts dans les échantillons.

Les échantillons ont été préalablement scellés sous vide dans des tubes de RMN (100 MHz) de diamètre adapté à l'étude menée (diamètre de 3 mm pour des expériences entre 90 et 240 K et de 5 mm pour des expériences à 77 K), puis irradiés. Nous avons choisi de travailler avec des tubes RMN, plutôt qu'avec des tubes RPE, car ces derniers sont trop difficiles à sceller sous vide, avec les moyens à notre disposition au laboratoire. L'irradiation des tubes est réalisée dans un récipient en polystyrène contenant de l'azote liquide permettant de conserver les échantillons durant et après les irradiations à 77 K. Le débit de dose effectif dans cette configuration a été préalablement évalué à 75% du débit de dose classique en configuration d'irradiation des ampoules. Le tube irradié est retourné après irradiation. En effet, le tube RMN brunit sous irradiation, des défauts apparaissent dans le verre. Comme l'irradiation aux électrons est localisée, la partie supérieure du tube n'est pas affectée et le tube ne génère alors aucun signal RPE. Le signal RPE détecté ne provient alors que de l'échantillon irradié. Une fois l'irradiation terminée, les tubes sont très rapidement transférés dans un contenant étanche, rempli d'azote liquide, et dont l'autonomie est de quelques jours (modèle GT2 de la marque Air Liquide). Ce système permet notamment d'acheminer les tubes à l'Université Pierre et Marie Curie, en toute sécurité, et en les conservant à la température de l'azote liquide. Les mesures RPE sont ensuite effectuées entre 77 K et 298 K grâce à un vase Dewar adapté, contenant de l'azote liquide

(expériences à 77 K) ou grâce à un insert apportant un flux contrôlé d'azote venant d'un réservoir déporté, pour les expériences entre 90 et 240 K. Notons qu'il n'est pas possible, avec ce système, d'explorer la zone de températures comprises entre 240 et 298 K. Lorsque les défauts détectés sont stables à température ambiante, des expériences de recuits isochrones ont été effectuées en maintenant les échantillons 2 heures dans un four à température fixée.^{81,82} Par ailleurs, des mesures de dépendance angulaire sur des pastilles autosupportées ont été rendues possibles grâce à un goniomètre adaptable à la cavité RPE.^{80,89,90} Ces deux types d'expériences sont détaillés dans le chapitre III traitant de la réactivité du talc sous rayonnement ionisant.

Enfin, les spectres RPE des défauts sont modélisés à l'aide d'une diagonalisation numérique de l'hamiltonien de spin par Etienne Balan de l'IMPMC afin de déterminer les valeurs des facteurs de Landé g .¹¹² Les défauts peuvent ensuite être identifiés par comparaison avec les données disponibles dans la littérature.

Chapitre III. Comportement sous irradiation de matériaux argileux non gonflants

Ce chapitre est consacré à l'étude de la réactivité sous rayonnement ionisant de plusieurs talcs synthétiques (« classique » et dopés au nickel) et de talc naturel provenant de la carrière de Luzenac, dans l'Ariège. Ces différents talcs ont pour point commun d'être des argiles non gonflantes et totalement dépourvues d'eau, que ce soit dans l'espace interfoliaire ou dans la porosité intergranulaire. Ainsi, les phénomènes de radiolyse mis en jeu ne concernent que les groupements hydroxyle de la structure (i.e. des feuillets). La compréhension des phénomènes, acquise dans ce chapitre, sera précieuse afin d'entrer plus en détails dans les effets liés à l'hydratation, dans le cas des argiles gonflantes (chapitre IV).

I. Caractérisation des différents talcs

Dans un premier temps, nous présenterons ici différentes caractérisations du talc synthétique $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (Figure III-1) et d'un talc naturel $(Al_{0,005}Mg_{2,9766}Fe_{0,0168}Fe_{0,0016})(Si_{3,9934}Al_{0,005}Fe_{0,0016})O_{10}(OH)_2$ provenant de la carrière de Luzenac. La composition de ce dernier a été obtenue par analyse élémentaire et grâce au travail de François Martin de l'université Paul Sabatier de Toulouse.¹¹³ Dans un deuxième temps, nous présenterons les caractérisations obtenues sur des talcs synthétiques dopés au nickel. Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication.¹¹⁴

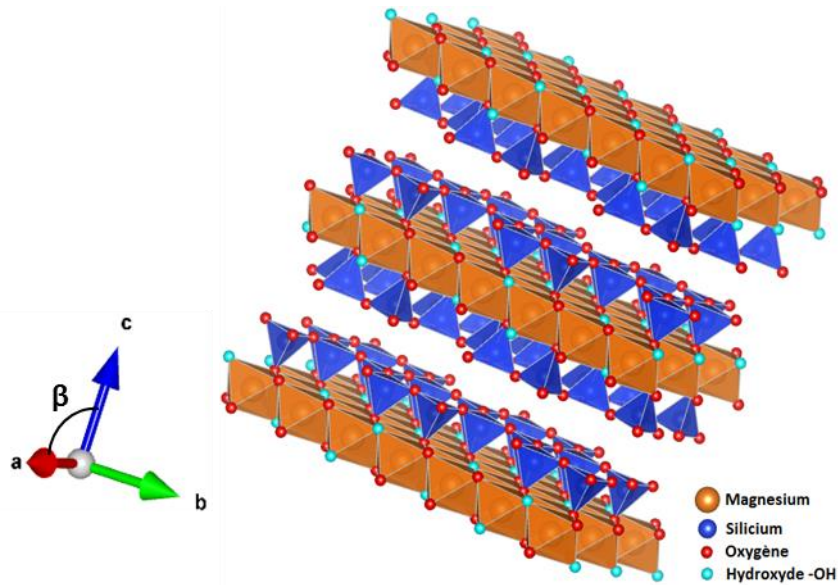


Figure III-1. Structure du talc. L'espace entre les feuillets n'est pas à l'échelle sur cette figure (réalisée grâce au logiciel VESTA¹¹⁵)

1. Talcs dépourvus de nickel

a. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) des talcs

La première étape, avant les expériences d'irradiation, consiste à caractériser les échantillons. Dans ce but, des observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été effectuées. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) est un instrument qui permet d'observer des surfaces jusqu'à l'échelle de quelques nanomètres. Le principe, développé dans les années 1930, est simple : un faisceau d'électrons balaye la surface d'un échantillon. Pour rendre cela possible, il est nécessaire que l'échantillon soit confiné dans une chambre sous vide, de l'ordre de 10^{-6} Torr. Les électrons sont accélérés par une haute tension, de plusieurs kV, puis focalisés sur l'échantillon. Les électrons interagissent avec la matière et génèrent des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des électrons Auger et des rayons X. Les images MEB présentées ici ont été réalisées avec l'appareil Zeiss Ultra 55 de l'IMPMC équipé d'une colonne ultra haute résolution Gemini pour l'imagerie. Il est équipé d'une source d'électrons Schottky FEG (« Field Emission Gun », une cathode chaude). Le microscope possède différents détecteurs : un détecteur de type Everheart Thornley pour la détection des électrons secondaires (SE2), un détecteur annulaire haute performance permettant la détection des électrons secondaires basse tension (In-Lens) et un détecteur EDS (« Energy Dispersive Spectrometry ») Quantax pour l'analyse élémentaire. Les données sont analysées grâce au logiciel X

Spirit Hypermap. Les échantillons sont déposés sur un scotch de carbone, lui-même posé sur un plot métallique porte-objet. Ils sont ensuite métallisés avec du platine pour rendre la surface conductrice et éliminer les effets de charge. Les paramètres d'acquisition sont directement reportés sur les images MEB (Figure III-2).

Les images MEB obtenues (Figure III-2) montrent des différences notables entre le talc synthétique et le talc naturel. En effet, la taille des agrégats est plus faible dans le cas du talc synthétique (environ 7 μm) que dans le cas du talc naturel (environ 20 μm). De même, l'aspect des deux échantillons est très différent. Les agrégats de talc synthétique sont constitués d'un grand nombre de « petites plaquettes d'argile » alors que, dans le talc naturel, ils sont constitués de plaquettes beaucoup plus étendues et plus ordonnées. Ainsi, une différence de densité apparente est attendue. Nous avons ainsi pu remarquer au cours des manipulations que la densité apparente du talc synthétique est plus faible que celle du talc naturel.

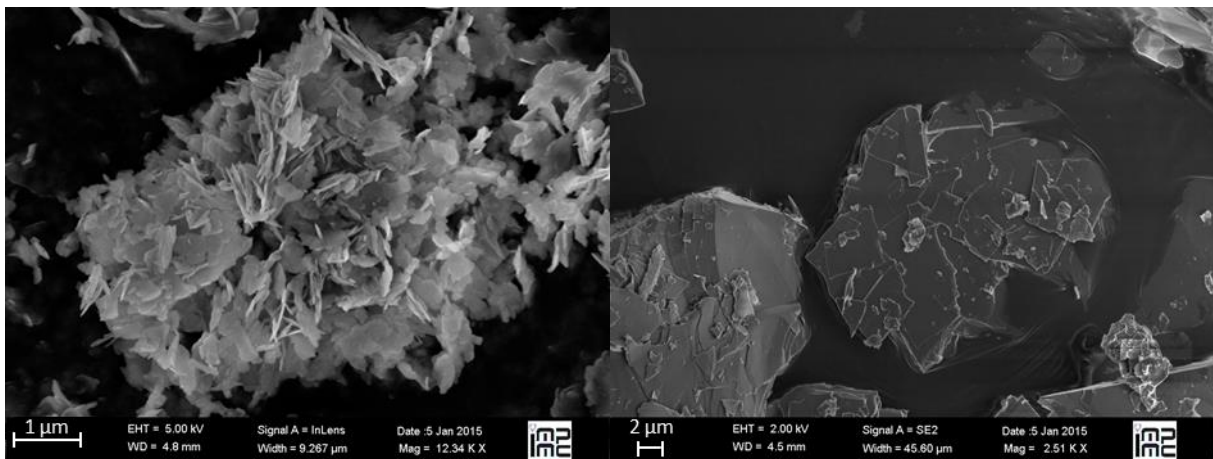


Figure III-2. Images MEB du talc synthétique (à gauche) et du talc naturel (à droite)

Par ailleurs, les photons X produits par les électrons incidents apportent des informations complémentaires. En effet, certains d'entre eux sont caractéristiques des transitions électroniques produites lors de l'interaction électron-matière. En mesurant la longueur d'onde ou l'énergie de ces photons, il est possible de remonter aux atomes sources et donc à la composition du volume analysé. La technique EDS (« Energy Dispersive Spectrometry ») permet ainsi l'analyse de tous les éléments, mis à part les éléments plus légers que le carbone. Cette technique, en mesurant l'énergie de ces photons, donne accès à la composition de l'échantillon. L'énergie des photons est mesurée par un monocristal de silicium dopé au lithium, et le nombre de photons mesuré en fonction de leur énergie est affiché. Ce système permet de connaître rapidement et qualitativement la composition du volume analysé. Comme on peut s'y attendre, les éléments les plus présents dans les talcs naturel et synthétique sont le magnésium, le silicium et l'oxygène (Figure III-3). A noter que le pic du carbone est dû à l'adhésif utilisé pour fixer l'échantillon.

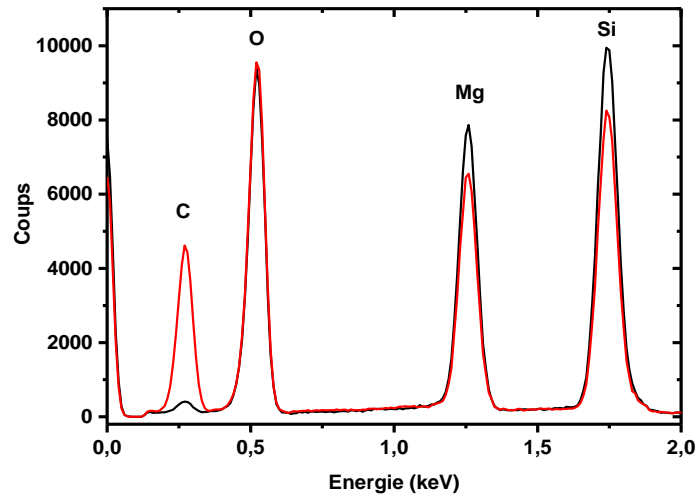


Figure III-3. Spectre EDS du talc synthétique (en noir) et du talc naturel (en rouge)

La Microscopie Electronique à Balayage, bien qu'utile pour obtenir des informations sur l'aspect des échantillons et la présence des éléments majoritaires, ne donne pas d'information sur les paramètres structuraux. Pour obtenir ces informations, nous avons réalisé des expériences de diffraction des rayons X.

b. Diffraction des Rayon X (DRX) du talc

Comme mentionné dans le Chapitre II, la diffraction des rayons X constitue l'une des méthodes incontournables pour l'étude des argiles, et plus généralement, des matériaux lamellaires. La Figure III-4 présente les diffractogrammes normalisés par rapport à l'intensité du faisceau incident pour le talc synthétique et le talc naturel. L'indexation des raies de diffraction, provient de la bibliographie.^{9,10,116-119} Cependant, ces diagrammes présentent des intensités et des largeurs à mi-hauteur très différentes entre le talc naturel et le talc synthétique. La différence d'intensité relative est probablement due à l'orientation relative des cristaux, qui sont moins ordonnés dans le talc synthétique que dans le talc naturel. Les différences de largeurs à mi-hauteur, quant à elles, sont dues à des tailles de cristallites et à des contraintes différentes entre les deux échantillons (Figure III-4).

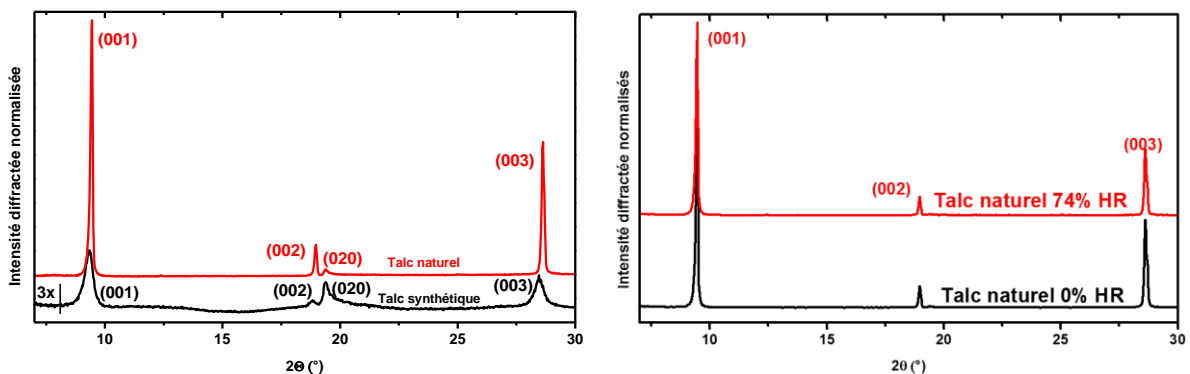


Figure III-4. A droite, diagrammes de diffraction des rayons X normalisés par rapport à l'intensité du faisceau incident pour le talc synthétique (en noir, intensité multipliée par 3) et pour le talc naturel (en rouge). A gauche, diagrammes de diffraction des rayons X normalisés pour le talc naturel à 0% (en noir) et à 74% (en rouge) d'humidité relative. L'indexation des raies de diffraction est directement donnée sur la figure^{9,10,116-119}

Le calcul de la distance d_{001} (expliqué dans le chapitre II) donne les mêmes valeurs ($9,53 \pm 0,02 \text{ \AA}$) pour les deux échantillons. Cette valeur correspond aux trois couches TOT sans molécules d'eau dans

l'espace interfoliaire. Par ailleurs, les diagrammes de diffraction de ces deux talcs ne changeant pas avec l'humidité relative, la distance d_{001} reste constante, ce qui correspond bien au comportement d'un matériau non gonflant.

La diffraction des rayons X nous a permis de caractériser la structure cristallographique des deux talcs ainsi que de vérifier le caractère non gonflant des matériaux. Une autre manière de vérifier ce caractère non gonflant consiste à réaliser l'analyse thermogravimétrique de ces échantillons.

c. Analyse thermogravimétrique du talc

La Figure III-5, présentant les courbes ATG des deux talcs, montre clairement que ces échantillons ne contiennent pas d'eau car aucune perte de masse significative n'est observée pour des températures inférieures à 700°C et, ce, quelle que soit l'humidité relative à laquelle ces échantillons sont placés.

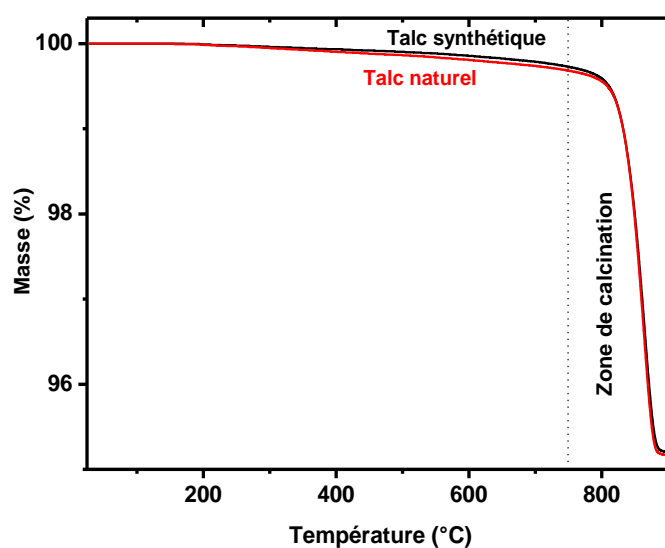


Figure III-5. Courbe ATG du talc synthétique (en noir) et du talc naturel (en rouge)

Les résultats des trois techniques présentées nous ont permis de caractériser les échantillons (distance interfoliaire, densité apparente). Toutefois, aucune de ces techniques ne donne d'information sur les liaisons chimiques présentes. Cette lacune est comblée par l'emploi de la spectroscopie infrarouge.

d. Spectroscopie infrarouge du talc

Les spectres infrarouge du talc synthétique et du talc naturel (Figure III-6), mesurés en transmission dans des pastilles de KBr, sont cohérents avec les données de la littérature (Tableau III-1).^{113,120-124} Là encore, l'absence de la (large) bande d'élongation O-H et de la bande de pliage de l'eau montre que ces échantillons sont totalement secs. Cet état reste le même, quelle que soit l'humidité relative à laquelle les échantillons sont placés, en accord avec le caractère non gonflant de ces matériaux argileux.

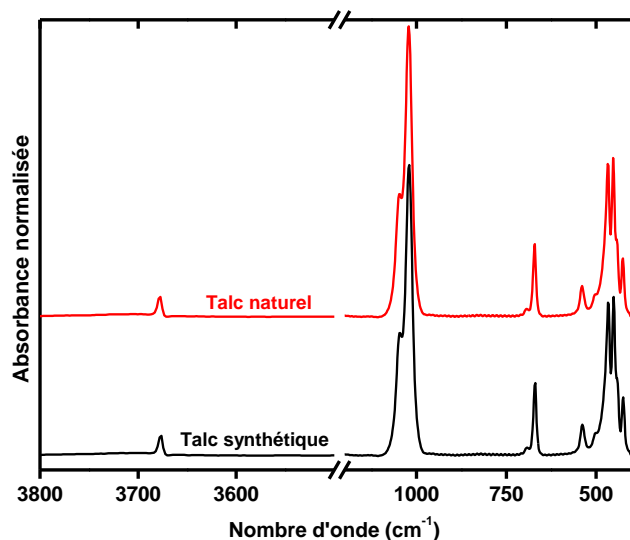


Figure III-6. Spectres infrarouge normalisés du talc synthétique (en noir) et du talc naturel (en rouge)

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité	Mode de vibration associé ^{113,120-124}
3677	Faible	Vibration d'élongation MgO-H
1048	Très forte	Vibration d'élongation Si-O v ₁
1020	Très forte	Vibration d'élongation Si-O v ₃
695	Faible	Vibration d'élongation Si-O v ₂
673	Forte	Vibration d'élongation Si-O v ₄
540	Moyenne	Déformation perpendiculaire Mg-(OH) v ₆
468 et 453	Très forte	Déformation parallèle Mg-(OH) v ₇
425	Moyenne	Si-O v ₅

Tableau III-1. Récapitulatif des nombre d'onde des maxima des bandes identifiées sur les spectres de la Figure III-6 avec leurs intensités ainsi que leurs attributions d'après les données de la littérature.^{113,120-124} Les déformations du tétraèdre SiO₄ correspondant aux différents modes d'élongation sont explicitées sur la Figure III-7

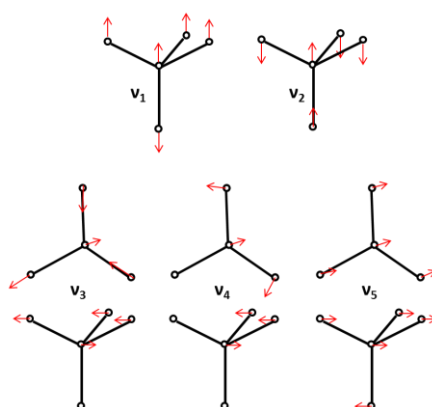


Figure III-7. Formes approximatives des vibrations du tétraèdre SiO₄ lorsqu'il est lié à une couche octaédrique de symétrie C_{6v}

Le talc synthétique et le talc naturel ayant été caractérisés, la caractérisation des talcs dopés au nickel, dans lesquels les atomes de magnésium sont remplacés à des taux variables par des atomes de nickel, est présentée dans le paragraphe suivant.

2. Caractérisation des talcs synthétiques dopés au nickel

La composition de ces échantillons est décrite par la formule structurale suivante : $Mg_{3(1-x)}Ni_{3x}Si_4O_{10}(OH)_2$ où x est la fraction de nickel. Nous avons étudié les compositions suivantes $x = 0,05$; $0,10$; $0,15$; $0,20$; $0,25$; $0,50$; $0,75$; 1 , la composition à 0% étant le talc synthétique non dopé au nickel. Ces talcs restent, à l'instar de ceux étudiés précédemment, des argiles non gonflantes. De ce fait, les résultats d'analyse thermogravimétrique ne seront pas présentés ici. En revanche, les résultats obtenus en spectroscopie infrarouge et en diffraction des rayons X montrent des évolutions avec la teneur en nickel et seront analysés.

a. Caractérisation par spectroscopie infrarouge des talcs au nickel

Le remplacement d'atomes de magnésium par des atomes de nickel induit un changement de la vibration d'élongation O-H de structure. Les différentes bandes caractéristiques sont observées (Figure III-8) : $(Mg)_2MgO-H$ (bande de vibration classiquement observée dans le talc), $(Mg)_2NiO-H$, $(MgNi)NiO-H$ et enfin $(Ni)_2NiO-H$, aux nombres d'onde respectifs $3676 - 3662 - 3646$ et 3626 cm^{-1} . La proportion de chacune de ces bandes va donc changer avec l'augmentation de la quantité de nickel dans l'échantillon. En effet, plus la proportion de nickel augmente, plus la probabilité de trouver le motif $(Ni)_2NiO-H$ augmente au détriment du motif $(Mg)_2MgO-H$. Cette répartition a déjà été observée dans des travaux antérieurs.^{125,126} Notons également un changement entre 575 et 750 cm^{-1} où l'on voit bien le changement du dopage progressif par du nickel (Figure III-8) sur les bandes certaines des bandes de vibration du tétraèdre SiO_4 .

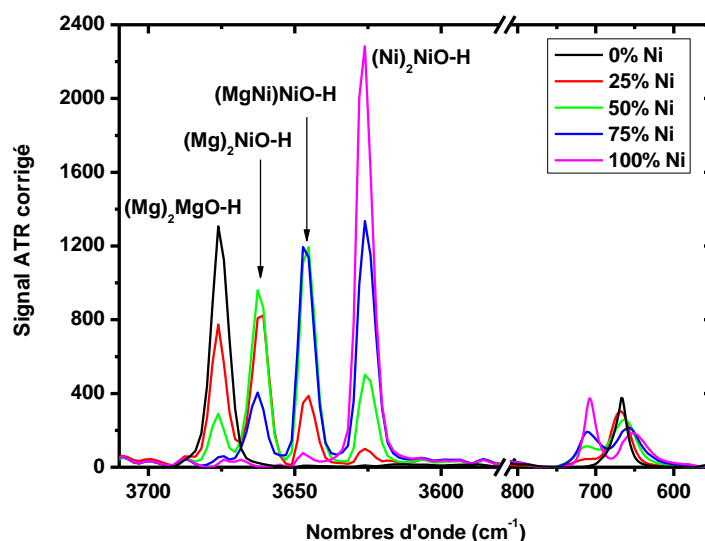


Figure III-8. Spectres infrarouge obtenus en mode ATR de talcs synthétiques dopés au nickel. Les pourcentages de nickel sont respectivement 0%, 25%, 50%, 75% et 100%

Ces spectres donnent des indications sur la composition en nickel des échantillons et nous permettent de vérifier que ces derniers sont bien secs, puisque les bandes de l'eau ne sont pas observées.

b. Diffraction des rayons X des talcs au nickel

La composition chimique de ces échantillons est différente de celle du talc synthétique classique que nous avons étudié. Cependant, la structure cristallographique reste *a priori* inchangée. C'est cette hypothèse que nous avons voulu vérifier par diffraction des rayons X. La Figure III-9 présente les résultats obtenus. Les diffractogrammes enregistrés sont très similaires, quelle que soit la teneur en nickel. La seule différence observée est la très légère contraction de la distance d_{001} , de 12 pm en variant la teneur en nickel de 0 à 100% (Figure III-9). Cette contraction peut être attribuée à la légère diminution du rayon ionique en passant du magnésium (72 pm) au nickel (69 pm).

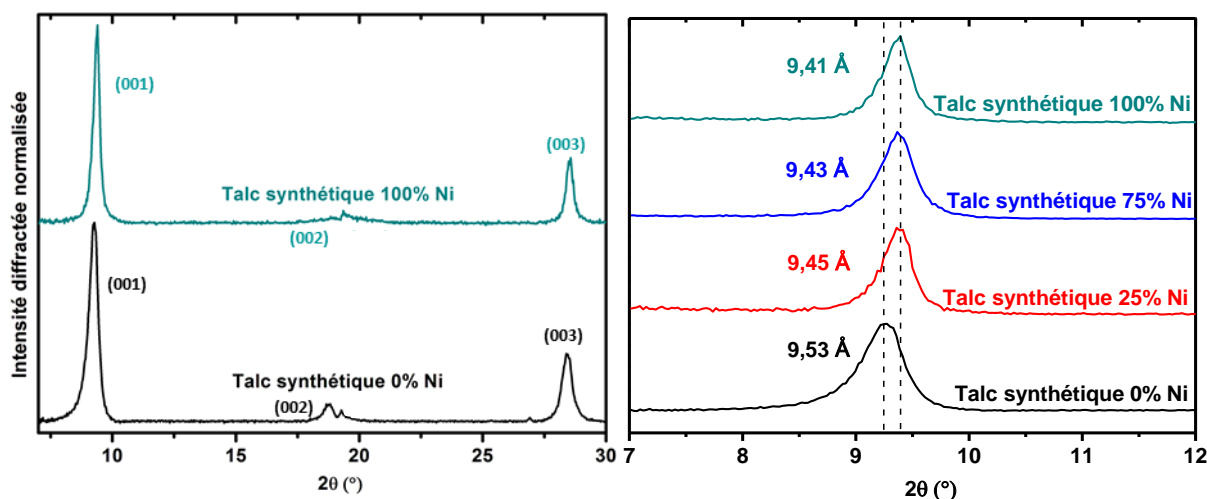


Figure III-9. Diffractogrammes du talc synthétique à 0% et 100% Ni (à gauche) et raies de diffraction (001) pour certains talcs synthétiques (à droite). Les valeurs de d_{001} correspondantes sont notées directement sur le graphique

Ce premier paragraphe nous a permis de caractériser les différents échantillons de talc utilisés durant ce travail de thèse. Le paragraphe suivant va se concentrer sur la mesure de la production de dihydrogène, utilisée comme sonde de la réactivité de ces échantillons sous irradiation.

II. Production de dihydrogène dans les talcs irradiés

1. Production de dihydrogène pour des irradiations à fort débit de dose

Nous utilisons ici la production de dihydrogène H_2 comme sonde de la réactivité en milieu confiné. La Figure III-10 présente les productions cumulées de dihydrogène en fonction de la dose cumulée pour le talc synthétique et le talc naturel, préalablement placés à une humidité relative de 43%. La production cumulée de dihydrogène varie linéairement avec la dose cumulée, ce qui permet de déduire le rendement radiolytique de production de dihydrogène (Figure III-11). Ces mesures ont également été effectuées pour deux autres humidités relatives (3% et 74%), pour étudier leur effet sur les rendements radiolytiques (Figure III-11). Comme attendu, l'humidité relative n'a aucune influence sur la production de dihydrogène puisque les argiles non gonflantes restent toujours anhydres. La Figure III-11 permet ainsi de mettre en évidence la reproductibilité des différentes mesures réalisées. Pour la suite et afin d'alléger le discours, l'humidité relative ne sera plus mentionnée dans ce chapitre, puisqu'elle ne joue aucun rôle dans ces systèmes.

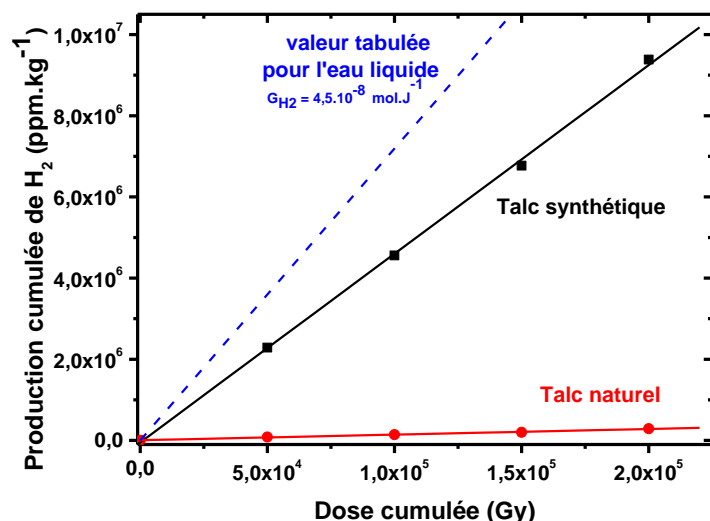


Figure III-10. Production cumulée de dihydrogène en fonction de la dose cumulée pour le talc synthétique (en noir) et pour le talc naturel (en rouge), préalablement placés à une humidité relative de 43%. Les points sont les données expérimentales et les droites représentent les régressions linéaires correspondantes ($y = a \cdot x$). Pour le talc synthétique, $a = 46,5 \pm 0,7 \text{ ppm.J}^{-1}$ et pour le talc naturel, $a = 1,39 \pm 0,07 \text{ ppm.J}^{-1}$

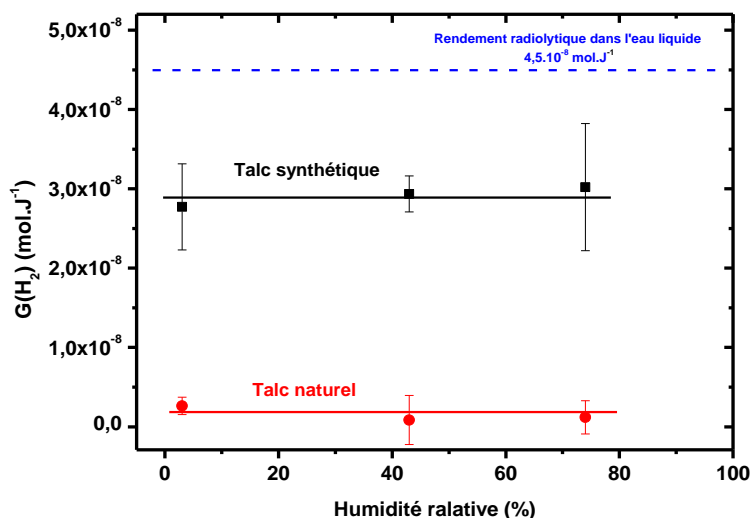


Figure III-11. Rendements radiolytiques de production de dihydrogène en fonction de l'humidité relative pour le talc synthétique (en noir) et pour le talc naturel (en rouge)

Le rendement radiolytique est de $(2,9 \pm 0,3) \times 10^{-8} \text{ mol.J}^{-1}$ pour le talc synthétique et de $(8,7 \pm 0,8) \times 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ pour le talc naturel. Ces rendements sont inférieurs à celui mesuré dans l'eau liquide. Néanmoins, la valeur mesurée dans le cas du talc synthétique est relativement importante (66% du rendement dans l'eau liquide qui est de $4,5 \times 10^{-8} \text{ mol.J}^{-1}$),¹²⁷ compte tenu de la « faible » quantité d'atomes d'hydrogène présents dans la structure de ces systèmes. En effet, la seule source d'hydrogène est les groupements hydroxyle de structure $-\text{MgOH}$, et, éventuellement, les groupes silanols $-\text{SiOH}$ présents sur les bordures des feuillettes. Un calcul rapide de l'efficacité de la production de dihydrogène, à 200 kGy, dans l'eau liquide, du nombre de molécules de dihydrogène formées d'après le rendement radiolytique divisé par le nombre maximal de molécules qu'il serait possible de former en « radiolysant » toutes les molécules d'eau, donne $1,6 \cdot 10^{-2} \%$. Cette valeur est de $2,2 \cdot 10^{-1} \%$ dans le talc synthétique et de $6,5 \cdot 10^{-3} \%$ dans le talc naturel. La production de dihydrogène dans le talc synthétique est donc très efficace.

Les Figure III-10 et III-11 montrent également de façon très claire que la production de dihydrogène est bien plus importante, d'un facteur 33, dans le talc synthétique que dans le talc naturel. La différence de composition chimique entre ces deux échantillons permet de rationaliser cette différence importante de comportement. En effet, le talc naturel, de formule $(\text{Al}_{0,005}\text{Mg}_{2,9766}\text{Fe}_{0,0168}\text{Fe}_{0,0016})(\text{Si}_{3,9934}\text{Al}_{0,005}\text{Fe}_{0,0016})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ contient des quantités non négligeables d'impuretés ($1,5 \cdot 10^{-2} \%$ de Fe^{3+} , $8 \cdot 10^{-2} \%$ de Fe^{2+} et des traces de fluorure par exemple), connues pour être d'excellents pièges à électrons, dans le cas de Fe^{3+} et, éventuellement, des pièges pour les trous dans le cas des anions fluorure. En effet, les électrons et les trous sont les premières espèces réactives formées par l'irradiation dans ces systèmes. La vérification de cette hypothèse sera développée un peu plus loin dans ce chapitre grâce à l'utilisation de la spectroscopie Mössbauer. En revanche, il est possible d'évaluer l'influence de la présence de métaux de transition sur la réactivité sous irradiation en étudiant la production de dihydrogène dans les talcs dopés au nickel.

Les résultats correspondants sont présentés sur la Figure III-12. L'augmentation de la teneur en nickel fait diminuer la production de dihydrogène. Le rendement diminue nettement lorsque la teneur en nickel des échantillons augmente de 0 à 10%, puisqu'il décroît d'un facteur 10 environ, en passant de $(2,9 \pm 0,3) \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ à une valeur qui est ensuite stable à $(3,2 \pm 1,0) \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$. Cette valeur est néanmoins environ 3,7 fois plus importante que celle mesurée dans le talc naturel. Une explication probable de cette différence sera discutée un peu plus loin dans ce chapitre.

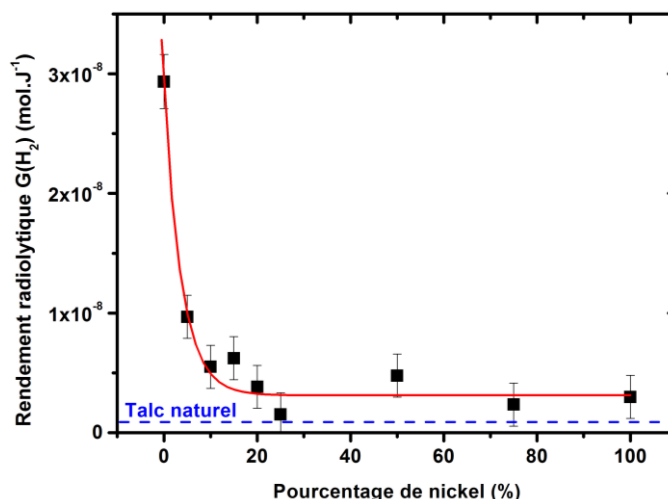


Figure III-12. Evolution du rendement radiolytique de production de dihydrogène du talc synthétique en fonction de sa teneur en nickel

Nous avons donc montré ici une grande efficacité des mécanismes de production de dihydrogène dans le cas d'irradiations à fort débit de dose. Cependant, il est également intéressant de déterminer comment cette réactivité peut être modifiée lorsque le débit de dose est fortement diminué.

2. Production de dihydrogène sous irradiation à faible débit de dose

Une étude de la production de dihydrogène à plus faible débit de dose, par utilisation de la source ^{60}Co du LCP, a permis d'obtenir les valeurs suivantes pour les rendements de production de dihydrogène : $(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ pour le talc synthétique et $(4,4 \pm 0,3) \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ pour le talc naturel (Figure III-13). Le rendement radiolytique obtenu dans le talc synthétique est divisé par 2, en passant d'une irradiation à fort débit de dose à une irradiation à faible débit de dose, alors qu'il est multiplié par 5

dans le cas du talc naturel. En effet, la diminution du débit de dose, sur plus de 9 ordres de grandeur, entraîne une diminution drastique de la concentration d'espèces réactives créées par unité de temps. Ceci va diminuer la probabilité de rencontre entre précurseurs du dihydrogène, et donc, sa production, comme mis en évidence dans le cas du talc synthétique. Les expériences à fort débit de dose favorisent en effet les réactions bimoléculaires. Dans le cas du talc naturel, les résultats montrent que la production de dihydrogène sous irradiation avec un débit de dose élevé est plus sensible à la présence d'impuretés que lorsque le débit de dose est faible. Là encore, ceci est dû à la très grande concentration d'espèces réactives créées par unité de temps : les impuretés vont générer des défauts qui vont être des pièges des précurseurs du dihydrogène. Des travaux antérieurs, réalisés au laboratoire,^{54,64} avaient montré que les rendements de production de dihydrogène dans des silices nanoporeuses étaient toujours inférieurs d'un facteur 20 pour des irradiations à fort débit de dose par rapport aux irradiations à faible débit de dose. Les conclusions sont totalement différentes dans le cas des matériaux argileux. La raison en est que dans les silices nanoporeuses, les espèces créées se propagent sur des distances de l'ordre de 8 à 300 nm, correspondant à l'épaisseur des parois, alors que dans les matériaux argileux, cette distance est inférieure au nanomètre. Ainsi, pour des irradiations à fort débit de dose, les espèces peuvent être piégées dans les parois des matériaux, si elles sont suffisamment épaisses, et inhiber la production de dihydrogène. Ce n'est pas le cas des matériaux argileux, pour lesquels les irradiations à fort débit de dose et en absence d'impuretés, conduisent au rendement de production de dihydrogène le plus élevé. Finalement, les irradiations à fort débit de dose donnent des rendements d'autant plus importants que : i) l'épaisseur des parois est faible ; ii) les effets de confinement sont importants ; iii) il n'y a pas d'impuretés.

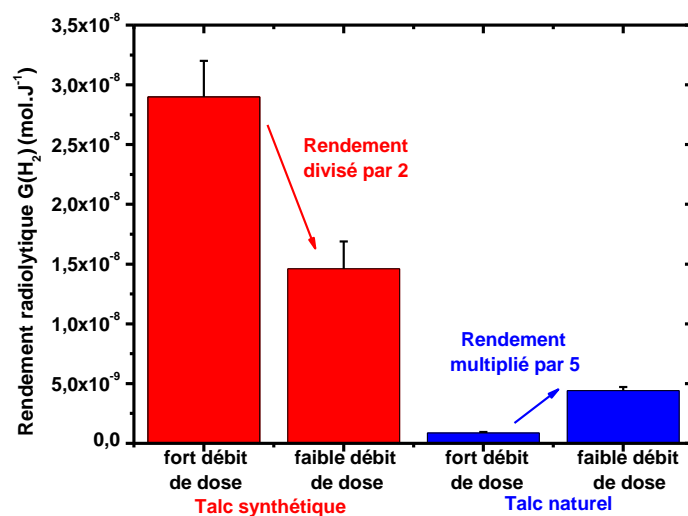


Figure III-13. Comparaison des rendements radiolytiques de production de H₂ obtenus dans les talcs synthétique et naturel avec des débits de dose différents

Les échantillons irradiés produisent donc du dihydrogène en quantités significatives. Est-il possible d'observer, à l'aide des techniques de caractérisation utilisées précédemment, des changements après irradiation ? La réponse à cette question fait l'objet du paragraphe suivant.

3. Caractérisation des échantillons après irradiation

La comparaison des images MEB avant et après irradiation (Figure III-14) ne met en évidence aucun changement notable entre les échantillons non irradiés et les échantillons irradiés à fort débit de dose à 200 kGy. Si les rayonnements ionisants induisent des changements au sein de la structure, ceux-ci ne sont pas visibles par microscopie électronique à balayage.

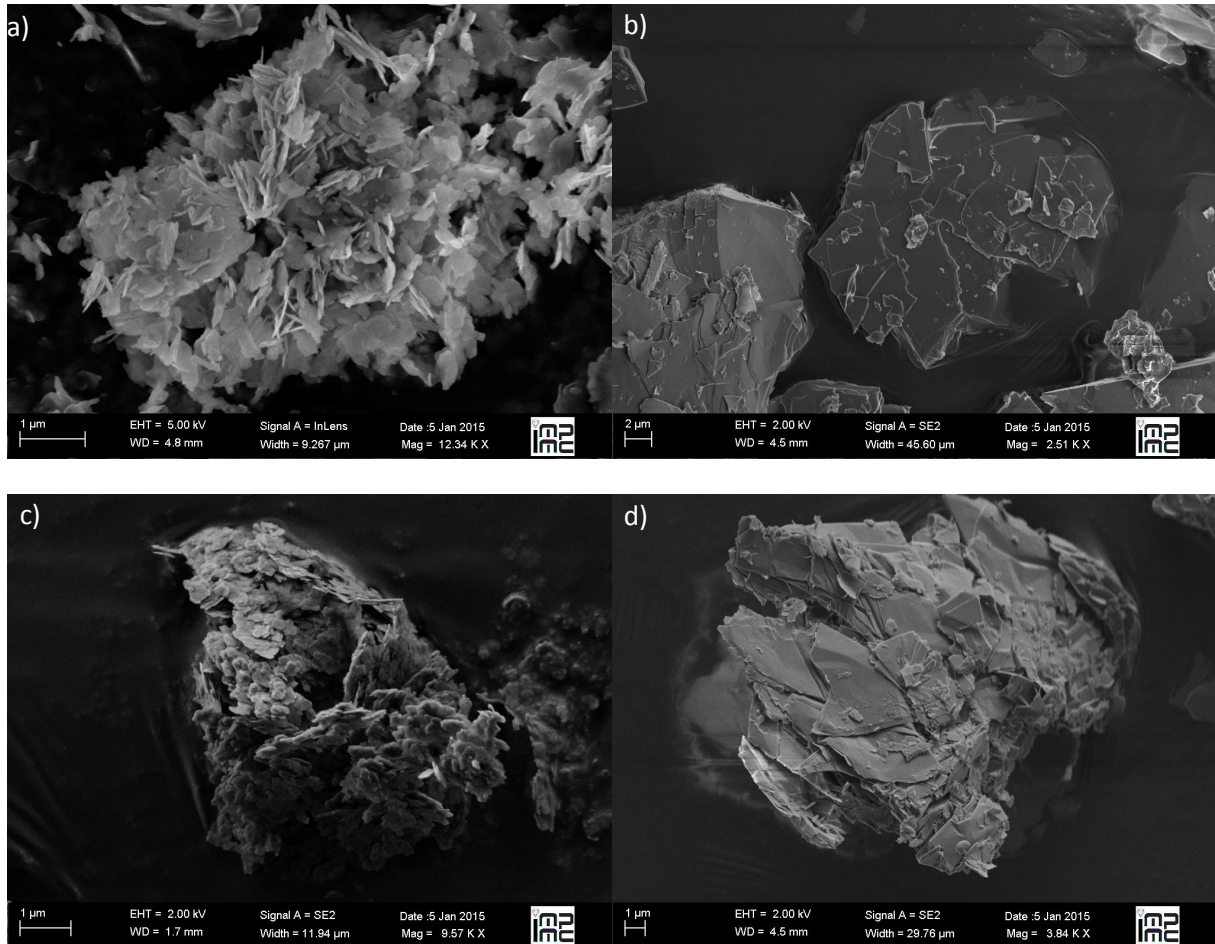


Figure III-14. Images MEB : (a) du talc synthétique non irradié, (b) du talc synthétique irradié, (c) du talc naturel non irradié et (d) du talc naturel irradié.

De même, les diffractogrammes avant et après irradiation à fort débit de dose à 200 kGy (Figure III-15) sont identiques. Ainsi, le faisceau d'électrons n'induit pas de modifications cristallographiques mesurables, à cette dose, dans le talc. Notons que d'autres types de rayonnement (ions lourds...) produisent des défauts détectables par diffraction des rayons X.¹²⁸

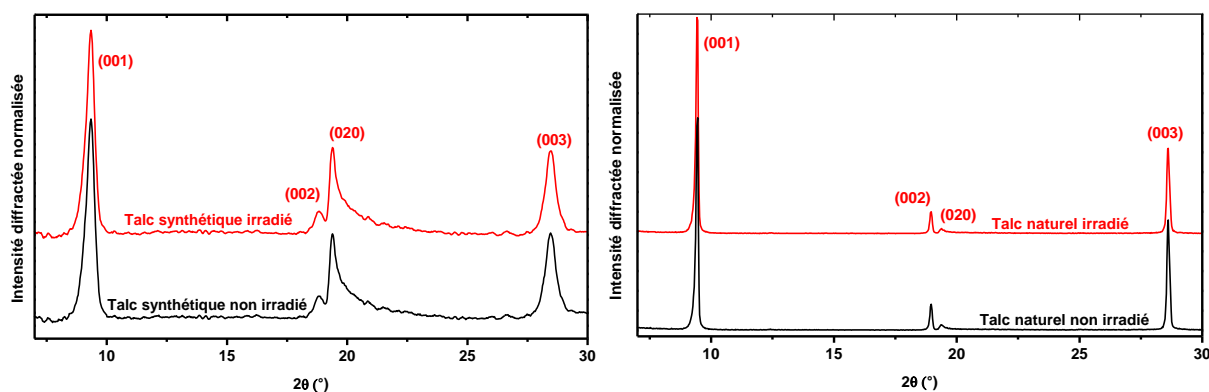


Figure III-15. Comparaison des diagrammes de diffraction du talc synthétique et du talc naturel avant et après irradiation à fort débit de dose (200 kGy). Les intensités sont normalisées par rapport à l'intensité du faisceau incident

De la même façon, aucun changement de la courbe ATG avant ou après irradiation à fort débit de dose à 200 kGy (Figure III-16) n'est observé, quel que soit le talc étudié. Encore une fois, les électrons accélérés, particules de faible transfert d'énergie linéique, et les doses (200 kGy) utilisés ici n'induisent pas de modifications suffisantes de la structure qui pourraient se traduire par une modification de la courbe ATG. Ce n'est pas le cas pour certains polymères où les rayonnements ionisants créent des défauts modifiant leur thermostabilité.^{129,130}

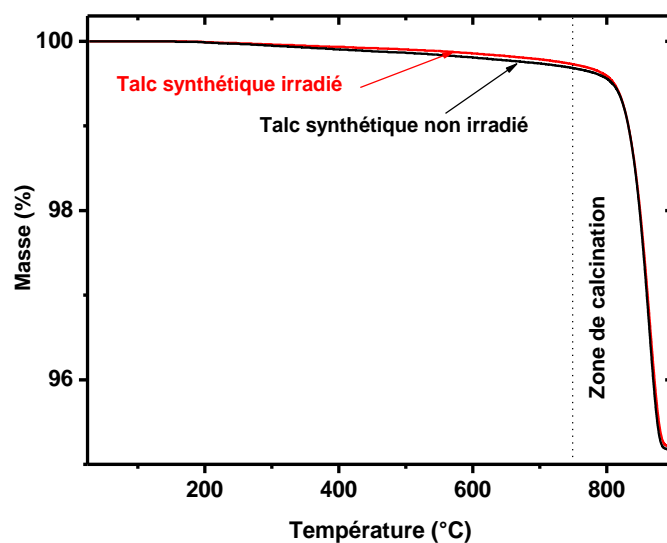


Figure III-16. Courbes ATG du talc synthétique avant (en rouge) et après irradiation à 200 kGy (en noir)

Enfin, les spectres infrarouge ne mettent en évidence aucune variation avec l'irradiation. Là encore, le moyen d'irradiation utilisé, un faisceau d'électrons de 10 MeV, et les doses mises en jeu (200 kGy) n'induisent aucune modification des liaisons. En effet, comme la formation d'une molécule de dihydrogène nécessite de rompre deux liaisons O-H, à 200 kGy, environ 0,012 mole de liaison O-H ont été rompues par kilogramme de talc synthétique. La masse molaire du talc synthétique étant de 379 g mol⁻¹ environ, avec deux liaisons O-H, environ 5,3 mole de OH sont présents par kilogramme de talc. Cela signifie donc, qu'à 200 kGy, 0,2 % des liaisons O-H ont été rompues pour former du dihydrogène. Cette différence est donc bien trop faible pour être détectée par spectroscopie infrarouge *ex situ*. Les techniques classiques de caractérisation ne permettent donc pas d'identifier de changement après irradiation. Par ailleurs, l'identification des espèces radicalaires générées par les rayonnements

ionisants constitue une aide précieuse à la détermination de mécanismes réactionnels. C'est pourquoi nous avons utilisé la spectroscopie RPE.

III. Identification des défauts paramagnétiques générés sous irradiation par RPE

La spectroscopie RPE est une technique de choix pour identifier les espèces radicalaires formées par irradiation. Dans un premier temps, les premières expériences ont été effectuées à 77 K, puis les échantillons ont été chauffés à température ambiante. Nous nous sommes alors aperçus que les signaux RPE étaient stables à 298 K, ce qui a permis de réaliser toutes les expériences de RPE à cette température. Une étude en fonction de la dose d'irradiation et en fonction de la puissance utilisée a d'abord été effectuée afin de déterminer les conditions de travail optimales.

1. Optimisation des paramètres expérimentaux

a. Etude en fonction de la dose

La Figure III-17 et le Tableau III-2 montrent les résultats de l'étude de l'évolution des spectres en fonction de la dose, dans le cas du talc synthétique. La Figure III-17 présente les différents domaines d'intérêt, ainsi que les modélisations de la variation d'intensité des différentes composantes. L'intensité du signal des centres H^\bullet varie linéairement avec la dose, ce qui n'est pas le cas pour les différentes composantes du signal des défauts. Pour ces derniers, l'évolution est plus complexe et peut être modélisée par une fonction du type $y = c \times (1 - \exp(-d \times x))$, les paramètres c et d étant recensés dans le Tableau III-2.

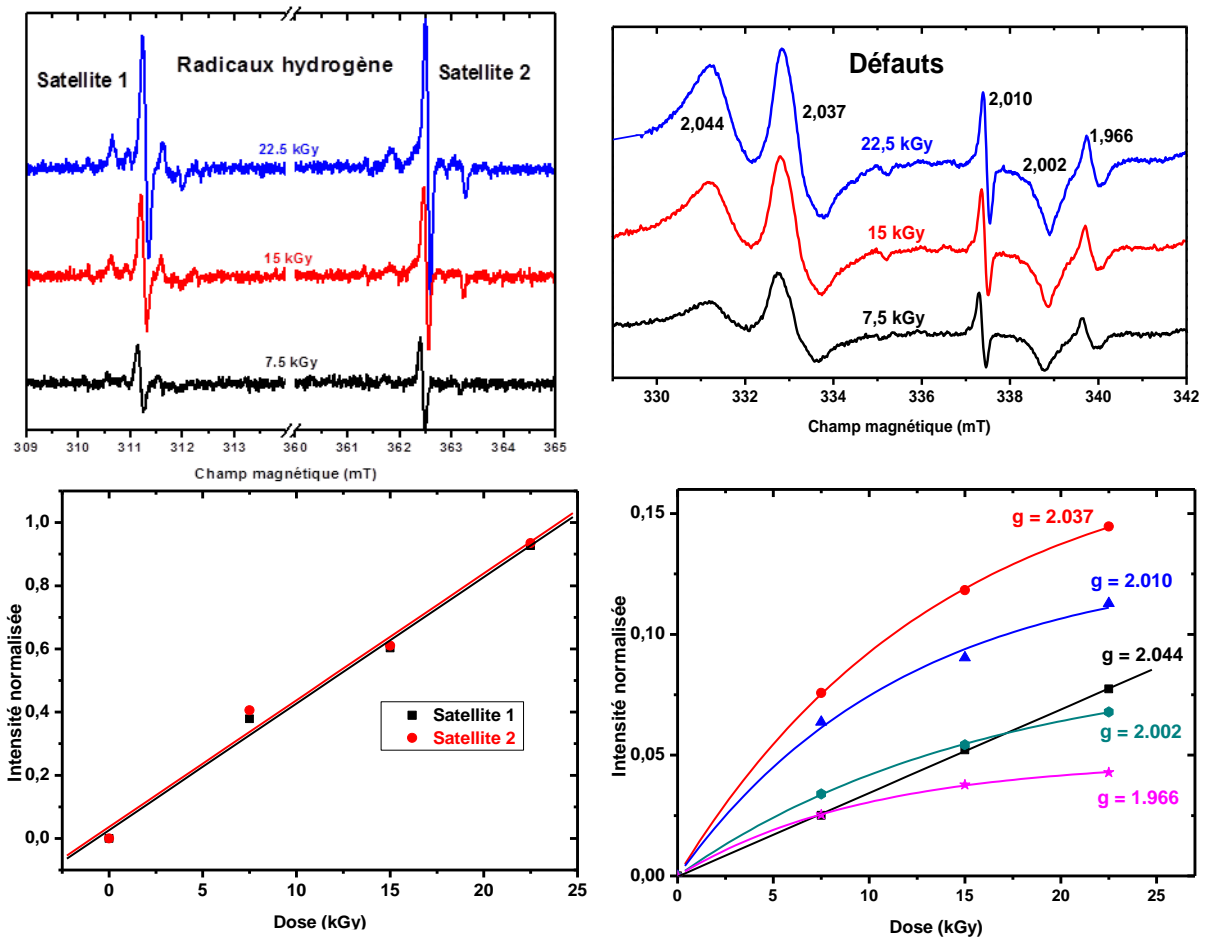


Figure III-17. (a) Spectres RPE du signal des centres H^\bullet dans le talc synthétique irradié à différentes doses (7,5 kGy en noir, 15 kGy en rouge et 22,5 kGy en bleu). (b) Spectres du signal des défauts dans le talc synthétique irradié à différentes doses (7,5 kGy en noir, 15 kGy en rouge et 22,5 kGy en bleu). (c) Evolution de l'intensité normalisée du signal des centres H^\bullet dans le talc synthétique en fonction de la dose et régressions linéaires correspondantes. La pente des droites est $(4,0 \pm 0,4) \times 10^{-5} \text{ Gy}^{-1}$. (d) Evolution de l'intensité normalisée de chacune des composantes du signal des défauts du talc synthétique en fonction de la dose et modélisations correspondantes ($y = a \cdot x$ ou $y = c \cdot (1 - \exp(-d \cdot x))$). Les paramètres de la modélisation sont répertoriés dans le Tableau III-2

Modèle	$y = a \times x$	$y = c \times (1 - \exp(-d \times x))$			
Composante	$g = 2,046$	$g = 2,036$	$g = 2,010$	$g = 2,002$	$g = 1,996$
Paramètres	$a = 0,00259$	$c = 0,179$ $d = 0,072$	$c = 0,130$ $d = 0,08$	$c = 0,089$ $d = 0,063$	$c = 0,048$ $d = 0,0101$

Tableau III-2. Récapitulatif des paramètres de modélisation utilisés dans la Figure III-17 (d)

Une étude en fonction de la dose a également été menée dans le cas du talc naturel. La Figure III-18 montre, comme pour le talc synthétique, les signaux des centres H^\bullet et ceux des défauts en fonction de la dose ainsi que les régressions linéaires associées. La différence notable est que, contrairement au cas du talc synthétique, l'intensité du signal des défauts augmente linéairement avec la dose (Figure III-18 (b)). Cependant, la régression linéaire met en évidence le fait que l'intensité des défauts n'est pas nulle à 0 Gy (Figure III-18 (d)), ce qui n'est pas cohérent avec le spectre RPE du talc naturel non irradié. Ainsi, ce signal des défauts est très certainement perturbé par un signal parasite, probablement dû au manganèse présent en traces dans l'échantillon.

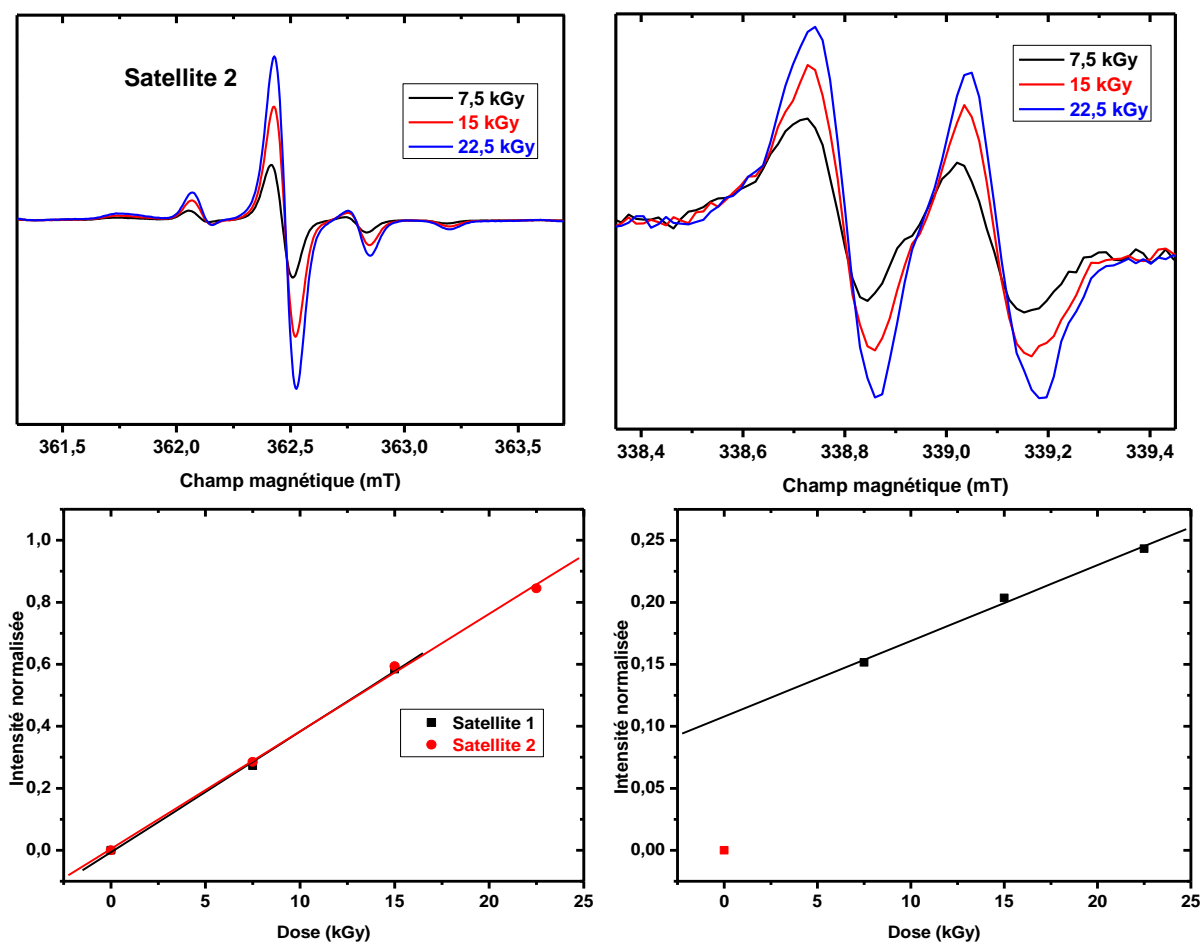


Figure III-18. (a) Spectres RPE du signal du satellite 2 des centres H^\bullet dans le talc naturel irradié à différentes doses (7,5 kGy en noir, 15 kGy en rouge et 22,5 kGy en bleu). (b) Spectres du signal des défauts dans le talc naturel irradié à différentes doses (7,5 kGy en noir, 15 kGy en rouge et 22,5 kGy en bleu). (c) Evolution de l'intensité normalisée du signal des centres H^\bullet dans le talc naturel en fonction de la dose et régressions linéaires correspondantes. La pente des droites est $(2,27 \pm 0,06) \times 10^{-4} \text{ Gy}^{-1}$. (d) Evolution de l'intensité normalisée du signal des défauts du talc naturel en fonction de la dose avec la régression linéaire correspondante. La pente des droites est $(6,1 \pm 0,5) \times 10^{-6} \text{ Gy}^{-1}$

La dose de travail choisie pour toutes les expériences qui suivent a été fixée à 15 kGy car elle allie une intensité des signaux suffisante pour travailler et un temps d'irradiation relativement court.

Remarquons ici que l'étude par spectroscopie RPE de l'évolution des signaux des défauts en fonction de la dose n'apporte que très peu d'informations utiles à la compréhension des spectres permettant d'identifier les centres formés sous irradiation. En effet, les composantes associées au même centre doivent présenter la même évolution avec la dose^{82,89} ce qui peut permettre d'associer différentes composantes les unes avec les autres. Il est ici difficile de faire le lien entre les composantes d'un même centre, puisque les paramètres de modélisation (Tableau III-2) sont relativement différents les uns des autres. Cette méthode de discrimination n'est donc pas adaptée ici, à cause de la superposition de certaines composantes.

b. Evolution des spectres RPE obtenus dans le talc synthétique irradié en fonction de la puissance

L'étude en fonction de la puissance a été menée dans le cas du talc synthétique. La Figure III-19 présente les spectres RPE du signal des centres H^\bullet ainsi que ceux du signal des défauts en fonction de

la puissance d'acquisition. Il apparaît clairement sur ces figures que le signal des centres H^\bullet n'a pas le même comportement avec la puissance que celui des défauts. En effet, alors que l'intensité du signal des centres H^\bullet diminue avec la puissance, celle du signal des défauts augmente. Cette étude permet donc d'identifier les bonnes conditions de travail pour les expériences. Ainsi, une puissance de 1 mW permet d'avoir un signal des centres H^\bullet et des défauts d'intensité satisfaisante. Ainsi, dans ce qui suit, les échantillons seront irradiés à une dose de 15 kGy et les spectres RPE seront enregistrés à une puissance de 1 mW.

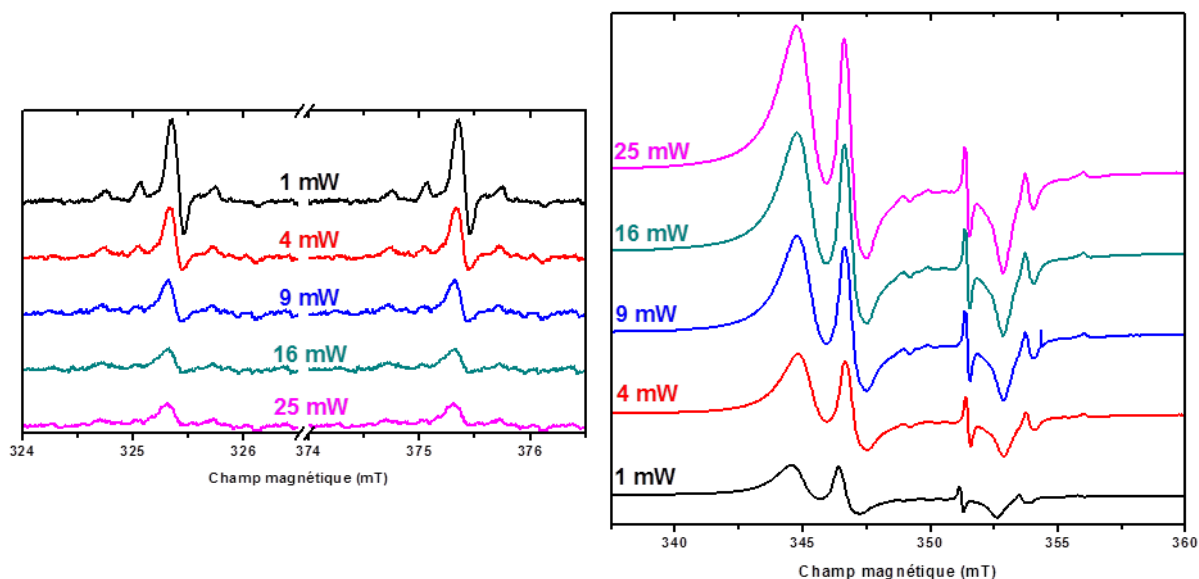


Figure III-19. Spectres RPE du signal des centres H^\bullet (à gauche) et du signal des défauts (à droite) en fonction de la puissance pour le talc synthétique irradié à une dose de 15 kGy

De même que dans le cas de l'étude en fonction de la dose, une étude du comportement en puissance du signal des défauts ne permet pas d'associer des composantes entre elles. En effet, les différents centres présents dans un échantillon peuvent avoir des comportements variés en fonction de la puissance.^{70,71,80,89,131} L'intensité de certains peut ainsi augmenter ou diminuer avec la puissance. L'intensité peut même saturer. Par ailleurs, toutes les composantes associées au même centre doivent avoir le même comportement. Ici toutes les composantes des défauts augmentent de manière similaire avec la puissance, sans jamais atteindre de valeur de saturation, sur la plage de puissance accessible. Là encore, la superposition des composantes est probablement à l'origine de ce comportement.

2. Premières remarques sur les spectres RPE des talcs irradiés

Les spectres RPE obtenus dans les talcs irradiés à une dose de 15 kGy ont donc été enregistrés à température ambiante 298 K avec une puissance de 1 mW (Figure III-20 et III-21). Avant irradiation, ces spectres sont dépourvus de tout signal paramagnétique dans cette gamme de champ magnétique, excepté dans le cas du talc naturel pour lequel le signal de Fe^{3+} et le signal de Mn^{2+} sont présents.^{77,90,132-136}

Dans les deux cas, l'irradiation fait apparaître le signal de défauts paramagnétiques, au centre du spectre, ainsi que le signal d'un centre H^\bullet , qui correspond à un électron piégé sur un proton, identifiable par un doublet séparé par une constante hyperfine d'environ 50,3 mT et centré à $g = 2,002$ (Figure III-22).^{68,74,82} Habituellement, les centres H^\bullet sont connus pour être uniquement stables à basse

température,^{68,77,79,91,94,136-139} et ne pas être observables à température ambiante, excepté dans des structures particulières comme des cages silsesquioxanes.^{140,141} Ici, les centres H^\bullet sont observables à température ambiante pendant des temps très longs, 7 jours pour le talc synthétique et 3 jours pour le talc naturel, avec une différence de stabilité entre les deux talcs qui sera explicitée un peu plus loin.

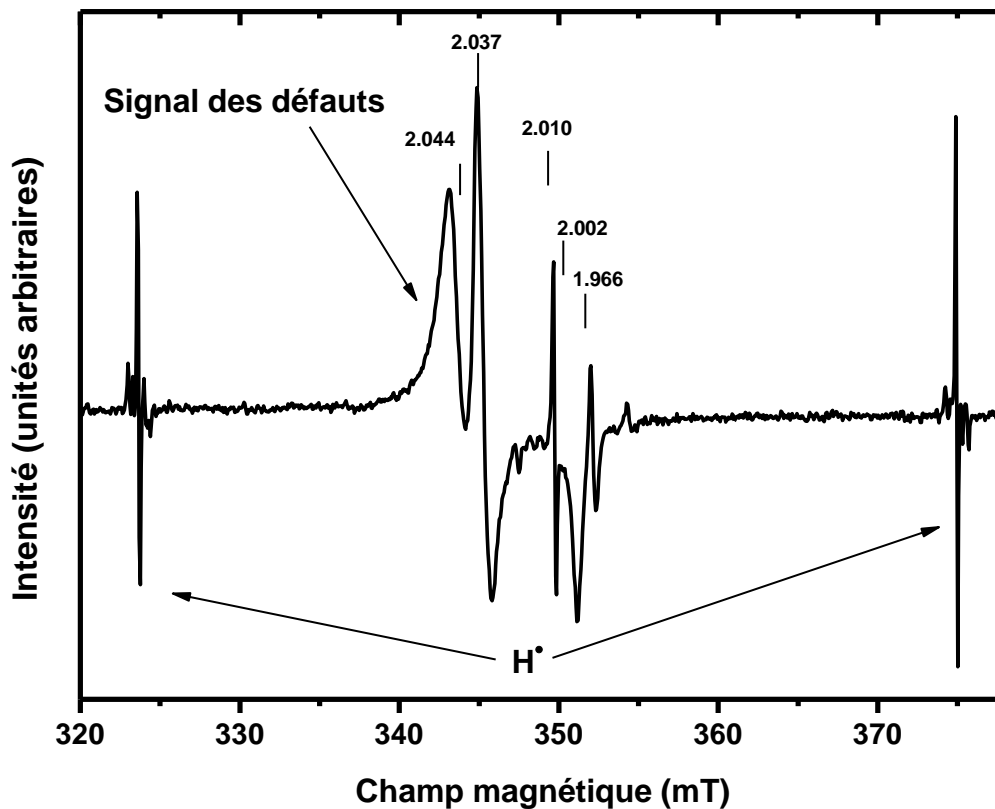


Figure III-20. Spectre RPE du talc synthétique irradié à 15 kGy présentant le signal du radical hydrogène ainsi que des défauts, au centre. Les facteurs g donnés sont déterminés graphiquement et donnés à titre indicatif

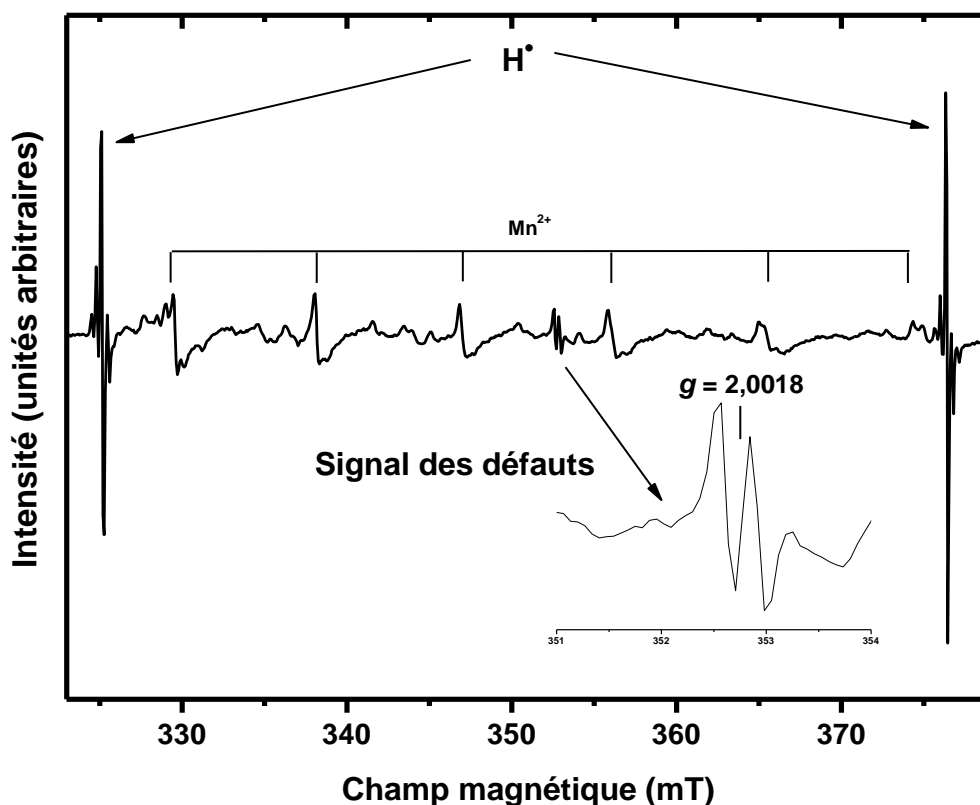


Figure III-21. Spectre RPE du talc naturel irradié à 15 kGy présentant le signal du radical hydrogène ainsi que le signal du manganèse (6 raies) et le signal des défauts, au centre, possédant un facteur $g = 2,0018$

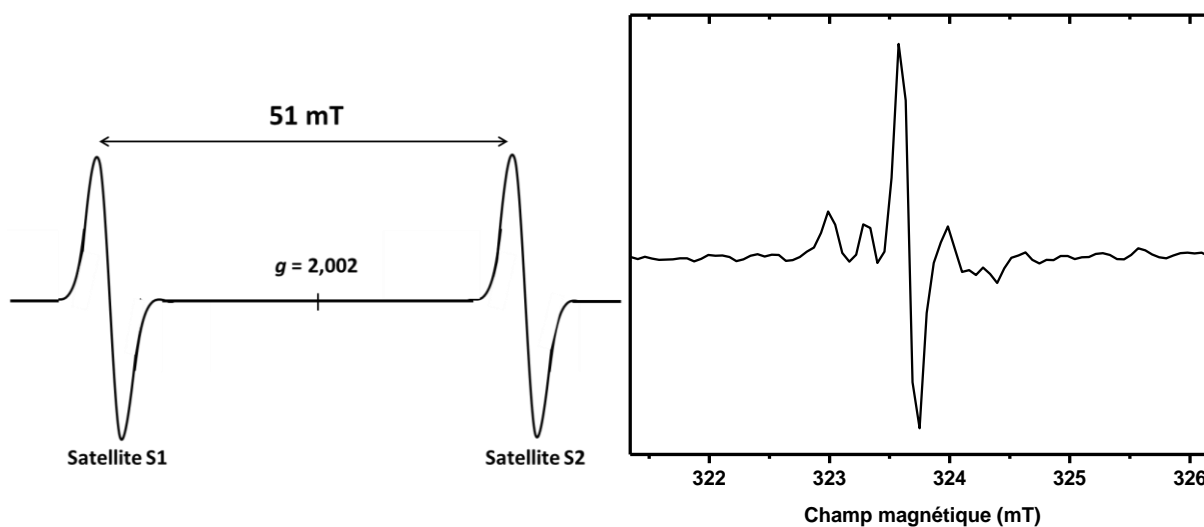


Figure III-22. Représentation idéale du signal du centre H^\bullet , à gauche, et structure superhyperfine du satellite S1 du centre H^\bullet dans le talc synthétique, à droite. La même structure est observée dans le talc naturel

Il est intéressant de remarquer que le signal caractéristique des centres H^\bullet possède une structure superhyperfine (Figure III-22) qui a déjà pu être observée pour l'atome d'hydrogène dans des matrices solides dopées avec une espèce possédant un spin nucléaire $5/2$.¹⁴² Ici, le noyau responsable de cette interaction superhyperfine est vraisemblablement le ^{25}Mg . Ainsi, les centres H^\bullet sont probablement proches des atomes de magnésium, donc situés dans la couche octaédrique du matériau.

Il est également possible d'évaluer la quantité de radicaux hydrogène, via l'utilisation du composé « strong pitch » comme étalon, et donc, la quantité équivalente de dihydrogène qui peut être produite par recombinaison de ces derniers. Il est ainsi possible d'en déduire un rendement radiolytique. Ce rendement, quasiment identique dans les deux types de talcs, est de 2×10^{-16} mol.J⁻¹ environ. Cette valeur, extrêmement faible, est sans commune mesure avec le rendement mesuré en dihydrogène, typiquement 8 ordres de grandeur au-dessus. Ainsi, la quasi-totalité des radicaux hydrogène créés réagit très rapidement et n'est pas détectée par RPE, même à 77 K. Ces atomes d'hydrogène présents, et dont la durée de vie est de plusieurs jours à température ambiante, doivent donc conduire à une production retardée de dihydrogène. Evidemment, au vu des très faibles quantités produites, il n'a pas été possible de mettre en évidence de production différée de dihydrogène par chromatographie en phase gazeuse.

Les spectres RPE des deux talcs mettent en évidence les défauts créés sous irradiation. Ces signaux sont très différents dans les deux échantillons. Dans le cas du talc naturel, le signal des défauts est moins intense et bien moins complexe que celui mesuré dans le talc synthétique. De plus, le spectre RPE du talc naturel est largement dominé par le signal du manganèse. Cela étant, le signal des défauts dans le talc naturel peut être dû à une interaction superhyperfine (noyau avec un spin nucléaire $I = 1/2$) ou à 2 centres isotropes. La valeur $g = 2,0018 < 2,002$ permet d'attribuer ce signal à un électron piégé à proximité d'un noyau de spin $I = 1/2$. L'atome de fluor, que l'on sait présent dans le talc naturel, semble le candidat le plus raisonnable.

Le signal des défauts dans le talc synthétique est plus complexe à interpréter. En effet, la symétrie peut grandement modifier le signal d'un défaut. En particulier, dans les matériaux lamellaires, le signal RPE d'un centre possédant une symétrie axiale peut prendre deux formes différentes (Figure III-23) possédant à chaque fois deux composantes. Pour l'identification, il faut, dans un premier temps, faire correspondre entre elles les différentes composantes de ce signal et, ensuite, les associer à un centre.

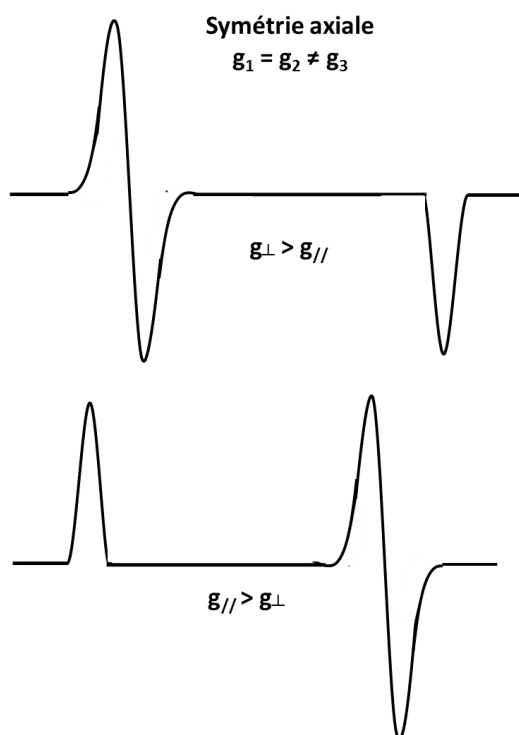


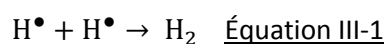
Figure III-23. Les deux allures possibles du signal RPE d'un centre possédant une symétrie axiale

Ce premier travail permet de simuler les spectres pour calculer des facteurs de Landé g qui servent à l'attribution des centres en s'aidant des données disponibles dans la littérature. Au préalable et à cause de l'exceptionnelle stabilité des atomes d'hydrogène dans ces systèmes, une étude cinétique de la stabilité des centres H^\bullet a été réalisée.

3. Etude cinétique des centres H^\bullet par RPE

Comme nous l'avons vu précédemment, le signal des centres H^\bullet dans le talc, qu'il soit synthétique ou naturel, est stable sur des temps longs, 7 jours pour le talc synthétique et 3 jours pour le talc naturel, à température ambiante (298 K). Il est donc possible de quantifier leur vitesse de disparition. Pour cela, les deux talcs ont été irradiés à un instant initial, puis les spectres RPE ont été enregistrés jusqu'à ce que le signal des atomes d'hydrogène disparaisse totalement. Les mesures effectuées permettent ainsi d'obtenir des données cinétiques puisque la concentration des atomes d'hydrogène est proportionnelle à l'intensité du signal RPE : $I_{H^\bullet} \propto [H^\bullet]$.

La Figure III-24 représente l'évolution de l'intensité du signal des centres H^\bullet dans le talc synthétique au cours de temps après l'irradiation. L'hypothèse selon laquelle la disparition des centres H^\bullet s'explique par la dimérisation de deux radicaux H^\bullet pour former une molécule de dihydrogène permet d'écrire les équations suivantes :



La vitesse de disparition s'écrit alors : $v = -k[H^\bullet]^2 \propto -kI_{H^\bullet}^2$ Équation III-2 avec k la constante de vitesse de la réaction de dimérisation.

L'intensité du signal RPE des atomes d'hydrogène en fonction du temps dépend de l'intensité initiale et de la constante de vitesse k et du temps :

$$I_{H^\bullet}(t) = \frac{I_{H^\bullet_0}}{1+kI_{H^\bullet_0}t} \quad \text{Équation III-3}$$

L'accord entre les points expérimentaux et la courbe simulée est satisfaisant (Figure III-24), ce qui permet d'en déduire la constante de vitesse $k = (1,56 \pm 0,04) \times 10^{-9} \text{ min}^{-1}$.

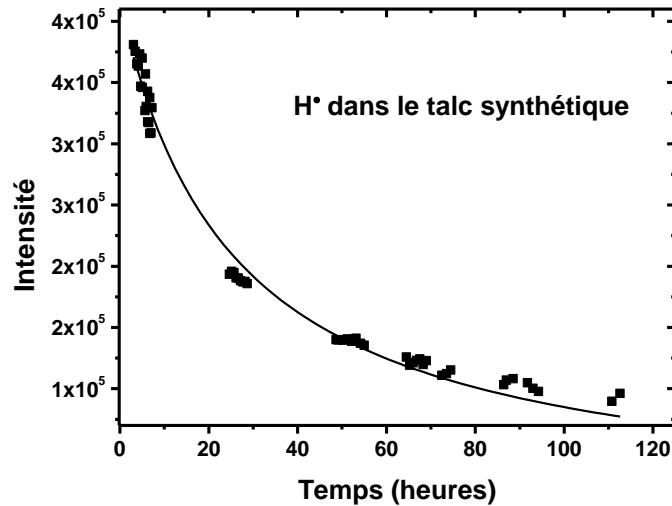


Figure III-24. Intensité du signal des centres H^\bullet dans le talc synthétique au cours du temps. Le modèle utilisé pour modéliser les points expérimentaux est une cinétique d'ordre 2, de paramètres $k = (1,56 \pm 0,04) \times 10^{-9} \text{ min}^{-1}$ et $I_{H^\bullet_0} = (4,15 \pm 0,05) \times 10^5$

En ce qui concerne le talc naturel, il n'est pas possible de modéliser l'évolution de l'intensité des centres H^\bullet au cours du temps à l'aide d'une cinétique d'ordre 2. En revanche, et contrairement au talc synthétique, les défauts ne sont pas stables au cours du temps. Il est donc possible d'avoir un mécanisme dans lequel les atomes d'hydrogène se dimérisent mais également réagissent avec les défauts (D) :



La vitesse de disparition des atomes d'hydrogène s'écrit donc :

$$v_{H^\bullet} = -k_1[H^\bullet][D] - k_2[H^\bullet]^2 \propto -k_1 I_{H^\bullet} I_D - k_2 I_{H^\bullet}^2 \quad \text{Équation III-5}$$

avec k_1 la constante de vitesse de la réaction de l'atome d'hydrogène avec les défauts et k_2 la constante de vitesse de dimérisation.

La vitesse de disparition des défauts s'écrit : $v_D = -k_1[H^\bullet][D] \propto -k_1 I_{H^\bullet} I_D$ Équation III-6

On peut donc écrire un jeu d'équations différentielles couplées dont la résolution permet de modéliser correctement les points expérimentaux (Figure III-25) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dI_{H^\bullet}}{dt} + k_1 I_{H^\bullet} I_D + k_2 I_{H^\bullet}^2 = 0 \quad \text{Équation III-7} \\ \frac{dI_D}{dt} + k_1 I_{H^\bullet} I_D = 0 \quad \text{Équation III-8} \end{array} \right.$$

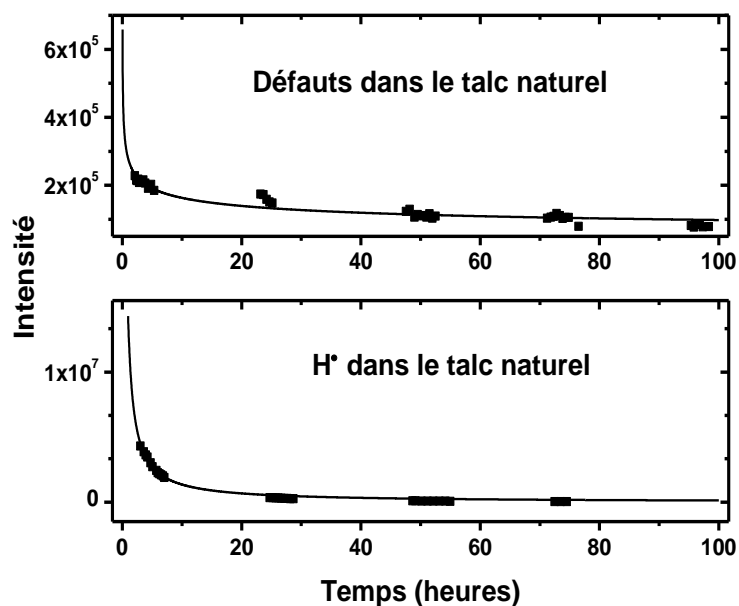


Figure III-25. Intensité du signal des défauts et du signal des centres H^\bullet , en fonction du temps après l'irradiation, dans le talc naturel irradié à une dose de 15 kGy. Le modèle utilisé pour simuler les points expérimentaux est une cinétique couplée dont les paramètres sont $k_1 = 2,8 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}$ et $k_2 = 1,2 \times 10^{-9} \text{ min}^{-1}$

Les temps de demi-vie $t_{1/2}$ pour les radicaux hydrogène dans le talc synthétique ($t_{1/2} = 25,7$ heures) et dans le talc naturel ($t_{1/2} = 3,25$ heures) sont ainsi estimés à température ambiante. Les radicaux hydrogène sont environ 8 fois moins stables à température ambiante dans le talc naturel que dans le talc synthétique, à cause de la réaction possible avec les défauts créés sous irradiation. Cette étonnante stabilité des radicaux hydrogène, de plusieurs heures à plusieurs jours, à température ambiante, peut être expliquée par l'absence de molécule d'eau et par la structure TOT de ces systèmes. En effet, même une faible quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de minéraux argileux de type TOT, comme la montmorillonite, est suffisante pour rendre les centres H^\bullet plus réactifs, ce qui fait que leur observation n'est possible qu'à basse température (77 K).⁶⁸ De plus, même dans une argile non gonflante et complètement anhydre comme la kaolinite qui possède une structure TO (1 :1), les radicaux hydrogène ne sont pas détectés à température ambiante,^{74,77,79,82} montrant ainsi que la structure TOT joue un rôle important dans la stabilisation des centres H^\bullet . Ceci suggère que les atomes d'hydrogène sont piégés dans la couche octaédrique et protégés par la présence des deux couches tétraédriques situées de part et d'autre. Maintenant que nous nous sommes intéressés aux radicaux hydrogène, nous allons décrire les expériences qui ont été effectuées afin de résoudre le signal des défauts.

4. Résolution du signal des défauts présents dans le talc synthétique irradié

a. Expériences de spectroscopie RPE en bande Q

Bien que la quasi-totalité des expériences de spectroscopie RPE aient été effectuées en bande X, nous avons pu enregistrer le spectre RPE du talc synthétique en bande Q (i.e., en utilisant un champ micro-onde de 34 GHz au lieu de 9,5 GHz) avec l'aide de Jürgen Von Bardeleben de l'Institut des Nanosciences de Paris. L'utilisation de la spectroscopie RPE en bande Q est connue pour permettre une meilleure résolution des spectres RPE dans lesquels les composantes des signaux sont plus éclatées. Ainsi, il est normalement possible de réaliser une meilleure association de ces différentes composantes. En

pratique, ce passage « en bande Q » nécessite d'effectuer les expériences à basse température, 4 K, obtenue en utilisant l'hélium liquide. La Figure III-26 présente le spectre RPE du talc synthétique obtenu en utilisant la bande Q ainsi que sa comparaison avec les données obtenues en utilisant la bande X. En utilisant « la bande Q » et à basse température, le manganèse présent à l'état de traces dans l'échantillon vient perturber le signal. En effet, l'intensité du signal, fonction de la probabilité de transition, elle-même fonction de l'excès de spin, augmente quand la température baisse, d'après la loi de Boltzmann. Ces spectres sont donc inutilisables pour l'interprétation.

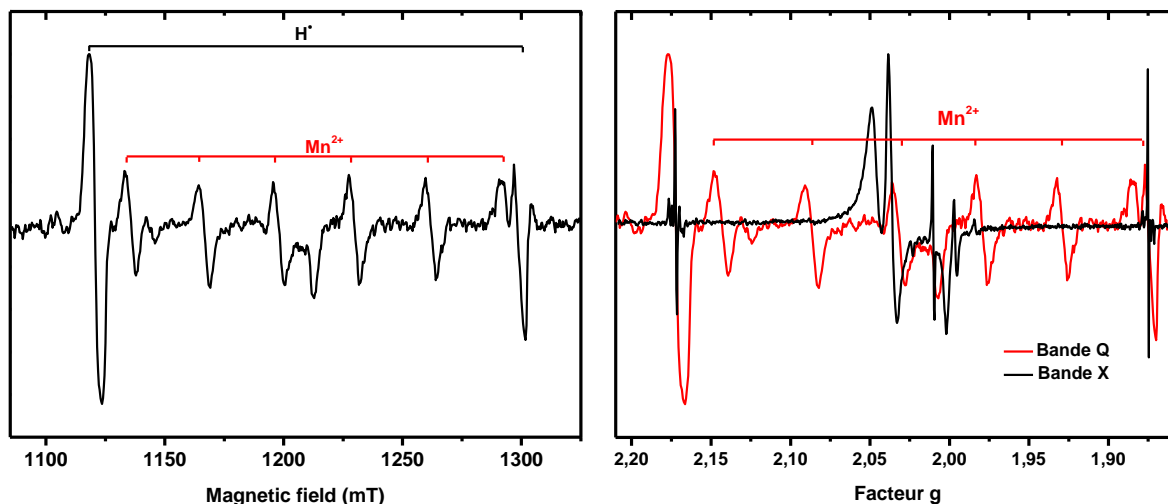


Figure III-26. Spectre RPE du talc synthétique mesuré en bande Q, à gauche, et comparaison du spectre RPE du talc synthétique obtenu en bande X (en noir) et en bande Q (en rouge), à droite. Le signal du manganèse, invisible en bande X, est révélé en bande Q, probablement à cause de la basse température nécessaire

Le passage « en bande Q » n'étant pas une solution adaptée pour la compréhension des spectres RPE, d'autres solutions ont été envisagées, comme l'utilisation de recuits isochrones.

b. Recuits isochrones des défauts créés sous irradiation dans le talc synthétique

Les recuits sont souvent utilisés pour étudier la manière dont les défauts vont guérir, ce qui aide à les différencier.^{71,73,82,89,143,144} Cette technique consiste à placer l'échantillon dans un four à une température donnée durant un temps fixé à 2 heures lors de ce travail, et à enregistrer ensuite le spectre RPE. Un autre échantillon est ensuite directement placé à une autre température pendant le même temps (recuits isochrones) et ainsi de suite jusqu'à atteindre une température où tous les défauts ont disparu : on dit qu'ils ont été guéris. La Figure III-27 représente les spectres du signal des défauts dans le talc synthétique irradié pour différentes températures de recuit ainsi que l'évolution de l'intensité de chacune des composantes en fonction de la température de recuit.

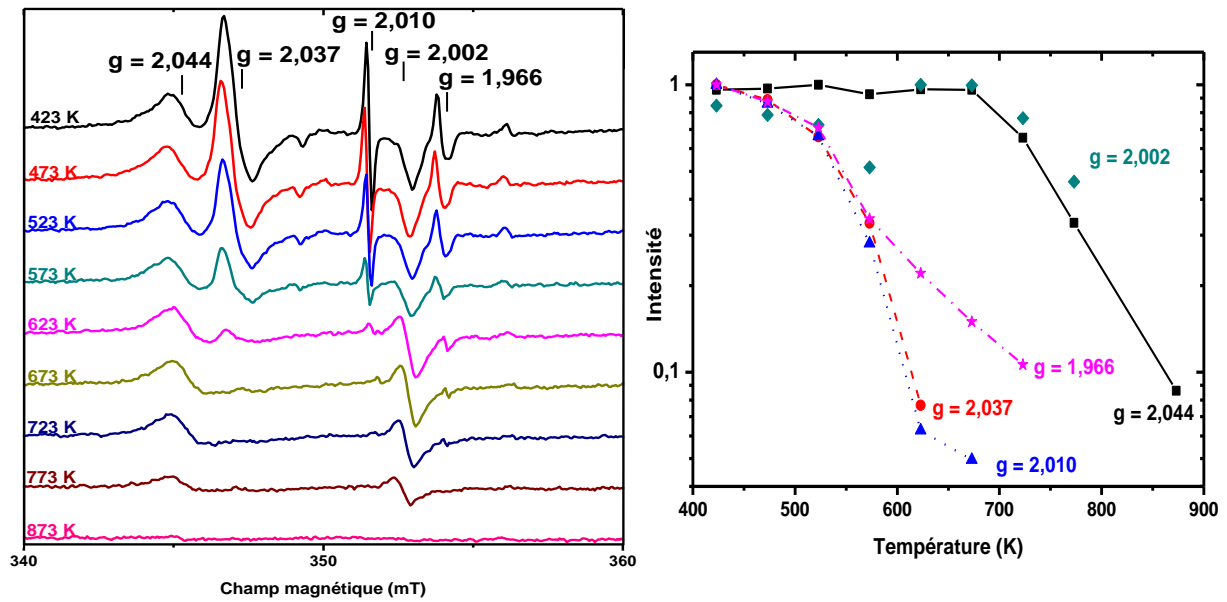


Figure III-27. Spectres RPE du signal des défauts dans le talc synthétique irradié à 15 kGy ayant subi des recuits isochrones à différentes températures, à gauche, et évolution de l'intensité de chaque composante en fonction de la température de recuit, à droite

L'évolution de l'intensité des composantes avec la température de recuit montre deux comportements bien distincts : guérison de 473 K à 673 K pour les composantes à $g = 1,966 - 2,010$ et $2,037$, et guérison de 673 K à 873 K pour la composante à $g = 2,044$. La composante à $g = 2,002$ évolue d'une manière qui semble bizarre de prime abord : son intensité diminue à partir de 473 K, puis revient à sa valeur initiale à 623 K pour diminuer de nouveau à 673 K. La raison en est que cette composante consiste en réalité en la superposition de deux composantes possédant chacune une stabilité thermique différente. A ce stade, nous avons donc 6 composantes séparées en deux groupes distincts : un premier groupe qui guérit entre 473 et 673 K, pour lequel $g = 2,037 - 2,010 - 2,002$ et $1,966$ et un deuxième groupe qui guérit entre 673 et 873 K, à savoir $g = 2,044$ et $2,002$.

Bien que fournissant une première piste pour l'identification des défauts, ces résultats ne sont néanmoins pas suffisants pour réaliser une attribution précise des défauts en s'aidant des données disponibles dans la littérature. Une information complémentaire peut être obtenue via des expériences de variation angulaire. Ces expériences donnent des informations sur les orientations des défauts, en travaillant avec des échantillons orientés par rapport au champ magnétique dans le spectromètre.^{80,89}

c. Etude de variation angulaire par RPE

Des expériences de variation angulaire par RPE ont été menées sur du talc synthétique, préalablement pastillé et irradié, à l'aide d'un goniomètre qui s'adapte à la cavité du spectromètre RPE. La Figure III-28 montre des spectres du signal des défauts à certains angles particuliers. Cette figure met bien en évidence les différences de comportement des composantes avec l'orientation du champ magnétique. L'intensité de chaque composante a été tracée en fonction de l'angle (Figure III-29). Les différentes composantes susceptibles d'aller de pair ont leurs intensités tracées sur le même graphique.

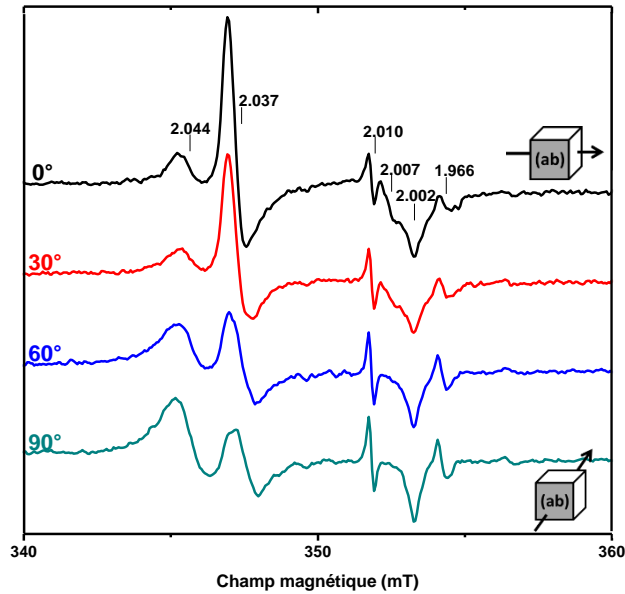


Figure III-28. Spectres RPE du signal des défauts dans le talc synthétique irradié à 15 kGy en fonction de l'angle. Le plan (ab) est le plan des feuillets de l'argile et la flèche représente l'axe du champ magnétique utilisé

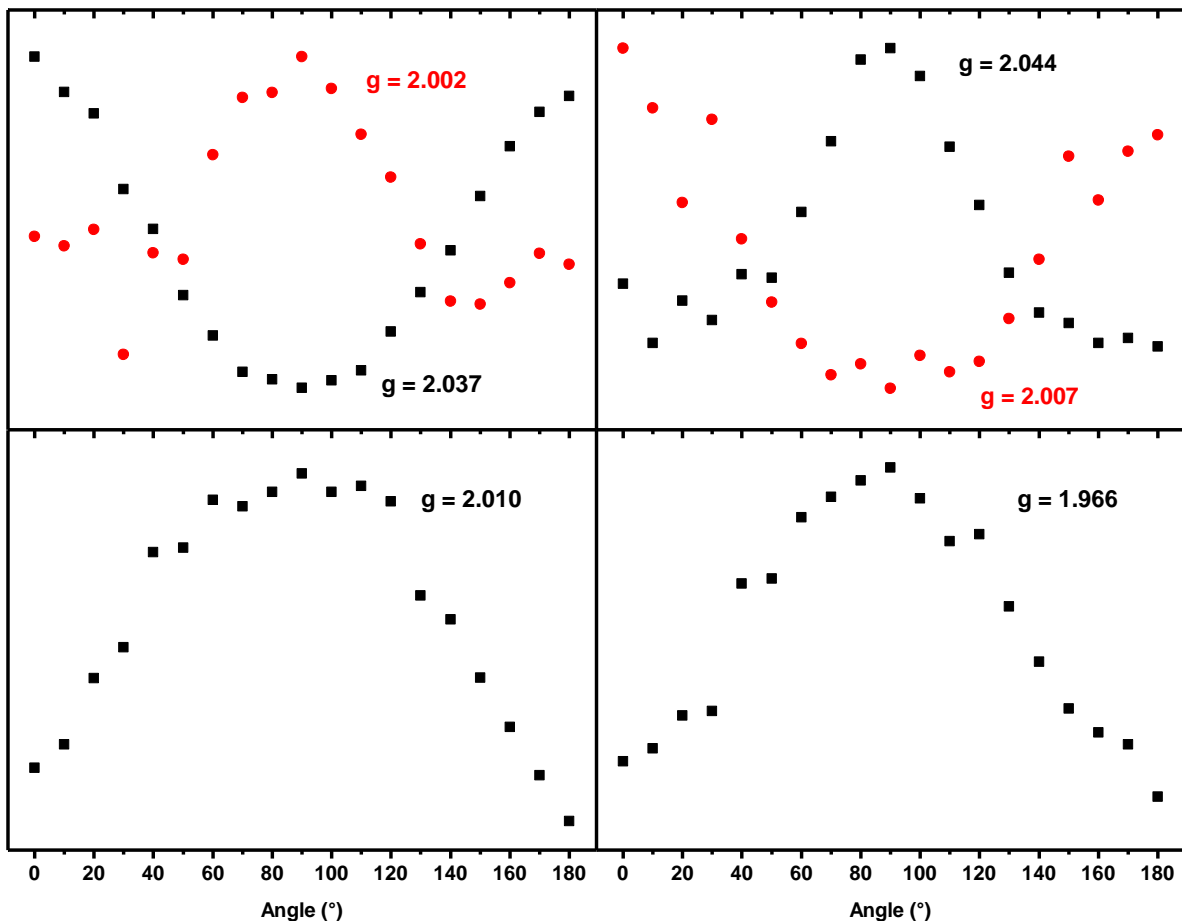


Figure III-29. Evolution de l'intensité des différentes composantes du signal des défauts en fonction de l'angle avec le champ magnétique. La composante à 2,002 est en réalité séparée en une composante à 2,002 et une composante à 2,007, visible sur le spectre obtenu à 0° de la Figure III-28. Lorsque cela est possible, les composantes sont associées entre elles

Lors de la variation de l'angle entre l'échantillon orienté et le champ magnétique, si l'une des composantes du signal axial augmente alors l'autre diminue et inversement. De ce fait, et avec les résultats obtenus lors des recuits, il est possible d'associer la composante à $g = 2,037$ avec celle à $g = 2,002$

et la composante à $g = 2,044$ avec celle à $g = 2,007$. Les deux composantes restantes ne présentent pas l'allure d'un centre possédant une symétrie axiale mais sont plutôt caractéristiques de deux signaux isotropes dont les variations observées, moins intenses, ne sont qu'un artéfact dû au recouvrement avec les autres composantes.

On a donc, à priori, au moins 4 centres bien distincts, deux possédant une symétrie axiale et deux qui sont isotropes. Ces résultats permettent de modéliser le spectre RPE, ce qui va ensuite donner accès aux facteurs de Landé g « réels ».

5. Simulation du signal RPE des défauts dans le talc synthétique irradié

Les premiers essais de simulation, effectués par Etienne Balan de l'IMPMC, ont été réalisés en commençant avec 4 centres, 2 centres axiaux et 2 centres isotropes. Les résultats de la simulation ainsi obtenus n'étaient pas compatibles avec les spectres expérimentaux. Après plusieurs essais (ajout de centre, optimisation des paramètres...), une modélisation acceptable a été trouvée (Figure III-30 et Tableau III-3). Six centres ont pu être identifiés. Ils sont numérotés de (1) à (6). Deux centres supplémentaires (centres (5) et (6)) dont l'intensité et la position en font des centres extrêmement difficiles à identifier, ont dû être ajoutés. Cependant, leur présence est nécessaire pour expliquer l'allure complète du spectre ainsi que les différentes évolutions obtenues lors des recuits et des expériences de variation angulaire.

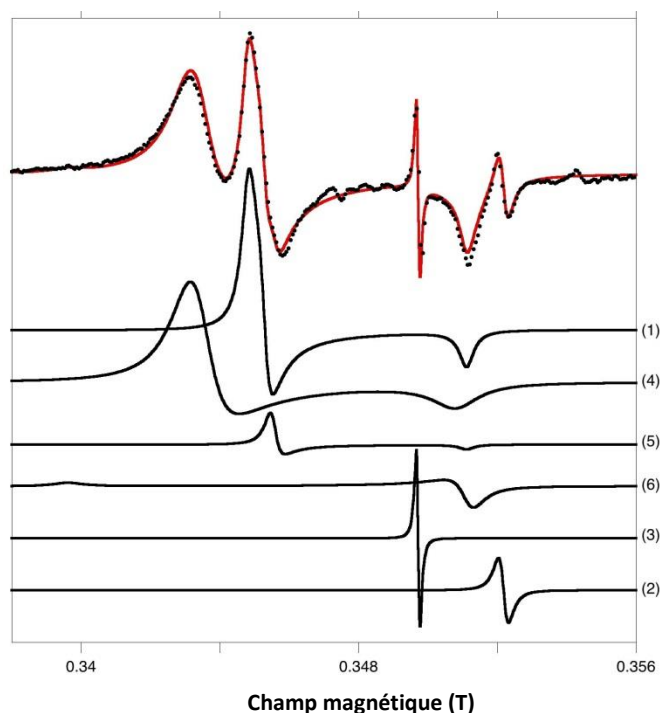


Figure III-30. Spectre expérimental du signal RPE des défauts dans le talc synthétique irradié (points noirs) et résultat de la simulation (en rouge). Les six composantes de la simulation sont données séparément en dessous. Les facteurs de Landé g de chacune des composantes sont répertoriés dans le Tableau III-3

Centre		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
g	⊥	2,036	1,996	2,010	2,046	2,034	2,002
	//	2,002			2,004	2,002	2,070

Tableau III-3. Récapitulatif des facteurs de Landé g de chacun des centres utilisés pour la simulation

Les centres (1) et (5), très similaires, sont responsables de la résonance forte à $g = 2,036$ (Figure III-30) et contribuent au signal à $g = 2,002$. Le centre (4) est responsable du signal à $g = 2,046$ mais contribue également au signal de $g = 2,002$ via $g_{//} = 2,004$. La composante large à $g = 2,002$ correspond ainsi au chevauchement de trois contributions parallèles d'au moins trois défauts différents dont les contributions perpendiculaires sont observées à $g = 2,046$, $g = 2,036$ et $g = 2,034$. Remarquons ici que la valeur de $g_{\perp} = 2,070$ du centre (6) est arbitrairement prise à cette valeur de manière à ne pas perturber le reste de la simulation. Il est fortement probable que la composante perpendiculaire du centre (6) soit si faible et large qu'elle n'est pas visible sur les spectres expérimentaux.

Les mesures de dépendance angulaire (Figure III-28 et III-29) indiquent que les centres (4) et (5) ont leur composante parallèle dans le plan des feuillets, alors que le centre (1) a sa composante parallèle orientée perpendiculairement aux feuillets. Tous les centres disparaissent à une température inférieure à 600 K excepté les centres (4) et (6) qui sont stables jusqu'à 670 K.

L'identification des centres a donc été réalisée en utilisant les différentes expériences effectuées (valeurs de g , stabilité thermique et orientation des centres). En raison de sa valeur de g inférieure à celle de l'électron libre ($g_e = 2,0024$), le centre 2 ($g = 1,996$) peut être attribué à un électron piégé.

Le centre (1) est attribué à des radicaux anions «-MgO⁻» issus de la rupture de la liaison MgO-H, comme déjà observé dans des échantillons de MgO.^{137,145-150} Ce site correspond à un trou situé sur un atome d'oxygène lié à des atomes de magnésium mais non lié à un atome de silicium. Une écriture utilisant des charges ioniques formelles donne (Mg²⁺)_n(O^{•-}), avec n le nombre d'atomes de magnésium coordonnés à l'atome d'oxygène.¹⁵¹ Par la suite, ce défaut sera noté -O^{•-}.

Les centres (4) et (5) sont attribués au même type de défaut -O^{•-} mais dans des environnements sensiblement différents. Le centre (4) est probablement proche d'une lacune en magnésium alors que le centre (5) serait situé au bord des feuillets ou près d'autres défauts.

Enfin, grâce à sa stabilité en température et à sa configuration $g_{//} > g_{\perp} = 2,002$, le centre (6) est semblable aux centres A précédemment décrits dans la kaolinite, l'illite et la chlorite et qui correspondent à un trou situé sur une orbitale π de l'oxygène d'une liaison O-Si perpendiculaire au plan (ab) de l'argile, le plan des feuillets (Figure III-31).^{77,79,90}

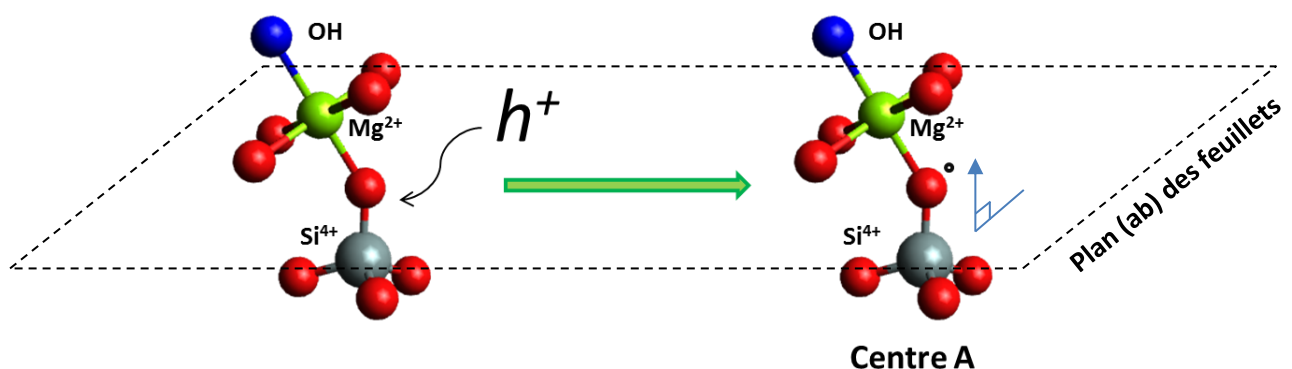


Figure III-31. Formation et représentation du centre A

Enfin, le centre 3 ($g = 2,010$), autre centre isotrope, n'a pas été identifié.

Les défauts ainsi identifiés serviront à la détermination des mécanismes réactionnels décrivant la réactivité du talc et présentés un peu plus loin dans ce chapitre.

6. Spectroscopie RPE des talcs dopés au nickel

La spectroscopie RPE de ces échantillons s'est avérée très difficile à cause du fort caractère paramagnétique du nickel dominant très largement le signal RPE (Figure III-32). Cependant, pour des teneurs en nickel relativement basse (5% maximum de nickel), il a été possible d'identifier un signal RPE correspondant à des espèces créées sous irradiation (Figure III-33).

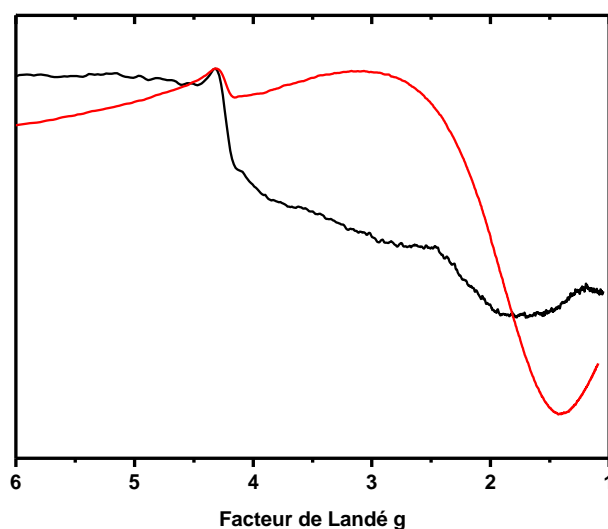


Figure III-32. Spectre RPE du talc synthétique non irradié avec 5% de nickel (en noir) et avec 50% de nickel (en rouge). La forme caractéristique observée (vague très large centrée à une valeur de $g = 2$) est due au nickel qui possède un fort signal paramagnétique

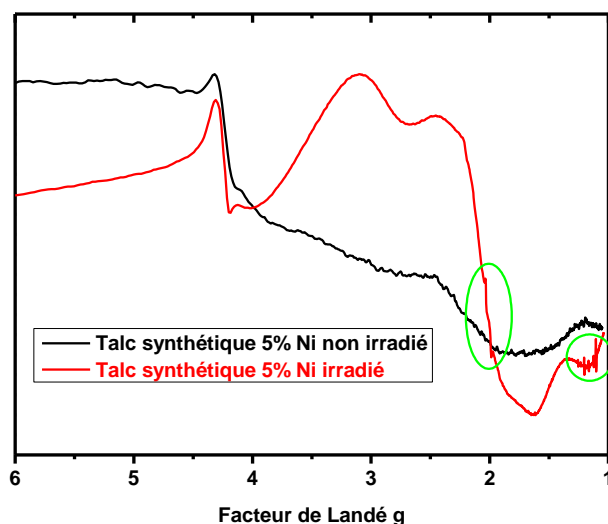


Figure III-33. Spectres RPE du talc synthétique avec 5% de nickel non irradié (en noir), et irradié à une dose de 15 kGy (en rouge). Les zones d'intérêt étudiées plus précisément sont entourées en vert

La première observation que l'on peut faire est qu'un signal très large ressemblant à celui du nickel apparaît lors de l'irradiation du talc synthétique avec 5% de nickel (Figure III-33). Ce signal est très difficile à analyser, notamment à cause de sa forme. L'apparition de signaux beaucoup plus fins (zones en vert sur la Figure III-33), dont des spectres plus précis ont été enregistrés (Figure III-34), peut

également être soulignée. Ces signaux, probablement dus à la présence du nickel, sont, de par leur valeur de facteur g et de par leur faible intensité, très difficiles à analyser de manière plus précise. Il n'a donc pas été possible de les attribuer.

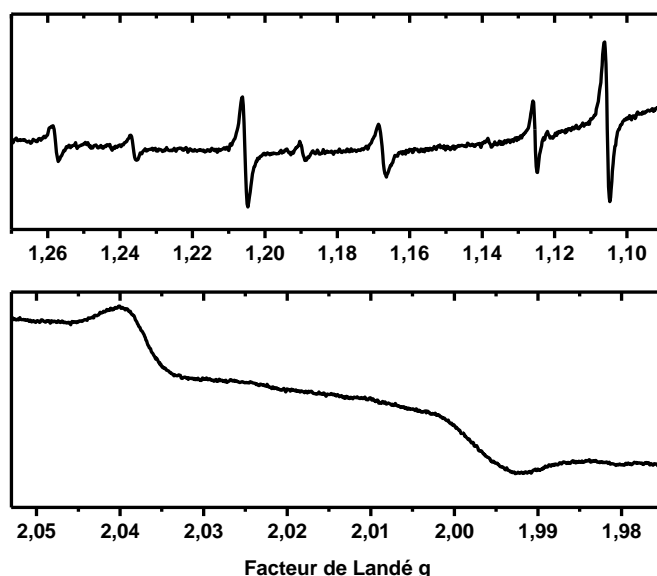


Figure III-34. Spectres RPE obtenus pour les deux zones entourées en vert dans la figure précédente (talc synthétique, 5% de nickel, irradié à 15 kGy)

Cette étude RPE a donc permis d'identifier certains défauts générés par les rayonnements ionisants dans les talcs synthétique sans nickel et naturels. De plus, il est important de noter que les défauts et les radicaux hydrogène créés par irradiation gamma ou bêta moins dans les minéraux argileux TOT comme les smectites sont connus pour être instables, donc non détectables à température ambiante,⁸⁹ à la différence des échantillons de talc étudiés ici. L'absence de molécules d'eau est un facteur de stabilisation, non seulement des atomes d'hydrogène, mais aussi des défauts, la structure TOT étant également un facteur de stabilisation. En revanche, la présence d'impuretés, d'éléments de transition, même en faibles quantités dans les échantillons naturels, est un paramètre déstabilisant. Comme souligné plus haut, une manière de vérifier cette dernière hypothèse est de réaliser des expériences de spectroscopie Mössbauer afin d'étudier le devenir, sous irradiation, du fer dans le talc naturel.

IV. Spectroscopie Mössbauer dans le talc naturel : étude de l'environnement du fer

Nous avons pu mettre en œuvre cette technique spectroscopique grâce à François Martin du laboratoire Géosciences Environnement de Toulouse. La spectroscopie Mössbauer repose sur l'absorption de rayonnement γ par les noyaux atomiques. Elle permet de remonter à des informations sur l'atome (environnement chimique, électrique, magnétique, état d'oxydation...) par mesure des transitions entre les niveaux d'énergie du noyau. En pratique, une source de photons gamma, d'énergie constante, est placée sur un support oscillant permettant, par effet Doppler, de moduler cette valeur d'énergie, donnant ainsi le signal sonde (Figure III-35). Dans notre cas, la source consiste en ^{57}Fe , obtenu à l'état excité par capture électronique à partir de ^{57}Co possédant une activité nominale de 50 mCi dans une matrice de rhodium. La désexcitation de ^{57}Fe fournit le rayonnement gamma d'énergie constante. Le signal sonde traverse alors l'échantillon solide et l'intensité transmise est

détectée à l'aide d'un système de détection γ possédant un haut taux de comptage. C'est la synchronisation entre la détection et le déplacement de la source qui permet de déterminer l'énergie du rayonnement détecté. En pratique, l'intensité mesurée est tracée en fonction de la vitesse de la source. Ici, le système de déplacement de la source est un dispositif Mössbauer conventionnel d'accélération constante de type Wisel. La détection est assurée par un analyseur multicanaux de type Canberra à 4 K afin de minimiser les relaxations magnétiques. L'échantillon est au préalable finement broyé sous acétone afin de minimiser de possibles oxydations, puis placé dans un porte échantillon en plexiglass.

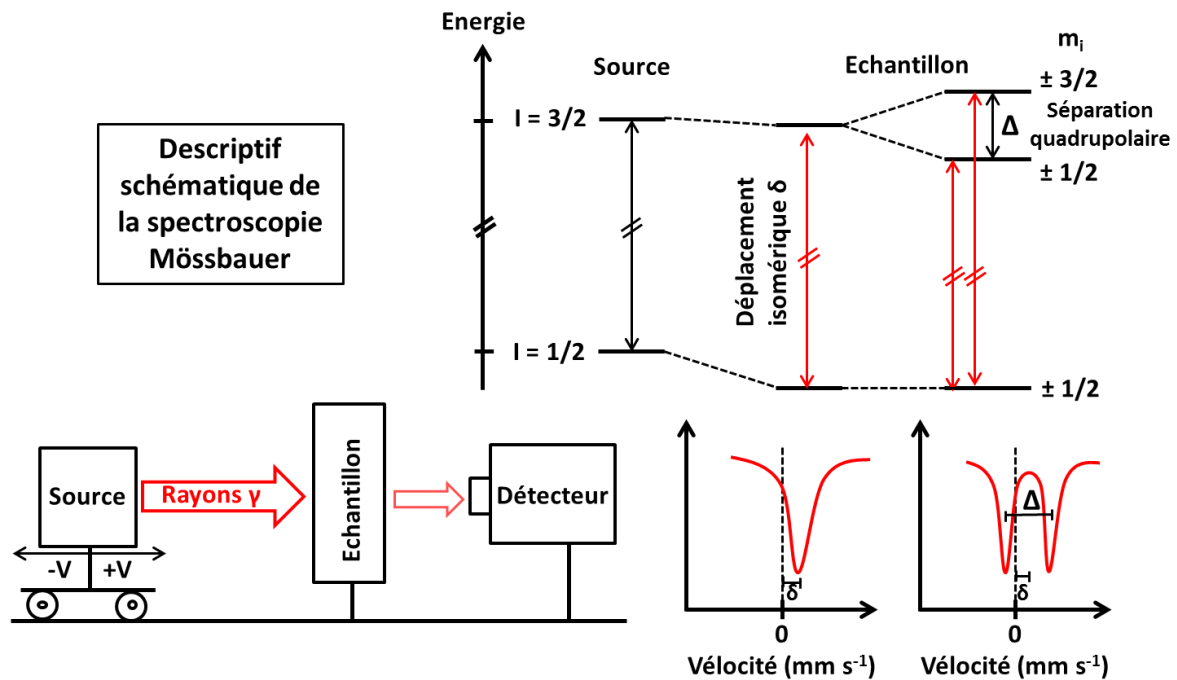
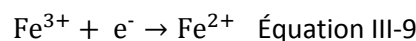


Figure III-35. Description schématique de la spectroscopie Mössbauer avec le dispositif expérimental ainsi que les niveaux d'énergie et les spectres obtenus

Le déplacement isomérique, représentant le décalage de l'énergie de résonance due à l'interaction électrostatique entre le noyau et la densité électronique à l'emplacement du noyau, est enregistré par rapport au fer(α). La quantité d'échantillon de talc, environ 200 mg de $^{57}\text{Fe}\cdot\text{cm}^{-2}$, est optimisée afin de minimiser la largeur des lignes d'absorption, d'après les données de la série phlogopite-annite, la phlogopite ayant une teneur en fer semblable à celle du talc.¹⁵² Pour l'analyse des données, une décomposition en Lorentziennes fondée sur une méthode des moindres carrés est utilisée. Les valeurs de χ^2 sont utilisées pour estimer la qualité de la modélisation.

La Figure III-36 et le Tableau III-4 présentent les résultats obtenus. Le fait que l'irradiation provoque la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} est directement prouvé par la diminution de l'intensité du signal de Fe^{3+} au profit de celui de Fe^{2+} (Figure III-36) ou par la diminution des proportions calculées de Fe^{3+} au profit de Fe^{2+} (Tableau III-4). Le fer présent dans le talc naturel agit donc comme un capteur d'espèces réductrices (Équation III-9). L'ion Fe^{3+} peut également être réduit par l'atome d'hydrogène.⁷⁵ Ces électrons et atomes d'hydrogène, une fois captés, ne peuvent donc plus être les précurseurs du dihydrogène, ce qui diminue sa production.



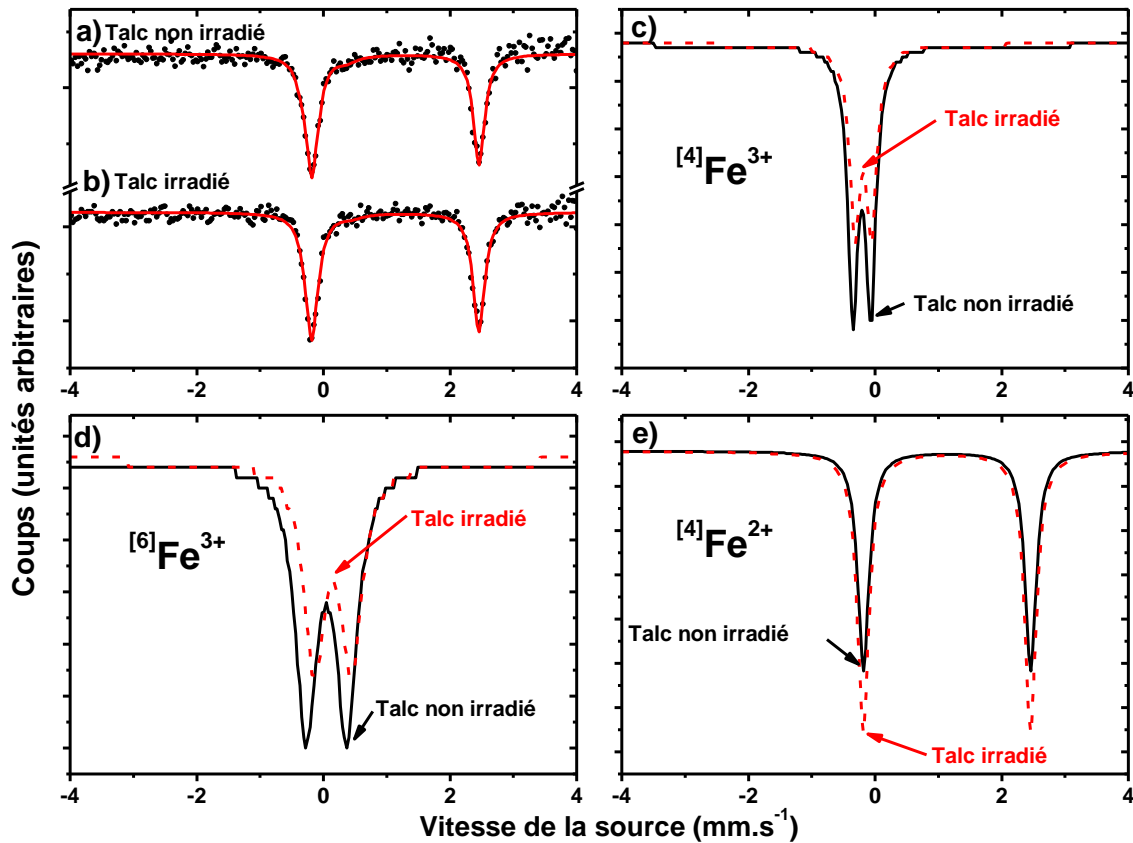
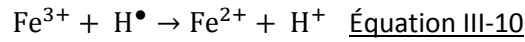


Figure III-36. Spectres Mössbauer (a) du talc naturel non irradié (points expérimentaux en noir et ligne rouge pour la modélisation), (b) du talc naturel irradié à 20 kGy (points expérimentaux en noir et ligne rouge pour la modélisation). Représentation des différentes composantes de la modélisation (ligne noire pour le talc naturel non irradié et ligne rouge en pointillés pour le talc naturel irradié) : (c) pour Fe^{3+} dans la couche tétraédrique, (d) pour Fe^{3+} dans la couche octaédrique, et (e) pour Fe^{2+} dans la couche tétraédrique

Site occupé	Irradiation	Paramètres		%
		δ (mm s ⁻¹)	Δ (mm s ⁻¹)	
[4] Fe^{2+}	Non	$1,138 \pm 0,010$	$2,641 \pm 0,020$	$83,8 \pm 0,7$
	oui	$1,135 \pm 0,009$	$2,641 \pm 0,019$	$90,4 \pm 0,6$
[4] Fe^{3+}	Non	$-0,207 \pm 0,090$	$0,28 \pm 0,15$	$8,2 \pm 0,8$
	Oui	$-0,19 \pm 0,15$	$0,262$	$4,7 \pm 0,4$
[6] Fe^{3+}	Non	$0,05 \pm 0,29$	$0,64 \pm 0,58$	$8,0 \pm 0,1$
	Oui	$0,15 \pm 0,50$	$0,59 \pm 0,88$	$4,90 \pm 0,45$

Tableau III-4. Occupation des différents sites de fer selon que l'échantillon est ou non irradié à 20 kGy dans le talc naturel ainsi que les paramètres Mössbauer utilisant le modèle QSD (Quadrupole Splitting Distributions) décrit dans la littérature.^{152,153} δ est le déplacement isomérique et Δ la séparation quadrupolaire

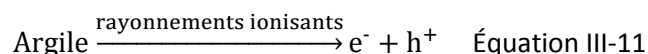
Remarquons ici que Fe^{3+} est présent en faible quantité (150 ppm). Bien que l'on ait mis en évidence le fait que la présence de fer dans le talc naturel contribue à la diminution de la production de dihydrogène, on ne peut pas exclure l'influence d'autres impuretés également présentes dans cet échantillon, comme le fluorure pour le piégeage des trous.

A l'aide de toutes les données précédentes, nous pouvons ainsi proposer des mécanismes réactionnels rendant compte de la réactivité des talcs sous irradiation.

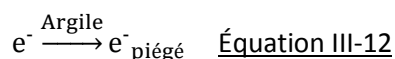
V. Réactivité du talc sous rayonnement ionisant

1. Réactivité du talc synthétique

Les matériaux argileux, comme le talc, sont des isolants qui sont connus pour produire des paires électron/trou (e^-/h^+) lorsqu'ils sont soumis à des rayonnements ionisants :^{67,68}



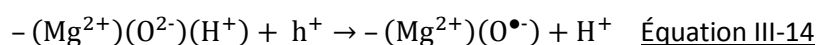
La paire électron/trou ainsi formée ne se recombine pas en exciton comme dans d'autres matériaux.⁶⁷ En effet, les feuillets ont une épaisseur inférieure au nanomètre, et cette distance de propagation est trop faible pour permettre la recombinaison excitonique. Les électrons peuvent être piégés dans la structure du talc comme mis en évidence par spectroscopie RPE :



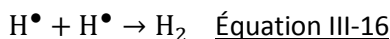
La seule source d'hydrogène possible dans le talc provient des groupements hydroxyle de structure $-MgOH$ qui vont, par capture d'un électron, produire des radicaux hydrogène et $-MgO^-$ (espèce diamagnétique non détectable par RPE) :



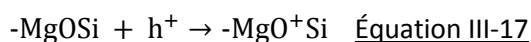
De plus, ces groupements hydroxyle peuvent aussi réagir avec un trou pour former un défaut $-O^\bullet$ (observé en RPE) et un proton H^+ qui formera H^\bullet après réduction par un électron :



Les radicaux hydrogène ainsi formés peuvent se combiner pour former du dihydrogène quantifié par chromatographie en phase gazeuse :



Les trous formés initialement (Équation III-11) peuvent générer des centres A, défauts déjà observés dans ce genre de système^{77,79,90} et mis en évidence par spectroscopie RPE. Ce centre est un trou localisé dans l'orbitale π d'un atome d'oxygène appartenant à la fois à la couche octaédrique et à la couche tétraédrique, qui est l'oxygène, liant un atome de silicium et un atome de magnésium dont la liaison Si-O est perpendiculaire au plan (ab) des feuillets (Figure III-31) (oxygène O3 dans la nomenclature des argiles) :



2. Réactivité du talc naturel

La réactivité du talc naturel est différente de celle du talc synthétique. Tout d'abord, le rendement radiolytique de production de dihydrogène est 33 fois plus faible que celui mesuré dans le talc synthétique. De plus, les défauts créés (notés D) décroissent avec le temps, et les lois cinétiques révèlent qu'ils se recombinaient avec des atomes d'hydrogène selon l'Équation III-4. Notons également que les défauts $-O^{\bullet-}$ et les centres-A ne sont pas détectés par RPE. Cela étant, ils peuvent être éventuellement masqués par le signal du manganèse.

Le faible rendement radiolytique s'explique d'une part, par la présence de cations d'éléments de transition dans le talc de Luzenac. En effet, comme l'a confirmé la spectroscopie Mössbauer, la quantité d'ions Fe^{3+} diminue au cours de l'irradiation alors que celle de Fe^{2+} augmente. Ceci s'explique par la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} par les électrons (Équation III-9) ou les atomes d'hydrogène (Équation III-10), et qui ne peuvent donc pas être les précurseurs du dihydrogène. Un autre candidat potentiel pour piéger les électrons pourrait être l'ion Mn^{2+} . Bien que visible sur les signaux obtenus en RPE, il est présent en quantité nettement moins importante que l'ion Fe^{3+} . Par ailleurs, sa réduction en Mn^{+ou0} est peu probable. Notons d'ailleurs qu'aucun changement dans le signal du manganèse n'a été observé par spectroscopie RPE. L'autre facteur pouvant faire baisser la réactivité du talc naturel est la présence de l'anion fluorure qui, bien que n'apparaissant pas dans la formule structurale, est présent sous forme de traces. Cette présence de fluorure peut donner lieu au piégeage des trous selon la réaction suivante :



La présence de ces réactions conduit à une libération moins importante d'atomes d'hydrogène, et donc, à une quantité moindre de dihydrogène.

3. Réactivité du talc au nickel

Nous avons vu dans le paragraphe sur la production de dihydrogène que l'augmentation de la teneur en nickel fait diminuer la production de dihydrogène (Figure III-12). Le rendement diminue nettement lorsque la teneur en nickel des échantillons augmente, passant de $(2,9 \pm 0,3) \times 10^{-8} \text{ mol.J}^{-1}$ à une valeur stable de $(3,2 \pm 1,0) \times 10^{-9} \text{ mol.J}^{-1}$. Cette dernière valeur est environ 3,7 fois plus importante que celle mesurée dans le talc naturel. Cependant, là où 150 ppm d'ions Fe^{3+} suffisent pour que le rendement radiolytique ait une valeur de $(8,7 \pm 0,8) \times 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$, au moins 10% de nickel sont nécessaires pour que le rendement soit de $(3,2 \pm 1,0) \times 10^{-9} \text{ mol.J}^{-1}$. Par ailleurs, du dihydrogène est toujours détecté, même lorsque l'échantillon contient 100% de nickel. Cette différence peut s'expliquer par une différence de réactivité entre le fer et le nickel vis-à-vis de la réduction. En effet, la réaction de réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} est un procédé à un électron, de potentiel redox 0,77 V alors que la réaction de réduction de Ni^{2+} en Ni est un procédé à deux électrons de potentiel redox -0,25 V. La réduction du nickel est donc moins probable que la réduction du fer. Par ailleurs, les trous peuvent, eux aussi, conduire à la production de dihydrogène. La ré-oxydation, par le trou, du centre réduit est possible. Il n'existe pas néanmoins de piège du trou, comme le sont les anions fluorure dans le talc naturel. Ces deux facteurs peuvent expliquer la grande différence de comportement entre l'échantillon de talc naturel et les talcs contenant du nickel.

Enfin, comme nous avons pu le voir ici, le radical hydrogène, précurseur de la molécule de dihydrogène, est une espèce essentielle intervenant dans les mécanismes réactionnels décrivant la réactivité du talc. Cependant, les caractéristiques aux temps très courts de ce radical formé par irradiation sont inconnues. Il est légitime de supposer que nombre de ces radicaux ont un temps de vie très court, contrairement aux atomes d'hydrogène très stabilisés et détectés par RPE. Ainsi, afin de mieux comprendre comment le confinement extrême peut affecter les propriétés de l'atome d'hydrogène, nous avons travaillé avec une équipe de l'université Mount Allison au Canada dirigée par le professeur Khashayar Ghandi afin de réaliser des expériences de spectroscopie de muon qui permettent de générer et d'étudier des isotopes exotiques de l'atome d'hydrogène.

VI. Caractérisation des propriétés de l'atome d'hydrogène dans le talc synthétique par spectroscopie de muon

Nous avons utilisé la spectroscopie de muon¹⁵⁴ afin d'étudier le radical hydrogène à des temps très courts, inférieurs à la microseconde. Cette étude est impossible à réaliser par radiolyse pulsée car le radical hydrogène possède un coefficient d'extinction molaire faible et il absorbe dans l'ultra-violet où beaucoup d'autres espèces absorbent elles-aussi. De plus, la spectroscopie RPE, qui nous a jusque-là servi à étudier ce radical, ne donne pas accès à des espèces très réactives qui pourraient disparaître en des temps très courts, et ce, même à basse température.

La spectroscopie de muon utilise, comme son nom l'indique, des muons qui sont des particules exotiques d'une durée de vie très courte se comportant de manière similaire à des protons légers ou à des électrons lourds selon qu'ils sont chargés positivement ou négativement.¹⁵⁴ Lorsqu'un muon chargé positivement (μ^+) s'attache à un électron, il forme un atome qui peut être considéré comme un isotope exotique de l'atome d'hydrogène H^\bullet , le muonium ($\text{Mu} \equiv \mu^+e^-$).¹⁵⁵⁻¹⁵⁷ Le muonium possède une masse égale à un neuvième de celle du radical hydrogène classique, avec quasiment le même rayon de Bohr (0,53 Å) et une énergie d'ionisation de 13,539 eV, très proche de celle de H^\bullet (13,598 eV). Le muonium peut également s'attacher à d'autres sites pour former des radicaux.^{155,158} Au cours de cette étude, nous ne nous sommes intéressés qu'à la formation de Mu à l'intérieur des échantillons solides et à son utilisation comme sonde locale très sensible des environnements électroniques et magnétiques de l'hydrogène.^{159,160} En effet, en raison de ces propriétés, l'étude de Mu reste l'un des moyens les plus efficaces, et, dans certains cas, le seul, d'étudier la structure électronique des atomes d'hydrogène ou des impuretés présentes dans des échantillons solides. Cette connaissance peut être obtenue via l'étude des interactions hyperfines du muonium piégé. En effet, la Constante de Couplage HyperFin (CCHF) est proportionnelle à la densité électronique autour du noyau d'un atome. Il s'agit donc d'une sonde expérimentale de la structure électronique des atomes et des matériaux possédant des électrons non appariés.

Le talc synthétique a été irradié avec des muons positifs (μ^+) sur la ligne M20 de l'installation TRIUMF à Vancouver (Canada) (Figure III-37).



Figure III-37. Installation TRIUMF de l'UBC (University of British Columbia) à Vancouver (Canada)

Les échantillons ont préalablement été soumis à plusieurs cycles de dégazage par pompage puis rinçage à l'azote, afin d'éliminer le dioxygène, puis ils ont été stockés dans un récipient étanche permettant le transport vers l'installation. Sur place, ils ont été gardés en boîte à gants mobile jusqu'aux mesures. Durant l'expérience, les échantillons ont été placés dans une cellule de Mylar aluminée scellée, elle-même placée dans un cryostat à écoulement horizontal de gaz (HGF) permettant de couvrir une gamme de températures de 2,8 à 330 K et compatible avec le spectromètre LAMPF utilisé. Ce dernier utilise une bobine de Helmholtz fournissant un champ magnétique pouvant atteindre 4000 Gauss et convenant pour les études en champ transverse et longitudinal.

Le principe de l'expérience est le suivant. Dans un premier temps, des pions, particules les plus légères de la famille des mésons, hadrons de spin entier, au repos se décomposent et fournissent des muons dont le spin initial est complètement polarisé antiparallèlement à leur direction d'émission, ou direction de propagation (Figure III-38). Le muon ainsi émis passe par un compteur qui déclenche une horloge. Il arrive ensuite sur l'échantillon où le champ magnétique transversal appliqué va imposer au spin du muon de s'orienter dans la même direction, créant un mouvement de précession à une fréquence donnée, dite fréquence de précession (Figure III-38). En parallèle, le muon peut capter un électron dans l'échantillon, et ainsi former le muonium, analogue du radical hydrogène, possédant quatre fréquences de précession propres dans le champ transversal, dont seulement deux sont suffisamment basses pour être résolues par un appareil de détection classique :

$$v_{12} = 1/2 [(v_e - v_\mu) - ((v_e + v_\mu)^2 + A_\mu^2)^{1/2} + A_\mu] \quad \text{Équation III-19}$$

$$v_{23} = 1/2 [(v_e - v_\mu) + ((v_e + v_\mu)^2 + A_\mu^2)^{1/2} - A_\mu] \quad \text{Équation III-20}$$

où v_{12} et v_{23} sont les fréquences de précession détectées, v_e et v_μ étant respectivement les fréquences de Larmor de l'électron ($2,80247 \text{ MHz G}^{-1}$) et du muon ($13,554 \text{ kHz G}^{-1}$) et A_μ la Constante de Couplage HyperFin (CCHF) pour le muonium dans son environnement particulier.

Le muon (dans le muonium) possédant une durée de vie de $2,2 \mu\text{s}$ va ensuite se désintégrer en un positron et en une paire neutrino/antineutrino. Le positron est émis de manière asymétrique, préférentiellement le long de la direction du spin du muon au moment de la désintégration (Figure III-38). Lorsque le positron est détecté, l'horloge est arrêtée et l'intervalle de temps est recueilli dans un histogramme. Après traitement, on en déduit les fréquences de précession v_{12} et v_{23} permettant de remonter à la CCHF, A_μ , du muonium dans son environnement particulier. Le talc synthétique a ici été

étudié à des températures de 3 à 320 K avec des combinaisons de champs magnétiques variant de 90 à 200 G et appliquées transversalement au spin initial des muons.

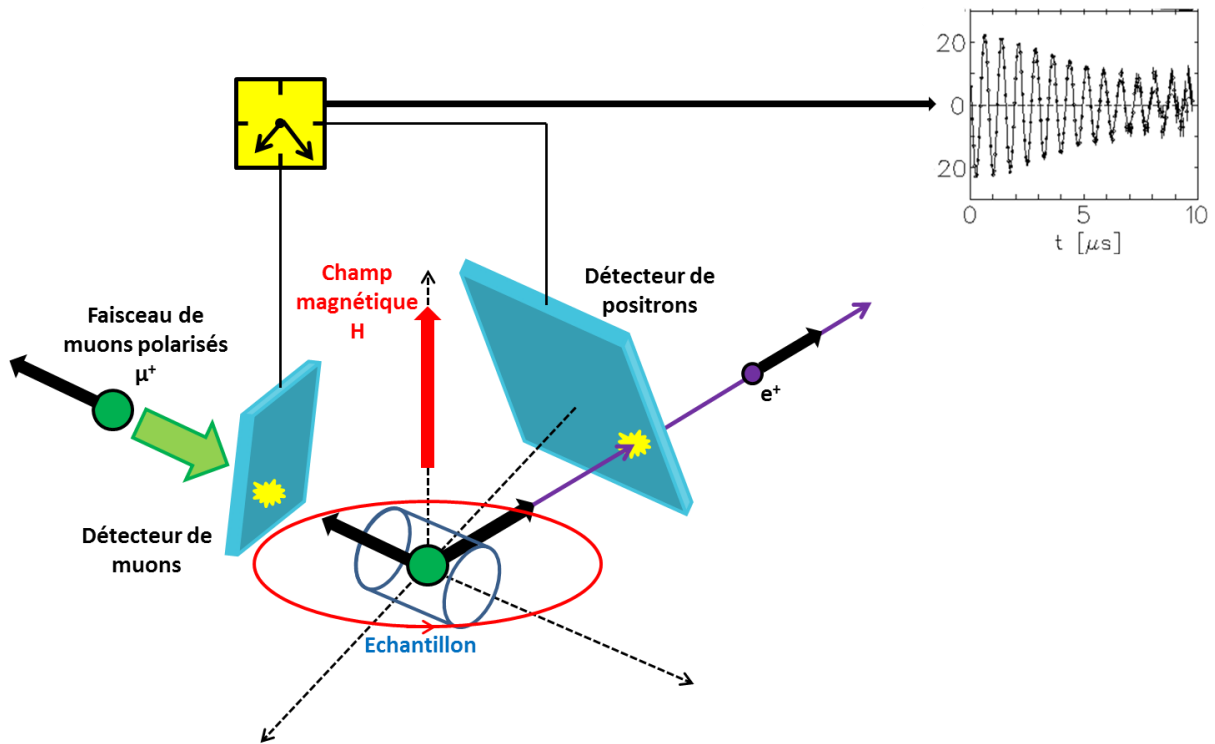


Figure III-38. Schéma décrivant le principe de fonctionnement de l'expérience de spectroscopie de muon

La comparaison des spectres obtenus à basse température, inférieure à 50 K, et à plus haute température, supérieure à 50 K, met en évidence l'existence de deux signaux différents du muonium (deux CCHF très différentes) attribués au muonium dans deux environnements bien distincts. En effet, lorsque la température est inférieure à 50 K, une seule CCHF peut être identifiée alors qu'à des températures supérieures à 50 K, on peut en identifier deux (Figure III-39).

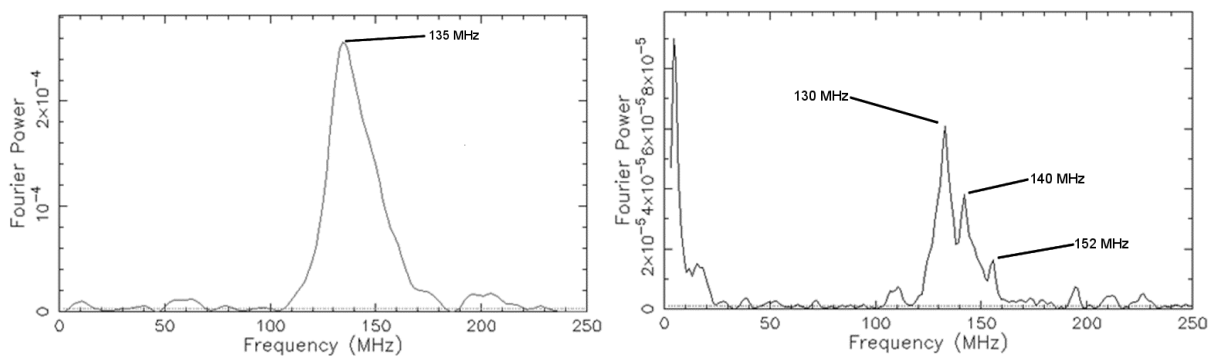


Figure III-39. Spectres de densité spectrale de puissance du talc synthétique placé dans un champ magnétique d'environ 100 G à 25 K (à gauche) et à 250 K (à droite)

On a une CCHF relativement faible d'environ 2000 MHz, correspondant aux pics à 130 MHz et à 152 MHz à 100 G, pour des signaux enregistrés à 250 K (Figure III-39, à droite) n'existant qu'à haute température (Tableau III-5) et pouvant être attribuée à une espèce piégée dans les cavités ditrigonales de la couche tétraédrique.¹⁶¹ On a également un autre signal, existant à basse et haute températures (Tableau III-5), possédant une CCHF d'approximativement 15000 MHz, correspondant, à 100 G, au pic

à 135 MHz à 25 K et au pic à 140 MHz à 250 K (Figure III-39). Cette valeur importante, environ 3,4 fois plus grande que celle obtenue dans le vide (4459 MHz),¹⁶² ne peut être que la signature d'un atome d'hydrogène confiné dans un espace bidimensionnel très restreint comme cela est prévu théoriquement.^{163,164} En effet, la constante de couplage hyperfin de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène, sous vide, en deux dimensions a été calculée pour être presque quatre fois supérieure à son équivalent en trois dimensions.¹⁶² Ici, le confinement dans l'espace interfoliaire est extrême, puisque son épaisseur est d'environ 3 Å, et est compatible avec le rayon du muonium qui est de 0,5 Å. Notons ici qu'il s'agit de la première détermination expérimentale de la constante de couplage hyperfin d'un atome dans un confinement bidimensionnel.

Pour des températures inférieures à 50 K, le signal possédant la CCHF la plus faible disparaît, ne laissant qu'un signal avec une CCHF d'environ 13000-14000 MHz attribué à Mu (analogue de H•) piégé dans l'espace interfoliaire (Tableau III-5).

Température (K)	CCHF de Mu du site SiO (MHz)	CCHF de Mu dans l'espace interfoliaire (MHz)
3		13000 ± 200
25		13000 ± 200
50	2300 ± 160	14100 ± 340
250	1800 ± 70	15000 ± 400
320	1900 ± 100	15000 ± 600

Tableau III-5. Constante de Couplage HyperFin CCHF du muonium Mu dans les deux sites en fonction de la température

L'explication la plus probable à ces observations est que le muonium est initialement formé dans l'espace interfoliaire par la capture d'un électron par un muon incident. Pour des températures suffisamment élevées, à des temps inférieurs à la nanoseconde, Mu peut diffuser loin de l'espace interfoliaire fortement confiné vers des zones moins confinées telles que les cavités ditrigonales de la couche tétraédrique des feuillets. En effet, les vibrations du réseau cristallin et l'énergie thermique accrue de Mu peuvent lui permettre de passer la barrière d'énergie potentielle pour diffuser de l'espace interfoliaire vers les cavités ditrigonales. Ainsi, il y aurait équilibre de Mu dans ces deux sites différents, expliquant l'apparition d'un signal avec une CCFH d'environ 2000 MHz lorsque la température augmente (Tableau III-5) et la diminution de la fraction du signal bidimensionnel (CCFH d'environ 15000 MHz). Aux températures plus basses, Mu resterait «piégé» dans l'espace interfoliaire. Il est donc clair qu'à des temps très courts ($t < 0,05 \mu\text{s}$), quand la CCHF d'environ 15000 MHz est encore reconnaissable, le radical hydrogène est confiné dans un environnement bidimensionnel.

Dans le but d'expliquer les raisons de la formation du muonium dans l'espace interfoliaire, il faut identifier les régions où la densité électronique est la plus élevée, car c'est dans ces régions que le muon positif va principalement s'implanter. Par ailleurs, il va pouvoir former un muonium dans les zones où les électrons sont présents, i.e. au niveau des sites possédant l'énergie d'ionisation la plus faible.

Des calculs ont donc été effectués par l'équipe du Professeur Khashayar Ghandi afin d'identifier les sites d'énergies d'ionisation les plus faibles ainsi que les zones de forte densité électronique. Compte tenu des temps de calcul extrêmement longs nécessaires à la modélisation de l'ensemble du système à l'aide d'une approche *ab initio*, il a été décidé d'opter pour une modélisation en « couches », pour laquelle le niveau de précision est élevé sur une partie du système et plus faible sur les autres. Pour cela, le programme ONIOM¹⁶⁵ disponible avec le programme Gaussian¹⁶⁶ a été utilisé. ONIOM

permet de relier des calculs très précis sur une partie réduite d'un grand système avec des calculs de niveau inférieur sur le reste du système.¹⁶⁵ ONIOM (B3LYP/6-31G(d,p):PM3) a été utilisé pour calculer les énergies et les densités électroniques en un point d'après les données DRX de la structure du talc.¹⁶⁷ La partie la plus importante du système, i.e. la partie interne, a été traitée à un niveau théorique élevé par la méthode de la fonctionnelle de la densité B3LYP^{168,169} avec la base 6-31G (d,p), et le reste du système (partie dite externe) a été décrit par une méthode moins exigeante, qui est la méthode semi-empirique PM3.¹⁷⁰

Ces calculs donnent une vue qualitative de la densité électronique dans le talc synthétique (Figure III-40).

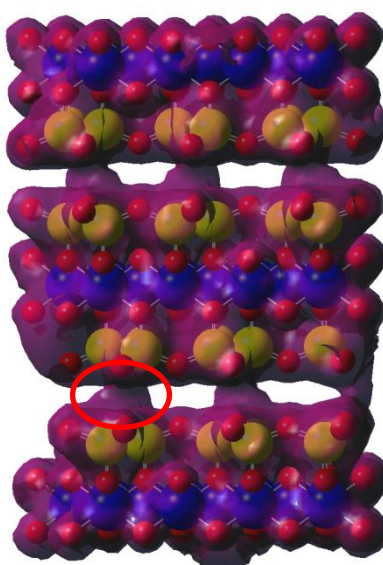


Figure III-40. Représentation de la densité électronique calculée (en violet) dans le talc. L'espace interfoliaire présente des zones où la densité électronique est particulièrement importante (un exemple est entouré en rouge)

Ces résultats montrent qu'une partie de la densité électronique majoritairement localisée sur les feuillets se décharge localement dans l'espace interfoliaire, créant des zones de densité électronique importantes dans cet espace, comme mis en évidence par l'ellipse rouge sur la Figure III-40. De plus, l'existence de deux couches de densité électronique de part et d'autre de l'espace interfoliaire implique l'existence d'un champ électrique important au centre de ce dernier.¹⁷¹ Par conséquent, une charge positive ponctuelle telle que le muon est stabilisée à ce niveau.

En utilisant ONIOM, il est également possible de calculer les énergies d'ionisation des différents sites d'ionisation potentiels pris séparément, en dehors du réseau, i.e. l'énergie d'ionisation en phase gazeuse de chaque groupe. Le calcul est ensuite répété avec le réseau total où les groupes utilisés sont considérés comme la partie interne et le reste du réseau comme la partie externe (Tableau III-6).

Site d'ionisation	Energie d'ionisation (kJ.mol ⁻¹)
<i>MgOH</i>	472
<i>SiOMg</i>	473
<i>SiO</i>	12
<i>MgOMg</i>	48

Tableau III-6. Energies d'ionisation de différents sites possibles d'ionisation dans le talc synthétique

L'énergie d'ionisation la plus faible calculée correspond aux groupes *SiO* en bordure de l'espace interfoliaire (Tableau III-6). Par conséquent, c'est au niveau de ces sites que le muon est le plus susceptible de capter un électron pour former le muonium.

Cette combinaison d'une densité électronique élevée et d'une énergie d'ionisation faible fournit un argument fort pour expliquer que l'espace interfoliaire est la zone privilégiée de formation du muonium et donc, par analogie, du radical hydrogène dans le talc. Nous avons donc réalisé ici la première détection expérimentale d'atomes d'hydrogène confinés dans l'espace interfoliaire (environnement bidimensionnel) de matériaux argileux et nous avons pu montrer que l'espace interfoliaire constitue une zone privilégiée pour le piégeage du radical hydrogène aux temps très courts. Par ailleurs, cette espèce a des propriétés électroniques particulières avec une constante de couplage hyperfin de 15000 MHz, ce qui est 3,4 fois plus grand que la valeur obtenue dans le vide et est cohérent avec des prédictions théoriques réalisées en modélisant un confinement purement bidimensionnel.

Aucune observation de ce genre n'a été possible par spectroscopie RPE. Ceci est dû au fait que les espèces observées ont des temps de vie très courts, inférieurs à la microseconde, et ce, même à très basse température.

D'autres expériences de spectroscopie de muon ont été réalisées sur des talcs synthétiques dopés au nickel ainsi que sur des matériaux argileux gonflants (montmorillonites) afin d'étudier, dans ce dernier cas, la séquestration du dioxyde de carbone. Les résultats obtenus sont actuellement en cours d'interprétation.

VII. Conclusion

Il était déjà bien connu que les rayonnements ionisants pouvaient induire des phénomènes de radiolyse dans des matériaux oxydes / hydroxydes tels que des minéraux argileux et conduire à une production de défauts et de dihydrogène. Cependant, les mécanismes de cette production étaient encore mal connus en raison de la complexité intrinsèque de ces matériaux (influence de divers paramètres tels que la structure, les impuretés, la teneur en eau ...). Nous avons, dans ce chapitre, été en mesure de rationaliser la réactivité sous irradiation du talc, un matériau simple et non gonflant, qu'il soit synthétique ou naturel, à l'aide de mécanismes réactionnels.

Dans le talc synthétique anhydre, le rendement radiolytique de production de dihydrogène peut être très élevé, voire proche de celui de l'eau liquide, lorsqu'il est irradié avec un fort débit de dose. Ceci met en évidence l'efficacité de la radiolyse des groupes hydroxyle de structure et de la recombinaison des radicaux hydrogène formés. Cette réactivité est assez différente dans le talc naturel. En effet, le rendement radiolytique mesuré est une trentaine de fois moins élevé que dans le cas précédent. Ceci peut être expliqué par la présence de différents éléments (fer, fluor...) jouant le rôle de piège des

espèces primaires formées par irradiation, comme l'ont notamment montré les expériences de spectroscopie Mössbauer.

Des expériences de RPE nous ont également permis d'identifier les espèces paramagnétiques formées par les rayonnements ionisants et ainsi de proposer des mécanismes de réaction détaillés dans le talc irradié. Nous avons également vu que les deux systèmes présentaient une rare et exceptionnelle aptitude à piéger les radicaux hydrogène sur des temps longs, jusqu'à 7 jours pour le talc synthétique à température ambiante. Cette capacité provient de la structure 2:1 (TOT) de ces matériaux argileux, qui est particulièrement stabilisante pour les atomes d'hydrogène emprisonnés dans la couche octaédrique des feuillets, ainsi que de l'absence de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Nous avons également pu voir, à l'aide de la spectroscopie de muon, qu'aux temps très courts, des muoniums, équivalents exotiques de l'atome d'hydrogène, étaient formés dans l'espace interfoliaire, et étaient caractérisés par une constante de couplage hyperfin plus de trois fois supérieure à celle mesurée dans le vide, ce qui est caractéristique d'un confinement bidimensionnel, en accord avec les prévisions théoriques. Ces atomes d'hydrogène, très réactifs, ne peuvent être détectés que par cette technique particulière. D'autres atomes d'hydrogène, beaucoup plus stables, ont pu, eux, être détectés par RPE.

La compréhension des mécanismes réactionnels conduisant à la production de dihydrogène et à la formation de défauts dans les minéraux argileux est importante dans le contexte du stockage géologique profond des déchets nucléaires. Les minéraux argileux sont des exemples de matériaux de confinement bidimensionnel dans lesquels une réactivité spécifique et intéressante peut être mise en évidence. Tous ces résultats ont cependant été obtenus sur des argiles non gonflantes et totalement sèches. Que deviendrait cette réactivité si l'on complexifiait le système en introduisant de l'eau dans l'espace interfoliaire ? Cela revient, pour les argiles, à générer un déficit de charge dans les feuillets, par substitution d'un cation trivalent par un cation divalent par exemple, nécessitant ainsi la présence d'un cation compensateur dans l'espace interfoliaire. Le fait d'ajouter de l'eau conduit donc à plusieurs changements: la charge des feuillets, la présence du cation compensateur, la quantité d'eau. Ce sont ces paramètres dont nous avons tenté de comprendre l'influence par l'étude de deux argiles gonflantes synthétiques : une montmorillonite et une saponite.

Chapitre IV. Comportement sous irradiation d'argiles gonflantes

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la réactivité du talc, synthétique et naturel, qui est un matériau argileux non gonflant. Ces résultats vont désormais nous permettre de mieux comprendre le comportement de matériaux gonflants. Nous nous sommes donc intéressés à deux argiles synthétiques gonflantes, deux smectites, dont le feuillet est chargé positivement en raison de substitutions cationiques hétérovalentes, l'une trioctaédrique, la saponite, dont tous les sites octaédriques sont occupés par des cations Mg^{2+} , l'autre dioctaédrique, la montmorillonite, dont l'occupation octaédrique est 2/3.

Les compositions choisies correspondent à des argiles de même charge, 0,5, compensée par le sodium dans l'espace interfoliaire. La saponite, dont la composition $\text{Na}_{0,5}\text{Mg}_3(\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, est dérivée de celle du talc $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, par le remplacement partiel de Si^{4+} par Al^{3+} en sites tétraédriques. La charge du feuillet de la saponite est donc générée exclusivement en couche tétraédrique. Et la montmorillonite, $\text{Na}_{0,5}(\text{Al}_{1,5}\text{Mg}_{0,5})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, caractérisée par une composition tétraédrique purement siliceuse et dont la charge est générée, à partir de la composition de la pyrophyllite $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, par le remplacement partiel de Al^{3+} par Mg^{2+} en sites octaédriques (Figure IV-1).

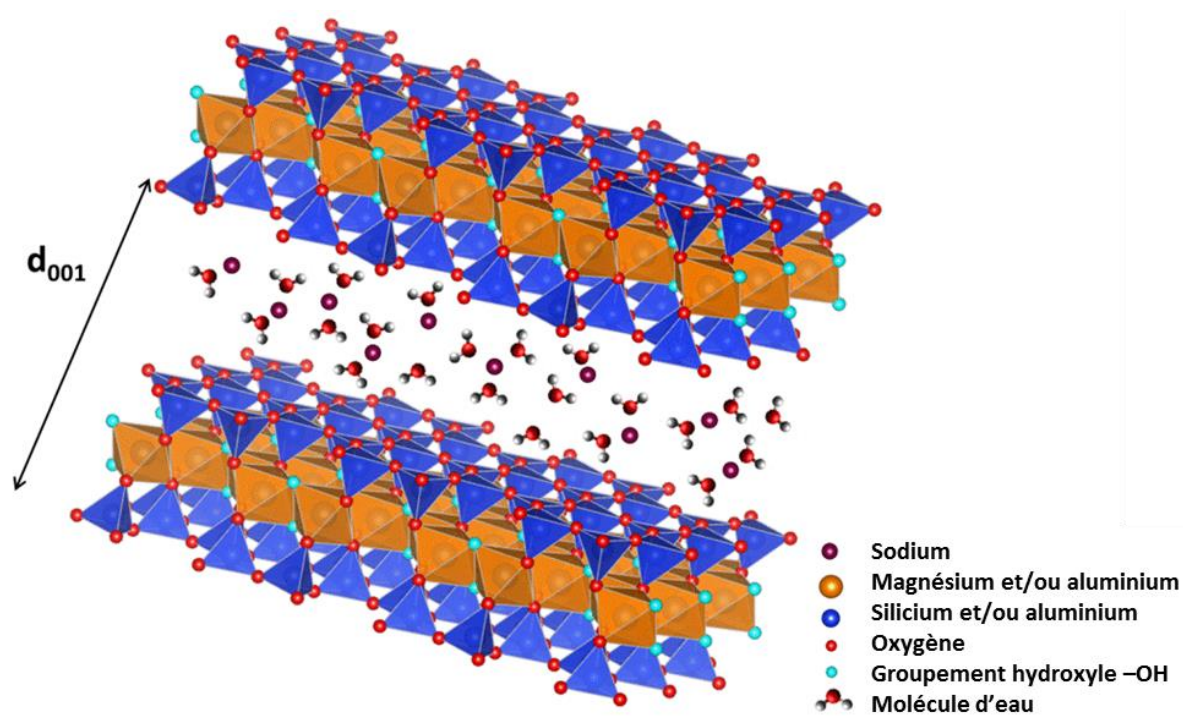


Figure IV-1. Structure de la saponite et/ou montmorillonite. L'espace interfoliaire contient les cations compensateurs et de l'eau. La distance d_{001} est représentée sur la figure

Nous allons étudier ici ces deux échantillons synthétiques et nous intéresser aux différences de réactivité observées par rapport au talc, et dues aux phénomènes d'hydratation.

Le présent chapitre décrira d'abord les échantillons, leur production de dihydrogène sous irradiation, puis tentera de déterminer les espèces réactives produites sous irradiation, et l'influence de la présence d'eau sur la nature de ces dernières via l'utilisation de la spectroscopie RPE et de la radiolyse pulsée. Enfin, les mécanismes réactionnels induits par l'action des rayonnements ionisants seront détaillés. Tous ces résultats ont fait l'objet d'une publication.¹⁷²

I. Caractérisation de la saponite et de la montmorillonite

L'étape préalable de description des échantillons se révèle ici particulièrement importante car les matériaux évoluent avec l'humidité relative. Par ailleurs, et de manière similaire à ce qui a été observé dans le cas du talc, les types de rayonnement et les doses utilisées n'induisent pas de changements significatifs identifiables par les techniques de caractérisations utilisées (microscopie MEB, DRX, ATG et spectroscopie IR). De ce fait, les résultats des analyses présentées ici vont principalement se

concentrer sur l'état des échantillons avant irradiation. Les caractérisations, par diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique des échantillons après irradiation seront données dans la section II.

1. Microscopie MEB de la saponite et de la montmorillonite

La Figure IV-2 présente des images de microscopie électronique à balayage de la montmorillonite et de la saponite. Notons qu'il n'a pas été possible, comme dans le cas du talc, d'identifier une quelconque modification entre les échantillons irradiés et non irradiés.

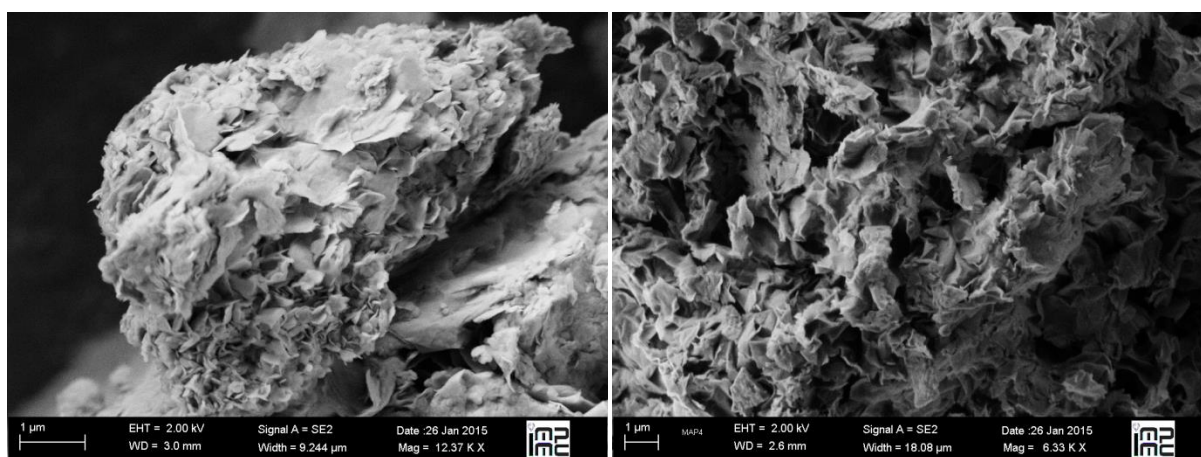


Figure IV-2. Images MEB de la saponite synthétique (à gauche) et de la montmorillonite synthétique étudiées (à droite)

Ces deux échantillons, bien que différents dans leur composition, présentent des morphologies très similaires. En effet, il est possible de distinguer des « pétales » qui sont en réalité des empilements de feuillets.

L'analyse élémentaire EDS permet, comme dans le cas du talc, d'identifier, dans ces échantillons, les éléments majoritairement présents, sauf les atomes d'hydrogène (Figure IV-3). La différence de composition entre la saponite et la montmorillonite est visible, ici, avec les rapports très différents des trois éléments Mg, Al et Si. Pour la saponite, la couche octaédrique est intégralement magnésienne, alors que pour la montmorillonite, le rapport magnésium/aluminium est de 1:3. Dans la montmorillonite, la couche tétraédrique est purement siliceuse alors que le rapport Si:Al est de 7:1 dans la saponite. Ces rapports expliquent les différences d'intensité observées dans les spectres EDS, l'intensité des rayons X produits étant directement proportionnelle à celle des différents éléments.¹⁷³ De plus, le déficit de charge choisi (0,5) pour les deux composés implique que la quantité du cation compensateur, le sodium, est la même dans les deux échantillons, ce qui est cohérent avec les signaux du sodium observés (Figure IV-3). Notons ici que nous avons également effectué des analyses par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry en anglais, ou ICP-MS) afin de déterminer la nature et les quantités d'impuretés présentes dans ces échantillons. Cette technique permet de quantifier des éléments présents à des concentrations très faibles dans les échantillons, mis en solution par attaque acide. Cependant, ces expériences n'ont pas abouti car la phase de dissolution précédant l'injection en ICP-MS est extrêmement longue et difficile avec ces matériaux argileux. L'acide nitrique concentré et l'eau régale utilisés à chaud ont été testés sans succès dans les deux cas. Des données de la littérature suggèrent qu'il faut, pour réussir l'étape de dissolution, utiliser un mélange d'acides nitrique, chlorhydrique et fluorhydrique ou un flux d'acide chlorhydrique pendant plusieurs centaines d'heures par exemple, ce que nous n'avons pas tenté.^{174,175}

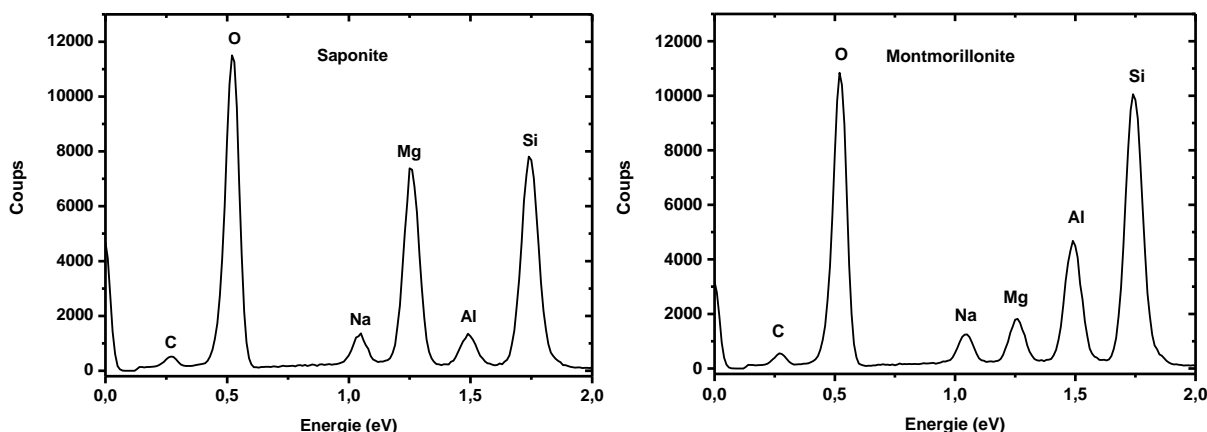


Figure IV-3. Spectres EDS de la saponite (à gauche) et de la montmorillonite (à droite)

Les autres caractérisations employées (DRX, ATG et spectroscopie infrarouge) nous ont permis de caractériser la quantité d'eau dans les différents matériaux argileux, en fonction de l'humidité relative, ce qui constitue un prérequis indispensable à la bonne compréhension des résultats de production de dihydrogène sous irradiation.

2. Evolution de la distance basale dans les matériaux en fonction de l'humidité relative, caractérisée par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X constitue une technique incontournable pour l'étude des argiles. En particulier, elle permet, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, de connaître l'état d'hydratation des matériaux par la détermination de la distance d_{001} (Figure IV-6).²⁶⁻²⁹ Les Figure IV-4 et IV-5 présentent des exemples de diffractogrammes obtenus avec la saponite et la montmorillonite synthétiques. Ils permettent de quantifier l'évolution de la distance basale avec l'humidité relative. Ainsi, dans le cas de la saponite, à 11% d'humidité relative, il n'y a qu'une seule couche d'eau dans l'espace interfoliaire alors qu'à 97% d'humidité relative, deux couches d'eau sont présentes. De manière très intéressante, notons que, dans le cas de la montmorillonite à 43% d'humidité relative, un état intermédiaire d'hydratation est détecté, avec la cohabitation de deux états (une et deux couche(s) d'eau dans l'espace interfoliaire), puisque la raie (001) présente deux extrema (Figure IV-5).²⁶ C'est un phénomène d'interstratification aléatoire de deux types de feuillets,²⁶ l'un avec une couche d'eau dans l'espace interfoliaire et l'autre avec deux couches d'eau. Remarquons également que lorsque ce phénomène d'interstratification se manifeste, il y a une perte de rationalité importante dans les positions des raies 00ℓ de diffraction ($\ell \times d_{00\ell} \neq d_{001}$, visible ici par un léger décalage des positions des raies 00ℓ).

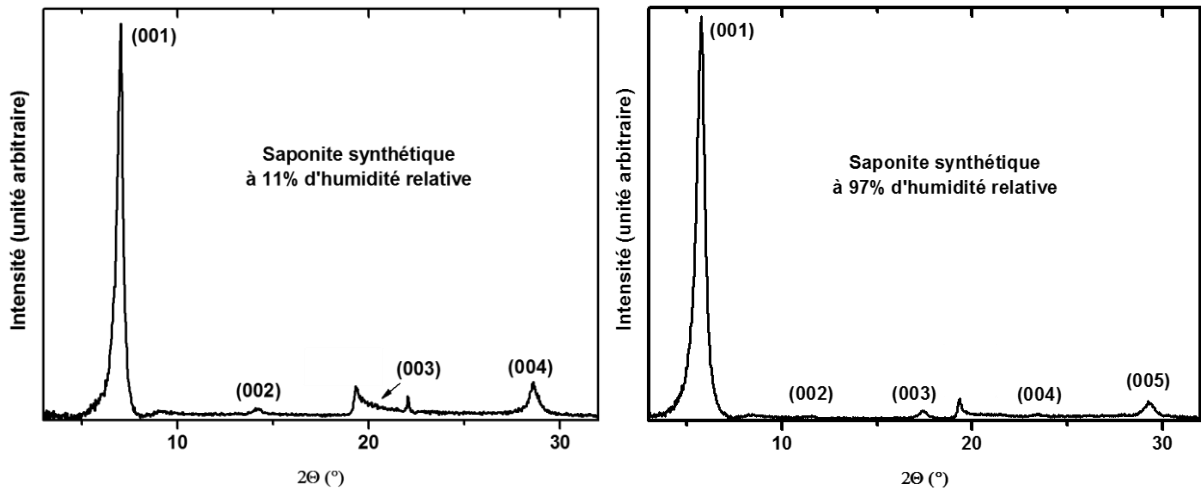


Figure IV-4. Diffractogrammes X de la saponite à deux humidités relatives très différentes : 11% (à gauche) et 97% (à droite)

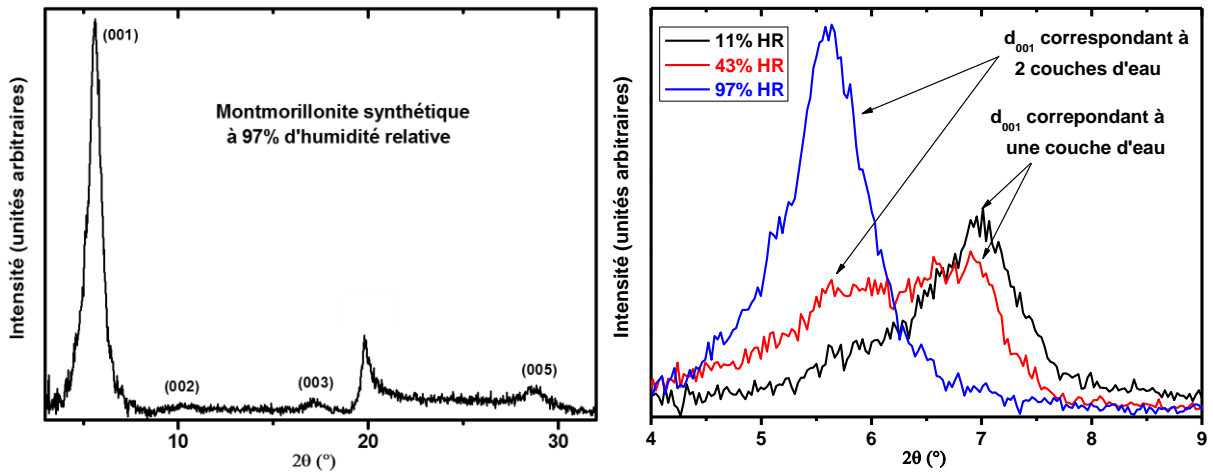


Figure IV-5. Diffractogramme X de la montmorillonite à 97% (à gauche) et agrandissement de la raie de diffraction (001) de la montmorillonite (à droite) à 3 humidités relatives. Cet agrandissement permet de voir comment la montmorillonite peut contenir 1, 2 ou simultanément 1 et 2 couche(s) d'eau dans l'espace interfoliaire

Ces diagrammes de diffraction, systématiquement enregistrés avant et après irradiation pour chaque humidité relative, nous ont permis de déduire les graphiques de la Figure IV-6. Ils représentent bien une évolution en étapes de l'état d'hydratation de la saponite et de la montmorillonite synthétiques étudiées.²⁶⁻²⁹ Une seule couche d'eau est présente dans l'espace interfoliaire pour une humidité relative allant de 0 à 43%, excepté dans le cas de la montmorillonite où un état intermédiaire à une et deux couche(s) d'eau est observé à 43% d'humidité relative. Enfin, de 43 à 97%, deux couches d'eau existent dans l'espace interfoliaire. Précisons que le diffractogramme de la saponite à 0% d'humidité relative n'a jamais pu être enregistré de façon satisfaisante car, à cette humidité relative, l'intensité des signaux est trop faible pour qu'ils soient exploitables.

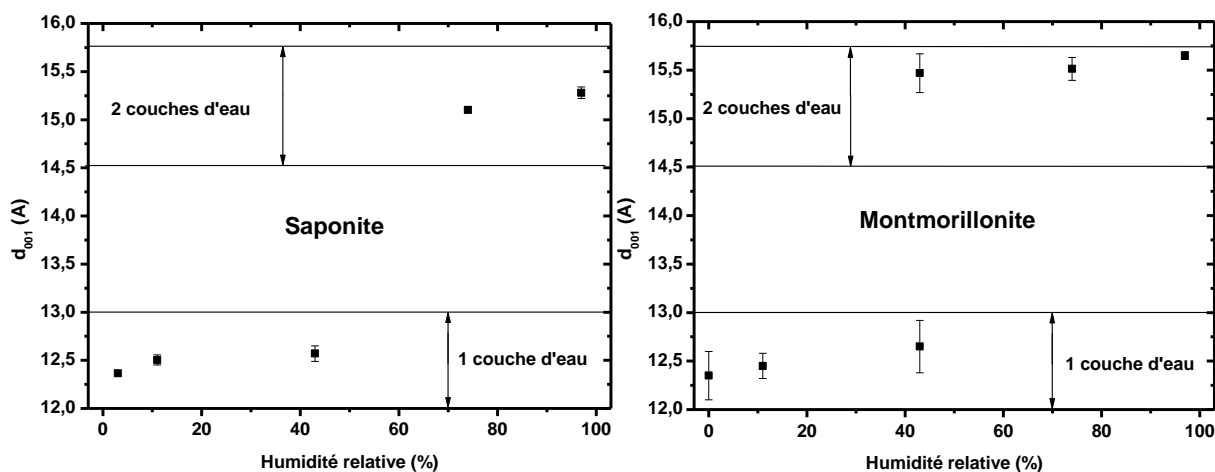


Figure IV-6. Evolution de la distance d_{001} de la saponite synthétique (à gauche) et de la montmorillonite synthétique (à droite) en fonction de l'humidité relative

La diffraction des rayons X, bien que donnant des renseignements sur le nombre de couches d'eau dans l'espace interfoliaire, ne permet pas de quantifier réellement la quantité d'eau dans ces échantillons pour chaque humidité relative. Nous avons donc réalisé de manière systématique l'analyse thermogravimétrique de chaque échantillon.

3. Détermination de la quantité d'eau par analyse thermogravimétrique

Les graphiques de la Figure IV-7 présentent les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique de la saponite et de la montmorillonite synthétiques. Les courbes sont mesurées de 25 à 900°C, avec également un agrandissement pour la plage de températures allant de 25 à 200°C, afin de mieux visualiser les différentes régions de perte d'eau. Il en existe deux bien distinctes : i) une de 40 à 110°C, et ii) une autre de 110 à 150°C. Ces deux régions sont particulièrement visibles dans le cas de la saponite à 97% d'humidité relative. Pour les autres échantillons, il est nécessaire d'utiliser, dans chaque cas, les courbes DTG afin de les identifier précisément. L'eau évacuée à des températures supérieures à 110°C correspond à des molécules d'eau fortement liées au cation compensateur (sodium) et à la surface des feuillets, alors que l'eau qui est éliminée à des températures inférieures à 110°C correspond à des molécules d'eau bien plus faiblement liées, typiquement celles qui sont présentes en seconde sphère de solvation ou dans la porosité interparticulaire pour des humidités relatives supérieures à 43%.

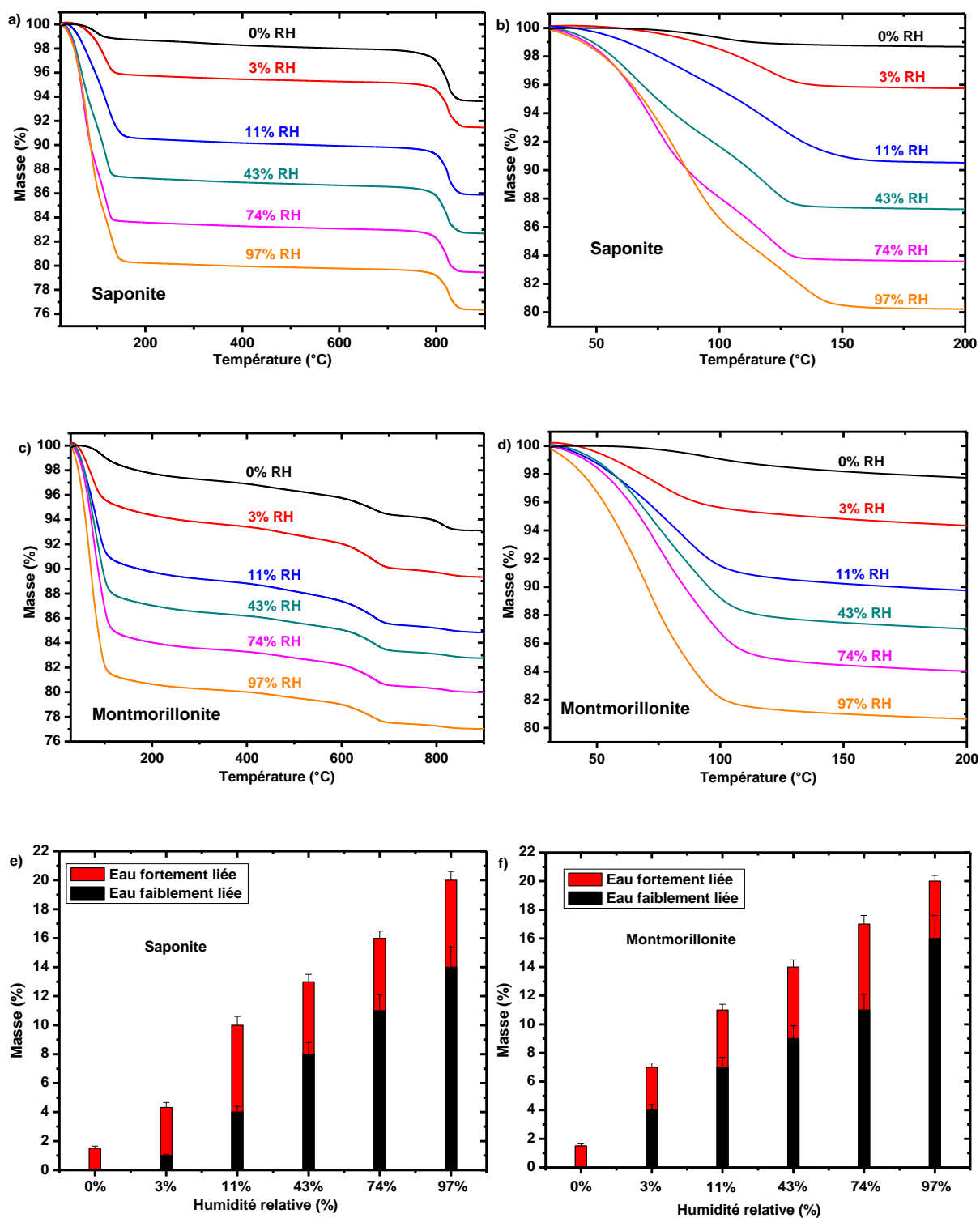


Figure IV-7. (a) Courbes ATG de la saponite entre 25 et 900°C, (b) courbes ATG de la saponite entre 25 et 200°C, (c) courbes ATG de la montmorillonite entre 25 et 900°C, (d) courbes ATG de la montmorillonite entre 25 et 200°C et évolution de la masse d'eau faiblement liée (perte de masse entre 40 et 110°C environ) et de la masse d'eau fortement liée (perte de masse entre 110 et 150°C environ) pour (e) la saponite et pour (f) la montmorillonite.

Pour bien comprendre cette séparation en différents types d'eau, il est important de rappeler ici les résultats obtenus par Emmanuel Rinnert au cours de son travail de thèse⁸ sur l'hydratation des argiles gonflantes et qui ont fait l'objet d'une section dans le chapitre I. L'eau fortement liée est présente aux

humidités relatives les plus faibles (de 0 à 15% environ). L'eau plus faiblement liée correspond aux molécules d'eau engagées dans un réseau relativement étendu de liaisons hydrogène (Figure I-15 p. 17).

A partir de ces mesures, il est possible de déduire l'évolution de la quantité d'eau totale en fonction de l'humidité relative, mais également de déterminer les quantités d'eau faiblement et fortement liées (Figure IV-7). Ces résultats montrent que les molécules d'eau fortement liées sont toujours présentes, même à 0% d'humidité relative, car ce sont des molécules extrêmement difficiles, voire impossible à évacuer. La quantité de ces molécules d'eau fortement liées est, en revanche, quasiment constante dès 11% d'humidité relative. Les molécules d'eau faiblement liées sont totalement absentes à 0% d'humidité relative et leur quantité augmente presque linéairement avec l'humidité relative (Figure IV-7). Ainsi, l'hydratation des échantillons est un processus par étapes (1 puis 2 couches d'eau), mais également un processus « continu » puisque la quantité de molécules d'eau faiblement liées, i.e., de molécules d'eau engagées dans des sphères de solvation plus éloignées du cation, augmente continument.

Enfin, des spectres infrarouge ont également été enregistrés en fonction de l'humidité relative. Ils complètent l'image des processus d'hydratation.

4. Spectroscopie infrarouge de la saponite et de la montmorillonite synthétiques

Les spectres infrarouge de la saponite et de la montmorillonite synthétiques étudiées, enregistrés en mode ATR, sont présentés sur la Figure IV-8 en fonction de l'humidité relative. Le détail de l'attribution des bandes principales est donné dans le Tableau IV-1. Les bandes de vibration d'élongation des liaisons O-H des molécules d'eau, détectées entre 3000 et 3700 cm^{-1} , permettent d'évaluer l'état d'hydratation des échantillons. Par ailleurs, l'intensité de ces bandes augmente avec l'humidité relative. Il est cependant périlleux d'utiliser cette technique pour quantifier de manière précise l'eau dans les échantillons, puisque, comme nous l'avons dit dans le chapitre II, la correction du signal ATR est délicate.

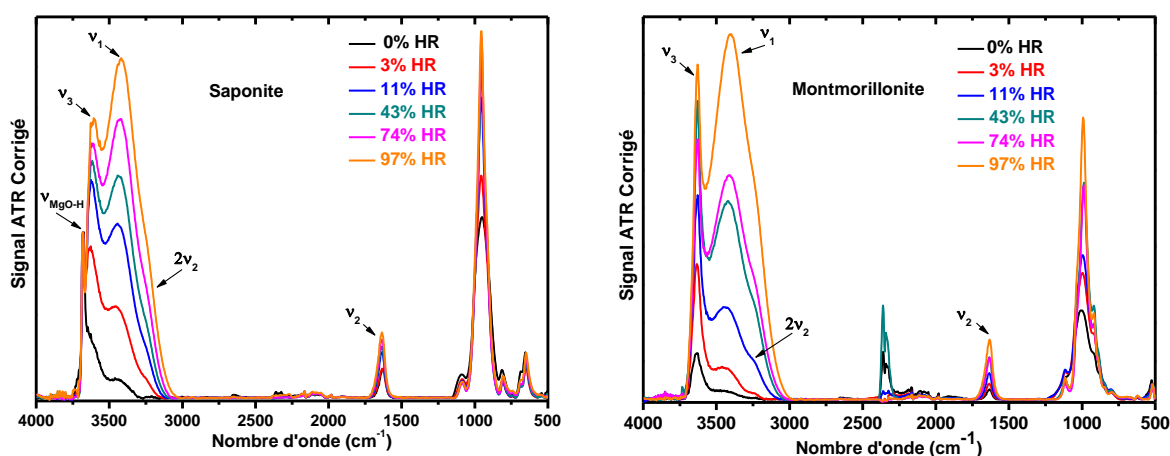


Figure IV-8. Spectres ATR de la saponite synthétique (à gauche) et de la montmorillonite synthétique (à droite) à six humidités relatives : 0% (noir), 3% (rouge), 11% (bleu), 43% (cyan foncé), 75% (magenta) et 97% (orange). Les spectres de la saponite ont été normalisés en utilisant la bande de structure à 650 cm^{-1} et ceux de la montmorillonite ont été normalisés grâce à la bande à 527 cm^{-1} (Tableau IV-1)

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité	Mode de vibration associé ¹⁷⁶⁻¹⁸⁰
3700	Moyenne	Vibration d'élongation MgO-H
3700-3000	Forte ou moyenne	Vibration d'élongation O-H (eau)
1630	Moyenne	Pliage de l'eau
1115-950	Forte ou moyenne	Vibration d'élongation Si-O
920-843 (montmorillonite)	Forte ou moyenne	Déformation O-H lié au cation
805 (saponite)	Faible	Vibration d'élongation symétrique Si-O-Si
798 (montmorillonite)	Faible	Déformation Si-O perpendiculaire à l'axe optique
650 (saponite)	Moyenne	Déformation Si-O parallèle à l'axe optique
527 (montmorillonite)	Faible	Vibration d'élongation Mg-(OH)

Tableau IV-1. Bandes infrarouge (nombre d'onde, intensité et attribution) détectées dans la saponite et la montmorillonite¹⁷⁶⁻¹⁸⁰

En revanche, il est possible de suivre l'évolution du nombre d'onde du maximum d'absorbance de la bande d'élongation O-H en fonction de l'humidité relative, ce qui donne des informations sur la force de la liaison hydrogène dans l'espace interfoliaire.¹⁷⁹ Comme le montre le Tableau IV-2, la position du maximum de la bande O-H diminue quand l'humidité relative augmente, ce qui traduit le renforcement du réseau de liaisons hydrogène dans l'espace interfoliaire.¹⁸¹

Humidité relative (%)		0	3	11	43	74	97
Maximum de la bande d'élongation O-H (cm ⁻¹)	Saponite	3460	3454	3448	3439	3430	3418
	Montmorillonite	3460	3455	3439	3422	3410	3403

Tableau IV-2. Position du maximum de la bande d'élongation O-H en fonction de l'humidité relative dans la saponite et la montmorillonite

Nous avons donc, grâce aux techniques de DRX, d'ATG et de spectroscopie IR, été en mesure de caractériser les échantillons et leur état d'hydratation. Ces informations sont importantes pour comprendre les rendements radiolytiques mesurés.

II. Production de dihydrogène pour la saponite et la montmorillonite synthétiques irradiées

1. Irradiation à fort débit de dose

Afin d'évaluer la réactivité de ces échantillons sous irradiation, le rendement de production de dihydrogène a été mesuré, suite aux irradiations réalisées à fort débit de dose avec des électrons accélérés. La Figure IV-9 montre les productions cumulées de dihydrogène obtenues avec la saponite et la montmorillonite synthétiques aux six humidités relatives étudiées. Ces données ont permis de déterminer les rendements radiolytiques de production de dihydrogène des échantillons, pour chacune de ces humidités (Figure IV-10).

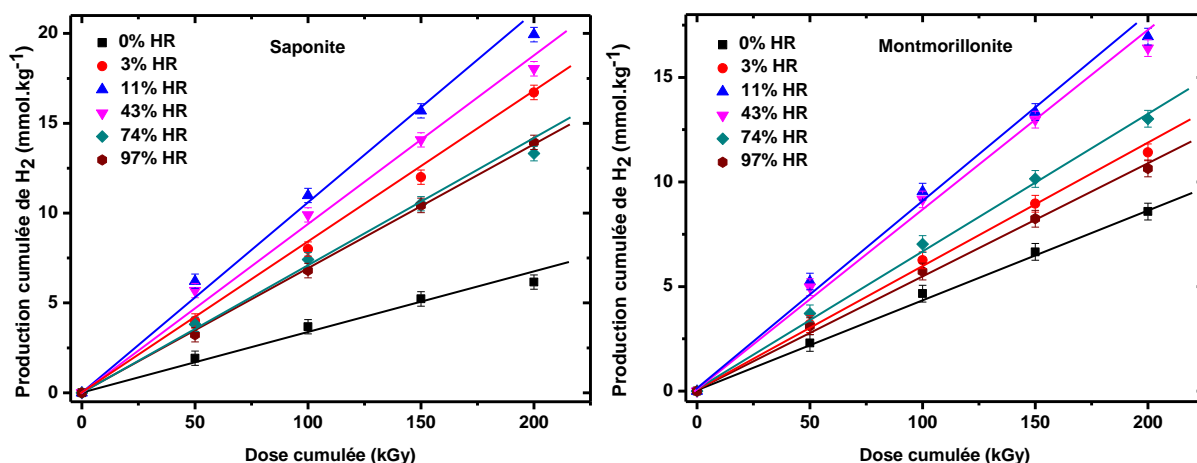


Figure IV-9. Production cumulée de dihydrogène pour la saponite synthétique (à gauche) et pour la montmorillonite synthétique (à droite) en fonction de la dose cumulée, pour les six humidités relatives étudiées. Les droites, obtenues par régressions linéaires, sont également représentées

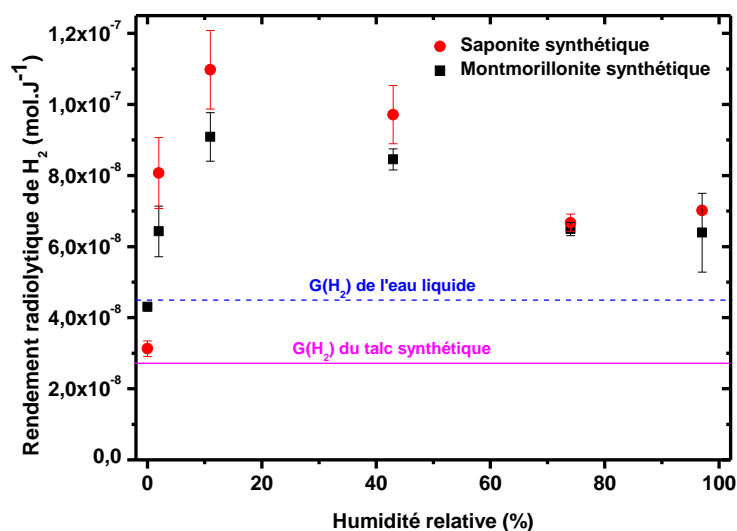


Figure IV-10. Rendements radiolytiques de production de dihydrogène en fonction de l'humidité relative pour la saponite synthétique (en rouge) et la montmorillonite synthétique (en noir). Les valeurs des rendements radiolytiques obtenues dans l'eau liquide et dans le talc synthétique sont données à titre de comparaison

L'évolution du rendement radiolytique avec l'humidité relative, ainsi que les valeurs mesurées, sont similaires pour la saponite et la montmorillonite, ce qui indique que la localisation de la charge dans la structure argileuse, en couche tétraédrique ou en couche octaédrique, ne joue qu'un rôle mineur sur la production de dihydrogène. Si l'on met en parallèle ces résultats avec ceux obtenus par les techniques de caractérisation présentées ci-dessus, une explication peut être proposée à cette évolution, qui *a priori* paraît inhabituelle, puisqu'une augmentation puis une diminution du rendement avec l'humidité relative est observée.

Pour l'état le plus sec (0%), le rendement radiolytique de dihydrogène mesuré pour les deux échantillons, $(3,1 \pm 0,2) \times 10^{-8}$ et $(4,3 \pm 0,1) \times 10^{-8}$ mol.J⁻¹ pour la saponite et la montmorillonite, respectivement, est inférieur à celui de l'eau liquide ($4,5 \times 10^{-8}$ mol.J⁻¹), mais proche de la valeur obtenue dans le talc synthétique, $(2,9 \pm 0,3) \times 10^{-8}$ mol.J⁻¹. Ceci indique que les valeurs mesurées correspondent principalement à la radiolyse des groupes O-H de structure, comme dans le cas du talc.

Par ailleurs, bien que la quantité d'eau liée soit la même pour les deux échantillons (Figure IV-7), la valeur plus élevée pour la montmorillonite (Figure IV-10) peut éventuellement s'expliquer par une distance d_{001} plus élevée pour cette dernière (Figure IV-6), rendant cette eau « moins liée » et donc plus disponible à la radiolyse. Il est également possible d'attribuer ces valeurs à la différence de composition qui peut sensiblement modifier le schéma d'hydratation de la montmorillonite par rapport à la saponite.

De 0% à 11% d'humidité relative, la production de dihydrogène augmente fortement et devient même nettement supérieure à celle mesurée dans l'eau liquide. La distance d_{001} indique toujours qu'une seule couche d'eau est présente dans l'espace interfoliaire, mais le nombre de molécules d'eau augmente avec l'humidité relative, comme en témoignent les résultats de l'ATG et de la spectroscopie infrarouge (Figure IV-7 et IV-8). Pour ces états d'hydratation, un transfert d'énergie total du matériau vers les molécules d'eau de l'espace interfoliaire a lieu, induisant une production de dihydrogène importante. Par rapport à l'eau liquide, la dissociation de la liaison O-H peut être facilitée à cause de l'interaction avec les cations compensateurs, ici le sodium, qui augmentent la polarisation de la liaison.¹⁸⁰ De plus, les molécules étant fortement confinées dans un espace d'épaisseur de 6 Å environ, la recombinaison des espèces réactives, et, donc, la formation de dihydrogène sont favorisées : c'est la radiolyse de l'eau confinée.

De 11% à 74% d'humidité relative, le rendement radiolytique est d'abord stable (de 11 à 43%) puis il diminue légèrement, mais reste tout de même nettement plus élevé que dans l'eau liquide. Sur cette plage d'hydratation, plus de molécules d'eau (deux couches) sont présentes dans l'espace interfoliaire dont l'épaisseur est de 9 Å environ (Figure IV-6). L'effet de confinement devient moins prononcé et la recombinaison des atomes d'hydrogène est probablement un peu moins efficace.

Au-delà de 74% d'humidité relative, le rendement radiolytique reste constant. Les molécules d'eau dans l'espace interfoliaire sont organisées en deux couches, et une fraction de celles-ci présente alors un comportement d'eau liquide.^{8,177,179,180} La radiolyse directe de cette eau vient s'ajouter aux effets précédemment décrits. De plus, à ces valeurs importantes d'humidité, de l'eau vient s'adsorber dans la porosité inter-particulaire.⁸ Cette eau présente, elle aussi, un caractère d'eau liquide vis-à-vis des rayonnements ionisants, ce qui conduit à un rendement plus faible qu'à une humidité relative de 40% environ.

L'évolution des rendements radiolytiques obtenus par irradiation des matériaux argileux avec des électrons ayant un débit de dose très important varie donc significativement avec l'humidité relative. Comment ces rendements évoluent-ils lorsque les irradiations sont réalisées avec des débits de dose plus faibles ? Est-ce que le fait de générer moins d'espèces réactives par unité de temps a, comme dans le cas du talc, un effet sur la production de dihydrogène sous irradiation ? Pour répondre à ces questions, nous avons mesuré la production de dihydrogène de la saponite et de la montmorillonite à plusieurs humidités relatives après irradiation avec la source ^{60}Co du Laboratoire de Chimie Physique.

2. Irradiations à faible débit de dose

Lorsque le débit de dose diminue, le rendement radiolytique de production de dihydrogène des argiles gonflantes varie beaucoup moins clairement avec l'humidité relative (Figure IV-11). Il est cependant important de noter ici que les résultats obtenus à 0% d'humidité relative sont sujets à caution. En effet, sous rayonnement gamma, toute l'ampoule, avec, notamment, sa vanne, est irradiée, ce qui n'est pas

le cas avec les irradiations aux électrons accélérés, pour lesquelles le faisceau d'électrons est focalisé. Bien qu'un soin tout particulier ait été apporté à la protection des joints d'étanchéité des ampoules d'irradiation, il n'est pas à exclure que ces derniers perdent leur propriété d'étanchéité au cours de l'irradiation. De ce fait, et afin de se prémunir de toute fuite lors d'une irradiation ultérieure, tous les joints ont été systématiquement changés après chaque irradiation. Ces changements ont nécessité l'ouverture des ampoules et donc, la remise à l'atmosphère des échantillons. Même si cette remise à l'atmosphère a été effectuée le plus rapidement possible, il n'est pas à exclure que les échantillons les plus secs aient pu se réhydrater ce qui conduit à des rendements de production de dihydrogène trop élevés. Ainsi, l'aire du pic de dihydrogène après la première irradiation, mesurée sans remise à l'atmosphère, était deux fois plus faible que les suivantes, mesurées après remise à l'atmosphère, dans le cas de la montmorillonite à 0% d'humidité relative. D'ailleurs, l'analyse thermogravimétrique des échantillons à 0%, mesurée après la série d'irradiations, a montré qu'ils possédaient un contenu en eau proche de celui obtenu à 3% d'humidité relative. Ils se sont donc bien réhydratés durant les différentes manipulations. Notons qu'aucun problème n'est apparu pour les échantillons à toutes les autres humidités relatives. Nous remarquons que la forte augmentation sur la plage 0-43%, détectée dans le cas des irradiations à fort débit de dose, est beaucoup moins importante, voire quasiment inexistante ici. En effet, le rendement radiolytique semble constant (environ $7 \times 10^{-8} \text{ mol.J}^{-1}$) et reste toujours supérieur à celui mesuré dans l'eau liquide. Le transfert d'énergie est donc toujours total des feuillettes vers l'espace interfoliaire. Le rendement radiolytique est quasiment constant avec l'humidité relative, car les effets de confinement sont moins importants qu'avec les irradiations à fort débit de dose, à cause de la notablement plus faible densité d'espèces créées par unité de temps dans les irradiations à faible débit de dose.

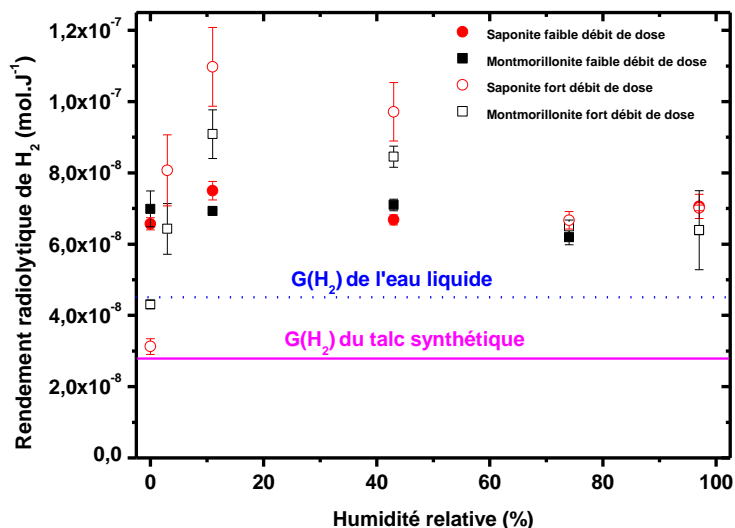


Figure IV-11. Rendements radiolytiques de production de dihydrogène en fonction de l'humidité relative pour la saponite synthétique (en rouge) et la montmorillonite synthétique (en noir) à différents débits de dose : faible débit de dose (symboles pleins) et fort débit de dose (symboles creux). Les valeurs des rendements radiolytiques obtenus dans l'eau liquide et dans le talc synthétique sont données à titre de comparaison

3. Caractérisation de l'état d'hydratation des échantillons après irradiation

La comparaison des distances basales obtenues par DRX avant et après irradiation pour les deux systèmes est reportée sur la Figure IV-12. Ces graphiques montrent qu'il n'y pas de changement de l'état d'hydratation après irradiation, ce qui est dû au fait que les doses utilisées pour les expériences

d'irradiation ne sont pas suffisantes pour induire de modification significative du nombre de molécules d'eau présentes dans l'espace interfoliaire.

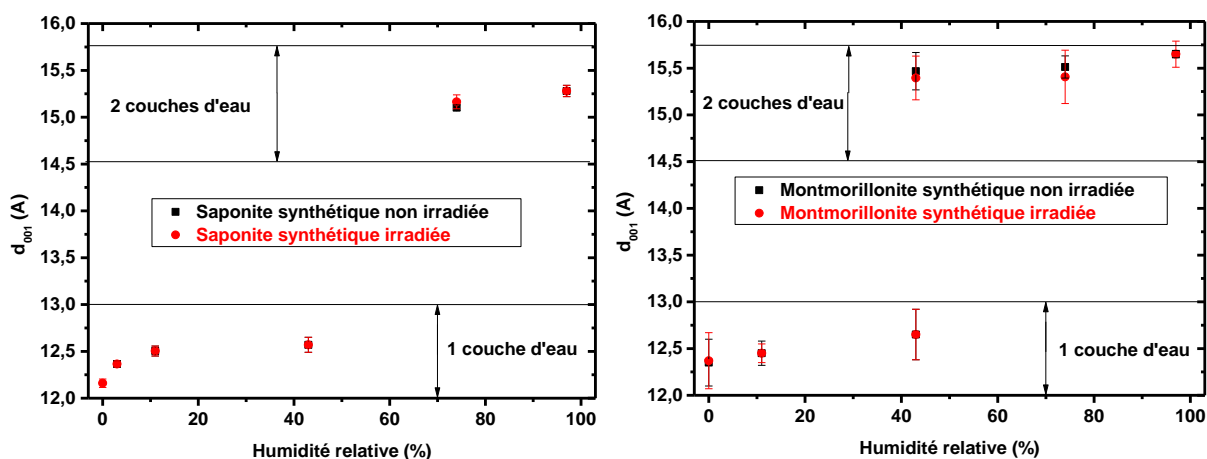


Figure IV-12. Evolution de la distance d_{001} de la saponite synthétique (à gauche) et de la montmorillonite synthétique (à droite) non irradiées et irradiées à 200 kGy par des électrons accélérés en fonction de l'humidité relative.

La comparaison des analyses ATG avant et après irradiation (Figure IV-13) montre également que l'irradiation n'a pas d'influence sur les quantités d'eau présentes dans les échantillons.

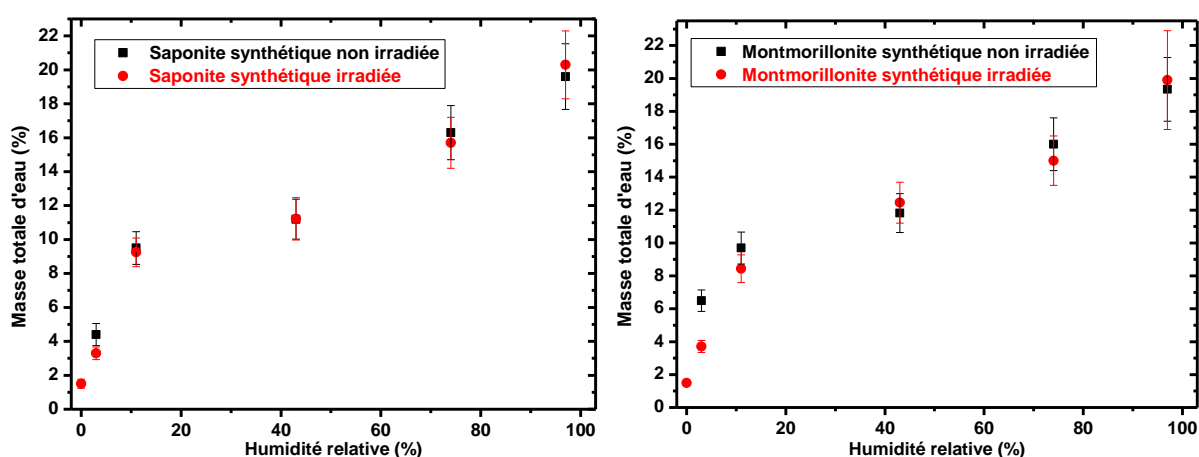


Figure IV-13. Evolution de la masse d'eau totale (perte de masse entre 40 et 200°C) : à gauche, pour la saponite non irradiée et irradiée à 200 kGy, et à droite pour la montmorillonite non irradiée et irradiée à 200 kGy par des électrons accélérés.

On peut, d'après les rendements radiolytiques obtenus, effectuer un calcul simple du nombre de molécules d'eau affectées par les rayonnements ionisants. La plus forte valeur de rendement radiolytique obtenue est de $1,2 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ pour la saponite à 11% d'humidité relative irradiée par des électrons accélérés. En admettant que la radiolyse d'une molécule d'eau ne produit qu'un atome d'hydrogène, que seule l'eau est radiolysée et en admettant que la radiolyse d'une molécule d'eau conduit à la perte de cette molécule d'eau en terme de masse, on peut évaluer que la perte de masse correspondante est d'environ 0,087 % après une irradiation de 200 kGy. Ainsi, la différence maximale attendue de perte de masse avant et après irradiation, avec les facteurs les plus pénalisants, est typiquement inférieure à 0,1 %, ce qui est inférieur aux marges d'erreurs sur les mesures effectuées. Les doses utilisées ici ne permettent donc pas de changer l'état d'hydratation des échantillons.

Nous avons mesuré l'évolution de la production de dihydrogène de deux argiles gonflantes en fonction de l'humidité relative. Nous avons pu proposer, grâce aux données DRX, ATG, et de spectroscopie IR, des explications pour rationaliser l'évolution de la production de dihydrogène de ces échantillons avec l'humidité relative. Pour aller plus loin et proposer des mécanismes réactionnels, nous avons maintenant besoin d'identifier les espèces radicalaires produites par l'irradiation. Ceci est notamment possible grâce à la spectroscopie RPE.

III. Identification des défauts créés dans la saponite et la montmorillonite irradiées

Contrairement aux résultats obtenus avec les talcs, les défauts générés dans la saponite et la montmorillonite synthétiques ne sont observés qu'à basse température, car ils disparaissent trop rapidement à température ambiante pour permettre l'enregistrement de spectres RPE exploitables. Les spectres RPE enregistrés à 90 K pour trois différents états d'hydratation sont présentés sur la Figure IV-14. Les spectres mesurés pour les deux argiles sont très semblables et évoluent de la même manière avec l'humidité relative. Encore une fois, ceci montre bien que les mécanismes de réaction sous rayonnement ionisant sont très similaires, quel que soit l'emplacement du déficit de charge dans la structure de l'argile. De fait, toutes les observations que nous ferons dans ce paragraphe seront communes aux deux systèmes.

A 0% d'humidité relative, la présence d'un doublet, centré à une valeur de facteur $g_{eff} = 2,026$ et séparé de 50,3 mT, caractéristique de la présence de centres H^\bullet (électron attaché à un proton), est détectée.^{74,82} On peut noter que la valeur réelle du facteur g de ce centre diffère de la valeur effective (g_{eff}) en raison d'une forte interaction hyperfine due à l'effet Zeeman. La valeur classique ($g = 2,002$) est obtenue grâce à un niveau de perturbation du second ordre et la résolution mathématique de l'équation suivante :⁷⁴

$$\nu = \frac{g\beta}{h} B_0 \pm \frac{A}{2} + \frac{A^2}{4\frac{g\beta}{h} B_0} \quad \text{Équation IV-1}$$

avec ν la valeur du champ radiofréquence utilisé pour l'acquisition du spectre ($\nu = 9512,3$ MHz), g le facteur de Landé calculé, β le magnéton de Bohr ($\beta = 9,274 \times 10^{-24}$ J T⁻¹), h la constante de Planck ($h = 6,6261 \times 10^{-34}$ J s), et enfin B_0 et A respectivement la valeur du champ magnétique et la constante de couplage hyperfin lues sur le spectre. Cette valeur de facteur de Landé ainsi trouvée ($g = 2,002$) est similaire aux valeurs précédemment rapportées pour les centres H^\bullet dans d'autres matériaux argileux irradiés.^{68,74} De plus, une structure superhyperfine est observée, en raison de la proximité d'un noyau possédant un spin nucléaire non nul comme ²⁵Mg.¹⁴² La partie centrale du spectre montre, comme dans le cas du talc synthétique, le chevauchement de six centres paramagnétiques distincts, notés de (1) à (6) (Figure IV-15 et Tableau IV-3). Une identification provisoire de ces centres peut être faite à partir des paramètres RPE mesurés (valeurs de g), sur la base des données de la littérature.^{77,79,90,137,145-150} Les centres (1) et (4) sont attribués aux ions-radicaux $-O^{\bullet-}$ issus de la rupture de la liaison $MgO - H$ dans différents environnements, comme précédemment observé dans les échantillons de MgO ^{137,145-150} et dans le talc synthétique.

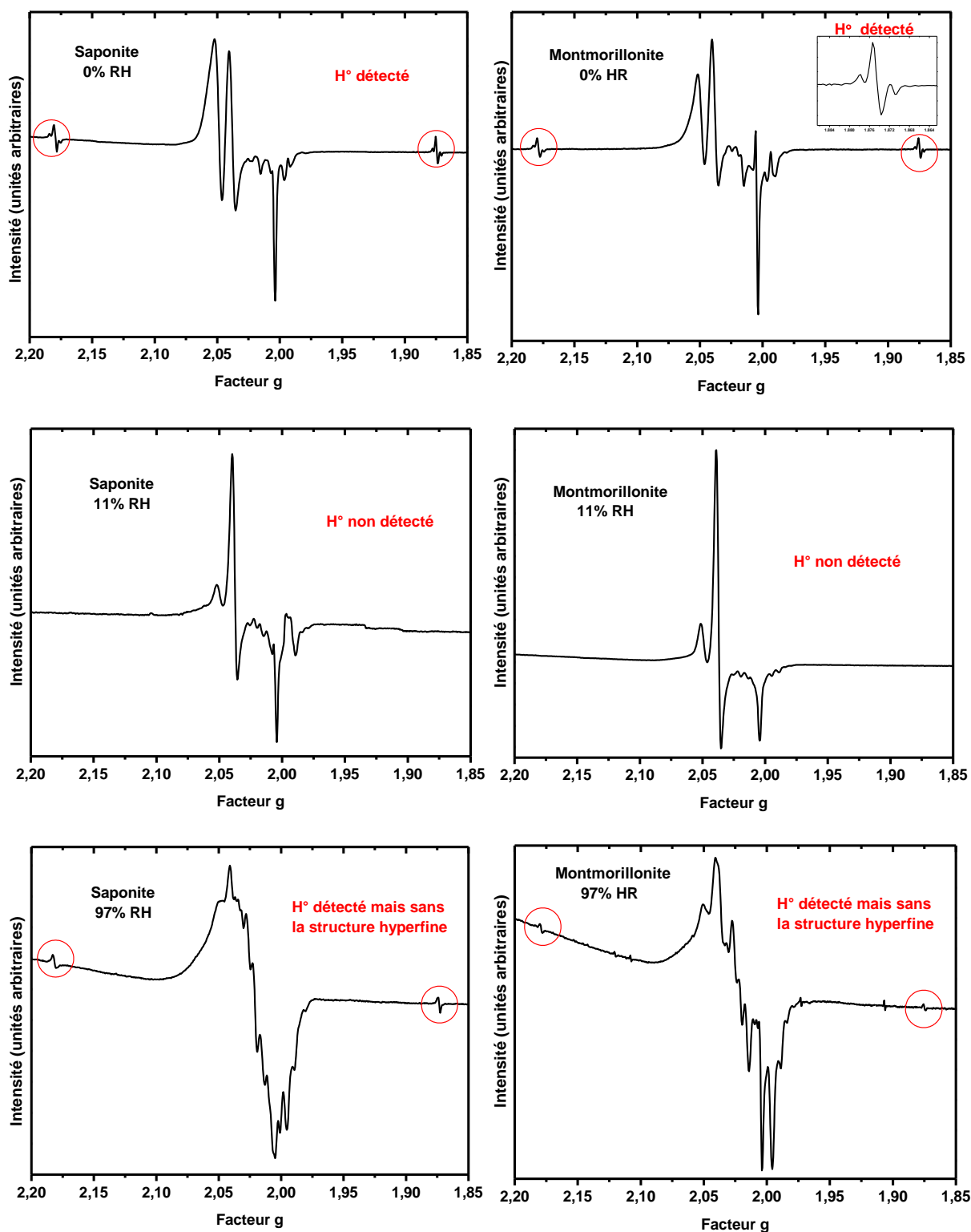


Figure IV-14. Spectres RPE de la saponite (colonne de gauche) et de la montmorillonite (colonne de droite) synthétiques irradiées à 15 kGy pour trois différents états d'hydratation (0%, 11% et 97% d'humidité relative). Les valeurs de g sont des valeurs effectives. Ces spectres ont été enregistrés à 90 K

Le signal isotrope à $g = 1,9965$ (centre (3)) a également été observé dans le talc synthétique ($g = 1,996$) et est attribué, d'après sa valeur de g inférieure à celle de l'électron libre ($g_e = 2,0023$), à un électron piégé. De même, le centre (5) présente aussi une valeur de g inférieure à celle de l'électron libre, ainsi qu'une forme de signal axial (tel que g_{\perp} faiblement supérieur à g_{\parallel}), indiquant qu'il s'agit

d'un électron dans un environnement non isotrope. Les deux centres restants, (2) et (6), bien que pas complètement identifiés, partagent une certaine similitude avec des centres déjà observés dans d'autres échantillons argileux comme la kaolinite ou une montmorillonite naturelle.⁸² Ces centres correspondent probablement à des trous localisés sur l'oxygène de la liaison $Si - O$. Notons qu'en raison de l'instabilité des défauts à température ambiante et des contraintes expérimentales, nous n'avons pas été en mesure d'effectuer d'expériences de variation angulaire et/ou de recuits isochrones. Par conséquent, une identification plus détaillée de ces défauts n'a pas été possible.

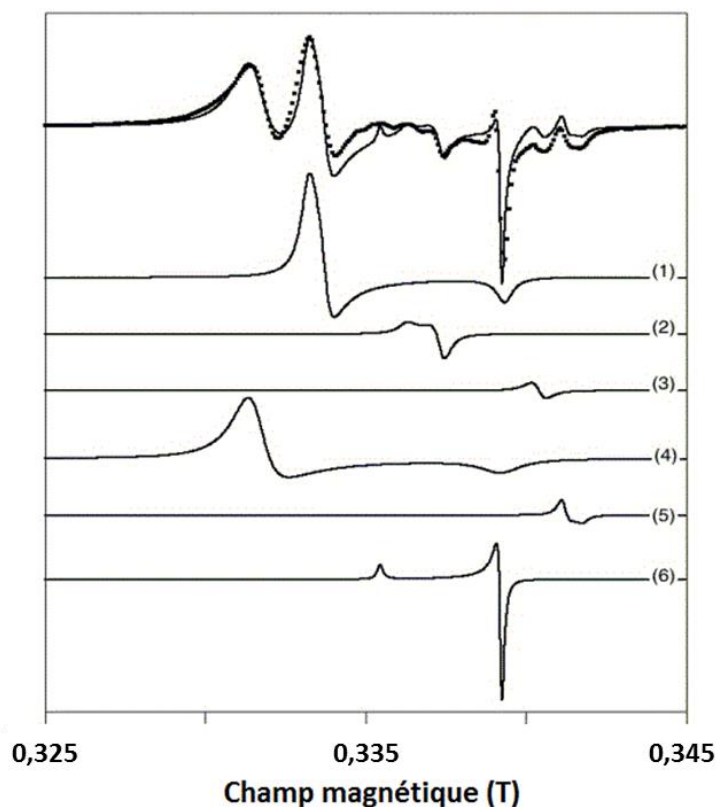


Figure IV-15. Spectre expérimental du signal RPE des défauts dans la saponite/montmorillonite synthétique (points noirs) et simulation correspondante (trait plein) à 0% d'humidité relative. Les six composantes de la simulation sont représentées séparément en dessous. Les facteurs de Landé g de chacune des composantes sont répertoriés dans le Tableau IV-3

Centre		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
g	\perp	2,0365	2,0145	1,9965	2,0495	1,9920	2,0035
	$//$	2,0028	2,0210		2,0035	1,9885	2,0260
Attribution		$-O^{\bullet-}$	Non identifié	e^- piégé	$-O^{\bullet-}$	e^- piégé	Non identifié

Tableau IV-3. Valeurs des facteurs g des centres identifiés grâce à la simulation des données expérimentales (Figure IV-15)

Lorsque l'humidité relative augmente, les spectres RPE changent radicalement (Figure IV-16). A 11% d'humidité relative, les atomes d'hydrogène ne sont plus détectés et le signal des défauts est clairement modifié. Les centres (1) et (4) (correspondant aux centres $-O^{\bullet-}$) et (6) sont toujours présents alors que les trois autres défauts sont à peine détectés. De plus, en considérant les intensités relatives mesurées, il est clair que les centres $-O^{\bullet-}$ sont encore formés, mais pas dans les mêmes proportions qu'à une humidité relative de 0%.

A 97% d'humidité relative, lorsqu'il y a deux couches d'eau dans l'espace interfoliaire, les centres H^\bullet sont de nouveau détectés mais sans structure superhyperfine, ce qui suggère que ces radicaux ne sont pas dans le même environnement que ceux détectés à 0%. Ils sont certainement situés plus loin des atomes de ^{25}Mg , probablement dans l'espace interfoliaire ou dans la cavité ditrigonale. Les six centres décrits à plus basse humidité relative sont toujours présents, mais leur spectre est superposé à un signal large centré autour de $g = 2,025$. La largeur de ce nouveau signal provient vraisemblablement des interactions magnétiques entre les centres, ce qui suggère qu'il est lié à un regroupement de défauts.

Les spectres RPE montrent ainsi que les mécanismes réactionnels sont très sensibles à la teneur en eau des échantillons. Ainsi, les centres (1) et (4) ont leurs intensités respectives qui varient clairement avec l'humidité relative. Notons que l'intensité des spectres RPE, normalisée par rapport à la masse et à la hauteur d'échantillon, diminue globalement lorsque l'humidité relative augmente (Figure IV-16). L'humidité relative a donc un impact important sur la nature et la quantité des défauts créés. La diminution de la quantité de défauts avec l'hydratation met en évidence l'effet protecteur de l'eau sur la formation des défauts, comme cela a déjà été observé dans le cas de la silice nanoporeuse.⁵⁴

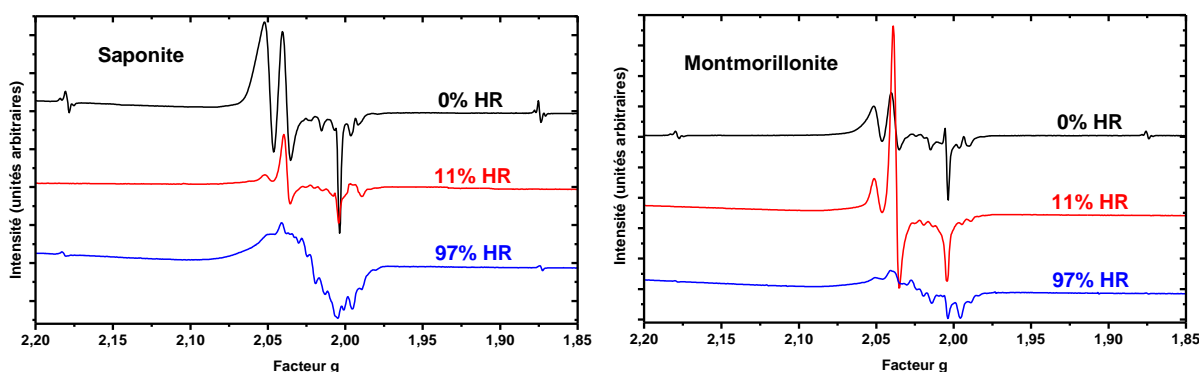


Figure IV-16. Spectres RPE de la saponite (à gauche) et de la montmorillonite (à droite) synthétiques à 0%, 11% et 97% d'humidité relative irradiées à 15 kGy. Les spectres ont été enregistrés à 90 K et normalisés par rapport à la masse et à la hauteur d'échantillon. Les valeurs des facteurs g sont les valeurs effectives

La spectroscopie RPE nous a donc permis d'identifier certaines espèces formées sous rayonnement ionisant. Cependant, cette technique, tout comme la mesure de la production de dihydrogène, ne donne pas d'information sur les espèces formées aux temps courts ni sur leurs devenir. Afin d'avoir accès à ces informations, des expériences de radiolyse pulsée à l'échelle de temps picoseconde ont été réalisées.

IV. Etude des phénomènes aux temps courts par radiolyse pulsée picoseconde

Afin de mieux comprendre les réactions et phénomènes ayant lieu dans les premiers instants de l'interaction matière-rayonnement ionisant, nous avons effectué des expériences de radiolyse pulsée avec l'accélérateur picoseconde ELYSE du Laboratoire de Chimie Physique.

La détection utilisée étant une détection optique, les échantillons étudiés doivent être transparents aux longueurs d'ondes utilisées. L'épaisseur de l'échantillon doit également être suffisamment

importante, typiquement 5 mm dans ce genre d'expérience, pour que la densité d'espèces générées par l'irradiation donne lieu à un signal mesurable. Bien qu'il n'ait pas été possible de préparer ce genre d'échantillon avec les argiles synthétiques à notre disposition à cause d'un problème d'opacité dû à la diffusion, des films transparents, de 500 μm d'épaisseur environ, ont été réalisés par Erwan Paineau (Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris Saclay) à partir d'argiles naturelles (Figure IV-17). Les deux argiles naturelles choisies sont une montmorillonite d'Arizona de formule structurale $\text{Na}_{0,555}(\text{Al}_{1,375}\text{Mg}_{0,535}\text{Fe}^{3+}_{0,085})(\text{Si}_{3,975}\text{Al}_{0,025})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ¹⁸² ainsi qu'une beidellite de l'Idaho, qui est une smectite dioctaédrique de formule structurale $\text{Na}_{0,474}(\text{Al}_{1,812}\text{Mg}_{0,09}\text{Fe}^{3+}_{0,112})(\text{Si}_{3,574}\text{Al}_{0,426})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ¹⁸³ possédant, à l'instar des échantillons synthétiques, un excès de charge négative dans la couche octaédrique ou dans la couche tétraédrique, respectivement. Les films ont été préparés par dépôts successifs d'une goutte de suspension aqueuse obtenue après élimination des minéraux parasites (quartz, feldspath...) et une série de centrifugations.¹⁸² Les films ainsi synthétisés ont été, avant toutes les expériences, placés en dessiccateur, permettant ainsi de contrôler leur état d'hydratation.

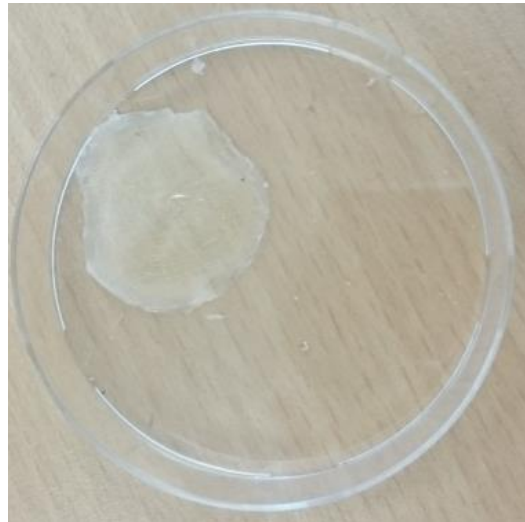


Figure IV-17. Film de montmorillonite d'Arizona utilisé pour les expériences de radiolyse pulsée

Afin de pouvoir conserver constant l'état d'hydratation des films durant les expériences, une enceinte en plexiglass a été spécialement conçue pour ces expériences (Figure IV-18). Cette dernière permet le passage du faisceau d'électrons et de la platine du porte échantillon via deux ouvertures dont l'étanchéité est assurée à l'aide de parafilm. Le passage du faisceau laser permettant la détection est, quant à lui, assuré par deux ouvertures sur lesquelles sont montées des fenêtres recouvertes d'une pellicule de nitrocellulose de 2 μm (ThorLabs BP208, R8% et T92%) ne perturbant pas le signal optique. L'humidité relative dans l'enceinte est contrôlée à l'aide de récipients contenant la solution saline saturée choisi, une solution saturée de LiCl pour une humidité de 11% et de K_2SO_4 pour une humidité de 97% (Figure IV-19).



Figure IV-18. Enceinte utilisée pour assurer le contrôle de l'humidité relative durant les expériences de radiolyse pulsée

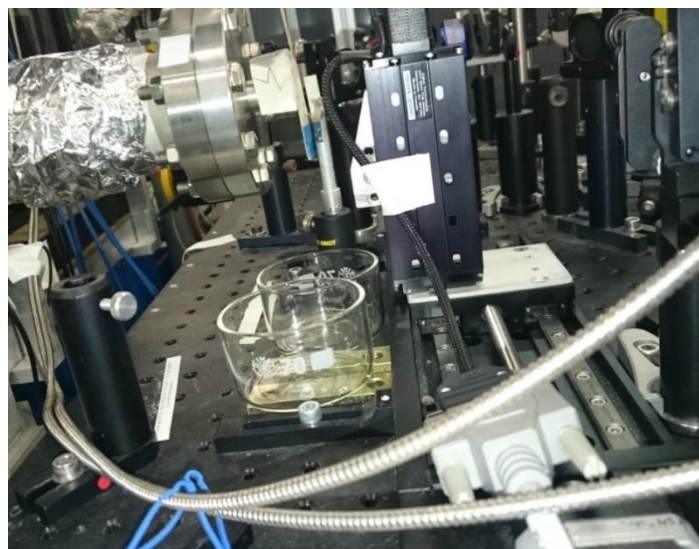


Figure IV-19. Banc optique où l'on peut voir la platine du porte-échantillon ainsi que les récipients qui contiendront les solutions salines

De façon à maximiser le signal optique transmis lors des expériences, plusieurs films sont superposés. Par ailleurs, il s'avère nécessaire de changer régulièrement l'endroit irradié au cours des expériences, car les défauts créés dans les échantillons tendent à les rendre progressivement opaques, jusqu'à avoir une perte totale du signal optique. Ainsi, du fait des très faibles absorbances mesurées (rapport signal/bruit faible), il n'a pas été possible d'enregistrer les spectres des espèces (Figure IV-20). De ce fait et dans le but d'améliorer le rapport signal sur bruit, il a été décidé de ne travailler qu'à la longueur d'onde fondamentale du laser (782 nm). A cette longueur d'onde, seul l'électron hydraté est supposé donner un signal avec un coefficient d'extinction molaire significatif ($\epsilon_{800\text{ nm}} = 17\,950\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).^{99,102-104,184-188} La Figure IV-20 présente les résultats de radiolyse pulsée obtenus pour la montmorillonite d'Arizona et la beidellite à deux humidités relatives (11 et 97%) correspondant à des états d'hydratation pour lesquels il y a 1 et 2 couche(s) d'eau dans l'espace interfoliaire, respectivement.

Les cinétiques ainsi représentées (Figure IV-20) sont donc attribuées au déclin de l'électron. L'humidité relative n'a pas d'influence significative sur la cinétique de disparition de l'électron. Les signaux sont en effet très semblables, et les constantes de temps caractéristiques sont les mêmes, pour les deux humidités relatives extrêmes choisies. Ces observations suggèrent que les électrons ainsi détectés sont formés et piégés à l'intérieur des feuillettes, ou réagissent immédiatement en surface des feuillettes, mais ne réagissent pas avec les molécules d'eau présentes dans l'espace interfoliaire.

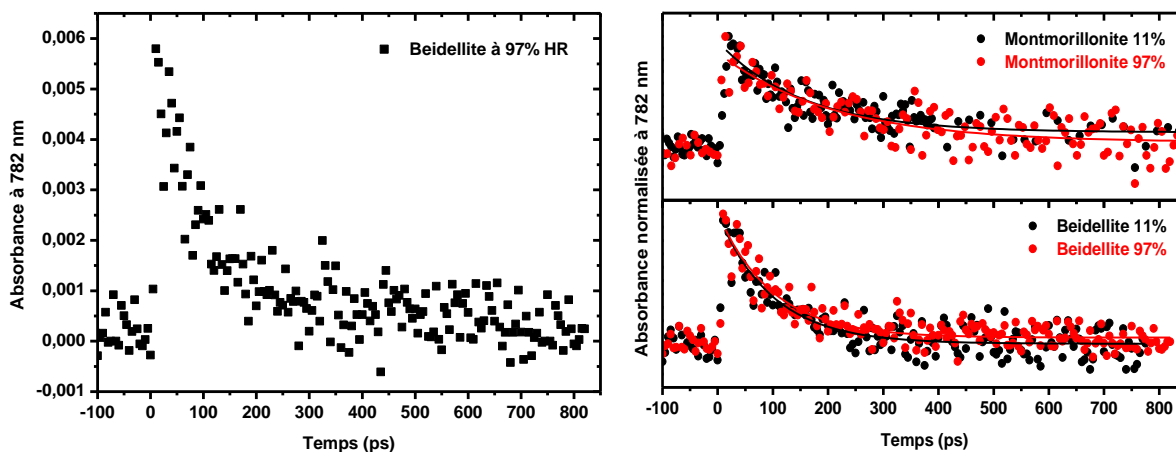


Figure IV-20. A gauche, l'absorbance à 782 nm, mesurée en fonction du temps, dans la beidellite à 97% d'humidité relative montrant les très faibles valeurs d'absorbance, le maximum valant 0,006. A droite, absorbances normalisées à 782 nm pour les deux argiles naturelles étudiées (montmorillonite d'Arizona en haut et beidellite en bas) à deux humidités relatives : 11% (en noir) et 97% (en rouge). Chaque courbe est simulée par un déclin mono-exponentiel (traits pleins). Les constantes de temps correspondantes sont de 180 ± 30 ps pour la montmorillonite et de 100 ± 10 ps pour la beidellite, quelle que soit l'humidité relative

En outre, les électrons disparaissent très rapidement, en quelques centaines de picosecondes, alors que le déclin dans l'eau est de plusieurs microsecondes.^{38,86} Ils sont donc très rapidement piégés dans le matériau, probablement par des impuretés telles que Fe^{3+} . Cette interprétation est compatible avec le fait que l'hydratation de l'échantillon n'a pas d'effet sur la cinétique de déclin de l'électron. Elle est également compatible avec le temps plus court (100 ± 10 ps) mesuré pour la beidellite par rapport à celui mesuré pour la montmorillonite d'Arizona (180 ± 30 ps). En effet, la beidellite possède une plus grande teneur en Fe^{3+} , environ 32%, que la montmorillonite. Néanmoins, le comportement des deux échantillons reste relativement proche. Ainsi, l'emplacement du déficit de charge dans la structure de l'argile ne semble pas avoir d'influence majeure sur la réactivité à court terme (spectroscopie ultra-rapide sur des échantillons naturels) ni à long terme (mis en évidence par les rendements radiolytiques et par la spectroscopie RPE sur des échantillons synthétiques). La réactivité semble donc être principalement contrôlée par les impuretés (éléments de transition...) dans les échantillons naturels, et par la quantité d'eau dans les échantillons synthétiques, la nature de l'argile gonflante ne jouant qu'un rôle mineur.

A partir de ces observations et à l'aide des résultats précédemment obtenus avec le talc, nous pouvons proposer des mécanismes réactionnels expliquant la réactivité de ces échantillons sous rayonnement ionisant.

V. Mécanismes réactionnels proposés

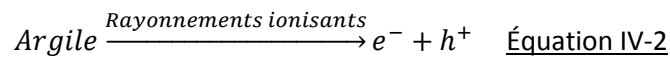
La saponite et la montmorillonite synthétiques présentent la même évolution de leurs rendements radiolytiques de production de dihydrogène avec l'humidité relative (Figure IV-10). Toutes nos données expérimentales montrent que, pour des échantillons synthétiques, les rendements radiolytiques sont principalement contrôlés par la quantité et la nature de l'eau dans l'espace interfoliaire plutôt que par la composition des feuillets.

A très faible humidité relative (de 0,1 à 2%), les molécules d'eau sont adsorbées au bord ou à la surface des feuillets où elles hydratent les cations présents. Ces premières molécules d'eau sont fortement

liées (Figure IV-7 et figure I-15 p. 17). Lorsque l'humidité relative augmente, les molécules d'eau et les cations se répartissent dans le plan médian de l'espace interfoliaire.^{8,27,29} Le système possède alors une couche d'eau. A ce stade, les molécules d'eau interagissent avec les cations et ne forment pas de liaisons hydrogène intermoléculaires.¹⁸⁹ Notons également que la concentration équivalente en cation compensateur dans cette eau est très élevée (plus de 10 mol L⁻¹). Par la suite, l'introduction de molécules d'eau supplémentaires dans l'espace interfoliaire permet la formation d'un réseau de liaisons hydrogène entre celles-ci. Les échantillons présentent alors des spectres infrarouge de plus en plus semblables à ceux observés dans l'eau liquide avec un maximum d'absorption tendant vers 3400 cm⁻¹ pour la bande de vibration d'élongation de la liaison O-H (Figure IV-8 et Tableau IV-2).¹⁹⁰ Aux plus fortes humidités relatives (> 70%), un autre type de molécules d'eau apparaît dans la porosité intergranulaire,⁸ entre les particules d'argiles. Cette eau présente un comportement d'eau liquide.

A 0% d'humidité relative, une couche d'eau est présente (Figure IV-6), mais elle est constituée d'eau liée comme le prouve l'analyse ATG (Figure IV-7). Cependant, les spectres RPE suggèrent, par comparaison avec les données obtenues avec le talc, que la source principale d'hydrogène est la lyse de la liaison MgO-H.

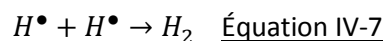
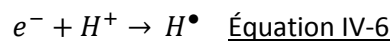
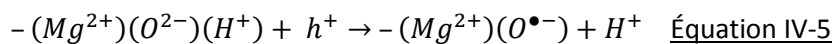
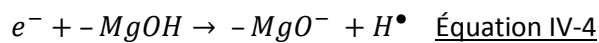
Au cours de l'irradiation, comme dans le cas du talc, une paire électron/trou (e^-/h^+) est formée :^{67,68}



De la même façon que dans le talc, les électrons ainsi formés peuvent être piégés dans la structure de l'argile comme le prouve l'étude RPE effectuée (Tableau IV-3) :



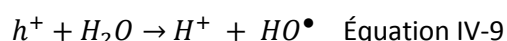
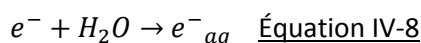
De plus, à cette valeur extrêmement faible d'humidité relative, la spectroscopie RPE suggère que les sources principales de radicaux hydrogène sont, comme pour le talc synthétique, l'attachement dissociatif d'un électron sur les groupements hydroxyle de structure $-MgOH$ et la réaction d'un trou sur ces mêmes groupements. La première voie génère des radicaux hydrogène et des anions $-MgO^-$, et la deuxième voie conduit à la formation d'un centre $-O^{\bullet-}$ et d'un proton pouvant être réduit :



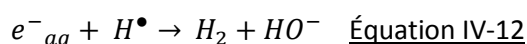
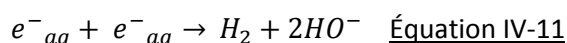
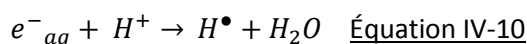
Cependant et contrairement au talc, la présence d'eau dans l'espace interfoliaire déstabilise fortement les défauts détectés par RPE, probablement à cause de la fluctuation du champ électrique local. En effet, dans le talc, les défauts et les radicaux hydrogène sont stables à température ambiante, « indéfiniment » pour les défauts, plusieurs jours pour les atomes H^{\bullet} , alors que ce n'est pas le cas pour les argiles gonflantes que nous avons étudiées, puisque les défauts encore présents à 240 K disparaissent à 298 K.

Lorsque l'humidité relative augmente, la contribution de l'eau faiblement liée au rendement radiolytique de production de dihydrogène s'ajoute à celle des groupements hydroxyle et de l'eau fortement liée.

De 3 à 11% d'humidité relative, la couche d'eau dans l'espace interfoliaire montre un comportement bien particulier. Les liaisons O-H des molécules d'eau, affaiblies par les interactions électrostatiques, sont facilement cassées par des transferts d'énergie très efficaces (transfert d'électrons et/ou de trous) des feuillets vers l'espace interfoliaire. Les électrons et les trous peuvent migrer dans l'espace interfoliaire où les premiers sont hydratés, et les seconds peuvent réagir avec l'eau confinée :



Les électrons solvatés et les radicaux hydrogène peuvent réagir dans l'espace interfoliaire pour former du dihydrogène :



Toutes ces réactions sont favorisées par le confinement dans l'espace interfoliaire qui possède une épaisseur d'environ 6 Å. Les changements de mécanismes réactionnels avec la présence d'eau sont illustrés par l'évolution des spectres RPE avec l'humidité relative (Figure IV-16). La présence d'eau déstabilise les atomes d'hydrogène, qui, bien qu'ils soient formés dans les feuillets, deviennent indétectables (Figure IV-16). De même, à 11% d'humidité relative, les électrons piégés dans la structure ne sont plus détectés, prouvant qu'ils ont été efficacement transférés dans l'espace interfoliaire. L'eau a donc bien un effet important sur la quantité de défauts créés dans les feuillets.

Lorsque l'humidité relative augmente de 43 à 97%, une seconde couche d'eau apparaît dans l'espace interfoliaire. L'environnement devient un peu moins confiné, puisque son épaisseur est d'environ 9 Å. De plus, la radiolyse directe de l'eau liquide a également lieu. Elle fait tendre le rendement radiolytique global vers une valeur moins importante que celle mesurée lorsqu'une seule couche d'eau est présente dans l'espace interfoliaire, et proche de celle mesurée dans l'eau liquide. Là encore, ces changements sont bien mis en évidence par spectroscopie RPE (Figure IV-16). En effet, même si la présence d'une composante paramagnétique très large vient compliquer l'interprétation des spectres, les atomes d'hydrogène sont clairement identifiés mais sans la structure superhyperfine indiquant la proximité de ^{25}Mg . Ainsi, les radicaux hydrogène sont probablement formés dans l'espace interfoliaire et non plus dans la couche octaédrique des feuillets. La détection de ces radicaux montre néanmoins le rôle stabilisant de la structure argileuse, même s'ils ne sont détectés qu'à basse température contrairement au talc qui est totalement anhydre.

Dans les argiles synthétiques gonflantes, la réactivité est donc principalement contrôlée par la quantité d'eau, car le transfert d'énergie de la structure de ces matériaux vers l'espace interfoliaire est total. Ce n'est en revanche pas le cas pour les argiles naturelles gonflantes où la présence d'impuretés, comme

Fe^{3+} , vient diminuer fortement l'efficacité du transfert énergétique par piégeage des électrons. Cette hypothèse se vérifie grâce aux expériences de radiolyse pulsée où le piégeage des électrons en quelques centaines de picosecondes a été mis en évidence (Figure IV-20). De même, le rendement radiolytique de production de dihydrogène sous irradiation par des électrons accélérés, dans le cas d'une montmorillonite naturelle de Camp-Berteau (Maroc)⁶⁸ et contenant Fe^{3+} , a été mesuré dans une étude antérieure.⁶⁸ Ce rendement est toujours plus faible, ou, au maximum équivalent, à celui mesuré dans l'eau liquide avec des valeurs variant de $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-8}$ à $(4,7 \pm 0,5) \times 10^{-8} \text{ mol J}^{-1}$ de 0 à 97% d'humidité relative pour une montmorillonite Na^+ -MX80, montrant ainsi l'efficacité du piégeage des électrons par Fe^{3+} empêchant la formation de dihydrogène.

VI. Conclusion

Nous avons étudié ici le comportement sous rayonnement ionisant de deux matériaux argileux synthétiques, une saponite et une montmorillonite. Dans le cas des irradiations à fort débit de dose, l'évolution du rendement radiolytique de dihydrogène est fortement dépendante de l'humidité relative : il passe d'une valeur comparable à celle obtenue dans le talc, argile synthétique anhydre, à une valeur maximale, qui est plus de deux fois la valeur mesurée dans l'eau liquide, puis diminue, tout en restant légèrement plus élevée que la valeur obtenue dans l'eau liquide. Cette évolution est due aux phénomènes de confinement de l'eau dans l'espace interfoliaire qui possède une épaisseur variant de 6 à 9 Å. Les valeurs élevées des rendements radiolytiques mettent en évidence la grande efficacité du transfert d'énergie des feuillets vers l'espace interfoliaire et la forte recombinaison des espèces réactives (radicaux hydrogène) à l'intérieur de cet espace fortement confinant. Ces effets de confinement ne sont plus visibles pour des irradiations à faible débit de dose, et le rendement de production de dihydrogène est, dans ce cas, quasi constant avec l'humidité relative. Le transfert d'énergie des feuillets vers l'espace interfoliaire est total, mais, la densité d'espèces créées par unité de temps étant beaucoup plus faible qu'avec les irradiations à fort débit de dose, les effets de confinement sont moins importants. Par ailleurs, les rendements mesurés sont très similaires dans les deux argiles étudiées, ce qui montre que la réactivité est pilotée par la quantité d'eau et non par l'origine du déficit de charge dans les feuillets.

Ce comportement est tout à fait différent dans les argiles naturelles gonflantes. Dans ce cas, les expériences de radiolyse pulsée picoseconde suggèrent que les électrons sont, en quelques centaines de picosecondes, piégés par les impuretés présentes dans les feuillets, principalement les cations de métaux de transition. Ceci implique que, dans les systèmes naturels, la réactivité est pilotée par la quantité d'impuretés capables de piéger les électrons, et non par la quantité d'eau.

Chapitre V. Comportement sous irradiation d'hydroxydes doubles lamellaires

Nous avons jusqu'à présent étudié des argiles synthétiques non gonflantes, comme le talc, ou gonflantes, comme la saponite et la montmorillonite, dans le but de comprendre la radiolyse de ces systèmes lors du stockage géologique profond des déchets radioactifs. Ainsi, nous avons mis en évidence dans les argiles naturelles que la présence de cations de métaux de transition, comme le fer, avait une influence importante sur les rendements de production de dihydrogène sous irradiation. Cependant, ces métaux ne sont pas les seules impuretés présentes dans les systèmes naturels. Ainsi, des molécules organiques mais également des anions peuvent être présents. Ces derniers, contrairement aux cations compensateurs des argiles synthétiques, peuvent être réactifs sous irradiation. C'est dans cette optique de compréhension de la réactivité d'anions éventuellement confinés dans les argiles que nous nous sommes intéressés aux Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL).

Ces matériaux argileux, à la différence des argiles « classiques », possèdent une charge foliaire positive compensée par des anions dans leur espace interlamellaire. De plus, bien que moins présents à l'état naturel que les argiles cationiques, les HDL sont facilement synthétisables et leurs propriétés en font des systèmes très intéressants. Ainsi, ils peuvent être utilisés en catalyse¹⁹¹⁻¹⁹⁴ ou encore comme échangeurs anioniques pour la dépollution par exemple.¹⁹⁵ Ils peuvent donc potentiellement être utilisés pour la rétention et le piégeage d'anions radioactifs comme l'iode,¹⁹⁶ ce qui rend leur étude sous rayonnement ionisant d'autant plus intéressante. Nous nous sommes ici intéressés à des systèmes de type hydrotalcite, présentant un feuillet d'oxyde mixte de magnésium et d'aluminium, éléments chimiques intervenant dans les matériaux argileux qui ont été étudiés jusqu'à présent, en choisissant des anions de nature différente :

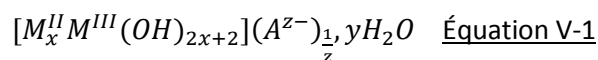
- ClO_4^- qui est connu pour être inerte vis-à-vis des rayonnements ionisants ;
- NO_3^- qui est un capteur de l'électron solvaté ;
- CO_3^{2-} et Cl^- qui sont tous deux des capteurs du radical HO^\bullet .

Nous présenterons dans un premier temps ces systèmes, leur structure, la méthode de synthèse et les caractérisations effectuées. Des études d'hydratation des échantillons via l'utilisation de la spectroscopie infrarouge et des isothermes d'adsorption d'eau seront ensuite décrites. Enfin, nous montrerons les résultats de production de dihydrogène sous irradiation et nous tenterons de les rationaliser.

I. Les hydroxydes doubles lamellaires

1. Présentation des hydroxydes doubles lamellaires

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), connus également sous le nom d'argiles anioniques, sont des minéraux lamellaires qui, contrairement aux argiles cationiques comme les montmorillonites et les saponites, ont une charge positive des feuillets qui est compensée par des anions présents dans l'espace interlamellaire, pendant, pour les HDL, de l'espace interfoliaire des argiles cationiques. La formule structurale générale des HDL (Équation V-1) donne la composition des feuillets, qui correspond à la partie écrite entre crochets, ainsi que la composition de l'espace interlamellaire correspondant au reste de la notation :



Dans notre cas $x = 4$ et la formule devient $[M_4^{II}M^{III}(OH)_{10}](A^{z-})_{\frac{1}{z}}, yH_2O$

avec :

- M^{II} et M^{III} des métaux respectivement au degré d'oxydation +II et +III, comme Mg^{2+} et Al^{3+} dans le cadre de notre étude ;
- A^{z-} l'anion compensateur présent dans l'espace interfoliaire et de charge $-z$, ici NO_3^- , Cl^- , ClO_4^- et CO_3^{2-} ;
- y le nombre de molécules d'eau par unité structurale dans l'espace interlamellaire.

La structure générale des hydroxydes doubles lamellaires est celle de la brucite $Mg(OH)_2$. Chaque feuillet est composé d'octaèdres de métaux divalents liés par une arête (Figure V-1). Dans ces feuillets, les cations divalents peuvent être remplacés par des cations trivalents, ce qui entraîne la création d'un excès de charge positive. On peut à ce niveau citer différentes familles d'hydroxydes doubles lamellaires selon la nature des cations divalents et trivalents utilisés : les hydrotalcites (Mg-Al), les pyroautites (Mg-Fe), les stichites (Mg-Cr), les takovites (Ni-Al), ou encore les hydrocalumites (Ca-Al) par exemple. Nous nous intéresserons ici uniquement aux hydrotalcites. A la différence des matériaux argileux étudiés jusqu'ici, le feuillet est composé d'une couche, et non plus de trois. De plus, contrairement aux argiles cationiques, la surface des feuillets est tapissée de groupes hydroxyle de structure dont l'hydrogène va interagir avec l'anion et les molécules d'eau. Les anions monoatomiques comme les halogènes vont avoir tendance à se positionner entre quatre atomes d'hydrogène, avec deux atomes d'hydrogène appartenant à chacun des deux feuillets qui se font face,¹⁹⁷ alors que les anions polyatomiques comme les oxoanions tels que NO_3^- , ClO_4^- ou CO_3^{2-} vont, en fonction de la densité de charge des feuillets, préférentiellement se positionner de manière à ce que leur axe principal de symétrie soit perpendiculaire au plan de ces derniers.¹⁹⁸ En définitive, la répartition des anions est basée sur l'optimisation de la géométrie et des liaisons hydrogène avec les groupes OH du (des) feuillet(s) et les molécules d'eau.¹⁹⁹ Il apparaît également que la densité de charge des feuillets, ainsi que les propriétés chimiques et géométriques de ces anions vont en grande partie contrôler la taille de l'espace interlamellaire mais également l'hydratation et le gonflement de ces systèmes.²⁰⁰

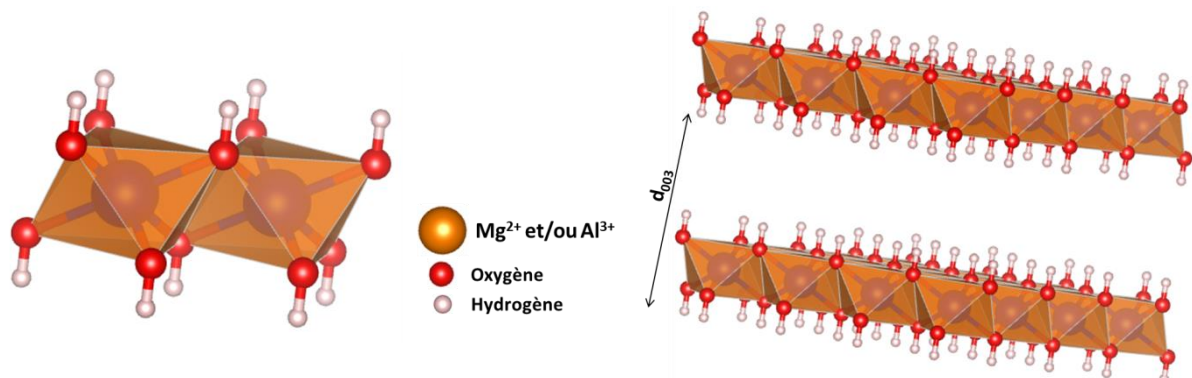


Figure V-1. (Gauche) octaèdres d'oxyde de magnésium et/ou d'aluminium ; (droite) feuillets caractéristiques des HDL avec la distance d_{003} accessible par diffraction des rayons X et qui représente l'épaisseur d'un feuillet et la distance de l'espace interlamellaire

2. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Des synthèses d'hydroxydes doubles lamellaires ont été effectuées en utilisant des précurseurs à base de magnésium et d'aluminium, contenant les anions compensateurs NO_3^- , Cl^- , ClO_4^- ou CO_3^{2-} . Ces synthèses ont été réalisées en utilisant une méthode de co-précipitation à pH constant largement décrite dans la littérature.²⁰¹⁻²⁰⁵

Dans toutes les étapes, de l'eau fraîchement dé-ionisée, exempte de carbonate dissous, est utilisée. 200 mL d'eau dé-ionisée sont placés dans un ballon triple col à fond rond plongeant dans un bain thermostaté d'eau à température ambiante (Figure V-2). Le pH est ajusté à la valeur de 10 à l'aide d'une solution de soude 2 M fraîchement préparée, grâce à l'utilisation de pastilles d'hydroxyde de sodium ultra-pur. Les différentes solutions de sels métalliques utilisées ont été préparées avec une concentration cationique totale de 1 M et un rapport molaire $Al/(Al + Mg)$ de 1/5, en utilisant les

réactifs adaptés décrits dans le Tableau V-1. Ce rapport molaire permet de contrôler la composition des feuillettes et de la fixer à $[\text{Mg}_4\text{Al}_1(\text{OH})_{10}]$

HDL	Réactif magnésium	Réactif aluminium	Composition théorique
Mg/Al- NO_3^-	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_4\text{Al}_1(\text{OH})_{10}(\text{NO}_3)_y \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$
Mg/Al- Cl^-	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{Cl}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_4\text{Al}_1(\text{OH})_{10}\text{Cl}_y \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$
Mg/Al- ClO_4^-	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_4\text{Al}_1(\text{OH})_{10}(\text{ClO}_4)_y \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$
Mg/Al- CO_3^{2-}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_4\text{Al}_1(\text{OH})_{10}(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$

Tableau V-1. Récapitulatif des différents réactifs métalliques utilisés pour les synthèses. Les réactifs les plus purs possibles (>99%) ont été commandés chez Sigma-Aldrich®.

Pour les HDL NO_3^- , Cl^- and ClO_4^- , la solution métallique adaptée est ajoutée goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule de coulée isobare, sous agitation, dans le ballon tricol (Figure V-2). La soude 2 M est ajoutée simultanément à l'aide d'une autre ampoule de coulée isobare, afin de maintenir le pH à 10. Pour le système contenant des ions carbonate, le même montage est utilisé, mais le pH est maintenu à 10 grâce à l'addition continue d'un mélange aqueux de Na_2CO_3 à 0,2 M et de NaOH de concentration 2 M. Les synthèses sont effectuées à température ambiante sous flux constant d'argon et le pH est contrôlé à chaque instant à l'aide d'un pH-mètre (Figure V-2).



Figure V-2. Montage utilisé pour la synthèse par co-précipitation des hydroxydes doubles lamellaires

Lorsque l'addition de la solution de sel métallique est terminée, la suspension est conservée à température ambiante pendant une heure, en prenant soin de garder le pH à une valeur de 10. Ensuite, elle est placée à 70 °C pendant une vingtaine d'heures. Pour les systèmes contenant les anions NO_3^- ,

Cl^- et ClO_4^- , le précipité est essoré et lavé sur verre fritté de porosité n°5 à plusieurs reprises avec de l'eau dé-ionisée, afin d'éliminer les sels dissous restants, puis il est séché pendant une nuit à 80 °C. Pour le composé contenant les ions CO_3^{2-} , le solide est essoré et lavé puis remis en suspension dans une solution de concentration 0,1 M en Na_2CO_3 , le tout sous agitation pendant une heure. Ensuite, il est à nouveau bien essoré et lavé avec de l'eau dé-ionisée, puis séché pendant une nuit à 80 °C. Les 4 échantillons ainsi synthétisés ont ensuite été placés dans des dessiccateurs à 5 humidités relatives : 3, 11, 43, 74, et 97%. Notons ici qu'à 97% d'humidité relative, les échantillons se comportent comme des « éponges » et absorbent de très grandes quantités d'eau, si bien qu'ils prennent l'apparence d'un gel. Cette humidité relative n'a donc pas été étudiée dans la suite de ce travail. Les composés synthétisés ont ensuite été caractérisés attentivement.

3. Caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires synthétisés

a. Détermination de la taille et de la morphologie des HDL grâce à la microscopie AFM

La Microscopie à Force Atomique, ou Atomic Force Microscopy en anglais, pour AFM, est une technique de microscopie à sonde locale permettant d'observer le relief d'une surface grâce à une pointe très fine positionnée sur un microlevier balayant l'échantillon. Cette pointe subit de la part de la surface une force attractive ou répulsive en fonction de la distance, mesurée par la déviation du levier, entre la pointe et la surface. Il est ainsi possible d'obtenir la topographie de quasiment n'importe quelle surface. Le microscope utilisé est un appareil NanoScope V de la marque Digital Instruments. Dans notre cas, les différents échantillons en suspension dans l'eau dé-ionisée, $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, ont été déposés, $50 \mu\text{L}$, sur un substrat en silicium (BT Electronics) propre, préalablement nettoyé par plasma, et laissés sécher toute une nuit, à température ambiante, en boîte à gants sous atmosphère d'argon ultra-pur. La pointe utilisée est également en silicium et possède une constante de force de $42 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. Le rayon de courbure de la pointe est inférieur à 10 nm (NanoAndMore). Les images obtenues sont présentées sur la Figure V-3. Comme attendu, elles mettent clairement en évidence l'aspect « mille-feuilles » des composés synthétisés. Pour tous les échantillons, à l'exception de celui contenant des anions nitrate, les tailles des particules varient autour de 700 nm, entre 500 et 1000 nm. Dans le cas du composé avec les anions nitrate, la taille observée est supérieure, autour de 1200 nm.

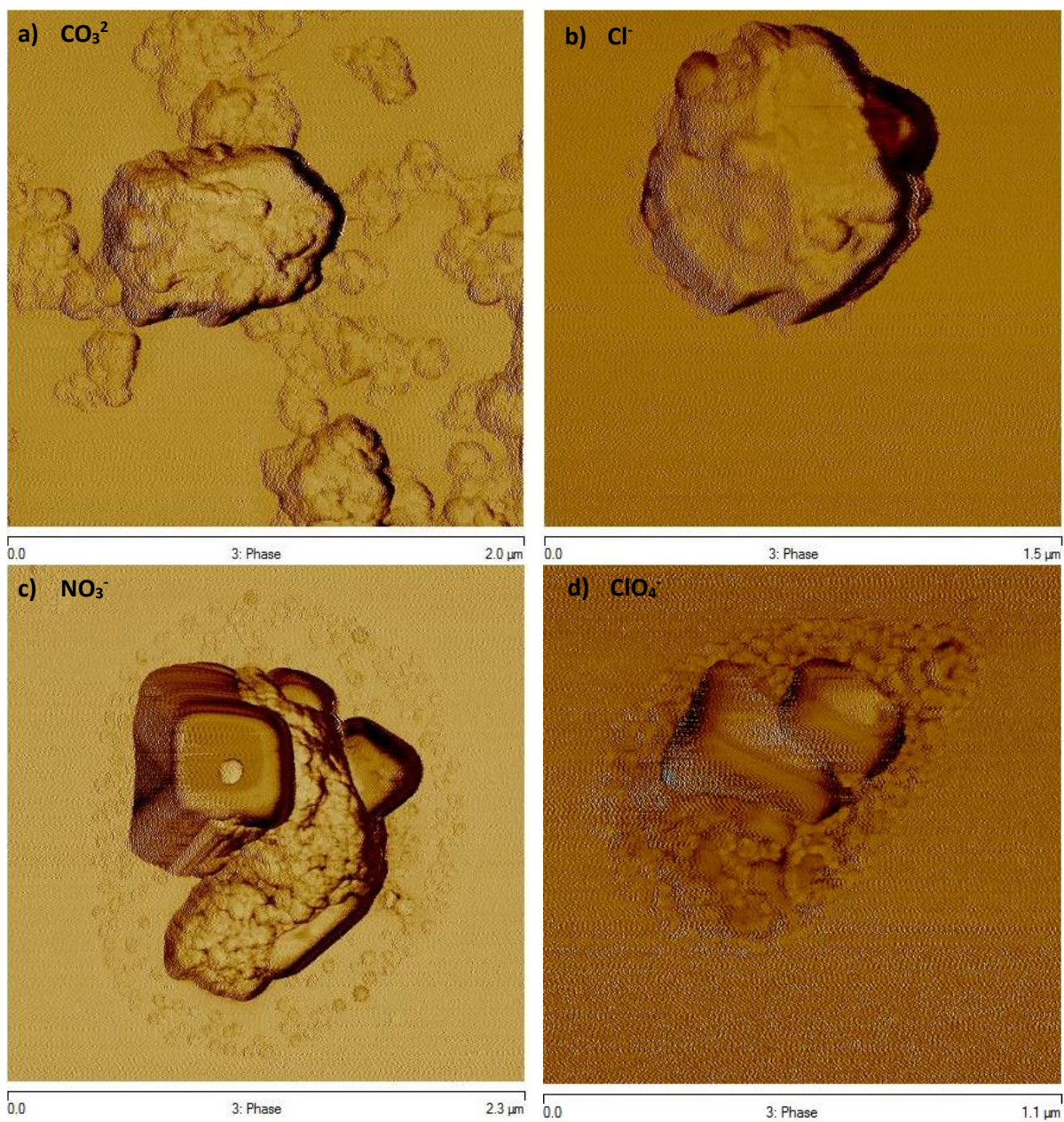


Figure V-3. Images AFM (phases) représentatives des différentes HDL synthétisés : (a) HDL - CO_3^{2-} ($2.0 \times 2.0 \mu\text{m}$), (b) HDL - Cl^- ($1.5 \times 1.5 \mu\text{m}$), (c) HDL - NO_3^- ($2.3 \times 2.3 \mu\text{m}$) et (d) HDL - ClO_4^- ($1.1 \times 1.1 \mu\text{m}$).

b. Analyse des impuretés présentes dans les échantillons par ICP-MS

Des expériences de spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry en anglais, ou ICP-MS) ont été effectuées afin de déterminer la nature et les quantités d'impuretés présentes dans ces échantillons. Le dispositif utilisé est un quadripôle ICP-MS de ThermoElectron, équipé d'une chambre de nébulisation de verre refroidie par effet Peltier. Le gaz vecteur utilisé est l'argon avec un flux compris entre $0,8$ et $1,2 \text{ L min}^{-1}$ et le flux de plasma est, quant à lui, fixé à 10 L min^{-1} . Les échantillons sont préalablement dissous dans l'acide nitrique à 2%. Les résultats obtenus, et exprimés en ppb, sont présentés dans le Tableau V-2. Les quantités d'impuretés sont ici extrêmement faibles, puisqu'elles sont de tout au plus quelques ppm. Si l'on s'intéresse en particulier au fer, la teneur est de 2-3 ppm dans tous les échantillons, sauf dans celui comportant des

ions chlorure, pour lequel cette teneur est alors de 0,5 ppm environ. Il y a donc au moins, dans tous les échantillons, 50 fois moins de fer que dans le talc naturel. Enfin, le composé chloré contient quasiment 3 ppm de nickel, contrairement aux autres échantillons pour lesquels cette teneur est de 0,9 ppm au maximum.

Echantillon	⁵² Cr	⁵⁶ Fe	⁵⁸ Ni	⁶³ Cu	⁶⁴ Zn	⁶⁹ Ga	⁸⁸ Sr
HDL – CO ₃ ²⁻	547	3432	735	164	566	1199	136
HDL – Cl ⁻	97	451	2943	165	667	223	< 92
HDL – NO ₃ ⁻	571	2130	< 95	< 95	190	770	< 95
HDL – ClO ₄ ⁻	581	2025	875	102	173	< 90	110

Tableau V-2. Récapitulatif des résultats obtenus par ICP-MS et exprimés en ppb. En rouge est donnée la limite de quantification (LOQ) rapportée à la dilution utilisée. L'erreur sur les valeurs est au maximum de 1%

c. Caractérisation de la structure par diffraction des rayons X (DRX)

Comme pour la caractérisation des argiles, la DRX (Figure V-4), par l'indexation des raies de diffraction, permet de vérifier la structure des échantillons, par comparaison avec les données de la littérature.²⁰⁶⁻²¹⁴ Ils appartiennent tous au groupe d'espace $R\bar{3}m$. De la même façon que pour les argiles précédemment étudiées, la distance basale d_{003} (Figure V-5) est déterminée.

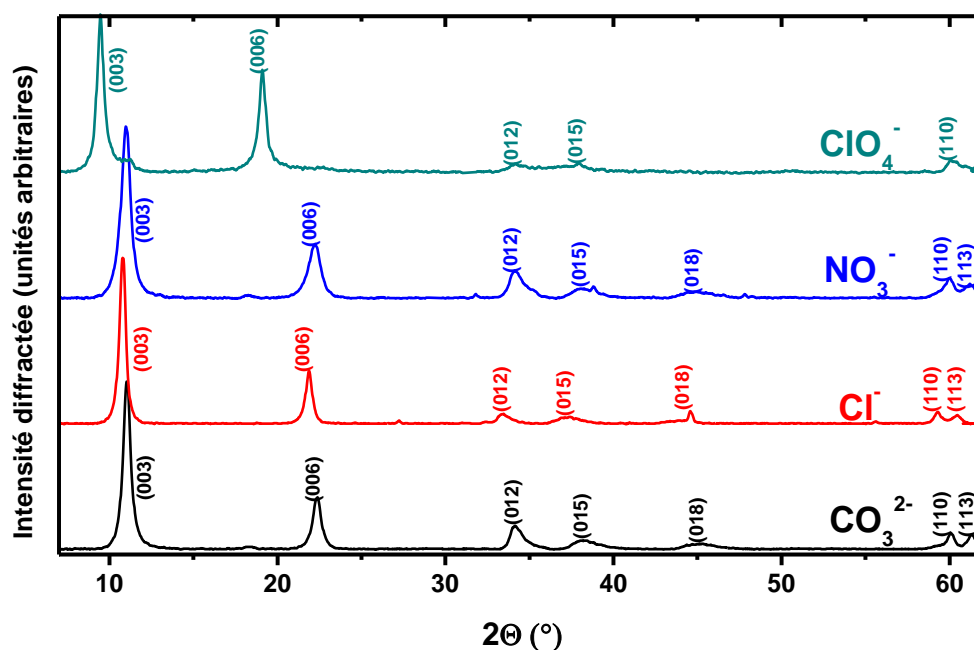


Figure V-4. Diagrammes de diffraction des différentes HDL synthétisés et placés à une humidité relative de 43% : en noir, HDL - CO₃²⁻; en rouge, HDL - Cl⁻; en bleu, HDL - NO₃⁻ et en cyan sombre, HDL - ClO₄⁻. L'indexation des raies de diffraction est écrite directement sur les diffractogrammes²⁰⁶⁻²¹⁴

La Figure V-5 montre, qu'à part pour les échantillons à 0%, la valeur de l'humidité relative n'a que très peu d'influence sur la distance basale, et donc la distance interlamellaire, puisque qu'à partir de quelques pourcents d'humidité relative, la distance d_{003} mesurée atteint une valeur qui reste stable jusqu'à la plus grande humidité relative étudiée. L'humidité relative de 97% n'a pas été étudiée car, dans ce cas, les échantillons absorbent tellement d'eau qu'ils prennent l'apparence d'un « gel ». Notons ici que les points à 0% n'ont pas été obtenus lors de la mesure avec l'appareil classiquement utilisé pour la DRX puisque ce dernier n'étant pas sous vide, les échantillons se réhydratent lors de la mesure.

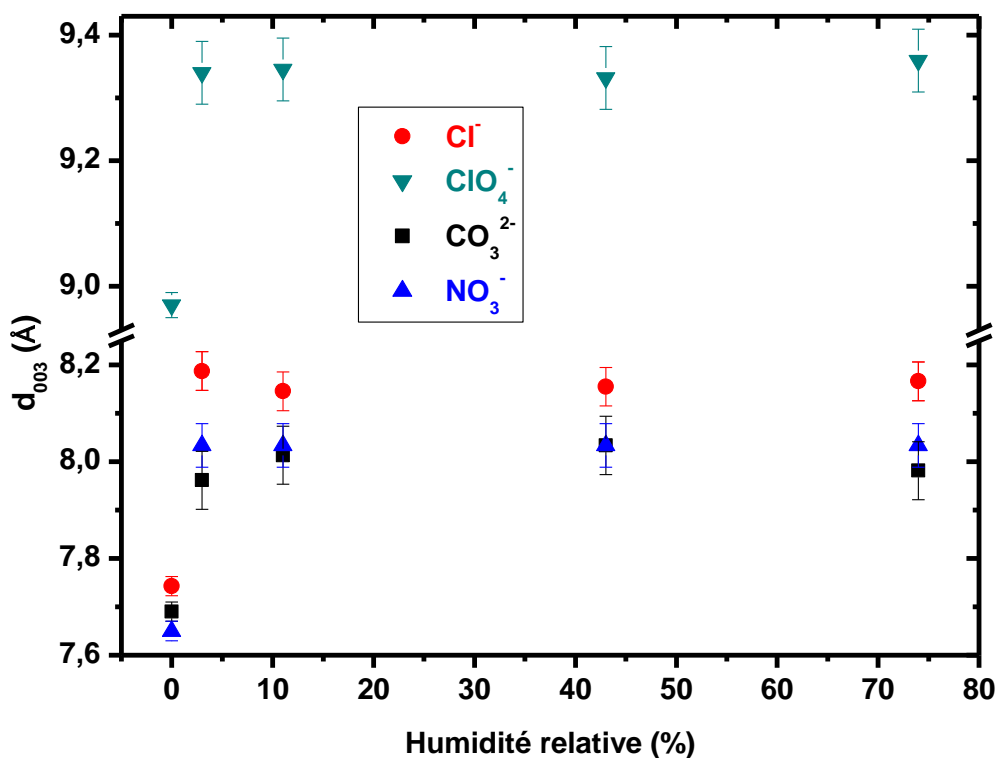


Figure V-5. Evolution de la distance d_{003} en fonction de l'humidité relative pour les différents systèmes étudiés. Notons que les points à 0% d'humidité relative sont obtenus par SAXS sous vide primaire pendant une nuit de manière à éviter la reprise en eau durant l'acquisition du diagramme

De manière à remédier à ce problème, les points à 0% ont été réalisés par SAXS (Small Angle X-rays Scattering) sur l'appareil disponible au laboratoire et qui permet l'acquisition des diagrammes avec un pompage primaire en parallèle. Les échantillons sont placés entre deux feuilles de Kapton sur un porte-échantillons. Ils sont étudiés avec l'appareil SAXS XENOCES XEUS 2.0 à la raie $K\alpha$ du cuivre. Il est équipé d'un détecteur DEXTRIS 1M. La distance entre le détecteur et les échantillons est mesurée en utilisant un standard de bécénate d'argent ($\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{AgO}_2$). L'enceinte est alors placée sous vide et des acquisitions successives, d'une durée de 10 minutes chacune, sont réalisées. Des procédures standard sont appliquées sur les images de diffraction collectées grâce au logiciel pySAXS afin d'obtenir des intensités diffusées calibrées en fonction du vecteur de diffusion. La distance d_{003} obtenue est tracée en fonction du temps (Figure V-6).

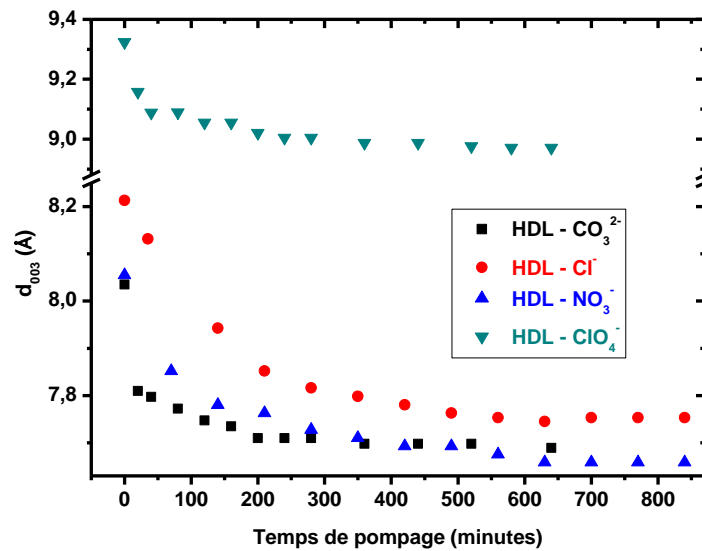


Figure V-6. Distance d_{003} obtenue par SAXS en fonction du temps de pompage dans l'appareil

Pour chaque type d'anion, il existe une corrélation entre la distance basale et le rapport $x = Al/(Mg + Al)$ (Figure V-7). Les résultats obtenus sont cohérents avec un rapport $x = 0,2$ (Figure V-7).²¹⁴ En effet, la distance d_{003} diminue avec l'augmentation de la valeur de x car les feuillettes, plus chargés, voit l'attraction avec les anions devenir plus importante. Cet effet est en revanche opposé pour le nitrate du fait de l'inclinaison de ce dernier lorsque que la charge foliaire augmente.

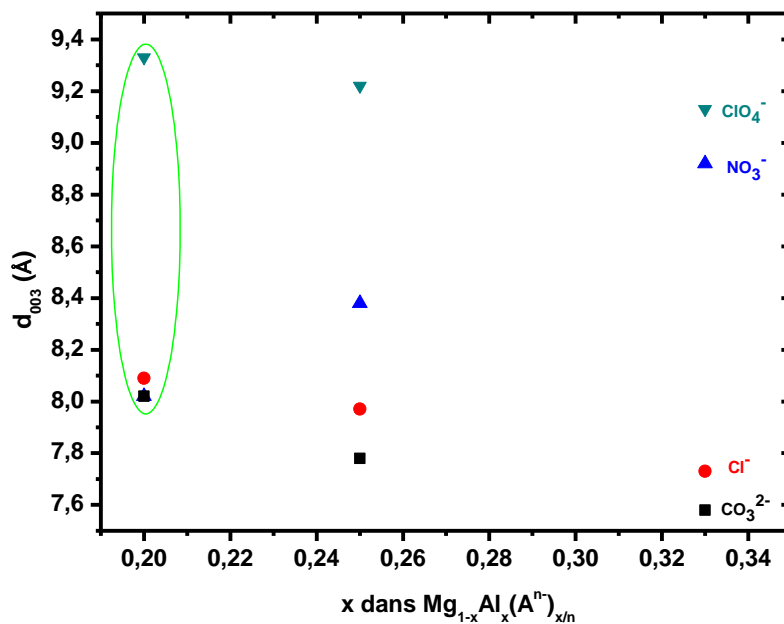


Figure V-7. Graphique montrant l'évolution de la distance basale en fonction de la composition des différents HDL. Les points à $x = 0,25$ et $0,33$ proviennent de la littérature.²¹⁴ Les points à $x = 0,20$ entourés en vert correspondent aux données obtenues dans ce travail pour une humidité relative de 11%

Comme l'épaisseur d'un feuillet est de $4,77 \text{ \AA}$ environ,^{205,215} ces systèmes présentent des espaces interlamellaires variant d'environ : $2,92$ à $3,33 \text{ \AA}$ pour l'HDL - CO₃²⁻ ; $2,97$ à $3,38 \text{ \AA}$ pour l'HDL - Cl⁻ ; $2,88$ à $3,33 \text{ \AA}$ pour l'HDL - NO₃⁻ et de $4,20$ à $4,58 \text{ \AA}$ pour l'HDL - ClO₄⁻. Remarquons que les épaisseurs de l'espace interlamellaire ont toutes des valeurs très proches dans tous les échantillons, sauf pour celui contenant des anions perchlorate pour lequel cette distance est plus grande de plus d'un angström.

Ceci peut être attribué à la plus grande taille de l'anion perchlorate par rapport aux autres anions. Les valeurs trouvées sont équivalentes à celles obtenues dans les argiles contenant une à deux couche(s) d'eau. Les HDL sont donc des systèmes globalement aussi confinants que les matériaux argileux étudiés dans le chapitre précédent.

Comme pour la saponite et la montmorillonite précédemment étudiées, il est nécessaire de connaître précisément le contenu en eau des échantillons. Ainsi, l'ATG a été utilisée pour connaître cette teneur.

d. Analyse thermogravimétrique des HDL

Les courbes d'analyse thermogravimétrique des HDL synthétisés et placés à différentes humidités relatives sont regroupées sur la Figure V-8.^{204,212,216-220} La première zone de perte d'eau, de 50 à 230°C maximum, correspond à l'eau présente dans les échantillons alors que les pertes d'eau suivantes, au-delà de 230°C, sont notamment dues à la déhydroxylation des feuillets.²²⁰ Il existe en réalité deux types d'eau : l'eau interparticulaire qui correspond à l'eau dans les pores formés entre les cristallites d'HDL (Figure V-9) et l'eau surfacique qui correspond à l'eau dans l'espace interlamellaire, sur les surfaces externes des feuillets et dans les mésopores formés par des défauts d'empilement des feuillets (Figure V-9). L'eau interparticulaire est désorbée par ATG entre 50 et 105°C alors que l'eau surfacique est désorbée entre 105 et 230°C. Notons qu'il est théoriquement possible de distinguer l'eau dans l'espace interlamellaire, dite eau intrinsèque, de l'eau dans les mésopores, dite eau extrinsèque.²²¹ Cependant, ceci n'a pas été possible sur nos échantillons, les différences n'étant pas assez marquées.

Comme dit précédemment, au-delà de 230°C, on observe la déhydroxylation de la structure mais également le relargage de différents composés selon l'échantillon considéré. Cela étant, les bornes de températures données jusqu'à présent et par la suite peuvent sensiblement varier en fonction de l'échantillon. Elles ont donc été systématiquement déterminées à l'aide des courbes DTG et également par comparaison avec les données de la littérature. Ainsi, pour l'échantillon contenant les anions carbonate, on observe la déhydroxylation et le dégagement de dioxyde de carbone de 220 à 400°C. La perte de masse restante est due au dégagement de monoxyde d'azote provenant d'impuretés nitrates résultant de la synthèse.²²⁰ Pour l'échantillon contenant des anions chlorure, la déhydroxylation intervient de 280 à 400°C puis le dichlore est dégagé de 400 à 600°C.²²⁰ Pour l'échantillon au nitrate, la déhydroxylation commence vers 280°C en parallèle du dégagement de monoxyde d'azote provenant de la décomposition des nitrates qui se poursuit jusqu'à 650°C, alors que la déhydroxylation est terminée vers 420°C. Enfin pour l'échantillon contenant les anions perchlorate, la déhydroxylation commence à 280°C mais finit à 450°C en même temps que le dégagement de dioxygène qui a débuté vers 350°C.

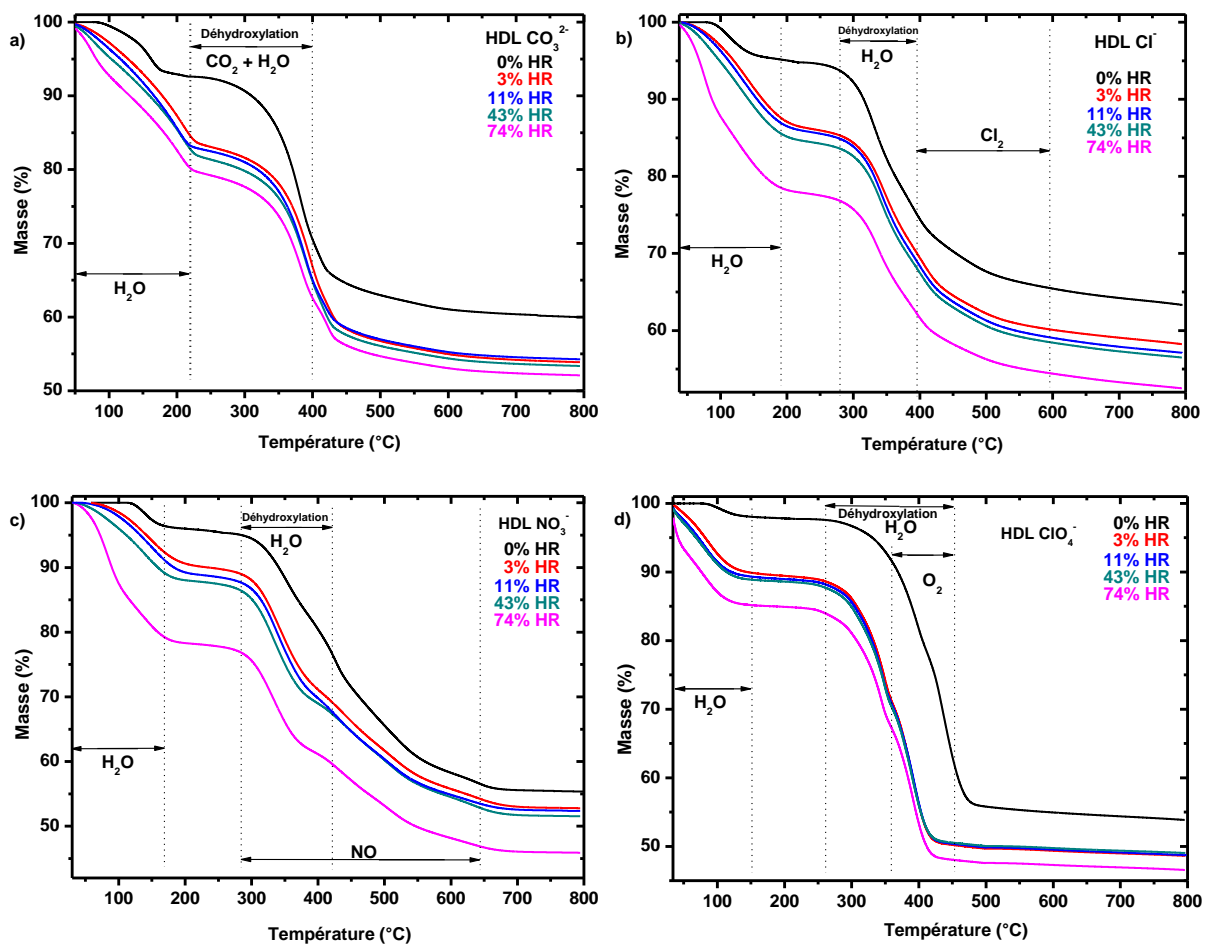


Figure V-8. Courbes d'analyse thermogravimétrique des différents échantillons en fonction de l'humidité relative : (a) HDL - CO_3^{2-} , (b) HDL - Cl^- , (c) HDL - NO_3^- et (d) HDL - ClO_4^- . Les principales pertes de masse sont explicitées directement sur les courbes

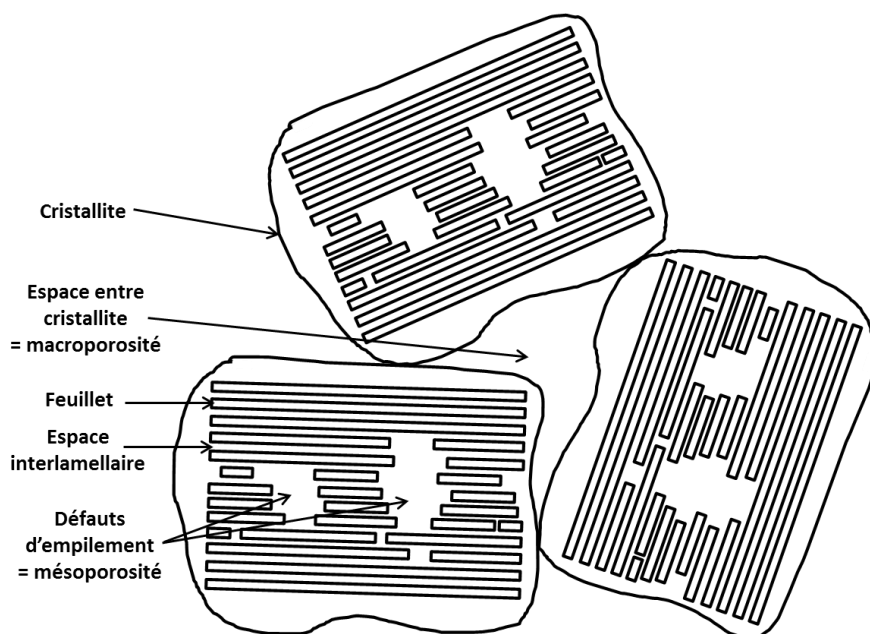


Figure V-9. Représentation des différentes porosités dans les hydroxydes doubles lamellaires²²¹

Les courbes ATG permettent donc de déduire les proportions d'eau interparticulaire et d'eau surfacique dans les échantillons en fonction de l'humidité relative (Figure V-10). Notons ici que, de la même façon que pour la DRX, l'acquisition des courbes ATG nécessitant une remise à l'atmosphère des échantillons, les points à 0% ont dû être enregistrés d'une façon différente. Les échantillons ont donc été préalablement chauffés à 110°C et pompés sous vide primaire durant 48h puis rapidement introduits dans l'ATG. Ils ont alors subis un palier à 110°C sous flux d'azote durant une heure puis un retour à température ambiante avant de commencer l'analyse classique toujours sous flux d'azote.

Il est alors possible de tirer de ces courbes plusieurs conclusions générales : la quantité d'eau surfacique comprenant l'eau intrinsèque dans l'espace interlamellaire et l'eau extrinsèque dans la mésoporosité reste quasiment constante dès que les échantillons sont hydratés, pour des humidités relatives supérieures à 3%, alors que la quantité d'eau interparticulaire croît avec l'humidité relative (Figure V-10). Cependant, les proportions relatives des différents types d'eau et les amplitudes de variation changent d'un échantillon à l'autre.

Ainsi, dans l'échantillon contenant les anions carbonate (Figure V-10a), la quantité d'eau surfacique reste quasiment constante à environ 12%, excepté pour le système le plus sec où elle est de 7%, alors que la quantité d'eau interparticulaire augmente de 3 à 10% à la plus haute humidité relative. Le contenu total en eau évolue donc de 7 à 21 % environ sur la gamme d'humidité relative 0-74%.

Pour l'échantillon avec les anions chlorure (Figure V-10b), le contenu total en eau varie bien davantage, puisqu'il augmente de 5 à 22% avec initialement de l'eau uniquement surfacique. Le pourcentage d'eau surfacique atteint, dès une humidité relative de 3%, une valeur de 9-10% et reste stable aux alentours de 10-12%. L'eau interparticulaire apparaît à 3% d'humidité relative et augmente quasi linéairement de 2 à 10% sur toute la gamme d'humidité étudiée.

En ce qui concerne l'échantillon au nitrate (Figure V-10c), sauf à 0% d'humidité relative, la quantité d'eau surfacique est constante sur toute la plage 3-74%. Sa valeur est alors de 8% environ. La quantité d'eau interparticulaire reste autour de 2% sur la gamme de 0 à 11% d'humidité relative. Cette valeur double pour 43% d'humidité relative et atteint même 12% à la plus haute humidité. Cette forte variation se traduit par une augmentation importante du contenu total en eau qui va de 4% à 22% à la plus haute humidité.

Enfin, l'échantillon contenant les anions perchlorate (Figure V-10d) présente de la même façon une eau surfacique constante avec l'humidité relative, autour de 6%, sauf lorsqu'un séchage poussé fait descendre cette valeur à 2%. Ainsi, l'eau interparticulaire augmentant de 1 à 8% induit une variation du contenu total en eau de 2 à 15% environ sur toute la gamme d'humidité relative.

Ces résultats sont en bonne cohérence avec les résultats de diffraction des rayons X discutés précédemment. En effet, la quantité d'eau surfacique étant quasiment constante, sauf pour les échantillons les plus déshydratés, la quantité d'eau dans l'espace interlamellaire et donc la distance d_{003} mesurée sont constantes. Ce comportement est très différent de celui observé dans les argiles gonflantes synthétiques étudiées dans le chapitre précédent.

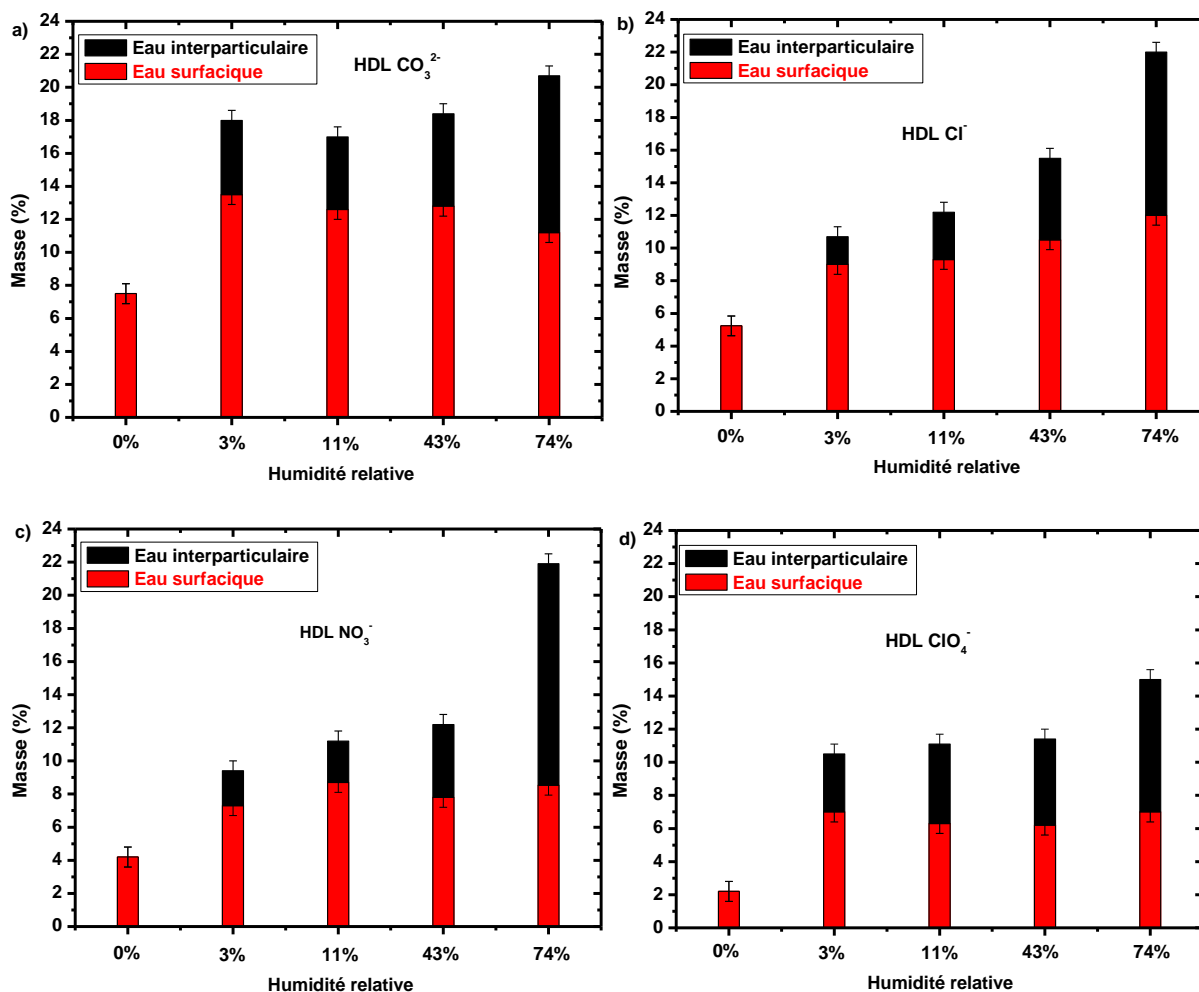


Figure V-10. Graphiques présentant les quantités respectives d'eau interparticulaire, en noir, et d'eau surfacique, en rouge, pour les différentes HDL : (a) HDL - CO_3^{2-} , (b) HDL - Cl^- , (c) HDL - NO_3^- et (d) HDL - ClO_4^-

Bien que la connaissance des proportions relatives des différents types d'eau ainsi que la mesure de la distance interlamellaire soient des informations précieuses pour la compréhension de l'hydratation des HDL, cela ne permet pas de comprendre comment le réseau de liaison hydrogène s'organise dans l'espace interlamellaire. C'est pourquoi des expériences d'adsorption d'eau, et d'azote, ainsi que des expériences de spectroscopie infrarouge à humidité relative contrôlée, ont été réalisées.

II. Etude de l'hydratation des hydroxydes doubles lamellaires synthétisés

La compréhension des phénomènes d'hydratation des hydroxydes doubles lamellaires synthétisés est un prérequis à l'interprétation des expériences de radiolyse. En effet, la structure des molécules d'eau entre les feuillets, ainsi que le confinement de celles-ci, jouent un rôle important dans leur réactivité sous irradiation. C'est pourquoi des expériences de spectroscopie infrarouge ont été effectuées à l'aide du spectromètre infrarouge à humidité contrôlée de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Les résultats ainsi obtenus ont été mis en parallèle avec des expériences de gravimétrie d'adsorption d'eau et de manométrie d'adsorption d'azote effectuées par Manuel Pelletier et Angéline Razafitianamaharavo au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, le LIEC, UMR CNRS et Université de Lorraine.

1. Manométrie d'adsorption d'azote et gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau des HDL synthétisés

a. Manométrie d'adsorption d'azote des HDL synthétisés

Le dispositif utilisé ici, sous la responsabilité d'Angéline Razafitianamaharavo du LIEC, est un appareil automatique Belsorp-mini II de Beljapan. Il permet la réalisation d'une isotherme d'adsorption/désorption d'azote point par point, par introductions successives (ou pompage) d'azote à 77 K à des pressions relatives allant de 0 à 98%. La cellule contenant l'échantillon à analyser est dotée d'un capteur assurant la mesure de pression dans la gamme 0-133 kPa. Selon la densité des matériaux à analyser, l'appareil permet de mesurer des surfaces spécifiques supérieures à 0,01 m² g⁻¹. L'azote utilisé, de type Alphagaz de pureté > 99,995 %, est fourni par Air Liquide. L'absorbomètre est équipé d'un groupe de pompage turbomoléculaire qui assure un vide limite de 10⁻⁴ Pa permettant de dégazer préalablement l'échantillon tout en le chauffant à 110°C. Cet appareil d'adsorption fait l'objet d'un contrôle régulier afin d'assurer sa fiabilité. Pour cela, des échantillons de référence sont testés, comme un TiO₂ fourni par le « Community Bureau of Reference » de surface spécifique 8,23 ± 0,21 m² g⁻¹ pour l'adsorption d'azote.

Les surfaces spécifiques sont calculées à l'aide de la méthode BET, les initiales signifiant Brunauer, Emmett et Teller,²²² selon la norme AFNOR NF X 11-621. Cette méthode consiste à modéliser la portion de l'isotherme $V_{ads} = f(P/P_0)$ qui correspond à la fin de l'adsorption de la première couche de gaz ($0,05 < P/P_0 < 0,2$) par une isotherme théorique d'adsorption multicouche linéarisée sous la forme de la transformée BET :

$$\frac{P/P_0}{(1-P/P_0) \times V_{ads}} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C-1}{V_m \times C} \times P/P_0 \quad \text{Équation V-2}$$

avec V_m le volume adsorbé à la monocouche et C une constante énergétique.

Ainsi, en traçant $\frac{P/P_0}{(1-P/P_0) \times V_{ads}}$ en fonction de P/P_0 , on calcule par régression linéaire les valeurs de $\frac{1}{V_m \times C}$ et $\frac{C-1}{V_m \times C}$, d'où l'on déduit le volume adsorbé à la monocouche et la constante énergétique qui donne une image de l'affinité de l'azote pour la surface de l'échantillon. La surface spécifique à l'azote est déterminée en considérant l'encombrement de l'azote égal à 16,4 Å², valeur couramment admise, soit $S = 4,37 \times V_m$ avec S exprimée en m² g⁻¹, obtenue d'après la relation $S = \frac{n_m}{m} N_A \sigma_m$ avec n_m la quantité de molécules adsorbées à la monocouche, m la masse de l'adsorbant, N_A le nombre d'Avogadro et σ_m l'encombrement de l'azote.

L'analyse des données est réalisée grâce à la méthode dite du « t-plot » permettant de détecter la présence de micropores en comparant l'isotherme expérimentale avec une isotherme obtenue sur un échantillon non poreux. Différentes isothermes de référence peuvent être utilisées. Cette méthode a été développée dans le cas des isothermes d'adsorption d'azote par De Boer *et al.*²²³ Ces auteurs ont normalisé l'isotherme de référence par rapport à l'épaisseur statistique de la couche adsorbée.

À chaque valeur de pression relative correspond une valeur de t , t étant exprimée en Å. En traçant les valeurs du volume adsorbé en fonction de la valeur de t , on obtient une courbe qui peut présenter différentes parties linéaires comme schématisé sur la Figure V-11. Il est alors possible de calculer les

surfaces spécifiques, totale et hors micropores, s'il y en a, à partir des différentes pentes de la courbe, S étant égale à $15,47 \times \frac{V_{ads}}{t}$.^{224,225} Divers comportements peuvent alors être observés :

- si l'échantillon est non microporeux, le « t -plot » se présente sous la forme d'une droite passant par l'origine et dont la pente est proportionnelle à la surface spécifique.

- si l'échantillon est microporeux (ouverture < 20 Å), la droite précédente est décalée selon l'axe des ordonnées d'une quantité correspondant au volume adsorbé dans les micropores. Ainsi, l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées donne le volume adsorbé dans les micropores et la pente, la surface hors micropores.

- si l'échantillon est mésoporeux (ouverture comprise entre 20 et 500 Å), l'évolution du « t -plot » aux fortes pressions relatives donne des informations sur les mésopores et, éventuellement, sur la surface hors mésopores.

L'isotherme de référence est choisie en fonction de la valeur de la constante C déterminée par la méthode BET.

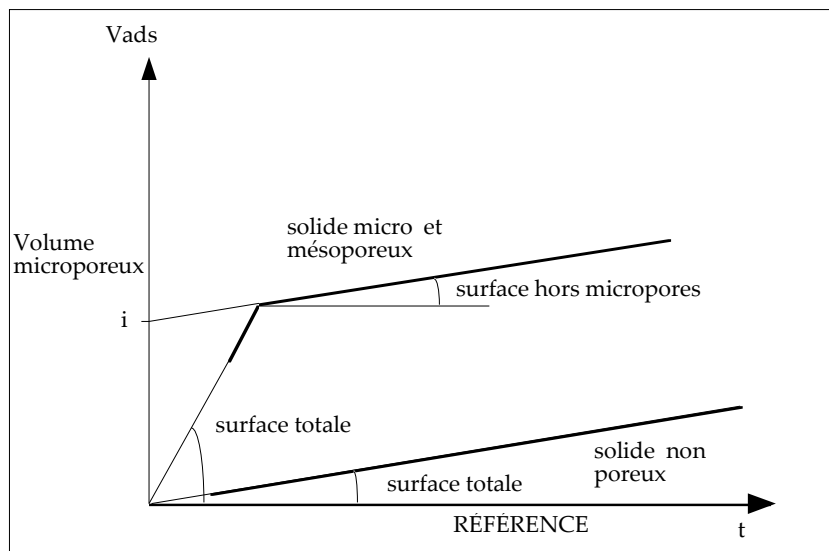


Figure V-11. Schéma de principe de la comparaison d'isothermes

L'estimation du volume mésoporeux est effectuée à partir du traitement BJH,²²⁶ basé sur la loi de Kelvin.²²⁷ Le modèle de pore considéré est celui de pores à parois cylindriques dont le rayon varie de 20 à 500 Å. La distribution volumique des mésopores est classiquement calculée à partir de la branche de désorption pour les pressions relatives comprises entre 0,1 et 0,98. La pression relative P/P_0 de désorption d'un capillaire infini est liée à son ouverture r_k selon la loi de Kelvin :²²⁷

$$\ln(P/P_0) = \frac{2\gamma_{lv}V_l \cos \beta}{RT r_k} \quad \text{Équation V-3}$$

avec γ_{lv} la tension superficielle de l'azote liquide, qui vaut 8,85 mN m⁻¹, V_l le volume molaire de l'azote liquide, β l'angle de contact à l'interface solide-liquide-vapeur, qui est considéré ici comme nul, R la constante des gaz parfaits et T la température exprimée en Kelvin. Lorsque la désorption se produit, il reste à la surface du pore un film d'épaisseur $e(P/P_0)$. Ainsi, l'ouverture réelle pour des pores cylindriques est la suivante :

$$X(P/P_0) = 2 \cdot [r_k(P/P_0) + e(P/P_0)] \quad \text{Équation V-4}$$

La distribution volumique des pores est calculée en cascade en partant de la plus forte pression relative, $P/P_0 = 0,98$, et en allant vers la plus faible pression relative, selon la méthode proposée par Barrett et al.²²⁶

Lorsqu'il existe une porosité bloquée liée à la présence de goulets d'étranglement, tous les pores d'ouverture supérieure à celle du goulet et situés en aval de celui-ci se vident à la pression de Kelvin du goulet. Ainsi, le calcul de la distribution des mésopores à partir de la branche de désorption donne des informations sur le diamètre des pores d'accès, tandis que celle calculée à partir de la branche d'adsorption donne des informations sur la distribution réelle des diamètres des pores. Les différentes isothermes d'adsorption-désorption d'azote, obtenues pour les 4 HDL, sont données sur la Figure V-12.

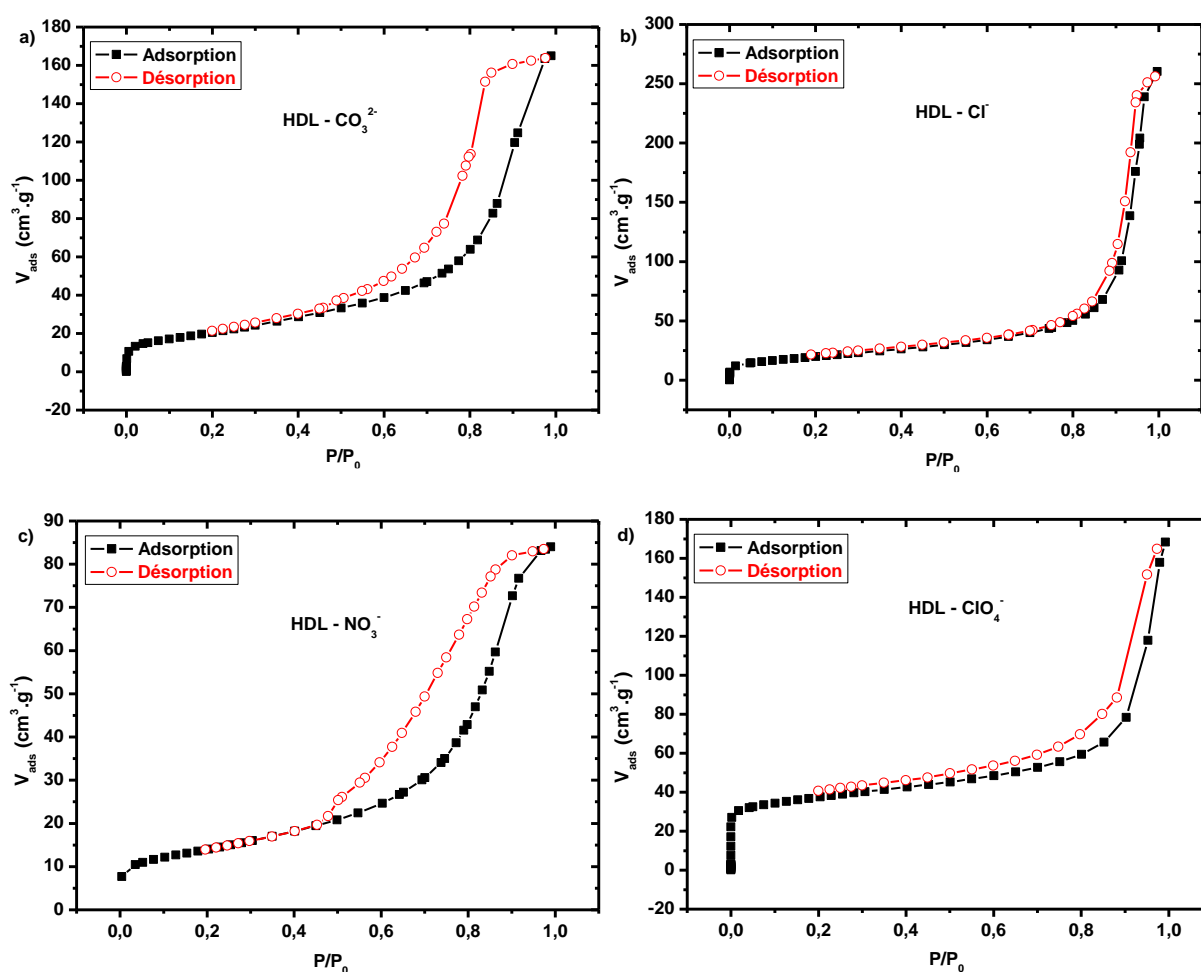


Figure V-12. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote, mesurées à 77 K, pour les 4 HDL préalablement dégazés à 110°C : (a) HDL - CO_3^{2-} , (b) HDL - Cl^- , (c) HDL - NO_3^- et (d) HDL - ClO_4^-

D'après l'allure des courbes, les échantillons sont tous mésoporeux et pas ou peu macroporeux. Pour l'échantillon contenant des anions carbonate, la forme des courbes d'adsorption-désorption et la relativement forte hystérèse pourraient indiquer un composé présentant des pores cylindriques ou pseudo-cylindriques. L'échantillon contenant les anions nitrate présente une forme de l'isotherme d'adsorption similaire mais une hystérèse sensiblement différente pouvant être attribuée à une géométrie de pores différente, par exemple une entrée de pore plus petite que l'intérieur même du

pore. L'échantillon contenant les anions chlorure présente une hystérèse quasiment inexistante indiquant la présence de pores très bien calibrés en taille et en forme. Enfin, l'échantillon contenant les anions perchlorate a une hystérèse légèrement plus marquée que pour l'échantillon au chlorure, et qui, par sa forme qui se prolonge pour de plus faibles valeurs de P/P_0 , semble indiquer l'existence d'une microporosité supérieure pour cet échantillon. Notons qu'il est possible, dans ce dernier cas, que l'espace interlamellaire soit accessible à l'azote du fait du plus grand écartement mis en évidence par DRX.

Les traitements BET et « t -plot » des isothermes conduisent aux résultats qui sont résumés dans le Tableau V-3. Les échantillons avec les anions CO_3^{2-} , Cl^- et NO_3^- présentent des surfaces spécifiques du même ordre de grandeur, entre 50 et 75 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Ces surfaces sont les mêmes que celles calculées en ôtant la partie micropore, ce qui signifie qu'il n'y a pas de microporosité, ou en faible quantité comme pour l'échantillon au nitrate. La situation est différente pour l'échantillon contenant l'anion perchlorate. Dans ce cas, la surface calculée par la méthode BET est nettement supérieure, environ 135 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, et la surface hors micropore ou correspondant à des sites de haute énergie est alors divisée par deux. Cet échantillon est donc ou microporeux, ou présente des sites de haute énergie qui seraient liés à l'anion. Afin de discriminer entre ces deux hypothèses, il serait intéressant d'effectuer des isothermes d'adsorption en utilisant l'argon plutôt que le diazote.

Échantillon	Surface BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Constante C	Surface hors micropore ou autres sites de haute énergie ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
HDL - CO_3^{2-}	75	89	75
HDL - Cl^-	71	120	73
HDL - NO_3^-	50	199	43
HDL - ClO_4^-	135	3674	68

Tableau V-3. Résultats du traitement des données obtenues par les méthodes BET et t -plot. La barre d'erreur sur les surfaces est de 1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ environ

La mise en œuvre de la méthode BJH permet d'estimer une distribution en taille de la mésoporosité, pour des pores modèles à ouverture cylindrique. Les volumes mésoporeux, exprimés en $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, sont présentés dans le Tableau V-4. La perte de masse la plus importante lors du chauffage initial est obtenue pour l'échantillon avec le volume mésoporeux le plus important, i.e. celui avec l'anion chlorure, ce qui est logique.

Échantillon	masse de la prise d'essai (mg)	Perte de masse en %	Volume mésoporeux en désorption ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
HDL - CO_3^{2-}	304,3	16,6	0,251
HDL - Cl^-	202,4	22,1	0,379
HDL - NO_3^-	219,4	16,4	0,125
HDL - ClO_4^-	289,4	15,3	0,216

Tableau V-4. Résultats du traitement des données par la méthode BJH

La Figure V-13 représentant la distribution en taille de la mésoporosité met en évidence deux comportements distincts. Dans ce qui suit, la discussion porte sur l'isotherme de désorption qui donne des informations sur le diamètre des pores d'accès. Les échantillons contenant les anions carbonate et nitrate possèdent des distributions d'ouverture de pore relativement restreintes s'étalant de 20 à 120 Å environ. Remarquons que cette distribution n'est en revanche pas homogène : l'échantillon contenant les anions carbonate voit le plus grand nombre de ses mésopores autour de 120 Å alors que

pour celui au nitrate, la distribution est centrée autour de 40 Å. Nous retrouvons également ici le fait que le volume mésoporeux de l'HDL au carbonate est environ le double de celui de l'échantillon au nitrate. Pour les échantillons contenant des anions chlorure et perchlorate, la plage d'ouverture des pores est bien plus importante. En effet, elle s'étale de 20 à 420 Å dans le cas des anions chlorure et de 20 à 520 Å dans le cas des anions perchlorate. Les différences principales entre ces deux derniers échantillons consistent en l'homogénéité de la distribution des pores qui est plus grande pour l'échantillon contenant les anions chlorure. De plus, le volume mésoporeux est environ 75% supérieur pour le système au chlorure que pour celui au perchlorate, comme indiqué dans le Tableau V-5.

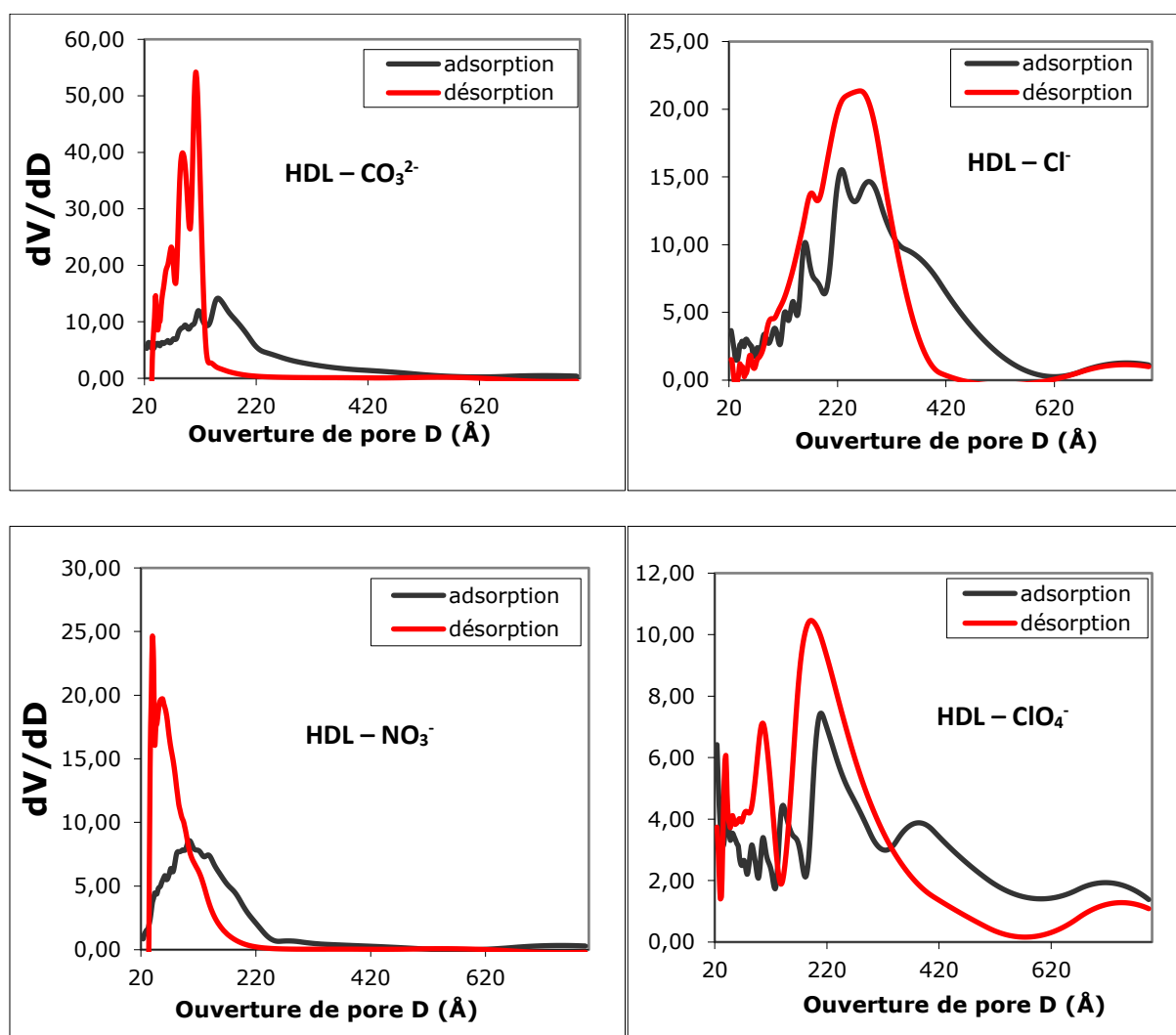


Figure V-13. Graphiques représentant la distribution en taille de la mésoporosité lors de l'adsorption, en noir, et de la désorption, en rouge

Il apparaît donc, par ces expériences de manométrie d'adsorption d'azote, que les quatre échantillons étudiés dans ce travail de thèse présentent des porosités différentes. En effet, la distribution mésoporale de chacun est différente, que ce soit en termes de volume de pore, qu'en termes d'ouverture de ces derniers. Enfin, seul l'échantillon contenant les anions perchlorate présente une microporosité. Après ces études avec l'azote, des expériences similaires ont été réalisées en utilisant l'eau, qui est la molécule privilégiée de ce travail.

b. Gravimétrie d'Adsorption d'Eau et Analyse Thermique

L'appareil de gravimétrie d'adsorption/désorption d'eau (Figure V-14) est un équipement qui a été mis au point et développé par le LIEC dans les années 1980. L'appareil est construit autour d'une microbalance de précision reliée à une source d'eau liquide. L'ensemble est disposé dans un caisson thermostaté et l'échantillon constitue le point « froid » du système. Le montage permet une mesure dite en continue de la variation de masse au cours du temps, avec une augmentation lente, régulière et contrôlée de la pression relative en vapeur d'eau en équilibre au-dessus de l'échantillon. On peut ainsi considérer que l'échantillon est toujours en équilibre avec la phase vapeur.



Figure V-14. Photographie de la microbalance et du bain-marie, à l'intérieur duquel on aperçoit les deux tubes, avec à droite l'échantillon, et à gauche, la référence

L'isotherme d'adsorption/désorption de vapeur d'eau est donc réalisée par gravimétrie en quasi-équilibre.²²⁸ La vapeur d'eau est introduite avec un débit faible et constant par l'intermédiaire d'une micro-vanne ajustable. La prise en masse est mesurée à l'aide d'une microbalance de précision à compensation électromagnétique MTB 10-8 de la marque Setaram, sensible au microgramme. La prise d'essai doit être inférieure à 1,5 g, et les variations de masse doivent être comprises entre -20 et +20 mg. La pression de vapeur d'eau est mesurée à l'aide d'une jauge de pression absolue de type Druck LPX2380, permettant des mesures allant de 0 à 100 Torr, avec une précision de 0,1 Torr. L'échantillon est maintenu à 30°C durant la réalisation de l'isotherme (Figure V-15).

L'échantillon est placé dans une nacelle, suspendue à l'un des fléaux de la balance. Sur l'autre fléau se trouve une nacelle contenant des billes de silice de même masse. L'échantillon est dégazé sous un vide résiduel de 10^{-3} Pa, et peut être chauffé de 0 à 200°C (Figure V-15). Une fois le dégazage réalisé, l'eau est introduite à très faible débit dans l'enceinte et les variations de pression et de masse sont enregistrées. Si la variation de prise de masse est faible, la fréquence d'acquisition peut être réduite. L'enregistrement de chaque isotherme d'adsorption/désorption d'eau nécessite environ un mois d'acquisition.

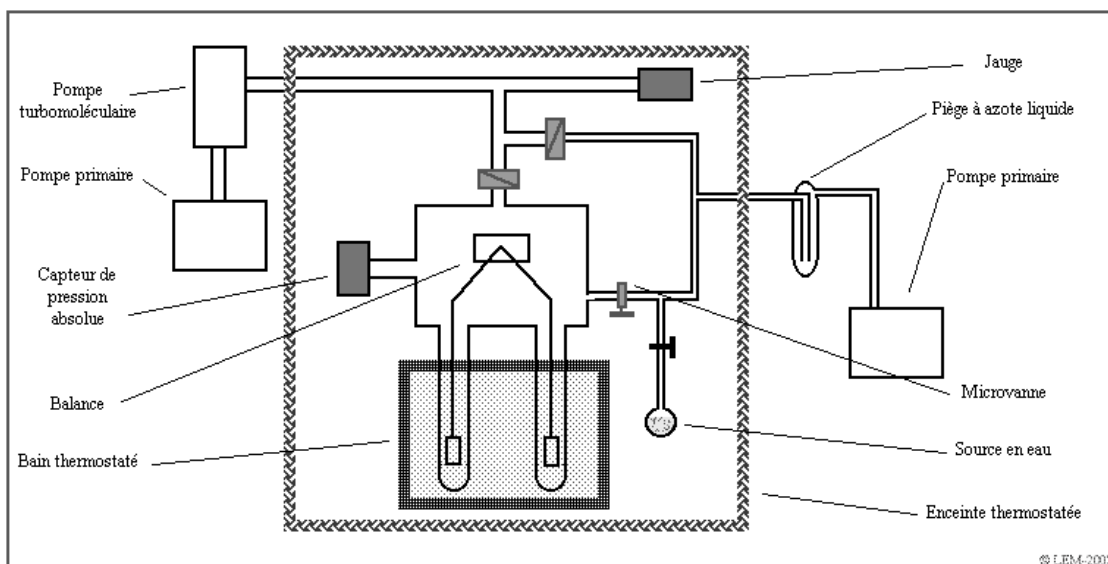


Figure V-15. Représentation schématique du dispositif expérimental de gravimétrie d'adsorption d'eau du LIEC

La Figure V-16 représente les résultats de gravimétrie d'adsorption d'eau obtenus pour les quatre HDL de cette étude, la désorption de l'échantillon au carbonate étant en cours d'acquisition. Il est possible de faire plusieurs remarques importantes à partir de ces résultats. Tout d'abord, les échantillons n'ont pas tous les mêmes capacités d'adsorption d'eau. En effet, on voit sur la Figure V-16 que les échantillons chlorure et perchlorate sont capables d'adsorber un nombre de molécules d'eau par gramme d'HDL plus important que l'échantillon au nitrate et au carbonate, et ce, aux très fortes humidités relatives. Il faut cependant remarquer que ces différences de contenu total en eau ne sont pas aussi marquées en ATG où l'échantillon au nitrate semble capable d'accommoder au moins autant d'eau que l'échantillon contenant les anions perchlorate. Ceci provient du fait que les différences notables de prise en eau observées sur ces courbes le sont pour les plus fortes humidités relatives, pour lesquelles nous n'avons pas de mesures en ATG.

De plus, des disparités importantes existent entre les hystérèses mesurées en utilisant l'eau ou l'azote. En particulier, pour l'échantillon au chlorure, qui ne présente aucune hystérèse lors des mesures réalisées avec l'azote, une hystérèse est présente en travaillant avec l'eau. D'ailleurs, dans ce cas, la courbe d'adsorption est déjà bien différente de celle obtenue avec l'azote, puisque plusieurs points d'inflexion indiquant une certaine complexité des mécanismes d'adsorption/désorption d'eau dans ce système sont détectés. Ce phénomène peut provenir d'une forme de microporosité à l'eau de ce système. La forte hystérèse visible avec l'échantillon contenant des anions nitrate, comme cela est le cas en manométrie d'adsorption d'azote, est probablement due à une géométrie des pores en « bouteille », i.e. une ouverture de pore plus faible que le volume interne de ces derniers. Pour l'échantillon contenant les anions perchlorate, l'hystérèse peut également être corrélée à une faible microporosité à l'eau de ce système en comparaison de celui au chlorure.

Enfin, il est important de remarquer que pour l'échantillon au chlorure et au perchlorate, la courbe de désorption se situe en dessous de la courbe d'adsorption pour des humidités relatives variant de 60 à 5%. Ceci peut être dû à une réorganisation de l'échantillon suite à la très forte hydratation, par un phénomène de dissolution puis de re-précipitation. On peut d'ailleurs faire remarquer que les échantillons placés à haute humidité relative et laissés sécher à atmosphère ambiante forment finalement des cristaux, comme s'ils avaient été recristallisés.

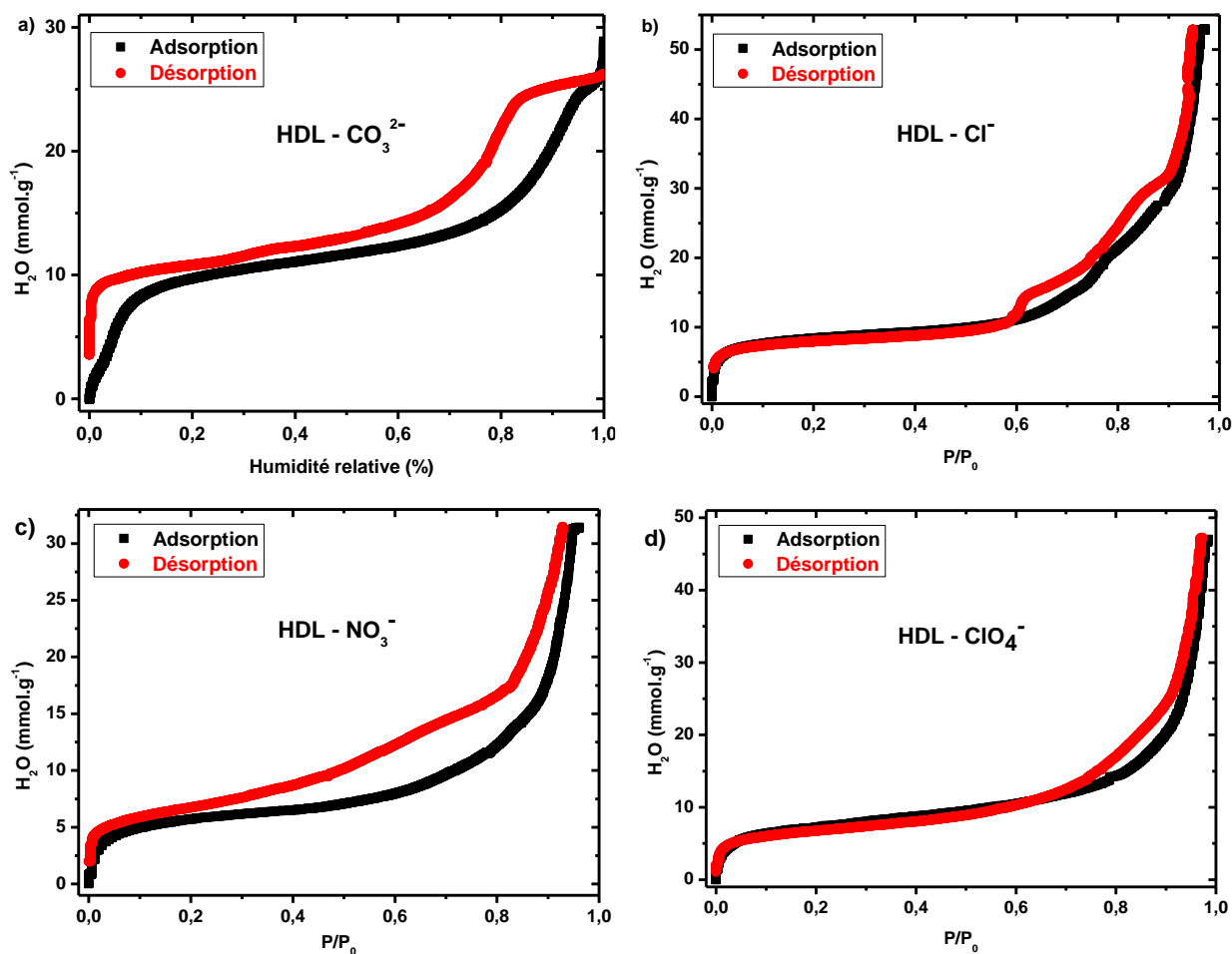


Figure V-16. Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau obtenues par gravimétrie : (a) HDL – CO_3^{2-} , (b) HDL – Cl^- , (c) HDL – NO_3^- et (d) HDL – ClO_4^- . Notons ici que la courbe de désorption de l'HDL au carbonate n'est pas représentée car elle est encore en cours d'acquisition au moment de la rédaction de ce manuscrit

2. Spectroscopie infrarouge à humidité relative contrôlée

a. Dispositif et méthodologie utilisés

Les expériences de spectroscopie infrarouge à humidité relative contrôlée ont été réalisées sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL, en collaboration avec Jean-Blaise Brubach et Pascale Roy. Le temps de faisceau nous a été accordé après décision du comité de programme. L'interféromètre utilisé (Figure V-17) couvre une gamme infrarouge allant de 4 à 10 000 cm^{-1} et peut être placé sous vide, jusqu'à une pression inférieure à 10^{-5} mbar, afin de réduire l'absorption due aux gaz résiduels.²²⁹ Il est équipé d'une cellule d'hydratation et de température contrôlées (Figure V-17), permettant notamment l'étude de la sorption des molécules d'eau dans les systèmes mésoporeux.²³⁰ Cette cellule, d'environ 1 cm^3 , fabriquée en cuivre pour permettre de bons échanges thermiques, permet : (i) le contrôle de la température entre 380 K et 40 K; (ii) le dosage de la quantité souhaitée de gaz adsorbé et (iii) le pompage jusqu'à 10^{-5} mbar pour des mesures de référence exemptes d'adsorption moléculaire.^{231,232} Cette cellule est connectée, d'une part, à un cryostat (Figure V-17), par une tresse en cuivre permettant d'atteindre des basses températures, jusqu'à 40 K, et d'autre part, à une résistance thermique, le tout étant relié à un thermocouple permettant de contrôler la température de l'échantillon pendant les mesures avec une précision de $\pm 0,1$ K. La cellule est également équipée de deux fenêtres en diamant, de 10 mm de diamètre, et de 0,5 mm d'épaisseur au centre, permettant de mesurer le signal transmis

(Figure V-17). Une ouverture permettant l'entrée et la sortie du gaz est également présente dans le corps de la cellule (Figure V-17).

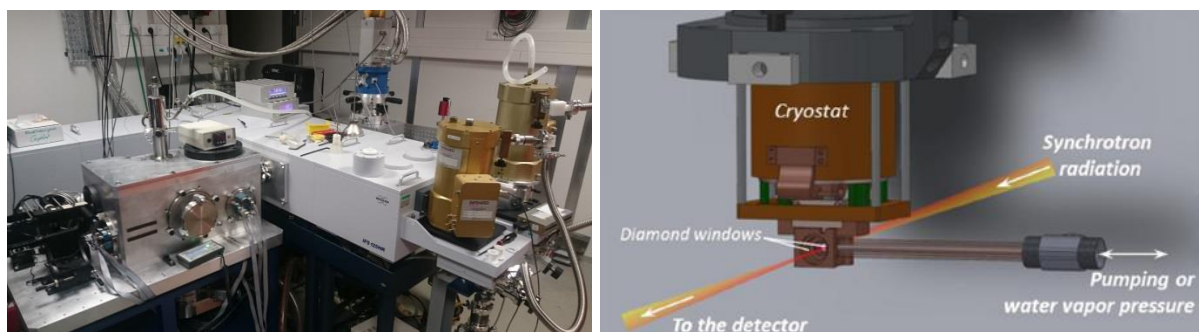


Figure V-17. A gauche, le spectromètre utilisé. A droite, vue schématique de la cellule d'hydratation en place sur le spectromètre de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. La cellule est connectée à la source froide d'un cryostat en cycle fermé et l'optique de focalisation permet au faisceau de passer à travers l'échantillon en contact avec une atmosphère contrôlée. L'image provient de la référence²³⁰

Les mesures d'hydratation sont réalisées à l'équilibre, pour une valeur donnée d'humidité relative. Un tube contenant de l'eau liquide dé-ionisée à 25°C fournit l'eau vapeur (Figure V-18). La pression de vapeur est surveillée par un capteur de pression thermostatique, allant de 0 à 100 mbar avec une précision de 0,02 mbar. L'humidité relative correspondante à la pression d'eau utilisée est calculée d'après la relation $HR (\%) = P/P_0(T) \times 100$, où $P_0(T)$ est la pression de vapeur saturante de l'eau à la température T . Dans notre cas, les expériences ont été réalisées à une température de 295 K pour laquelle P_0 vaut 26,4 mbar.

Comme il n'a pas été possible de réaliser des films auto-supportés et suffisamment fins, de quelques micromètres d'épaisseur, pour les expériences de spectroscopie infrarouge, nous avons choisi de déposer les échantillons sur des fenêtres en diamant qui sont transparentes dans l'infrarouge moyen et lointain. Les échantillons sont préalablement placés en solution dans de l'eau dé-ionisée, puis mis, par dépôts successifs, sur des fenêtres de diamant et laissés sécher en boîte à gants sous atmosphère d'argon afin d'éviter la carbonatation due au dioxyde de carbone présent dans l'air. Ces fenêtres en diamant sont ensuite placées sous atmosphère d'argon dans un sac hermétiquement scellé et qui est ouvert au moment de l'introduction de l'échantillon dans le spectromètre. Lors de l'expérience, l'échantillon, déposé sur la fenêtre de diamant, est placé sur un porte-échantillon, et est positionné dans la cellule avec une incidence normale par rapport au faisceau (Figure V-18). Il est ensuite pompé et chauffé à 330 K pendant plusieurs heures de manière à enlever le maximum d'eau adsorbée possible, avant de commencer la phase d'adsorption d'eau.

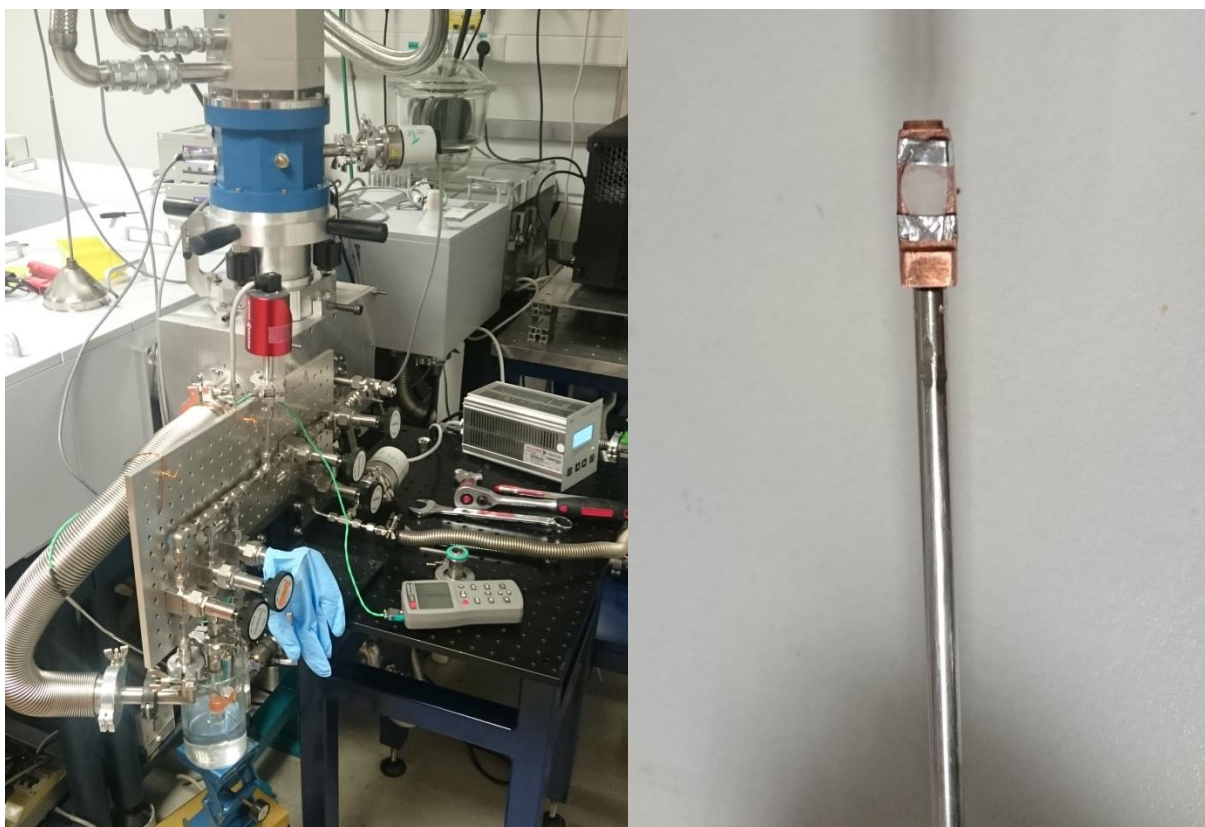


Figure V-18. A gauche, photo montrant le réservoir d'eau liquide dé-ionisée fournissant la vapeur d'eau. Il est plongé dans un b cher d'eau assurant l'équilibre thermique. A droite, photo montrant l'échantillon déposé sur une fenêtre de diamant fixée sur le porte-échantillon qui sera introduit dans la cellule

Les spectres mesurés dans l'infrarouge moyen sont enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} , en utilisant une source Globar, une séparatrice en KBr et un détecteur MCT, i.e. en HgCdTe. Les données sont traitées à l'aide du logiciel OPUS. Le signal parasite de la fenêtre en diamant et de la vapeur d'eau dans l'atmosphère de la cellule est systématiquement soustrait des spectres obtenus par l'acquisition préalable des spectres infrarouge de la fenêtre en diamant seule à différentes humidités relatives.

b. Spectres infrarouge obtenus pour les HDL dans le moyen infrarouge en fonction de l'humidité relative

Les données de spectroscopie infrarouge ainsi obtenues sont traitées à l'aide du logiciel OPUS[ ] afin de corriger la ligne de base due à la diffusion mais également tous les artefacts de mesure comme le signal résiduel de la fenêtre en diamant ou de la vapeur d'eau. Après traitement, les spectres obtenus pour les quatre échantillons lors de l'adsorption d'eau, de 0 jusqu'à un maximum de 95 % d'humidité relative, sont représentés sur les Figure V-19   V-22. Les bandes de vibration observées correspondent aux modes de l'eau et des groupes OH, aux modes de l'anion et à des modes d'interaction entre l'anion et le feuillet. L'attribution des bandes de vibration (Figure V-23), en particulier celles dues aux anions dans l'espace interlamellaire, est directement reportée sur les figures correspondantes. Afin de comprendre l'évolution de ces bandes de vibration avec l'humidité relative, les valeurs des nombres d'onde des différentes bandes sont comparées, dans le Tableau V-6, aux valeurs obtenues pour l'ion libre. Notons ici que les bandes de vibration de l'anion, qui sont très utiles pour comprendre le comportement de ce dernier avec l'humidité relative, ne sont obtenues que dans le cas des anions polyatomiques étudiés. Il n'y a évidemment pas de signal infrarouge caractéristique de l'ion chlorure.

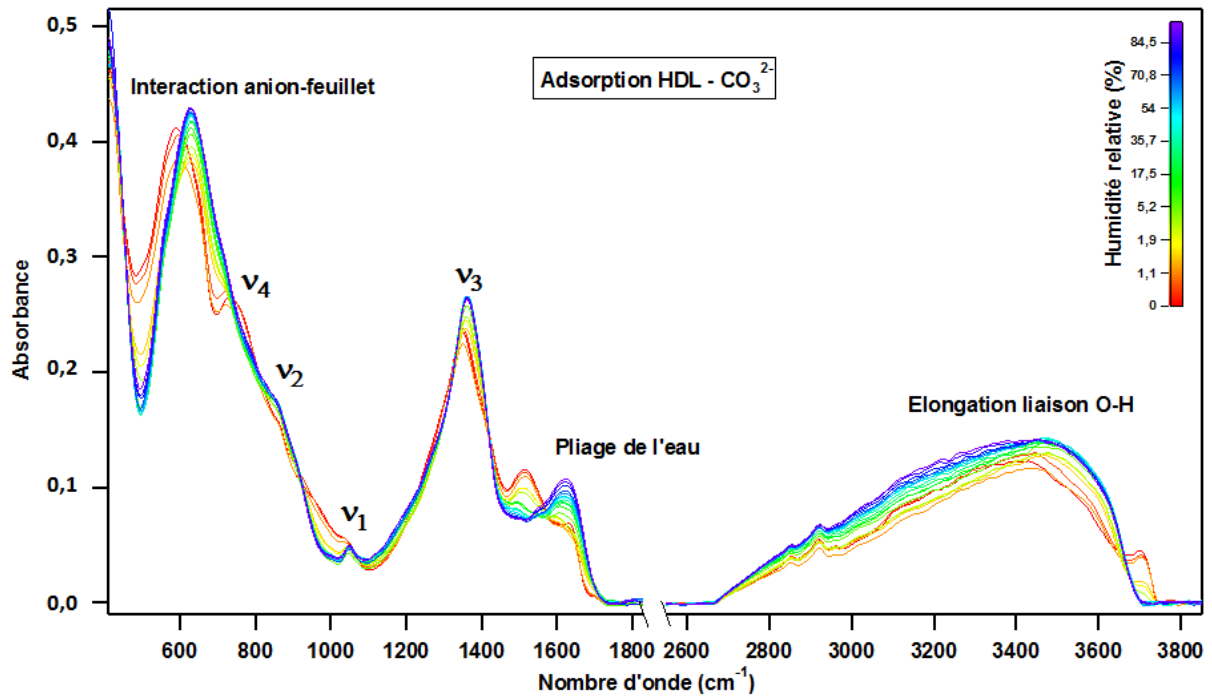


Figure V-19. Spectres infrarouge, mesurés en adsorption, pour l'échantillon HDL - CO_3^{2-} en fonction de l'humidité relative

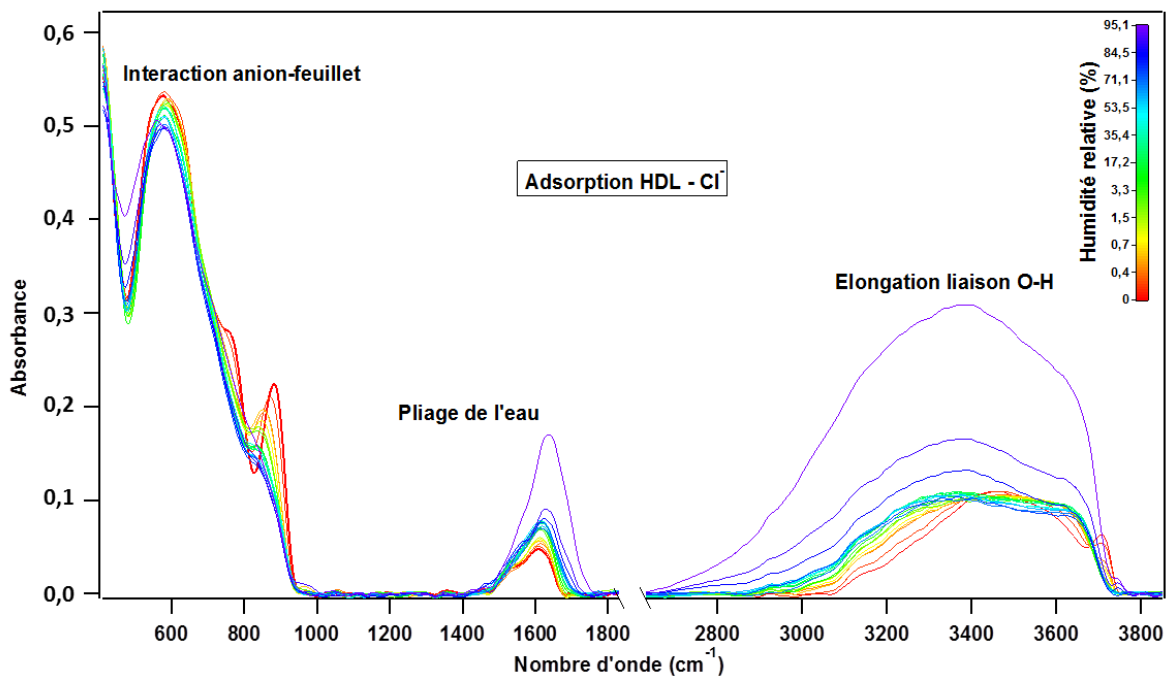


Figure V-20. Spectres infrarouge, mesurés en adsorption, pour l'échantillon HDL - Cl^- en fonction de l'humidité relative

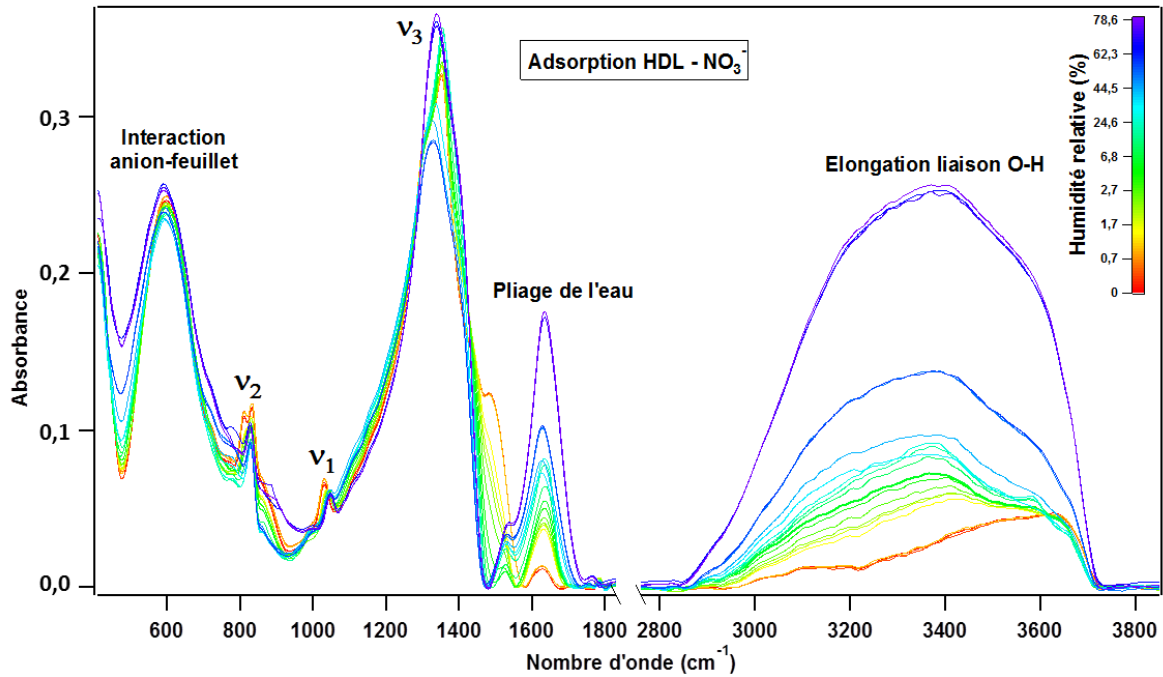


Figure V-21. Spectres infrarouge, mesurés en adsorption, pour l'échantillon HDL – NO_3^- en fonction de l'humidité relative

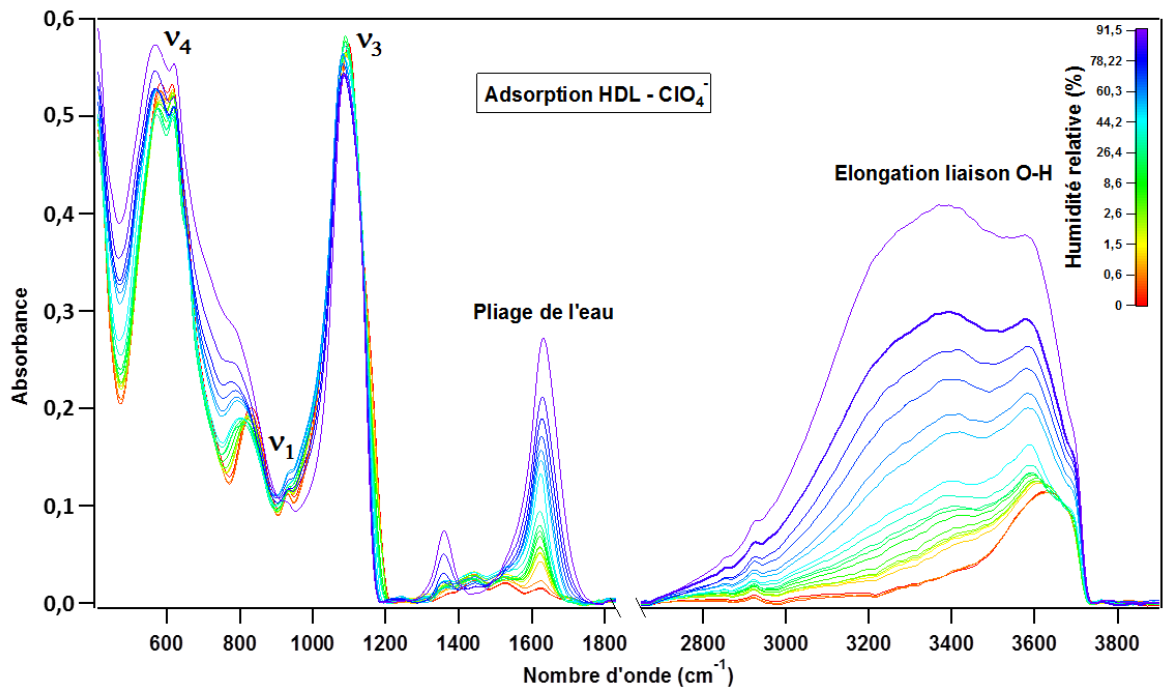


Figure V-22. Spectres infrarouge, mesurés en adsorption, pour l'échantillon HDL – ClO_4^- en fonction de l'humidité relative

Pour les anions actifs en spectroscopie infrarouge, à savoir les carbonate, nitrate et perchlorate, il apparaît que leur incorporation entre les feuillets change la symétrie de leurs modes de vibration. En effet, l'interaction avec les feuillets, i.e. le passage dans un environnement anisotrope, abaisse la symétrie des anions. Ainsi certains modes, normalement non actifs en spectroscopie infrarouge car associés à des transitions interdites par symétrie, le deviennent dans les HDL à 0% d'humidité relative.

C'est le cas de l'élongation symétrique dans le plan ν_1 des anions trigonaux plans carbonate et nitrate mais également de l'élongation symétrique ν_1 de l'anion tétraédrique perchlorate qui sont normalement inactifs en IR mais sont observés ici (Tableau V-4, Figure V-23). De même, certaines bandes voient leur forme et/ou le nombre d'onde du maximum de la bande changer. C'est notamment le cas pour le mode ν_4 du carbonate (Tableau V-4, Figure V-23). On assiste même, pour certaines bandes, à la séparation de celle-ci en plusieurs autres bandes comme pour le mode ν_3 du carbonate, les modes ν_2 et ν_3 du nitrate et les modes ν_3 et ν_4 du perchlorate (Tableau V-4, Figure V-23). Notons que ces séparations ne sont pas toujours bien résolues et elles se traduisent alors par une bande très large. Le Tableau V-6 donne également les valeurs de nombres d'onde obtenues dans la littérature en spectroscopie Raman lorsque cela est possible. En effet, ces valeurs doivent être relativement proches, quel que soit le type de spectroscopie.

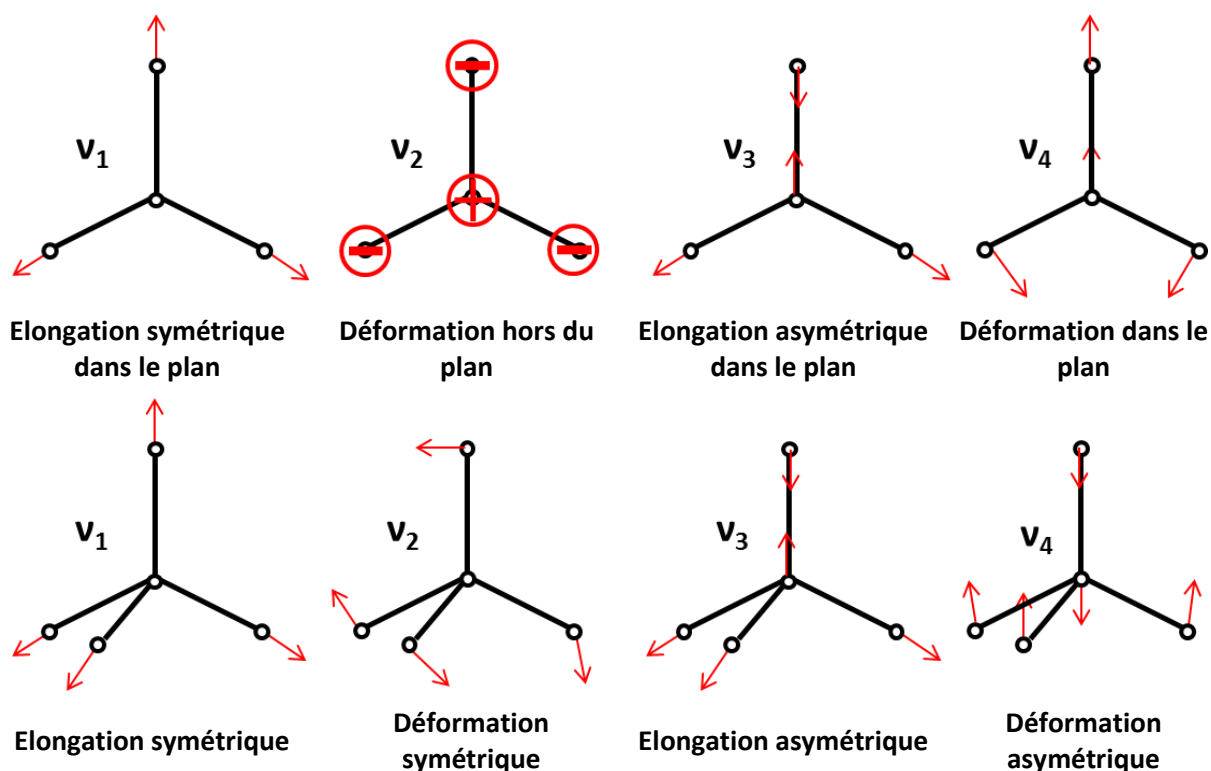


Figure V-23. Représentation des différents modes de vibration des anions trigonaux plan carbonate et nitrate et de l'anion tétraédrique perchlorate

	CO₃²⁻ libre		Dans les hydrocalcites		Cette étude (à 0% d'humidité relative)
	IR/cm ⁻¹	Raman/cm ⁻¹	IR/cm ⁻¹	Raman/cm ⁻¹	IR/cm ⁻¹
v ₁	-	1063	1012	1053	1035
v ₂	880	-	870	-	865
v ₃	1415	1415	1365/1400	1403	1348/1405
v ₄	680	680	667	694	734

NO₃⁻ libre					
v ₁	-	1049	1050	1044	1332
v ₂	830	-	820/840	-	816/833
v ₃	1350	1355	1230/1370/1480/1690	1355	1300/1354/1484/1628
v ₄	680	690	667	712	-

ClO₄⁻ libre					
v ₁	-	928	935	936	930
v ₂	-	460	-	461	-
v ₃	1128	1128	1096/1145	1110	1085/1100
v ₄	645	645	626/635	626	584/615

Tableau V-4. Récapitulatif des modes de vibration v₁- v₄ des anions carbonate, nitrate et perchlorate avec les nombres d'onde correspondants en fonction de l'environnement : libre, dans les hydroxydes doubles lamellaires^{202,204,205,210,212,233-241} et dans le cadre de ce travail de thèse. Les valeurs de cette étude sont celles obtenues à 0% d'humidité relative

Pour l'échantillon contenant les anions carbonate, lorsque l'humidité relative augmente, on remarque que le dédoublement de la bande v₃ disparaît progressivement et que le maximum d'absorption de celle-ci se décale vers les grands nombres d'onde, i.e. vers la valeur obtenue pour l'ion libre (Tableau V-4, Figure V-24). Ce décalage vers la valeur décrite pour l'ion libre, peut également être observé pour la bande associée au mode v₄. La valeur du nombre d'onde du mode v₁, normalement inactif en infrarouge, peut être comparée à la valeur obtenue pour l'ion libre, en spectroscopie Raman. Cette comparaison est possible puisque les valeurs de nombre d'onde d'un même mode, dans ces deux spectroscopies, sont proches. Ainsi, on observe également un décalage vers la valeur décrite pour l'ion libre pour le mode v₁ lorsque l'hydratation augmente. Bien que les valeurs des maxima d'absorbance de ces bandes aux plus hautes humidités relatives ne soient pas exactement celles reportées pour l'ion libre, l'évolution, mise en évidence ici, corrobore l'hypothèse d'un retour vers un environnement plus isotrope lorsque l'humidité relative augmente. Les modifications de la bande v₂ sont, quant à elles, plus ténues et difficiles à interpréter.

De la même façon dans le cas du nitrate, le dédoublement des bandes associées aux modes v₂ et v₃ disparaît et la bande v₁ se déplace vers les grands nombres d'onde et la valeur obtenue pour ce mode en spectroscopie Raman, dans le cas de l'ion libre (Tableau V-4, Figure V-24 et V-25).

Enfin, dans le cas du perchlorate, le dédoublement des bandes associées aux modes de vibrations v₃ et v₄ disparaît progressivement, ce qui se traduit par une bande v₃ moins large et un dédoublement v₄ moins résolu. Les modifications de la bande v₁ sont, pour leur part, difficiles à rationaliser (Tableau V-4, Figure V-24).

Le comportement global correspond donc au fait lorsque l'humidité relative augmente, les anions, dans un environnement possédant une forte anisotropie, voient leur bandes d'absorption se rapprocher de celles obtenues pour l'ion libre, pour lequel l'environnement est parfaitement isotrope. Cela étant, même à humidité relative élevée, l'environnement n'est pas totalement isotrope, puisque

les bandes des différents modes de vibration n'atteignent pas la forme et les valeurs exactes de celles des ions libres (Figure V-25).

Les bandes d'interaction anion-feuillet,^{202,204,205,210,212,233-241} visibles sur les spectres de trois des quatre échantillons étudiés, à savoir le carbonate, le chlorure et le nitrate, changent également avec l'humidité relative. En effet, on peut identifier un déplacement vers les grands nombres d'onde pour le carbonate et vers les bas nombres d'ondes pour les échantillons contenant les anions chlorure et nitrate. Bien qu'il soit difficile de rationaliser précisément le sens de déplacement de ces bandes, le fait que ce déplacement existe avec l'évolution de l'humidité relative montre bien une évolution de l'interaction anion-feuillet durant l'hydratation des échantillons. Dans le cas de l'échantillon avec les anions perchlorate, cette bande est masquée par le mode v_4 de l'anion. Il est donc difficile de conclure. Cela étant, la présence de cette bande induit probablement un décalage de la position des maxima du mode v_4 du perchlorate.

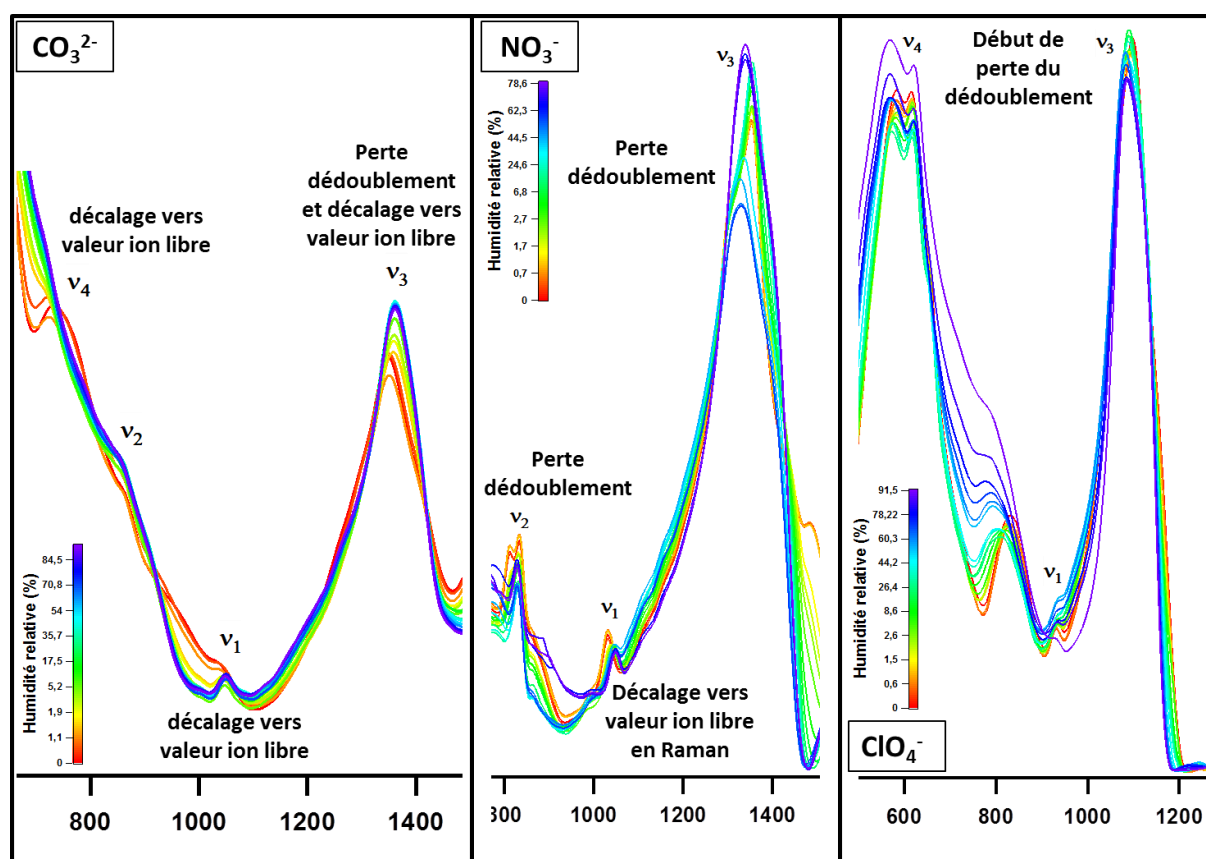


Figure V-24. Agrandissement des bandes infrarouge associées aux modes de vibration des anions en fonction de l'humidité relative. Certains d'édoubléments mal résolus ne sont pas visibles et se traduisent par une bande large avec des épaulements qui disparaissent avec l'augmentation de l'humidité relative

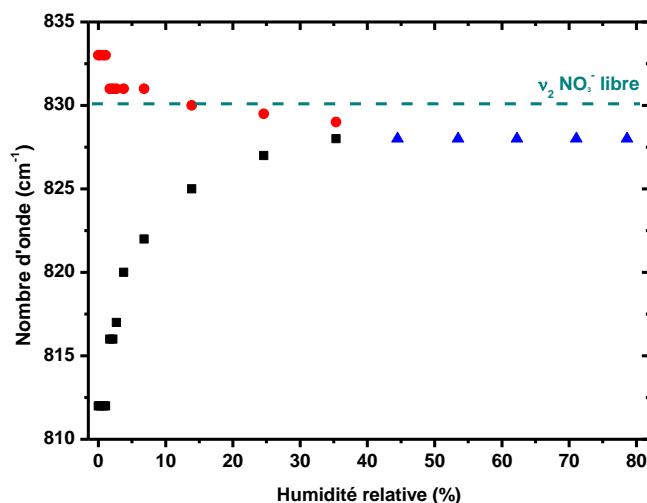


Figure V-25. Evolution du dédoublement du mode de vibration v_2 avec l'augmentation de l'humidité relative

Ainsi, avec l'augmentation de l'humidité relative, des molécules d'eau vont entrer dans l'espace interlamellaire ainsi que dans les différents types de porosité. Cette eau va engager des liaisons hydrogène avec d'autres molécules d'eau, mais également avec les groupes OH présents sur les feuillets, et avec les anions. Ces derniers, initialement en interaction directe avec les feuillets vont ainsi se retrouver progressivement entourés de molécules d'eau. Leur environnement, initialement anisotrope, va donc devenir de plus en plus isotrope (Figure V-26).

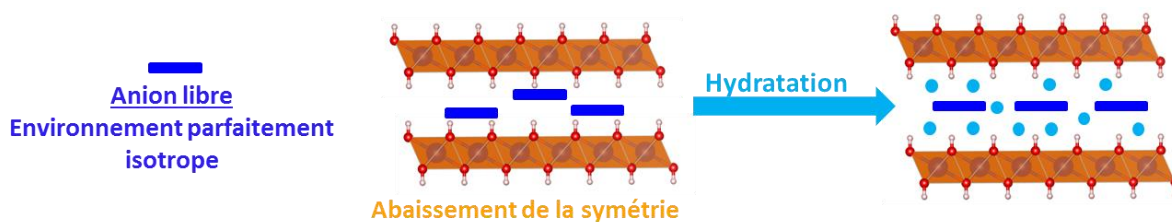
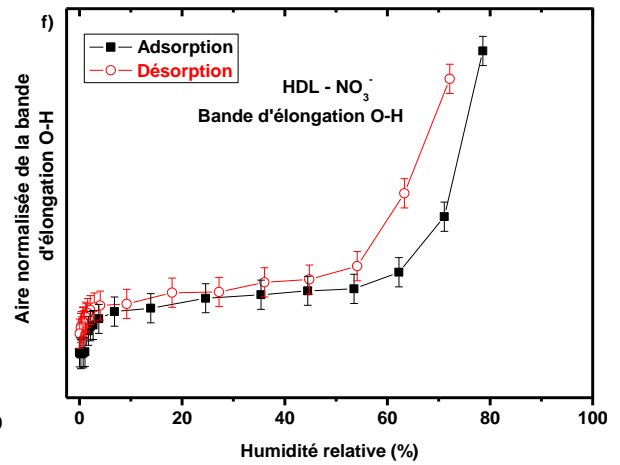
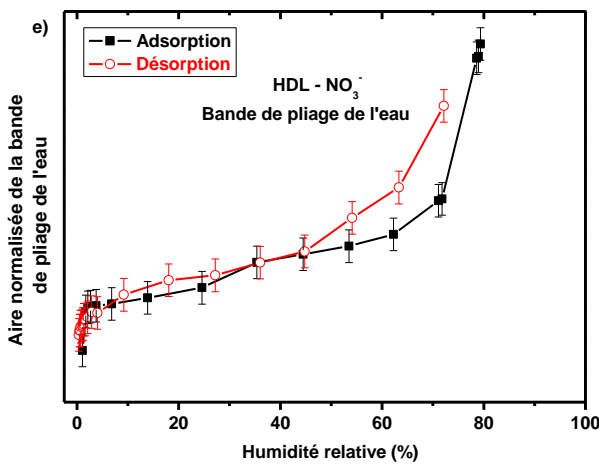
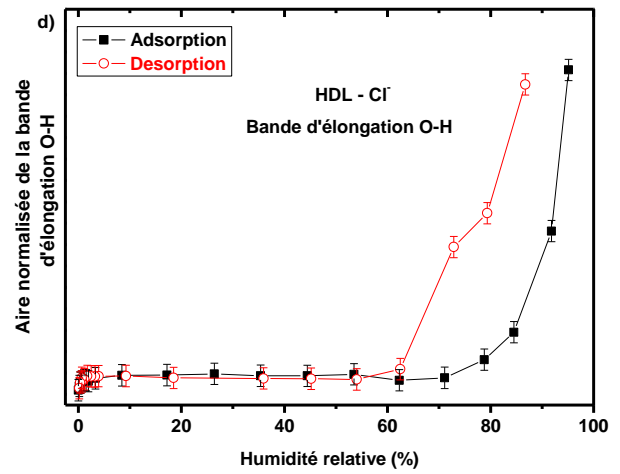
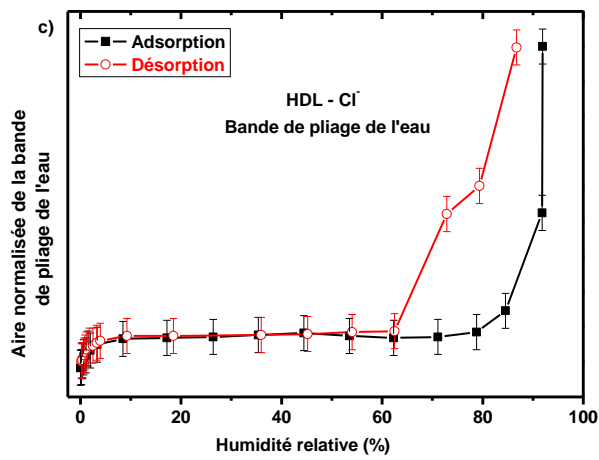
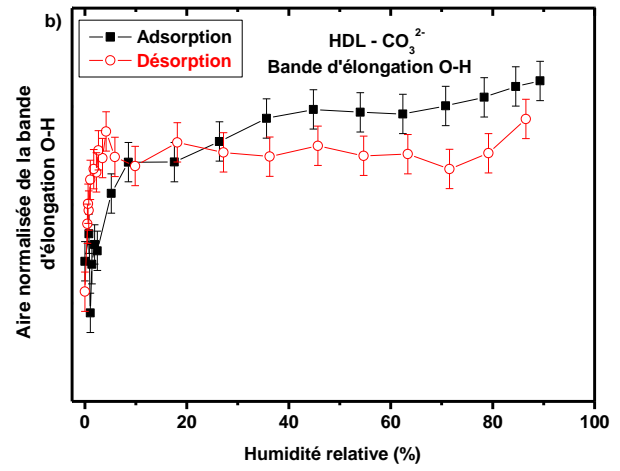
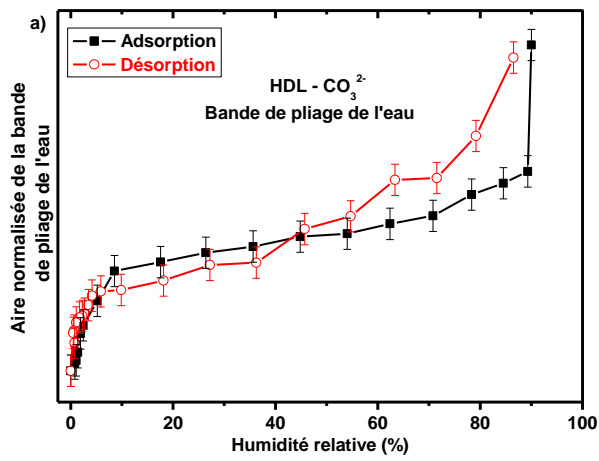


Figure V-26. Schéma de l'évolution de l'environnement de l'anion libre, puis dans l'hydroxyde double lamellaire sec et enfin hydraté.

A partir des spectres infrarouge, il est également possible de déduire les isothermes d'adsorption-désorption d'eau qui pourront être comparées aux isothermes obtenues par gravimétrie d'adsorption d'eau. Pour cela, l'aire de la bande d'élongation O-H, détectée de 2800 à 3750 cm^{-1} , et l'aire de la bande de pliage de la molécule d'eau, observée autour de 1620 cm^{-1} , sont reportées pour les différents points de mesure réalisés lors de l'adsorption ou de la désorption (Figure V-27). Les isothermes sont traditionnellement tracées en utilisant la bande d'élongation O-H pour laquelle on obtient des informations quantitatives sur les différents types de groupes O-H présents, ce qui n'est en général pas le cas avec la bande de pliage de l'eau. Cela étant, les graphes présentés ci-dessous mettent en évidence le bon accord entre les deux méthodes, sauf dans le cas de l'HDL avec des anions carbonate dans l'espace interlamellaire. Dans ce dernier cas, les différences majeures entre les deux types d'isotherme se situent aux plus hautes humidités relatives et au niveau de l'hystérèse de désorption. En effet, dans le cas de l'isotherme obtenue avec la bande d'élongation O-H, la courbe de désorption se situe en dessous de la courbe d'adsorption, phénomène déjà observé lors de la désorption en gravimétrie d'adsorption/désorption d'eau et attribué à une pseudo recristallisation de l'échantillon. Il est toutefois difficile, ici, d'être certain de la présence de ce phénomène du fait de l'importance des barres d'erreur. Notons également que les mesures ATG avaient mis en évidence, dans ce système, que la quantité d'eau restait constante, aux humidités relative étudiées.



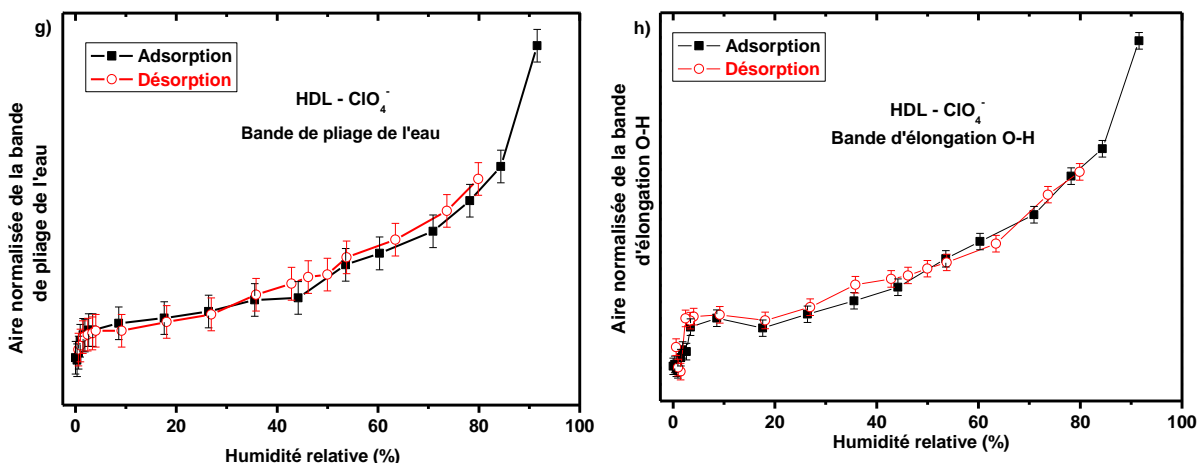


Figure V-27. Aires de la bande de pliage de l'eau et de la bande d'élongation O-H en fonction de l'humidité relative pour : (a) et (b) HDL - CO₃²⁻, (c) et (d) HDL - Cl⁻, (e) et (f) HDL - NO₃⁻ et (g) et (h) HDL - ClO₄⁻

Ces résultats, bien que ressemblants à ceux obtenus par gravimétrie d'adsorption d'eau, présentent, avec ces derniers, des différences assez importantes. En effet, bien que l'allure globale soit similaire, les isothermes d'adsorption d'eau obtenues par les deux techniques montrent un décalage important des valeurs d'humidité relative pour la partie correspondant à la condensation capillaire (Figure V-28). Normalement, les isothermes obtenues par les deux techniques sont très similaires. Il semblerait, dans le cas des HDL, ce que nous avons pu vérifier par ailleurs grâce aux techniques de diffraction, que des phénomènes présentant des cinétiques lentes jouent un rôle important dans leur comportement. Dans ce cas, la mesure d'une isotherme en spectroscopie infrarouge, réalisée sur un échantillon déposé sur une fenêtre, en quelques heures et en travaillant avec un milligramme de matière environ, conduit, aux plus fortes humidités relatives, à un décalage par rapport aux mesures de gravimétrie, obtenues pendant un mois et pour un gramme d'échantillon environ.

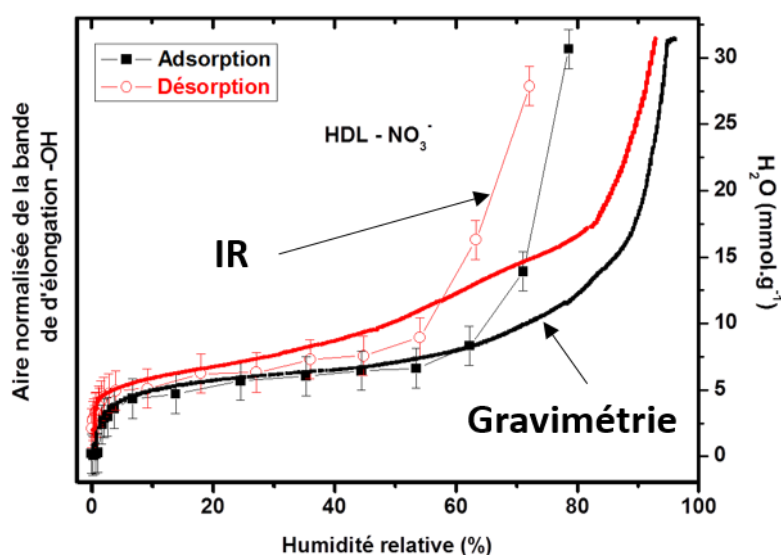


Figure V-28. Comparaison des isothermes d'adsorption obtenues par spectroscopie infrarouge et par gravimétrie d'adsorption d'eau sur l'HDL au nitrate. Les points avec les traits fin sont les résultats des expériences de spectroscopie infrarouge et les traits épais sont les résultats des expériences de gravimétrie d'adsorption d'eau. Dans les deux cas, l'adsorption est en noir et la désorption en rouge

De manière à mieux comprendre l'évolution de l'environnement de l'eau avec l'humidité relative, la bande correspondant à l'élongation O-H a été décomposée en plusieurs gaussiennes. Il est cependant important de remarquer que la bande de vibration d'élongation O-H dans ces systèmes est clairement différente de celle enregistrée dans le cas de l'eau liquide ou de la glace, comme illustré sur la Figure V-29. En effet, elle est bien plus large que les deux dernières bandes citées, du fait de la présence des groupes hydroxyle tapissant les feuillets et des différents types de liaisons hydrogène présents dans ces systèmes, en particulier entre les molécules d'eau, les groupes OH et les anions. Ainsi, la décomposition de cette bande nécessitera un nombre de composantes plus grand que dans le cas de l'eau liquide. Cette décomposition en gaussiennes, bien qu'imparfaite, a le mérite de permettre de dégager des « comportements » attribuables à des types de liaisons O-H.

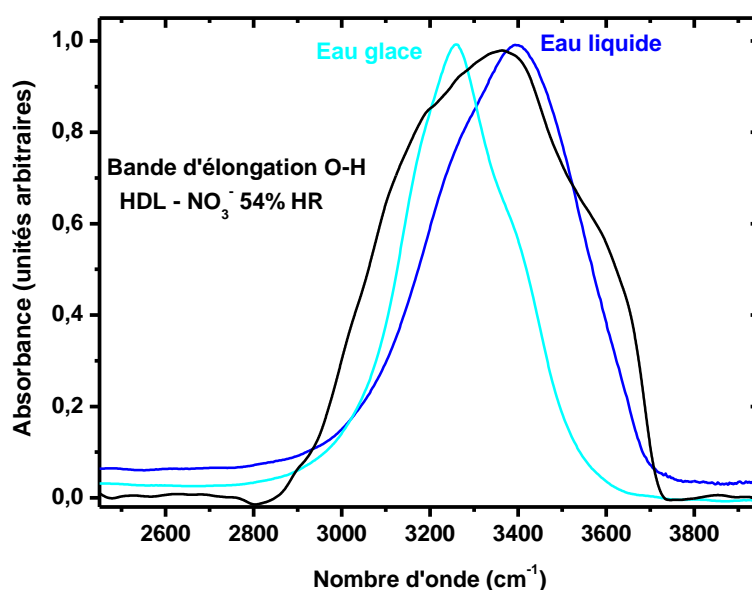


Figure V-29. Spectres infrarouge de l'eau liquide à 288 K, en bleu foncé, de l'eau glace à 263 K, en bleu clair et de la bande d'élongation O-H pour l'HDL au carbonate à 54% d'humidité relative, en noir

La Figure V-30 donne un exemple de décomposition obtenue, dans le cas de l'HDL – NO₃⁻ à 35,4 % d'humidité relative. Ces simulations ont été réalisées à l'aide du « package 2 » de la version 6.3 du logiciel IGOR. Le même travail a été effectué pour chaque échantillon, à chaque humidité relative lors des processus d'adsorption et de désorption. Pour un cas donné, à savoir un échantillon à une humidité relative, la décomposition n'est évidemment pas unique. Le choix de la déconvolution retenue a été effectué en suivant plusieurs critères : i) la minimisation du nombre de composantes ; ii) des évolutions cohérentes des aires et des maxima d'absorption avec l'humidité relative ; iii) et enfin un bon accord avec les résultats éventuellement disponibles dans la littérature.^{239,242,243}

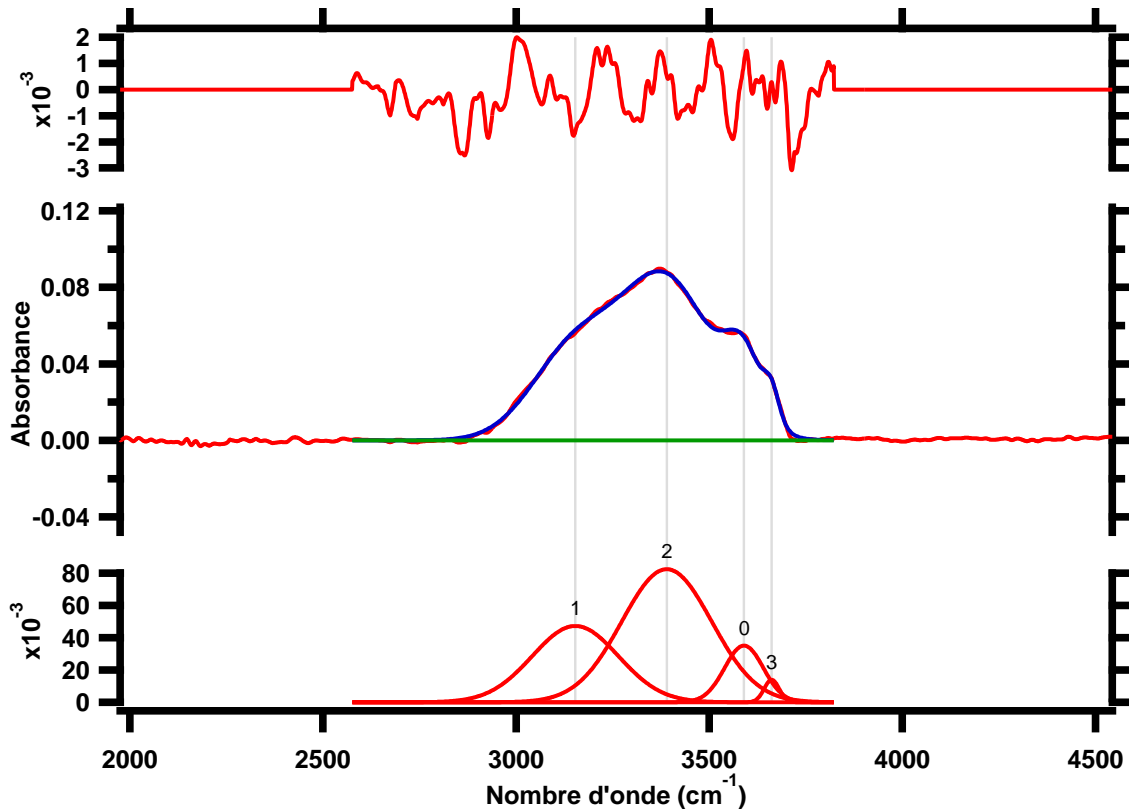
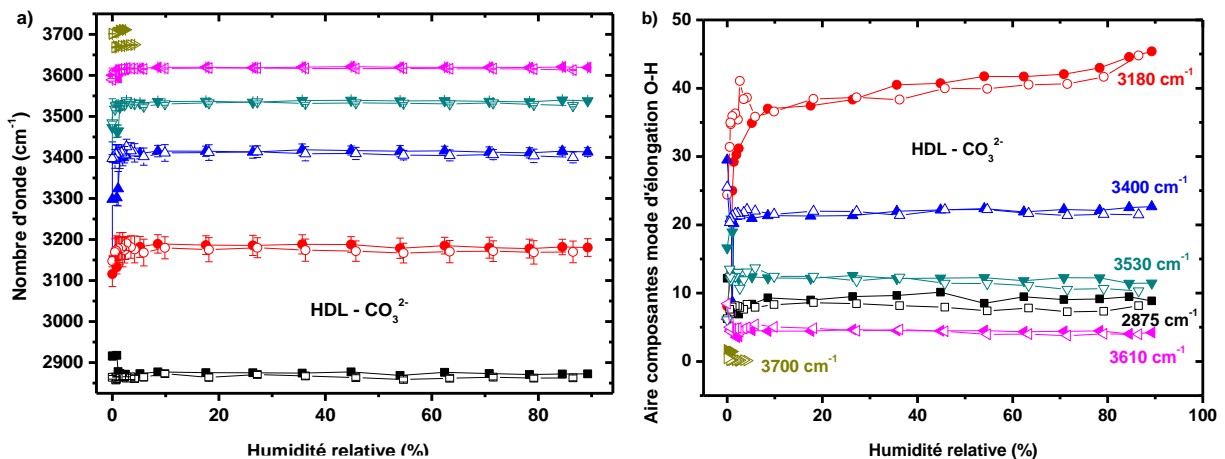


Figure V-30. Décomposition de la bande d'absorption de l'HDL - NO₃ à 35,4 % d'humidité relative. La figure du haut montre le bon accord qui existe entre la simulation en quatre gaussiennes et la courbe expérimentale

Les résultats obtenus, à savoir la position du maximum des différentes gaussiennes et l'aire de ces composantes, sont regroupés sur la Figure V-31. Globalement, la décomposition a nécessité la présence des six composantes, sauf dans le cas du nitrate pour lequel quatre composantes ont été suffisantes. Comme souligné ci-dessus, la décomposition est donc plus complexe que dans le cas de l'eau liquide pour lequel trois composantes sont généralement utilisées.^{244,245} Globalement, et en accord avec toutes les autres mesures, par exemple par ATG, les phénomènes les plus marquants ont lieu aux plus faibles humidités relatives (< 3%). Ensuite, toutes les composantes restent stables sur une grande gamme d'humidité relative. L'augmentation brutale pour des humidités relatives élevées correspond à des phénomènes de condensation capillaire.



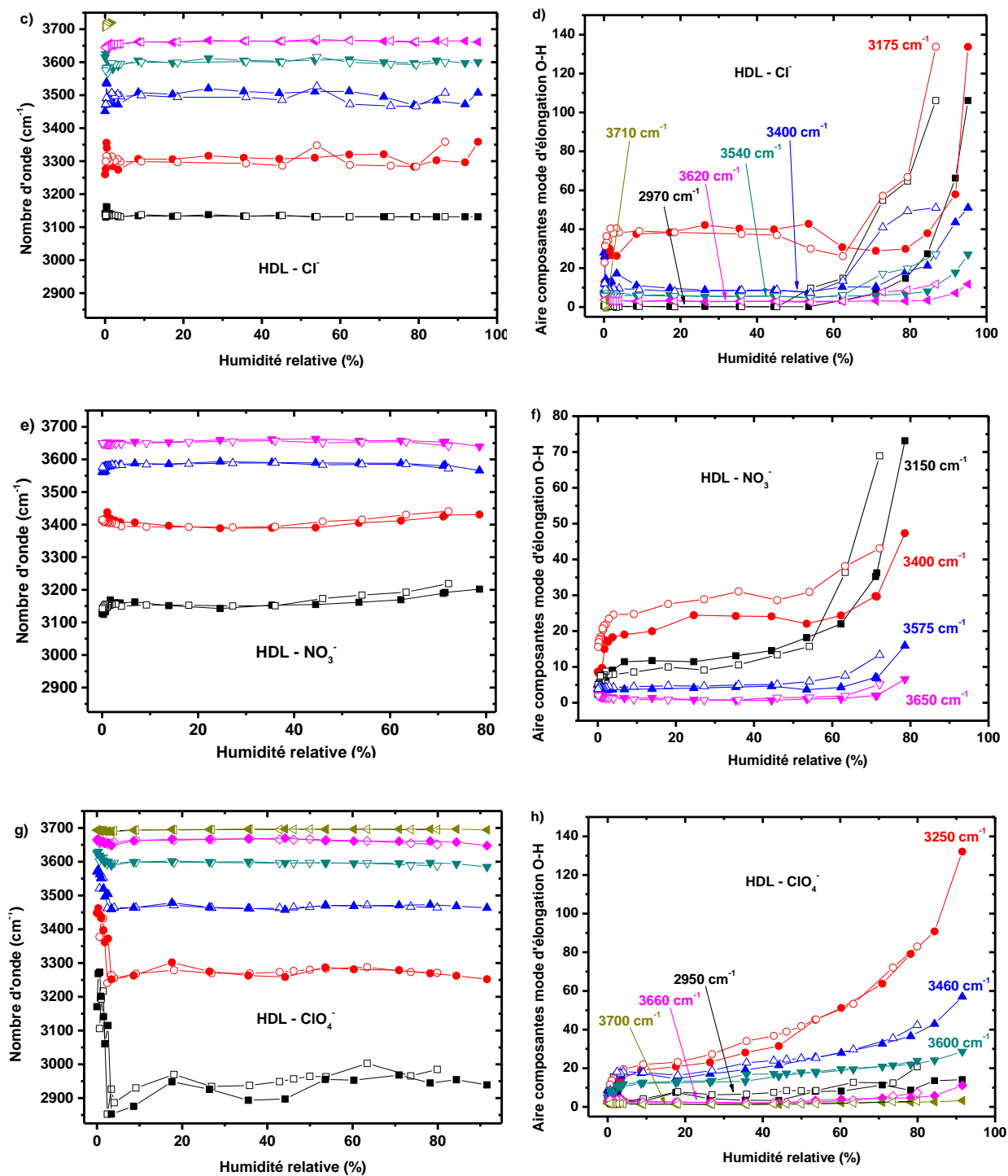


Figure V-31. Position et aire des bandes de décomposition du mode d'élongation O-H en fonction de l'humidité relative pour : (a) et (b) HDL - CO₃²⁻, (c) et (d) HDL - Cl⁻, (e) et (f) HDL - NO₃⁻ et (g) et (h) HDL - ClO₄⁻. Sur la figure de droite, c'est la valeur stabilisée du nombre d'onde lors de l'adsorption qui est reportée. Les symboles pleins correspondent à l'adsorption et les symboles creux à la désorption

Les phénomènes ayant lieu dans l'espace lamellaire sont contrôlés par l'attraction électrostatique entre les anions et les couches positivement chargées, par la répulsion électrostatique entre les anions, et par les différentes liaisons hydrogène qui se créent : il existe des liaisons hydrogène donneuses entre les atomes d'hydrogène des groupes -OH qui tapissent les surfaces et des molécules d'eau, et les atomes d'oxygène des anions polyatomiques ou l'anion chlorure ; mais aussi avec les atomes

d'oxygène des molécules d'eau. Par ailleurs, des liaisons hydrogène existent également entre les molécules d'eau elles-mêmes mais aussi entre ces molécules et les groupes –OH présents sur les surfaces basales.

Dans tous les échantillons étudiés, la bande d'élongation O-H est particulièrement large, ce qui est bien mis en évidence lorsqu'on la compare à la bande d'élongation O-H de l'eau (Figure V-29). En particulier, les composantes de faibles nombres d'onde sont particulièrement présentes et correspondent à des liaisons hydrogène fortes. Ceci est attribué aux modes d'élongation O-H entre les groupes hydroxyle ou les molécules d'eau en interaction hydrogène avec les atomes d'oxygène des anions, ou avec l'ion chlorure, selon les HDL étudiés. Dans les échantillons au carbonate et au chlorure, des groupes –OH quasiment isolés, pour lesquels le nombre d'onde associé est de 3710 cm^{-1} environ, sont présents initialement dans l'échantillon. Lors de l'adsorption, ils disparaissent dès que l'humidité relative devient supérieure à 2%.

Dans tous les cas, la position des différentes bandes varie lors des trois premiers pourcents d'humidité relative pour ensuite se stabiliser. Dans ce qui suit, ce sont les valeurs stabilisées lors de l'adsorption des maxima des différentes composantes qui seront données dans le texte.

Dans le cas de l'échantillon au carbonate (Figure V-19), une composante est détectée à très faible nombre d'onde, vers 2880 cm^{-1} . Cette composante correspond à des molécules d'eau pontées avec l'anion carbonate (Figure V-32).²³³ La bande centrée à 3190 cm^{-1} correspond aux molécules d'eau et aux groupes –OH en interaction hydrogène avec l'anion.²³³ Toutes les autres composantes traduisent les interactions hydrogène entre les groupes OH et les molécules d'eau, et entre les molécules d'eau entre elles. Parmi ces dernières, la composante prépondérante en termes d'aire est centrée à 3420 cm^{-1} .²⁴⁶ Les aires correspondantes évoluent beaucoup au début de l'adsorption d'eau, durant les trois premiers pourcents, pour ensuite se stabiliser, sauf dans le cas de la composante à 3190 cm^{-1} dont l'aire augmente sensiblement aux plus fortes humidités relatives. C'est la composante majoritaire, ce qui indique que l'essentiel des molécules d'eau et des groupes –OH sont en interaction avec l'anion. Remarquons que l'augmentation cette composante suggère que les anions carbonate sont présents dans l'eau interparticulaire, puisque son aire augmente aux plus fortes humidités relatives.

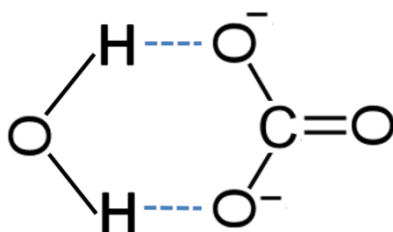


Figure V-32. Représentation du pont entre l'anion carbonate et une molécule d'eau

Dans le cas de l'échantillon contenant des anions nitrate (Figure V-21), une simulation avec seulement quatre composantes a été effectuée et a abouti à un bon accord avec la courbe expérimentale obtenue. Les attributions peuvent être effectuées comme précédemment, avec une composante vers 3150 cm^{-1} attribuable à l'interaction hydrogène entre l'eau et les groupes –OH avec les atomes d'oxygène du nitrate, et la composante principale de l'eau en interaction hydrogène vers 3390 cm^{-1} . Comme précédemment, c'est la composante correspondant aux interactions avec l'anion qui évolue le plus drastiquement lorsque l'humidité relative augmente, ce qui suggère la présence d'ions nitrate dans l'eau interparticulaire.

Le cas de l'échantillon contenant les anions perchlorate est un peu plus complexe (Figure V-22). En effet, l'évolution des positions des maxima des bandes est drastique pour les bandes de plus bas nombres d'onde. Cela suggère à minima un changement lors de l'attribution de ces deux bandes avec l'humidité relative. Pour les humidités relatives les plus faibles, la composante qui évolue entre 3300 et 3100 cm^{-1} peut être attribuée à l'élongation O-H entre les molécules d'eau et les groupes OH et les atomes d'oxygène de l'anion, et la composante vers 3400 cm^{-1} aux interactions entre les groupes OH et les molécules d'eau, ou entre les molécules d'eau. A partir de trois pourcents d'humidité relative, et par analogie avec ce qui est décrit dans le cas du carbonate, la bande vers 2900 cm^{-1} peut être attribuée au mode d'élongation O-H pour des molécules d'eau pontant l'anion perchlorate ; la bande vers 3260 cm^{-1} à l'élongation O-H des groupes hydroxyle et des molécules d'eau interagissant avec l'anion ; et enfin, la bande vers 3450 cm^{-1} aux interactions entre O-H et molécules d'eau ou entre les molécules d'eau. C'est la composante correspondant à l'interaction O-H/eau avec l'anion qui est majoritaire, et qui augmente le plus, lorsque l'humidité relative augmente, ce qui suggère encore la présence d'ions perchlorate dans l'eau interparticulaire.

Dans le cas de l'échantillon contenant les anions chlorure (Figure V-20), les mêmes interprétations sont toujours valables, avec une composante correspondant à l'interaction avec l'anion située vers 3130 cm^{-1} , et la composante liée aux OH/H₂O vers 3310 cm^{-1} . Là encore, ces deux composantes sont celles qui augmentent le plus aux humidités relatives les plus importantes, pour les mêmes raisons que celles citées ci-dessus. Remarquons que c'est dans le cas de l'échantillon avec l'anion chlorure que la bande de l'eau est décalée vers les plus faibles nombres d'onde, puisque sa valeur est nettement inférieure à 3400 cm^{-1} . C'est également dans le cas de l'échantillon au chlorure que les deux bandes citées ci-dessus présentent les nombres d'onde les plus faibles, parmi tous les échantillons étudiés. Ceci peut être expliqué par le fait que cet anion va présenter les meilleures propriétés acceptrices de la liaison hydrogène. Les anions pourraient donc être classés dans l'ordre suivant selon cette propriété : $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{ClO}_4^-$, ce qui est globalement en accord avec les résultats décrits par Lutz.²⁴⁷ Dans le cas de l'échantillon avec les anions chlorure, le fait que la bande associée à l'eau ait un maximum décalé vers les bas nombres d'onde est en désaccord avec le fait que, dans le modèle de la solvation des ions en solution aqueuse, les petits ions, ayant une densité de charge importante, vont organiser, pour des raisons électrostatiques les molécules d'eau autour d'eux, et donc casser des liaisons hydrogène.²⁴⁸ On dit d'eux qu'ils sont "cosmotropes". Ici, nous avons un effet opposé et le petit anion chlorure, dans l'environnement confiné bidimensionnel, renforce globalement le réseau de liaisons hydrogène.

Le fait que, dans tous les cas, la composante correspondant à l'interaction avec l'anion augmente fortement aux plus fortes humidités relatives suggère que des anions (et les cations correspondants) sont toujours présents dans l'eau interparticulaire, et ce, malgré les lavages effectués lors de la synthèse.

III. Irradiation des hydroxydes doubles lamellaires

1. Production de dihydrogène dans les HDL irradiés

Afin d'évaluer la réactivité des hydroxydes doubles lamellaires sous irradiation, les rendements de production de dihydrogène ont été mesurés, suite aux irradiations réalisées à fort débit de dose avec des électrons accélérés. Les données ainsi obtenues (Figure V-33) ont permis de déterminer les

rendements radiolytiques de production de dihydrogène des échantillons, pour chacune des humidités étudiées (Figure V-34).

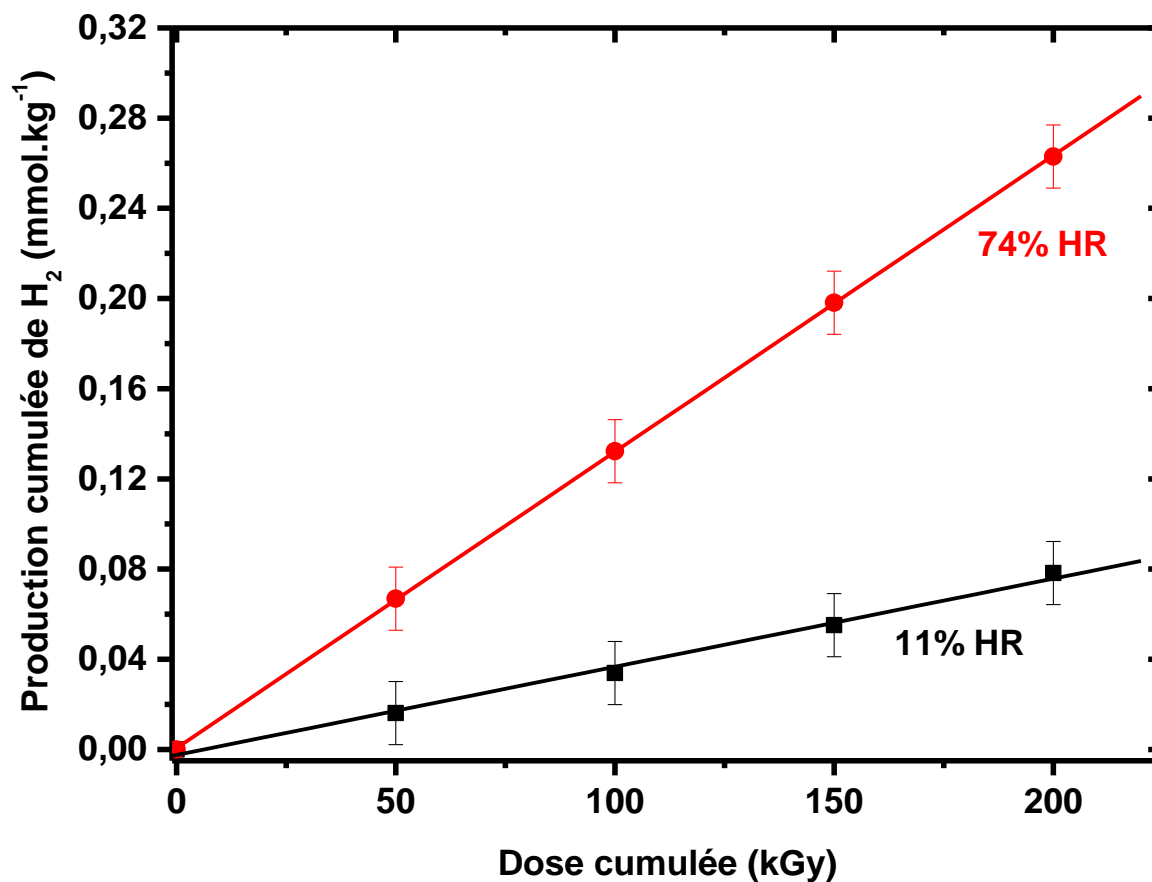


Figure V-33. Production cumulée de dihydrogène en fonction de la dose cumulée pour l'HDL au nitrate à 11% (en noir) et à 74% (en rouge) d'humidité relative. Les points sont les données expérimentales et les droites représentent les régressions linéaires correspondantes ($y = a \cdot x$). A 11%, $a = (3,57 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ mmol kJ}^{-1}$ et à 74%, $a = (10,1 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ mmol kJ}^{-1}$

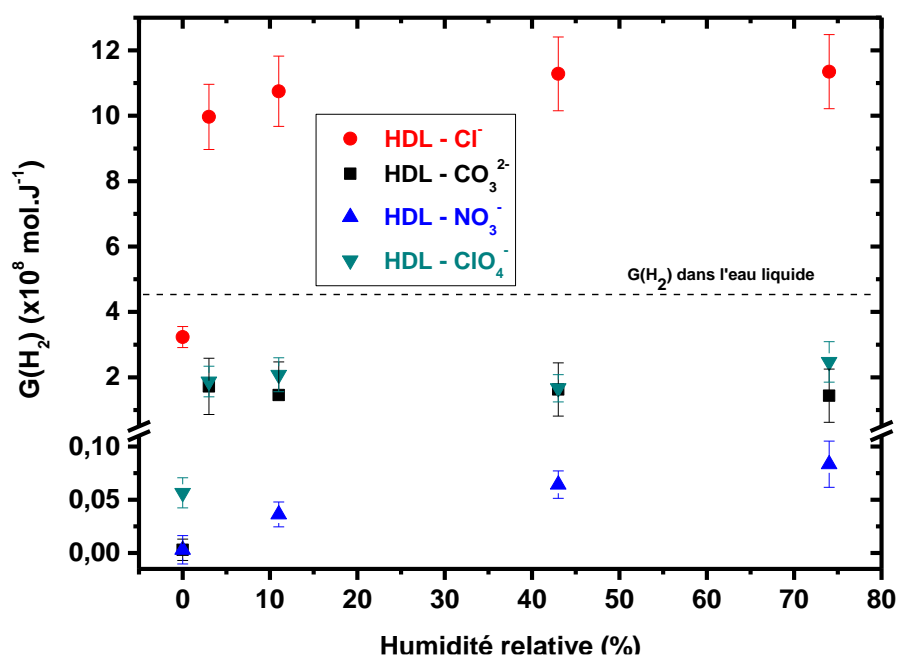


Figure V-34. Rendements radiolytiques de production de dihydrogène en fonction de l'humidité relative pour les différents HDL : en noir HDL - CO₃²⁻, en rouge HDL - Cl⁻, en bleu HDL - NO₃⁻ et en cyan sombre HDL - ClO₄⁻

La Figure V-34 met en évidence trois comportements différents selon les échantillons. Notons ici que, au vu des teneurs en impuretés détectées (Tableau V-2), toujours inférieures à quelques ppm, aucun effet de ces dernières sur les mécanismes réactionnels induits par les rayonnements ionisants n'est attendu.

Pour l'échantillon au nitrate, les rendements mesurés sont très faibles et augmentent légèrement avec l'humidité relative. Ils sont toujours inférieurs à $9 \times 10^{-10} \text{ mol J}^{-1}$. Il semble logique que ce composé présente les rendements les plus faibles, puisque l'ion nitrate est bien connu pour être un capteur de l'électron solvaté qui est un précurseur du dihydrogène.^{38,254,255} Cette hypothèse nécessite cependant d'être vérifiée à l'aide d'une méthode analytique adaptée, comme l'identification d'éventuel(s) produit(s) de décomposition de cet anion. Par ailleurs, notons que la valeur mesurée à 0% pour cet échantillon est dans les limites de détection de la chromatographie, tout comme la valeur à 0% dans le cas de l'HDL - CO₃²⁻.

Pour les HDL contenant les anions carbonate ou perchlorate, les rendements mesurés sont constants et du même ordre de grandeur, environ $2 \times 10^{-8} \text{ mol J}^{-1}$, quelle que soit l'humidité relative, dès lors qu'elle n'est pas nulle. À 0% d'humidité relative, lorsque les échantillons ont été pompés et chauffés à 110°C durant 24 à 48h, les rendements radiolytiques sont très faibles, environ $5,5 \times 10^{-10} \text{ mol J}^{-1}$ pour l'HDL - ClO₄⁻ et dans les limites de détection de la chromatographie pour l'échantillon au carbonate. La stabilité des rendements mesurés entre 3 et 74% est en accord avec les isothermes mesurées et les résultats des analyses thermogravimétriques si l'on considère la radiolyse de l'eau surfacique dont le contenu est constant sur cette gamme d'humidité relative. On remarquera ici que les valeurs mesurées avec l'ion perchlorate, totalement inactif sous rayonnement ionisant, et l'anion carbonate, capteur du radical hydroxyle, sont les mêmes, aux barres d'erreur près. Ceci démontre, comme spécifié dans l'introduction, que, dans les milieux divisés, des capteurs du radical hydroxyle sont certainement déjà présents dans le matériau, puisque la présence d'un tel capteur n'induit pas de modification des rendements radiolytiques de dihydrogène mesuré. En effet, dans un travail antérieur, des rendements de production de dihydrogène avaient été mesurés dans une silice nanoporeuse contenant de l'eau

ultra-pure, et dans la même silice contenant de l'eau et une concentration molaire de KBr qui est un capteur du radical hydroxyle.⁶⁴ Les rendements obtenus dans ces deux cas étaient exactement les mêmes. Cependant, le propos peut être nuancé en tenant compte du contenu en eau qui est différent pour ces deux échantillons. En effet, la Figure V-10 a montré une proportion en eau surfacique, en moyenne, deux fois plus importante pour l'échantillon au carbonate que pour l'échantillon contenant les anions perchlorate.

L'échantillon au chlorure est celui qui présente les rendements les plus importants. Ces derniers sont tous supérieurs à ceux mesurés dans les autres échantillons et cela, quelle que soit l'humidité relative. L'évolution avec cette dernière est toutefois similaire à celle obtenue avec les autres échantillons. La valeur mesurée à 0% d'humidité relative, $3,3 \times 10^{-8} \text{ mol J}^{-1}$ ici, augmente brusquement pour atteindre une valeur stable, environ $1,1 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$, dès lors que l'humidité augmente. L'anion chlorure est un capteur des radicaux hydroxyle, comme l'ion carbonate pour lequel les rendements sont cinq fois plus faibles. Remarquons également que ces rendements mesurés sont même supérieurs à ceux obtenus dans le cas de la montmorillonite et de la saponite, comme montré sur la Figure V-35. Par ailleurs, dans les HDL, le confinement est équivalent à celui des matériaux argileux précédemment étudiés. En effet, la distance interfoliaire est d'environ 3 Å pour les HDL contenant les anions carbonate, chlorure et nitrate et d'environ 4,6 Å pour les échantillons au perchlorate (Figure V-5), ce qui correspond à un écartement des feuilletés légèrement plus important que celui mesuré dans le cas de la montmorillonite et de la saponite possédant une couche d'eau dans l'espace interfoliaire. L'effet de confinement ne permet pas de rendre compte des résultats obtenus puisque, malgré une distance interlamellaire similaire pour l'HDL au carbonate et au chlorure, tous deux capteurs de radicaux hydroxyle, les rendements radiolytiques sont très différents pour ces systèmes. De plus, un moins bon confinement de l'eau pour l'échantillon au perchlorate ne différencie pas les rendements mesurés pour cet échantillon de ceux obtenus avec l'échantillon au carbonate. Par ailleurs, la différence de mobilité de l'eau, plus faible dans les HDL avec des anions chlorure que dans les argiles gonflantes, comme mis en évidence par les expériences d'écho de spin de neutrons (présentés en annexe), ne peut rendre compte des résultats et des rendements plus importants mesurés. La raison en est que les réactions ont lieu sur des temps largement supérieurs aux temps de diffusion des molécules d'eau. Ainsi, il est probable que les grands rendements, mesurés dans le système au chlorure, soient largement dus à la participation de l'anion chlorure à la production de dihydrogène.

Enfin, et contrairement au cas des argiles gonflantes synthétiques étudiées, les rendements sont constants avec l'humidité relative, sur la gamme d'humidité relative étudiée, dès que cette dernière est supérieure à 3%, i.e. dès que le contenu en eau surfacique est constant. Notons alors que le contenu en eau interparticulaire est alors globalement constant, sauf pour l'échantillon au chlorure à 74% d'humidité relative et pour l'échantillon au nitrate. Dans ces deux cas, le contenu en eau interparticulaire augmente. Pour le système contenant les anions nitrate, une augmentation du rendement de H₂ avec l'humidité relative est clairement observée. Cela étant, cette augmentation ne conduit pas à des rendements très élevés en dihydrogène, ce qui peut être attribué au fait que des anions nitrate sont également présents dans l'eau interparticulaire. Dans le cas de l'échantillon contenant les anions chlorure, il aurait été intéressant d'étudier également le système à une humidité relative de 85%, par exemple. Dans ce cas, une baisse du rendement radiolytique de production de dihydrogène est attendue du fait de l'augmentation significative de la quantité d'eau interparticulaire.

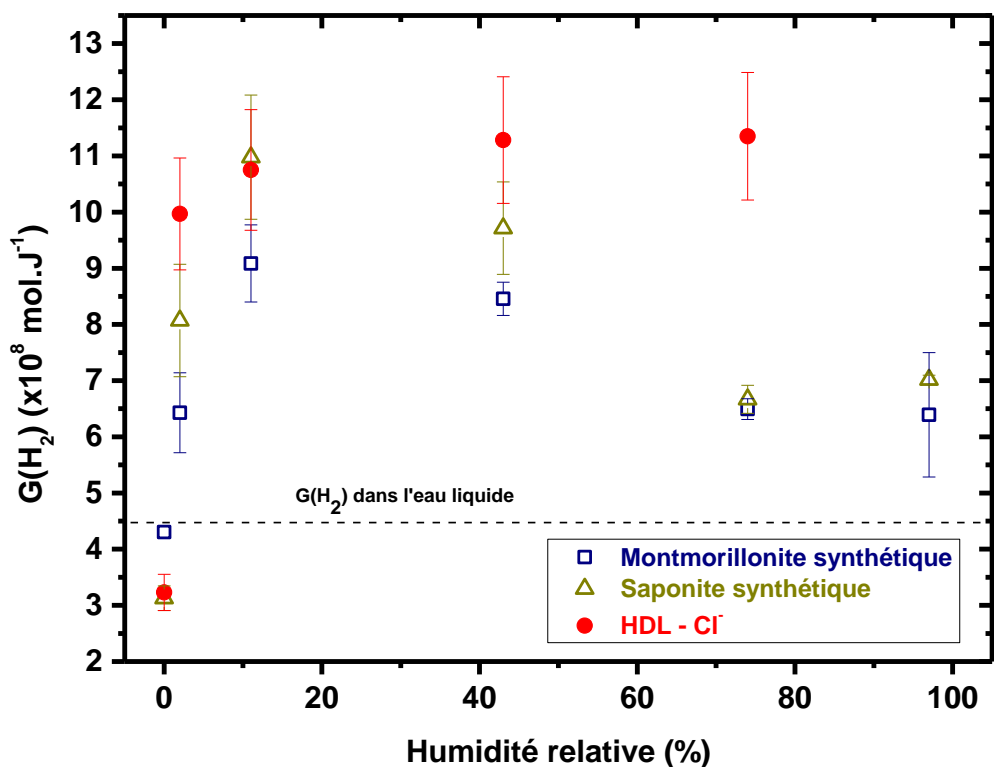


Figure V-35. Rendements radiolytiques de production de dihydrogène, obtenus pour des irradiations à fort débit de dose, en fonction de l'humidité relative pour la saponite et la montmorillonite synthétiques et pour l' HDL - Cl⁻

2. Caractérisation des échantillons après irradiation

a. Expérience de DRX, d'ATG et de spectroscopie IR sur les échantillons irradiés ou non

Comme pour le talc, la saponite et la montmorillonite, il est important de caractériser les différents échantillons après irradiation afin de vérifier s'il y a ou non des modifications dans la structure ou dans le contenu en eau.

Les diffractogrammes, les courbes ATG ainsi que les spectres infrarouge avant et après irradiation à 200 kGy sont identiques pour tous les échantillons, comme le montre l'exemple de l'HDL - CO₃²⁻ équilibré à 74% d'humidité relative (Figure V-36). Ainsi, comme pour les échantillons précédents, les électrons accélérés, particules de faible transfert d'énergie linéique, et les doses utilisées ici n'induisent pas de modification de la structure ou de l'hydratation.

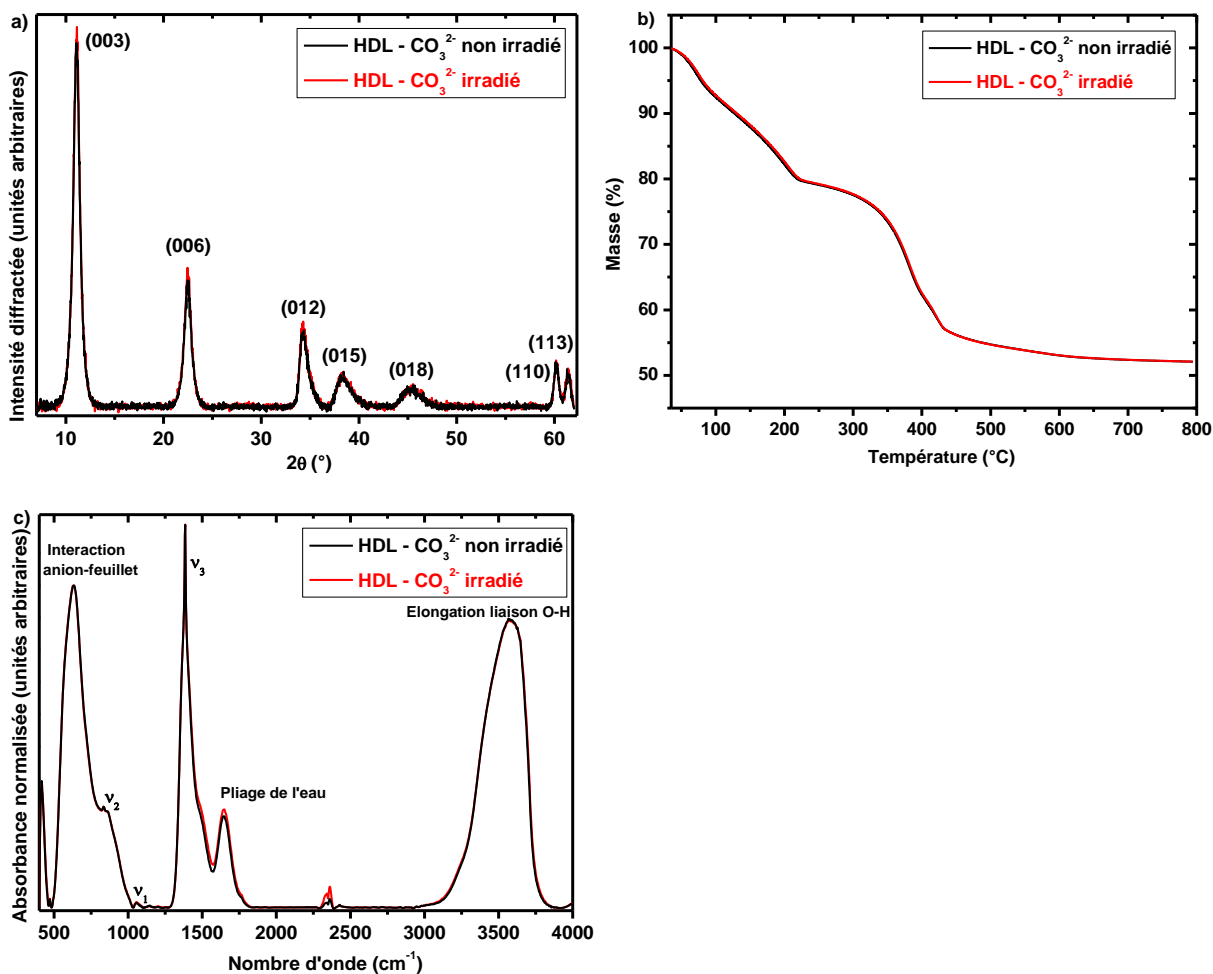


Figure V-36. Comparaison de l'HDL – CO₃²⁻ à 74 % d'humidité relative, non irradié, en noir, et irradié à 200 kGy, en rouge, après analyse par différentes techniques : (a) diffraction des rayons X, (b) analyse thermogravimétrique et (c) spectroscopie infrarouge. Les courbes obtenues avant et après irradiation sont superposables dans les trois cas

Par ailleurs, les anions étant potentiellement réactifs sous rayonnement ionisant, sauf le perchlorate, une manière d'évaluer leur réactivité consiste à mesurer les gaz produits par la décomposition de ces anions suite à l'irradiation. Pour cela, des expériences de spectrométrie de masse ont été effectuées.

b. Identification des gaz produits par spectrométrie de masse pour les HDL irradiés

La quantification des gaz produits par spectrométrie de masse (SM) a été effectuée par Vincent Dauvois du Service d'Etudes du Comportement des Radionucléides (SECR) du CEA de Saclay. Les gaz, issus de l'irradiation à 50 kGy des échantillons, ont été analysés à l'aide d'un spectromètre de masse à injection directe et secteur magnétique R30 fabriqué au CEA. Une partie du gaz d'irradiation est introduite dans un ballon sous une pression d'argon d'environ 1 torr. Le mélange dans le ballon est ensuite dirigé vers la source du spectromètre de masse par l'intermédiaire d'une fuite moléculaire. Dans la source du spectromètre de masse, les espèces sont ionisées partiellement par impact électronique avec une énergie de 70 eV. Les ions sont accélérés sous une tension de 4 kV et séparés en fonction de leur rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique au niveau de l'analyseur qui possède un rayon de giration de 30 cm. Ils sont ensuite collectés par un détecteur où les intensités ioniques (cage de Faraday pour les signaux intenses, multiplicateur d'électrons pour les signaux faibles) sont mesurées. L'ensemble courants ioniques - masses constitue le spectre de masse

dont le dépouillement permet l'identification des espèces et la mesure quantitative de leur teneur. On utilise pour cela deux propriétés : proportionnalité des intensités ioniques d'une espèce à sa pression partielle et additivité des intensités ioniques lorsque plusieurs composés donnent un pic à une même masse. L'étalonnage est réalisé à partir de corps purs.

Les résultats sont regroupés dans le Tableau V-5. Les échantillons contenant les anions perchlorate n'ont pas pu être mesurés. Les données obtenues ne permettent pas l'identification d'un produit particulier contenant du carbone, de l'azote, ou du chlore, issu de la décomposition des anions. En particulier, il n'a pas été possible de détecter la présence de chlorure d'hydrogène ou de différents oxydes d'azote, comme HNO₃ ou des NO_x. Cependant, des valeurs remarquables de dioxygène ont été mesurées pour l'échantillon contenant les anions nitrate. La mesure de dioxygène produit par irradiation dans ce type de système n'est pas habituelle,^{53,54,64,68,74,83,84,127,256-258} excepté dans le cas des zéolites²⁵⁹ et lorsque la radiolyse de l'anion nitrate a lieu.²⁵⁵ Ainsi, l'augmentation du dioxygène produit avec l'humidité relative est en accord avec l'idée que les anions nitrate sont des capteurs de l'électron solvaté, ce qui est facilité par la présence des molécules d'eau. Toutefois, la radiolyse du nitrate s'accompagne généralement de la formation d'oxydes d'azote²⁵⁵ qui n'ont pas été identifiés en phase gazeuse. Cela peut être dû au piégeage de ces espèces dans la structure des échantillons. Le seul composé présentant un comportement différent des autres est donc celui contenant des anions nitrate, en accord avec les hypothèses présentées plus haut. Enfin, notons que la faible teneur en dioxyde de carbone dans tous les échantillons irradiés peut être liée à la présence de traces de carbone.

(%)	HDL - CO ₃ ²⁻		HDL - Cl ⁻		HDL - NO ₃ ⁻		
	0%	74%	0%	74%	0%	11%	74%
Ar	99,907	99,876	99,936	99,849	99,808	99,59	99,449
N ₂	0,025	0,07	0,015	0,06	0,018	0,09	0,083
O ₂	0,05	0,035	0,04	0,06	0,106	0,264	0,343
CO ₂	0,006	0,003	0,006	0,007	0,003	0,008	0,009
H ₂ O	0,002	0,015	0,012	0,016	0,055	0,043	0,107
HCl	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
NO _x	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002

Tableau V-5. Récapitulatif des résultats, donnés en pourcentage, obtenus par spectrométrie de masse sur différents échantillons, à différentes humidités relatives, et irradiés à 50 kGy. Les limites de détection sont données en rouge

Enfin, les spectres RPE des composés irradiés peuvent fournir des indications sur les espèces radicalaires créées sous irradiation dans les différents systèmes.

c. Etude RPE des hydroxydes doubles lamellaires irradiés

Des expériences de spectroscopie RPE à 77 K n'ont pu être menées que sur trois des HDL de cette étude. Il a bien évidemment été vérifié au préalable que les spectres RPE des échantillons non irradiés ne contenaient aucun signal notable. Faute de temps, ces expériences n'ont pas, pour le moment, pu donner lieu à une identification poussée des défauts formés sous irradiation. Cependant, il est intéressant de comparer les spectres obtenus pour les trois échantillons (Figure V-37). On remarque, par exemple, la présence sur les trois spectres d'un signal large centré à $g = 2,015$ probablement dû à la superposition de plusieurs centres possédant une symétrie axiale. Il est donc possible que ce signal soit lié à la présence de défauts dans la structure des feuillettes. On peut également noter la présence, sur les spectres des HDL contenant des nitrate ou des carbonate, d'un signal axial inférieur à 1,99 dû à un électron piégé dans un environnement possédant une symétrie axiale. Remarquons cependant que

ce signal est bien plus intense pour l'échantillon au nitrate. Par ailleurs, il existe également des différences entre les spectres de ces trois échantillons. En particulier, la différence majeure consiste en la présence, sur le spectre de l'HDL au chlorure, d'un signal avec des valeurs de g comprises entre 2,06 et 2,07, qui n'est pas attribué pour le moment. Dans le cas de l'HDL contenant des anions nitrate, la structure observée pour des valeurs de g variant entre 1,96 et 2,05 est très similaire à celle observée pour le radical $\text{NO}_3^{2\bullet}$ dans le travail de Shkrob et al.²⁶⁰, malgré des valeurs de facteurs g différentes. De plus, ces valeurs de g sont différentes de celles répertoriées dans la littérature²⁶¹⁻²⁶⁸ pour des espèces NO_x . Notons que les facteurs g estimés dans cette étude nécessitent peut-être un calcul plus fin comme cela a été nécessaire pour les radicaux hydrogène dans la montmorillonite et la saponite irradiées. Enfin, remarquons qu'il n'a pas été possible d'observer, comme dans les autres argiles étudiées dans ce travail de thèse, le signal des radicaux hydrogène, et ce, quelle que soit l'humidité relative (0% ou 74%), la température (à partir de 77 K) et l'échantillon considéré. Ceci montre que les atomes d'hydrogène générés et qui rendent compte de la formation de dihydrogène mesuré sont très réactifs. Cette différence de réactivité avec le talc, la montmorillonite et la saponite peut être expliquée d'une part, par la présence d'une seule couche, et pas trois, dans chaque feuillet, mais aussi par les nombreux groupes OH qui tapissent la surface des feuillets.

Enfin, des études en température et à différentes humidités relatives n'ont pas permis de mettre en évidence des différences notables de comportement des défauts créés. En effet, tous les signaux observés sont stables jusqu'à 250 K, qui est la dernière température expérimentalement accessible avant la température ambiante. A cette dernière température, l'acquisition des spectres est rendue extrêmement difficile du fait de l'instabilité de certains paramètres, comme la fréquence et le courant de diode qui nécessitent des ajustements durant l'acquisition. Ainsi, les signaux enregistrés disparaissent en quelques minutes, le temps de réaliser deux acquisitions successives. Tous les défauts créés ont donc disparu à température ambiante.

Bien que ces résultats ne soient pas suffisamment complets pour permettre une étude plus poussée des défauts générés par irradiation dans ces échantillons, les observations réalisées ici, et couplées à tous les résultats précédents, permettent de proposer des mécanismes réactionnels décrivant le comportement des HDL sous irradiation.

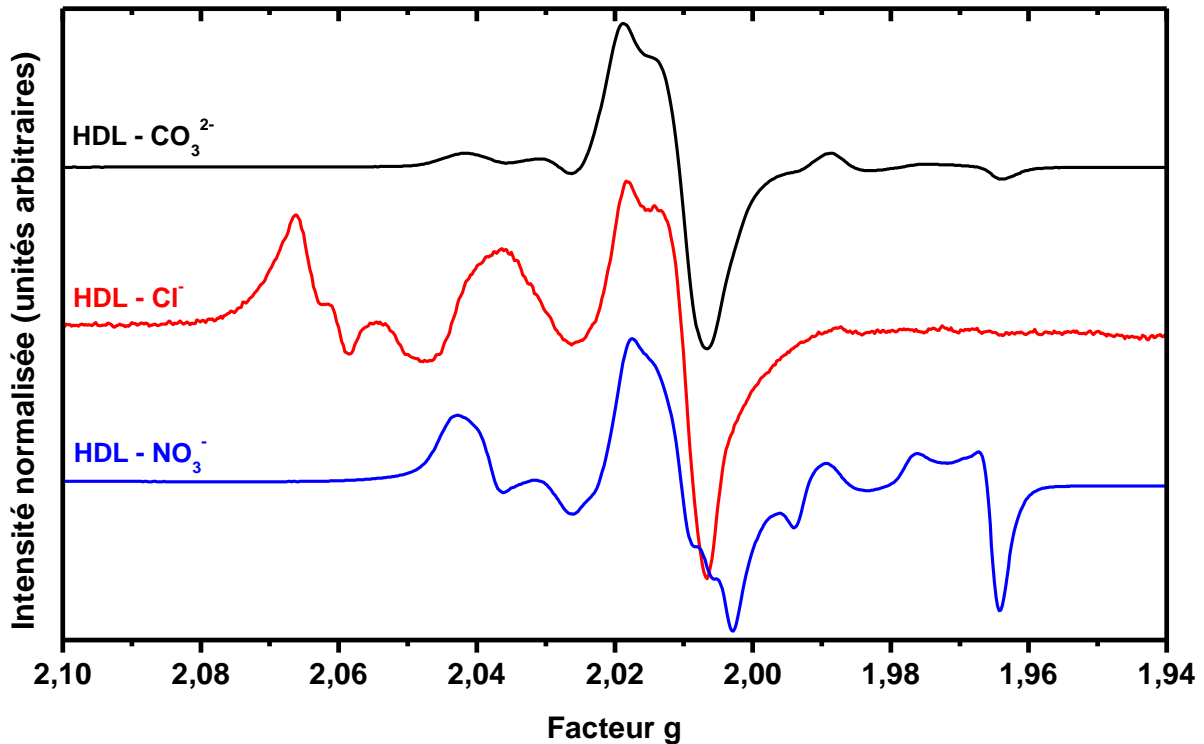
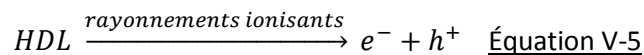


Figure V-37. Spectres RPE de trois HDL hydratés à 74% d'humidité relative, irradiés à 15 kGy et enregistrés à 77 K : en noir HDL - CO₃²⁻, en rouge HDL - Cl⁻ et en bleu HDL - NO₃⁻

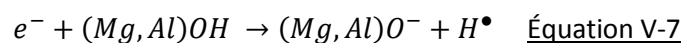
3. Mécanismes réactionnels proposés

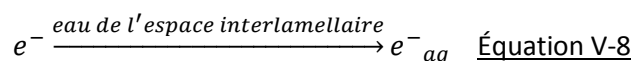
Comme cela a été fait pour les argiles étudiées précédemment, nous pouvons rationaliser les observations effectuées sur les hydroxydes doubles lamellaires en proposant des mécanismes réactionnels rendant compte de leur réactivité sous rayonnement ionisant. Les anions présents dans les HDL vont ajouter un degré de complexité supplémentaire aux phénomènes décrits dans les montmorillonites et saponites. Ainsi, de manière à simplifier l'écriture, nous commencerons par les réactions ne faisant pas intervenir les différents anions, ce qui revient à décrire le système contenant des anions perchlorate puisque ces derniers sont connus pour être inertes sous rayonnement ionisants

De la même façon que dans le talc, la saponite et la montmorillonite, la première étape consiste en la production d'une paire électron/trou par interaction des rayonnements avec la structure des HDL selon la réaction suivante :

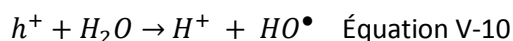
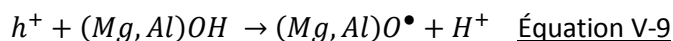


Par la suite, l'électron peut soit être piégé dans la structure de l'HDL, soit migrer jusqu'à la surface du feuillet où il peut réagir par attachement dissociatif avec les groupements hydroxyle de structure ou encore migrer dans l'espace interlamellaire où il sera solvato par l'eau, éventuellement présente, selon les réactions suivantes :

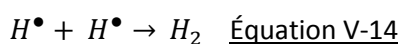
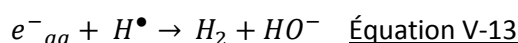
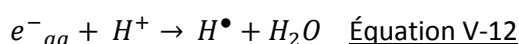
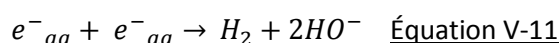




Le trou peut, quant à lui, également migrer vers les groupements hydroxyle à la surface des feuillets et/ou dans l'espace interlamellaire pour réagir selon les réactions suivantes :

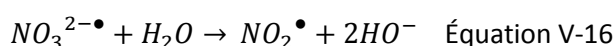
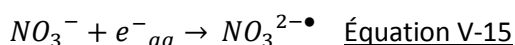


Enfin, les espèces ainsi formées peuvent réagir selon la combinaison de réactions précédemment décrites mais rappelée ici :



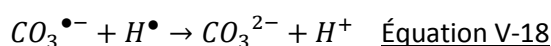
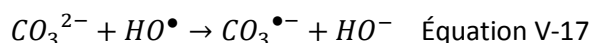
Il est ensuite possible d'écrire les réactions attendues pour les anions, en reprenant les réactions décrites dans la littérature dans le cas des solutions aqueuses.^{38,96,254}

Pour l'HDL au nitrate, il est clair que le nitrate joue très bien son rôle de capteur de l'électron puisque les rendements radiolytiques de production de dihydrogène restent remarquablement bas, quelle que soit l'humidité relative. Ainsi, par analogie avec les travaux réalisés en phase aqueuse, il est possible d'écrire les réactions suivantes :



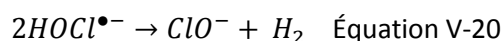
L'identification de l'espèce radicalaire $NO_3^{2-\bullet}$ par spectroscopie RPE doit encore être approfondie, comme discuté plus haut.

En ce qui concerne les anions carbonate et chlorure, les réactions traditionnellement écrites dans la littérature en solution aqueuse sont les suivantes :



En solution aqueuse, la réaction V-17 a une constante de vitesse de $4,2 \times 10^8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, alors que la réaction V-18 a une constante de vitesse dix fois plus élevée, de $4,3 \times 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La différence entre les deux constantes de vitesse, et le fait que la concentration des anions carbonate est deux fois plus faible que celle des chlorure, permet de rationaliser le fait que les rendements de production de dihydrogène soient plus élevés dans le cas de l'échantillon au chlorure que dans celui au carbonate, en supposant que les mesures faites en solution soient transposables en milieu confiné. Cela étant, la

différence entre les valeurs des rendements est telle qu'une hypothèse supplémentaire doit être envisagée. Ainsi, deux anions $HOCl^{\bullet-}$ pourraient réagir ensemble et former des ions hypochloreux et du dihydrogène (Equation V-20) :



IV. Conclusion

Nous avons étudié ici le comportement sous rayonnement ionisant de quatre matériaux argileux synthétiques, des hydrotalcites de même composition foliaire mais présentant des anions compensateurs différents.

Nous nous sommes, dans un premier temps, intéressés à l'hydratation de ces systèmes de manière à être en mesure de comprendre la radiolyse de l'eau au sein de ceux-ci. Pour cela, des expériences de manométrie d'adsorption d'azote ont été effectuées pour caractériser la porosité de ces systèmes ainsi que leurs surfaces spécifiques. Il a notamment été possible de mettre en évidence l'importante mésoporosité et la faible microporosité, excepté pour l'échantillon au perchlorate, de ces systèmes. Des expériences de gravimétrie d'adsorption d'eau ont également été réalisées afin d'évaluer leur porosité à l'eau qui s'est révélée plus importante que celle à l'azote du fait de l'hydrophilie très importante des HDL. Il a d'ailleurs été possible de montrer que certains des échantillons subissent une sorte de recristallisation lorsqu'ils sont fortement hydratés puis déshydratés.

Des expériences de spectroscopie infrarouge à humidité relative contrôlée ont également permis de mieux comprendre l'évolution de l'environnement des anions au cours de l'hydratation. Ainsi, le mouvement de l'anion, qui est très proche des feuillettes pour des échantillons secs, et qui s'en éloigne lors des trois premiers pourcents d'humidité relative, retrouvant ainsi un environnement plus isotrope, a pu être mis en évidence. Ces expériences nous ont également donné accès à l'organisation de l'eau dans ces systèmes par l'étude de la bande d'élongation O-H qui est particulièrement large, du fait notamment de toutes les interactions hydrogène avec les anions qui donnent des composantes à faibles nombres d'onde, correspondant à des liaisons hydrogène très fortes. De plus, les isothermes d'adsorption réalisées par cette méthode ont montré des différences notables aux plus hautes humidités relatives avec celles réalisées par gravimétrie, ce qui est probablement dû à des cinétiques de condensation capillaire très lentes.

Enfin, lors de l'étude sous irradiation des quatre HDL, nous avons vu que l'évolution du rendement radiolytique de dihydrogène ne dépendait que peu de l'humidité relative puisque, pour trois des quatre systèmes étudiés, il augmentait fortement de 0 à 3% d'humidité puis restait constant de 3 à 74% d'humidité relative. Cette évolution est due au fait que le contenu en eau dite surfacique et donc, en eau interlamellaire, est constant sur cette dernière gamme d'humidité relative. Le seul échantillon ne présentant pas cette évolution est l'HDL au nitrate dont les très faibles rendements augmentent légèrement et de manière continue avec l'humidité relative. La capacité des anions nitrate à capter l'électron inhibe la réactivité de l'eau interlamellaire, mais les rendements radiolytiques augmentent à cause de la radiolyse de l'eau interparticulaire.

La comparaison des systèmes au perchlorate et au carbonate montre que la réaction de capture des radicaux hydroxyle ne joue qu'un rôle secondaire, puisque le matériau lui-même doit certainement contenir des capteurs de ces radicaux. Les rendements obtenus dans ces deux cas sont donc très

semblables. La situation est totalement différente pour les systèmes contenant des anions chlorure, puisque les rendements de production de dihydrogène sont alors nettement plus importants que dans l'eau, et même que dans les montmorillonites et saponites. En effet, nous supposons que les anions $HOCl^{\bullet-}$ formés peuvent se recombinaison afin de produire des ions hypochloreux ainsi que du dihydrogène.

Enfin, le confinement de l'eau dans ces systèmes n'est pas l'effet dominant, comme cela était le cas avec les argiles gonflantes synthétiques étudiées jusqu'à présent. C'est le choix de l'anion qui permet de contrôler la valeur du rendement de production de dihydrogène. Ces conclusions ouvrent donc la porte à un choix rationalisé des HDL comme piège de radioéléments, si l'on souhaite limiter la production de gaz dans ces matériaux irradiés.

Chapitre VI. Conclusions et Perspectives

I. Résumé des résultats

Ce travail de thèse a eu pour but d'élucider le comportement sous rayonnement ionisant de plusieurs matériaux argileux modèles afin de pouvoir proposer des mécanismes réactionnels rendant compte des productions de dihydrogène mesurées selon les différents matériaux étudiés.

En effet, comme expliqué en introduction, lors de l'irradiation de matériaux divisés comme les matériaux argileux ou la silice par exemple, différents paramètres interviennent directement sur la radiolyse de ceux-ci. Ainsi, la nature du matériau, sa porosité, les traitements subis comme les traitements thermiques, la quantité d'impuretés mais surtout son état d'hydratation sont autant de paramètres contrôlant la production de dihydrogène sous irradiation. La diversité des résultats obtenus selon les différentes caractéristiques des matériaux rend les tentatives de prédiction très compliquées. Jusqu'à présent, bien que de nombreuses études préexistantes se soient intéressées à la radiolyse des matériaux divisés et plus particulièrement à la radiolyse de l'eau qu'ils contiennent, très peu se sont penchées sur l'étude de la radiolyse des matériaux argileux et sur les différents paramètres qui la régissent.

Ce travail de thèse a permis d'étudier non seulement la radiolyse directe de la structure d'argiles synthétiques mais également la radiolyse de l'eau contenue. Le dihydrogène moléculaire a été étudié selon la présence d'impuretés de métaux de transitions, la variation de la composition de l'argile, l'état d'hydratation, l'influence du signe de la charge foliaire et la nature de l'ion compensateur, cation ou anion.

Afin de rationaliser les rendements radiolytiques mesurés, chaque échantillon a été caractérisé avant et après irradiation à l'aide de différentes techniques comme la spectroscopie infrarouge, l'analyse thermogravimétrique, la diffraction des rayons X... permettant, entre autres, de déterminer l'état d'hydratation des matériaux. L'utilisation de la spectroscopie RPE a permis, quant à elle, de déterminer, si possible, la nature des espèces paramagnétiques générées par les rayonnements ionisants dans les argiles cationiques. Contrairement à ces dernières, les hydroxydes doubles lamellaires, ou « argiles anioniques », synthétisés et étudiés au cours de ce travail, ont fait l'objet d'une étude poussée de leur hydratation. Les principaux résultats obtenus sont résumés ci-dessous.

1. Production de dihydrogène dans les matériaux argileux irradiés

La Figure VI-1 rappelle les résultats de production de dihydrogène mesurés dans le cas du talc synthétique en fonction de la quantité de nickel par rapport à ceux obtenus avec le talc naturel contenant différentes impuretés, la plus importante étant les ions Fe^{3+} . Ces données, couplées à celles obtenues par spectroscopie Mössbauer, ont démontré l'importance des impuretés, en particulier celles provenant des métaux de transition, sur la réactivité des matériaux argileux sous irradiation. Il est clair que les ions Fe^{3+} sont plus inhibiteurs de la formation de dihydrogène que les ions Ni^{2+} , car ils captent facilement l'électron pour former Fe^{2+} , puisque une centaine de ppm d'ions Fe^{3+} divise le rendement de production de H_2 par 30, ce qui n'est même pas obtenu avec une teneur en nickel de plus de 20%.

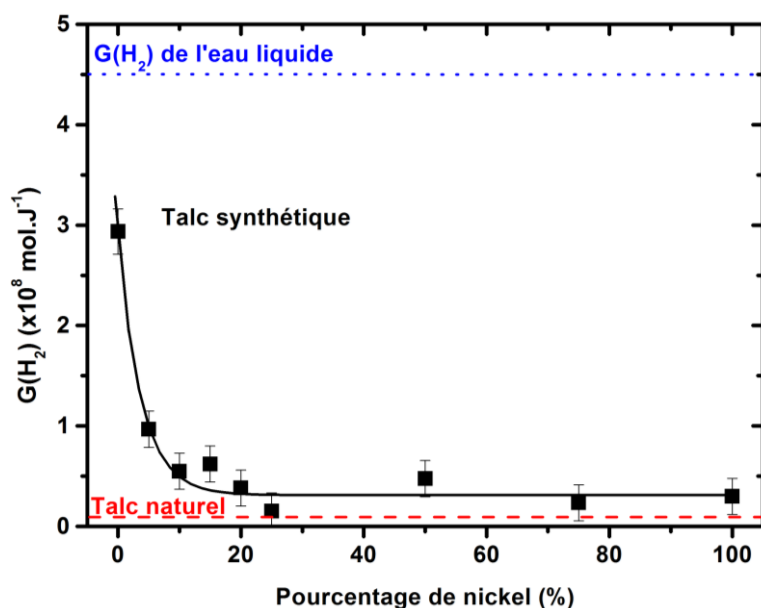


Figure VI-1. Rendements radiolytiques de production de dihydrogène $G(H_2)$ obtenus pour le talc synthétique en fonction de la quantité de nickel. Le rendement radiolytique du talc naturel étudié, ainsi que celui de l'eau liquide, sont rappelés. Les mesures sont faites en utilisant des irradiations à fort débit de dose

L'effet de la présence de fer est également illustré sur la Figure VI-2 dans le cas des argiles gonflantes. En effet, la comparaison des résultats obtenus dans ce travail de thèse sur deux smectites synthétiques avec ceux obtenus par Fourdrin et al.,⁶⁸ sur une montmorillonite sodique naturelle provenant du gisement de Camp Berteau au Maroc, montre que la présence d'impuretés modifie complètement le comportement de ces matériaux sous irradiation. En effet, dans le cas d'argiles synthétiques gonflantes, dénuées d'impuretés de métaux de transitions, la production de dihydrogène sous rayonnement ionisant est contrôlée par l'état d'hydratation du matériau. Dans les échantillons totalement secs, la production de dihydrogène est du même ordre de grandeur que celle mesurée dans le talc synthétique. Cela étant, cette production augmente très rapidement avec l'humidité relative et dépasse même celle de l'eau liquide. C'est le transfert d'énergie total, associé à la radiolyse extrêmement efficace de l'eau confinée dans l'espace interfoliaire, qui permet l'obtention de rendements si importants. Par ailleurs, les irradiations à fort débit de dose favorisent les effets liés au confinement. L'augmentation de l'hydratation implique ensuite l'écartement des feuillets, rendant l'eau interfoliaire moins confinée, ainsi que l'apparition d'eau dans la porosité interparticulaire donnant lieu à la radiolyse directe de l'eau diminuant les rendements mesurés. La production de dihydrogène tend alors vers une valeur stable proche de celle mesurée dans l'eau liquide. De plus, l'obtention de valeurs de rendements radiolytiques très similaires et possédant une évolution en fonction de l'humidité relative identique pour la saponite et la montmorillonite synthétiques (Figure VI-2) montre que la localisation de la charge foliaire n'a qu'un impact très mineur sur les mécanismes réactionnels induits par l'irradiation.

Dans le cas de la montmorillonite naturelle de Camp Berteau,⁶⁸ les rendements mesurés restent plus faibles que ceux obtenus dans le talc synthétique, sauf aux fortes humidités relatives. La production de dihydrogène tend alors vers celle de l'eau liquide. La présence d'impuretés de métaux de transition comme le fer, en piégeant les espèces réactives comme l'électron, rend la radiolyse de l'eau confinée bien moins efficace que dans les argiles gonflantes synthétiques. Notons toutefois que l'efficacité du transfert d'énergie augmente avec la quantité d'eau.

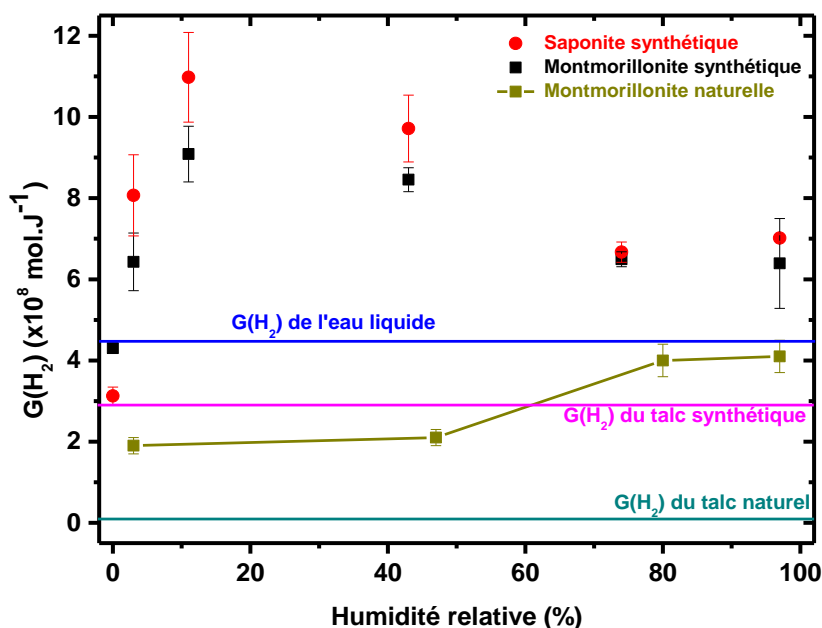


Figure VI-2 Rendements radiolytiques de production de dihydrogène $G(H_2)$ pour les différentes argiles étudiées en fonction de l'humidité relative : la saponite en rouge, la montmorillonite en noir, le talc synthétique à 0% de nickel en magenta et le talc naturel en cyan sombre. Les résultats obtenus pour une montmorillonite sodique naturelle de Camp Berteau au Maroc, en jaune sombre, provenant du travail de Fourdrin et al.⁶⁸ sont donnés à titre de comparaison. Le rendement radiolytique de l'eau liquide est rappelé. Les mesures sont réalisées en utilisant des irradiations à fort débit de dose

Ce travail de thèse a également mis en évidence, pour des irradiations à fort débit de dose, un comportement tout à fait différent pour les « argiles anioniques » synthétiques. En effet, la production de dihydrogène sous irradiation est directement contrôlée par la nature de l'anion compensateur (Figure VI-3), à la différence des systèmes précédemment décrits pour lesquels le cation est inerte vis-à-vis des rayonnements ionisants. Comme attendu, l'HDL contenant des anions nitrate présente des rendements extrêmement faibles du fait de la capacité du nitrate à être un excellent capteur de l'électron solvate. Les HDL contenant des anions carbonate ou perchlorate présentent des productions de dihydrogène similaires qui ont été attribuées au fait que ces deux anions, respectivement capteur de radicaux hydroxyle et inerte sous rayonnement, ne vont pas conduire à des différences majeures de comportement puisque les matériaux divisés contiennent en eux des capteurs de radicaux hydroxyle. Enfin, les rendements radiolytiques de l'HDL contenant des anions chlorure, plus élevés que ceux obtenus dans tous les autres systèmes, ont été notamment attribués à la réactivité particulière des anions chlorure.

Rappelons également ici les comportements des atomes d'hydrogène très différents selon les différents échantillons et observés en RPE. En effet, alors que pour les talcs les radicaux hydrogène peuvent être observés à température ambiante pendant plusieurs jours, ils sont instables pour la saponite et la montmorillonite et ne sont tout bonnement pas observés dans les HDL, même à 77 K. L'importante stabilité des radicaux hydrogène dans les talcs a donc été attribuée à la localisation de ces derniers dans la couche octaédrique de la structure TOT et à l'absence d'eau. Dans les smectites, la saponite et la montmorillonite étudiées ici, la présence d'eau dans l'espace interfoliaire, quel que soit l'humidité relative, vient déstabiliser ces radicaux hydrogène qui ne sont plus visibles par RPE à température ambiante. En ce qui concerne les HDL, le fait d'avoir un feuillet constitué uniquement d'une couche octaédrique ne permet pas de piéger de radicaux hydrogène qui ne sont pas du tout observés en RPE même à 77 K.

Toutes ces observations et les caractérisations réalisées en parallèle ont permis de proposer des mécanismes réactionnels décrivant le comportement sous irradiation de ces matériaux argileux.

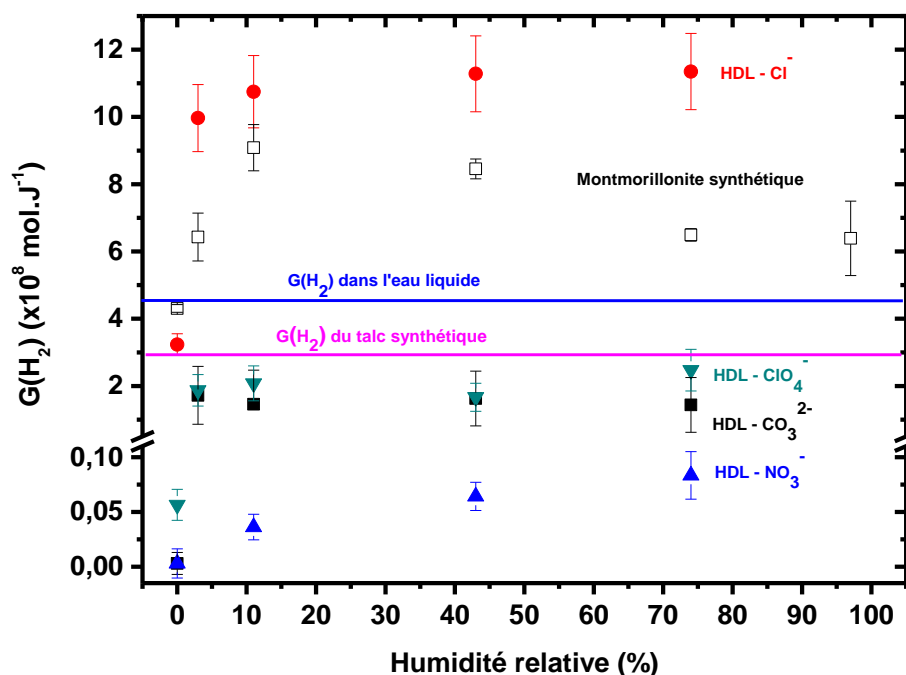


Figure VI-3. Rendements radiolytiques de production de dihydrogène $G(H_2)$ pour les différents HDL étudiés en fonction de l'humidité relative : l'HDL - CO_3^{2-} (carrés pleins en noir), l'HDL - Cl^- (ronds pleins en rouge), l'HDL - NO_3^- (triangles pleins en bleu) et l'HDL - ClO_4^- (triangles pleins et retournés en cyan sombre). Les résultats obtenus pour la montmorillonite synthétique (carrés vides en noir) sont donnés à titre de comparaison. Les rendements radiolytiques du talc synthétique et de l'eau liquide sont également rappelés. Les mesures sont faites en utilisant des irradiations à fort débit de dose

2. Mécanismes de production de dihydrogène

La Figure VI-4 montre un schéma récapitulatif des différentes réactions déduites au cours de ce travail de thèse. L'étape primaire est la formation d'une paire électron/trou par interaction des rayonnements ionisants avec les matériaux argileux. La paire électron/trou ainsi formée va ensuite donner lieu à différentes réactions.

L'électron peut, soit être piégé dans la structure du matériau argileux, soit réagir sur les groupements hydroxyle de structure, soit se combiner avec un proton produit en parallèle, réagir avec les impuretés éventuellement présentes ou enfin migrer jusqu'à l'eau de l'espace interfoliaire/interlamellaire, s'il y en a.

Le trou, quant à lui, peut soit réagir avec les groupements hydroxyle de structure, soit avec un atome d'oxygène pontant de la structure TOT, soit avec des impuretés s'il y en a, ou encore comme l'électron, migrer vers l'espace interfoliaire/interlamellaire pour réagir avec l'eau éventuellement présente.

A ce niveau, il est déjà possible de former du dihydrogène à partir de radicaux hydrogène produits par la réaction entre un électron et un proton provenant d'un trou et d'un groupement hydroxyle de structure. Cette étape peut, en revanche, être éventuellement contrebalancée par la présence d'impuretés.

La présence d'eau dans l'espace interfoliaire/interlamellaire permet d'obtenir des électrons solvatés, mais également des radicaux hydroxyle et des protons. Ces derniers peuvent se combiner avec des électrons solvatés pour former des radicaux hydrogène, qui ensuite se dimérisent pour former du dihydrogène. Les électrons solvatés peuvent également réagir entre eux pour former du dihydrogène.

Enfin, comme nous l'avons vu dans le chapitre sur les HDL, les anions présents peuvent réagir avec l'électron aqueux, dans le cas du nitrate ou avec les radicaux hydroxyle dans le cas des carbonate ou chlorure. Dans ce dernier cas, une production importante de dihydrogène a été mesurée.

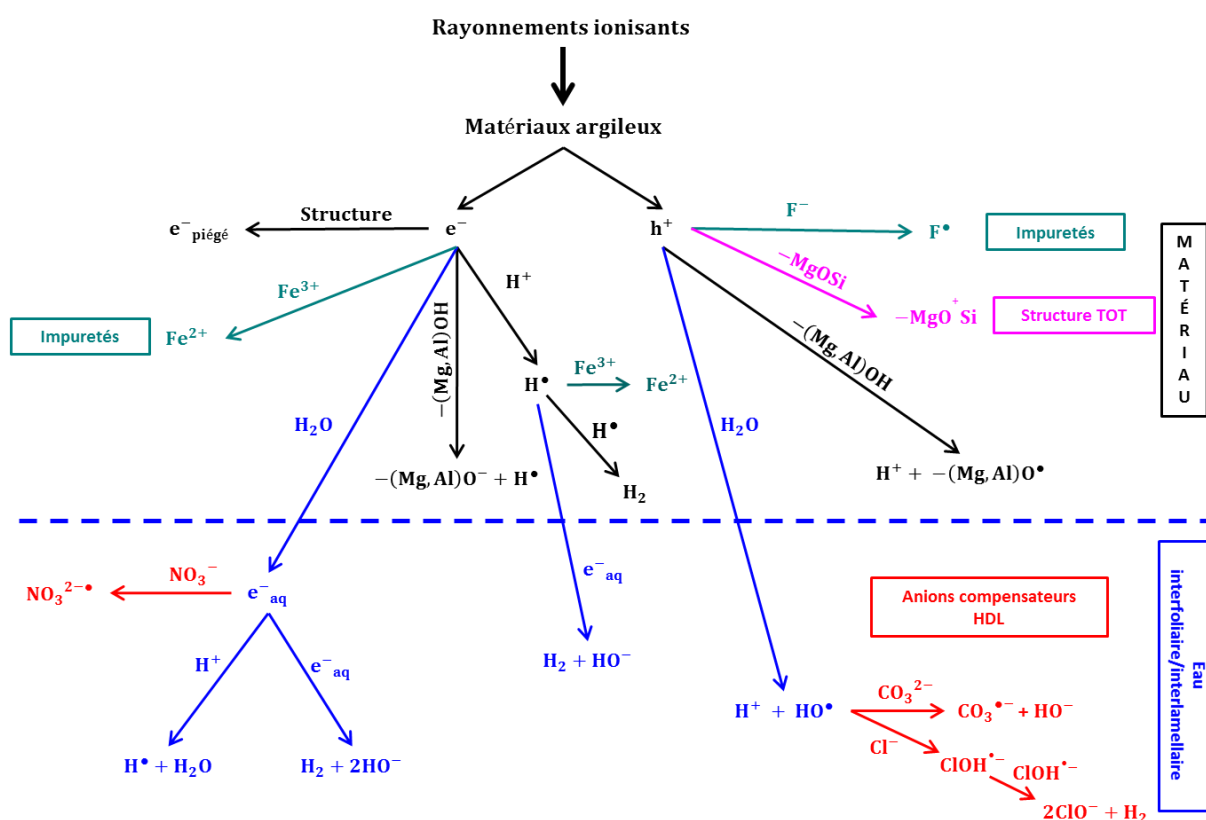


Figure VI-4. Schéma récapitulatif des différentes réactions possibles dans les matériaux argileux étudiés dans ce travail de thèse. En noir, les réactions générales pouvant avoir lieu dans l'ensemble des systèmes étudiés, en magenta, la réaction observée dans un système TOT, en cyan sombre, les réactions faisant intervenir des impuretés présentes dans les systèmes naturels, en bleu, les réactions nécessitant la présence d'eau dans l'espace interfoliaire et enfin en rouge, les réactions avec les anions compensateurs présents dans les HDL

Ce travail a donc fourni de nombreuses informations sur la réactivité des matériaux argileux sous irradiation. En particulier, les matériaux argileux naturels contenant des impuretés, comme du fer, sont intéressants pour le stockage géologique profond du fait des faibles productions de dihydrogène. Néanmoins, la réduction du fer dans les smectites par des réactions biochimiques est connue pour augmenter leurs capacités d'échange cationique tout en s'accompagnant d'une diminution de leur capacité de gonflement, en particulier dans le cas de la fixation de K^+ .²⁶⁹ Si le même phénomène s'avérait possible dans le cas de la réduction radiolytique du fer, l'évolution correspondante des propriétés des argiles devrait être prise en compte dans les évaluations de sécurité. Enfin, la modulation de la réactivité des hydroxydes doubles lamellaires par le choix de l'anion compensateur s'avère très intéressante pour toutes les applications de dépollution liées au nucléaire. Ainsi, le piégeage d'anions radioactifs par des HDL peut être envisagé.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Parmi elles, deux types de matériaux retiennent particulièrement notre attention : i) les ciments, car il s'agit de matériaux complexes et importants dans l'industrie nucléaire, et ii) les imogolites, qui sont des nanotubes représentant un confinement modèle monodimensionnel, et non plus bidimensionnel comme c'était le cas pour les matériaux étudiés durant cette thèse.

II. Perspectives et études futures

1. Réactivité des matériaux cimentaires

L'étude de la radiolyse des matériaux cimentaires, matériaux complexes dont la réactivité induite par les rayonnements ionisants demeure à ce jour peu étudiée, présente un intérêt important.

En effet, l'un des principaux défis posés par le stockage des déchets nucléaires est la conception de conteneurs qui peuvent assurer un confinement sûr des radioéléments dans des dépôts géologiques sur des milliers d'années.

Les matériaux cimentaires se sont alors révélés être d'excellents candidats pour stocker de grandes quantités de radioéléments du fait, entre autres, de leur faible coût. Leur capacité à stocker des déchets nucléaires a d'ailleurs été largement étudiée au cours des dernières décennies bien que la plupart de ces études n'aient porté que sur les dommages causés dans la structure des matériaux.^{72,270-272}

De plus, depuis la catastrophe de Fukushima, il s'est avéré urgent de décider de la capacité des ciments à stocker les isotopes à vie moyenne, car de grandes quantités de sols, d'eau et de matériaux contaminés doivent être rapidement conditionnés. Le problème principal concerne alors la gestion des produits de fission émetteurs β^- à vie moyenne, comme le ^{137}Cs et le ^{90}Sr , qui représentent la plus grande fraction des déchets nucléaires en termes d'activité. Les quantités importantes de ces isotopes trouvées dans les zones environnantes et dans l'eau de refroidissement des centrales nucléaires endommagées sont ainsi en attente d'une solution de stockage pérenne.

Ainsi, les émetteurs β^- , placés en matrice cimentaire, émettent, par leur décroissance radioactive, des électrons qui peuvent interagir avec l'eau présente dans cette matrice. Le principal effet est alors la production de H_2 dont l'accumulation possible peut induire des dommages et même être dangereux en cas de dégagement dans des bâtiments de stockage fermés.

L'étude de la radiolyse de l'eau dans des matériaux cimentaire afin de les optimiser pour le stockage des déchets nucléaires est donc essentielle. Un travail préliminaire a d'ailleurs montré que lors de l'irradiation à l'aide d'électrons de 10 MeV, la production de H_2 dépend de l'humidité relative et de la composition du ciment (Figure VI-5).²⁷³ De plus, des calculs de structure électronique ont été effectués afin d'étudier les effets de l'ajout ou de la suppression d'un électron à un modèle structural simplifié du ciment, qui est celui de la Tobermorite 11 Å. Ces calculs montrent que les électrons excédentaires se localisent à proximité des molécules d'eau dans les régions interfoliaires alors que les trous se localisent dans l'espace au sein des couches (Figure VI-6).

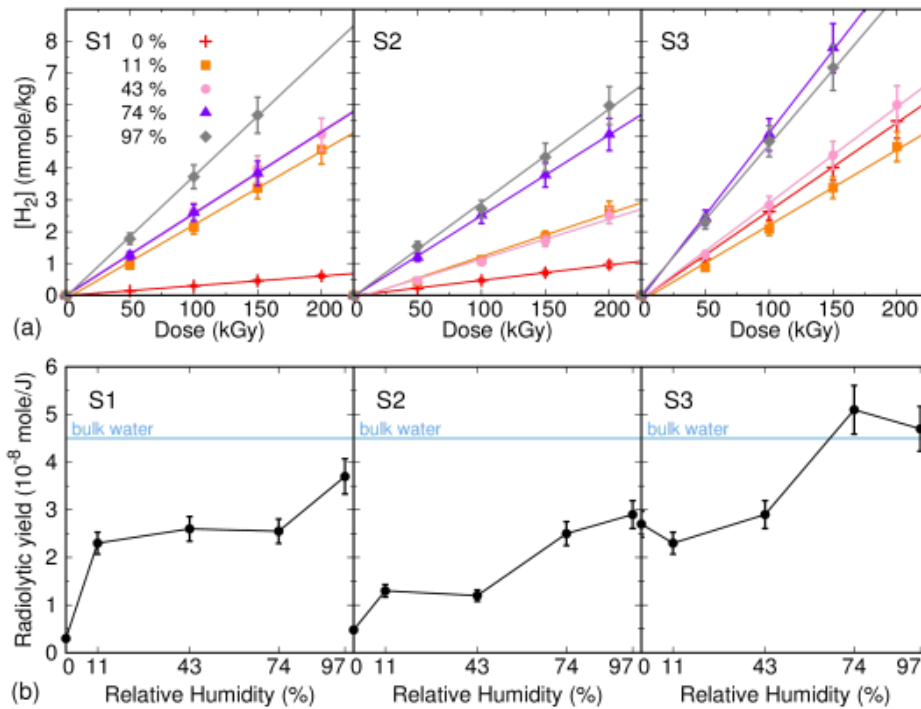


Figure VI-5. Rendements radiolytiques cumulés de dihydrogène en fonction de la dose cumulée pour trois différents échantillons de pâtes de ciment S1-3 en fonction de l'humidité relative. Les figures sont directement tirées des travaux de Le Caër et al²⁷³

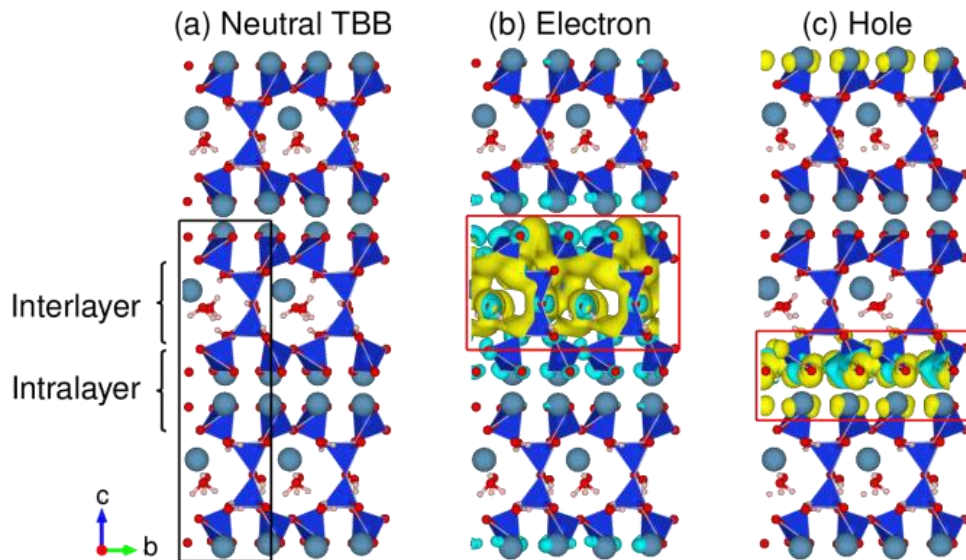


Figure VI-6. Structure atomistique de la tobermorite-11 Å et densités de spin pour l'électron en excès et le trou dans le même système calculées avec la théorie de la fonctionnelle de la densité grâce à une fonctionnelle hybride. Les figures sont directement tirées des travaux de Le Caër et al²⁷³

Les ciments sont des systèmes multiphasiques complexes. En effet, deux phases principales sont produites lors de l'hydratation du ciment Portland : la portlandite ($Ca(OH)_2$) et les hydrates de silicate de calcium (nommés "C-S-H"). Si la portlandite contient de l'eau de constitution (-OH), la phase C-S-H contient différentes formes d'eau (de constitution, de cristallisation ainsi que des molécules d'eau adsorbées) dans une structure nanométrique. Il serait donc intéressant de pouvoir identifier la réactivité de chacune des phases sous irradiation, i.e. de déterminer le rendement radiolytique de

chaque phase séparément, en fonction de l'humidité relative, afin de pouvoir optimiser la réactivité et les propriétés de chacune des phases.

Tous ces matériaux nécessitent donc être étudiés à la fois expérimentalement et théoriquement. La partie expérimentale des expériences auraient pour but d'étudier très attentivement les propriétés et l'environnement de l'eau, et de les mettre en perspective avec les rendements radiolytiques mesurés sous irradiation. Les études théoriques permettraient d'obtenir un aperçu des premières étapes de l'interaction rayonnement/matière selon la nature du matériau.

2. Réactivité sous irradiation dans l'analogie inorganique des nanotubes de carbone : les imogolites

D'autres systèmes très intéressants à étudier sont les imogolites (Figure VI-7) qui sont des aluminosilicates tubulaires de formule générale $(OH)_3Al_2O_3Si(OH)$ observés pour la première fois par Yoshima et Aomine en 1962 dans des cendres volcaniques. Leur structure tubulaire (Figure VI-7) en fait le pendant inorganique des nanotubes de carbones et leur confère des propriétés remarquables. En effet, ces nanotubes sont bien définis avec un diamètre interne de 1,5 nm environ (Figure VI-7) et des longueurs de tube variables pouvant aller jusqu'à plusieurs microns (Figure VI-7). Ces nanotubes ouverts aux deux extrémités et dont le rayon de courbure dépend de la composition chimique peuvent être obtenus sous forme de dispersions nanométriques de diamètre parfaitement défini très stables et parfaitement transparentes dans le visible (Figure VI-7).

Toutefois la propriété la plus remarquable de ces systèmes est la capacité des surfaces intérieures et extérieures d'être chimiquement modifiées indépendamment les unes des autres.²⁷⁴ En effet, il a été récemment découvert que le groupement Si-OH pointant vers l'intérieur du nanotube d'imogolite pouvait être remplacé par un groupement Si-CH₃ (Figure VI-7). Le LIONS a mis au point plusieurs modes de synthèse originaux de ces imogolites hybrides (IH) qui ont fait l'objet de dépôts de brevets. Les nanotubes hybrides sont légèrement plus gros, avec un diamètre interne de 1,8 nm, et possèdent une nanocavité hydrophobe,²⁷⁴ ce qui a été mis en évidence par diffusion des rayons X aux petits angles. De plus, les nanotubes hybrides conservent leur caractéristique de dispersions nanométriques. En particulier, les suspensions, même concentrées, restent très transparentes (Figure VI-7).

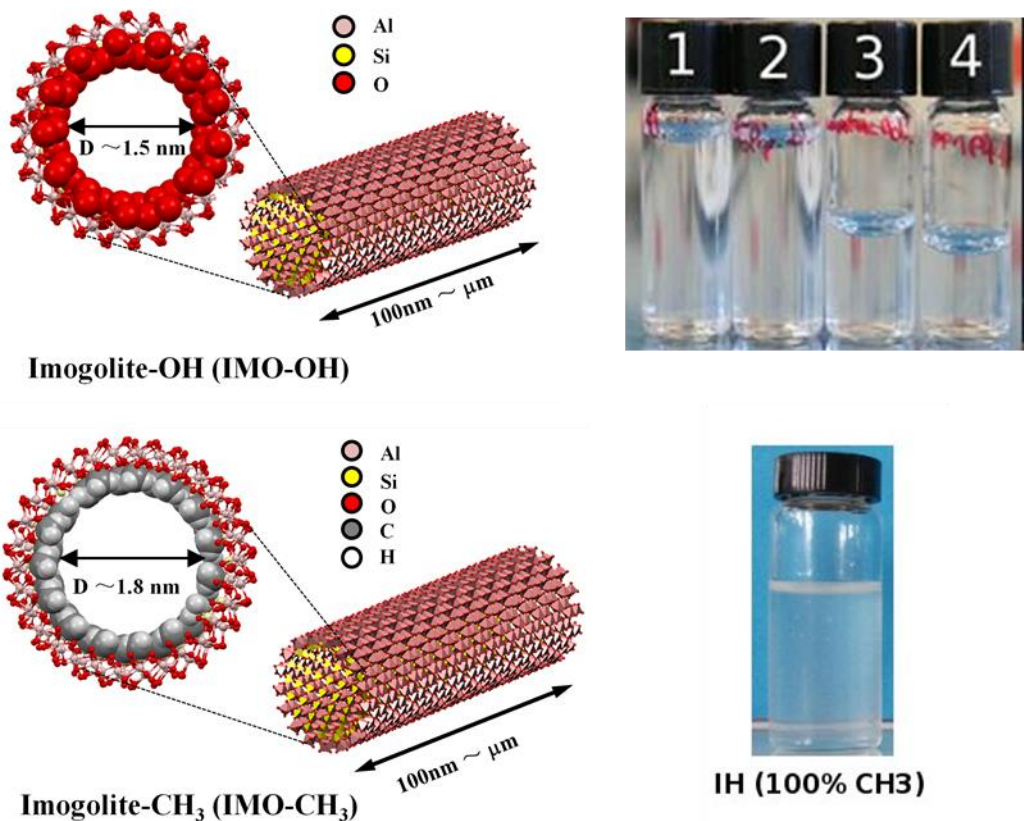
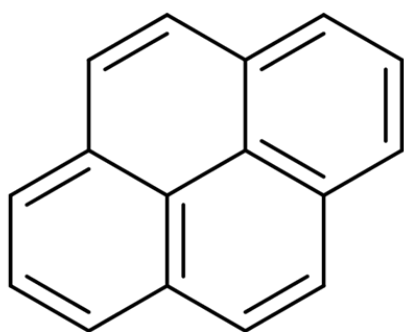


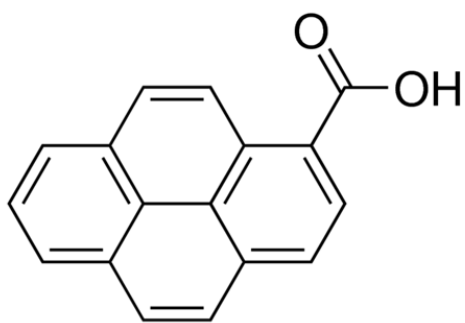
Figure VI-7. Représentation de la structure des différentes imogolites (imogolite-OH et imogolite-CH₃), à gauche, et suspensions associées, à droite

Il a été récemment mis au point au laboratoire une méthode permettant de produire des films minces auto-supportés d'imogolite et d'imogolite hybride ayant une épaisseur de quelques microns, donc compatible avec la spectroscopie infrarouge en transmission. Cela rend donc possible l'étude détaillée de l'hydratation de différents types d'imogolite par spectroscopie infrarouge. De plus, il sera particulièrement intéressant de déterminer, comment le changement dans la dimensionnalité du confinement, de 2D dans les matériaux argileux, à 1D dans les imogolites, a une influence sur leur comportement sous rayonnement ionisant, et la production associée de dihydrogène. Enfin, l'obtention de films épais, mais néanmoins optiquement transparents, ouvre la porte à des études détaillées de la réactivité de l'électron par radiolyse pulsée picoseconde.

Enfin, les nanocavités hydrophobes créées dans les IH peuvent encapsuler des petites molécules hydrophobes comme le pyrène, connu pour être une excellente sonde de l'environnement.⁶⁷ Par exemple, l'aminopyrène et l'acide pyrène-1-carboxylique peuvent mettre en évidence différents types de groupement hydroxyle sur les surfaces afin d'évaluer la microacidité du système.⁶⁷ La transparence des suspensions d'imogolites IH contenant du pyrène (Figure VI-8) rend alors possible le suivi d'éventuelles modifications dues à l'irradiation, comme la formation de radicaux Py^{•+}, Py₂^{•+} par exemple,⁶⁷ par des techniques optiques *in situ*, le but étant de comprendre comment la réactivité de ces molécules organiques peut être modifiée dans ce type de milieu confinant.



Pyrène



Acide pyrène-1-carboxylique



pyrène@IH

Figure VI-8. Formules semi-développées du pyrène, de l'acide pyrène-1-carboxylique et suspension d'imogolite IH contenant du pyrène

Références bibliographiques

- 1 EDF 2017; Vol. 2017.
- 2 ANDRA; Vol. 2017.
- 3 LegiFrance.
- 4 LegiFrance.
- 5 S. W. Bailey, "Summary of recommendations of AIPEA Nomenclature Committee", *Clay Minerals* **15**, 85-93 (1980).
- 6 S. Guggenheim and R. T. Martin, "Definition of clay and clay mineral; joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees", *Clay. Clay Miner.* **43**, 255-256 (1995).
- 7 A. Meunier *Argiles*; GB Science Publisher, 2003.
- 8 E. Rinnert, PhD Thesis, Henri Poincaré, 2004.
- 9 R. W. Mooney, A. G. Keenan and L. A. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1371 (1952).
- 10 K. Norrish, "The swelling of montmorillonite", *Farad. Discuss.* **18**, 120-134 (1954).
- 11 E. A. Hudson, L. J. Terminello, B. E. Viani, M. Denecke, T. Reich, P. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh and N. M. Edelstein, "The structure of U^{6+} sorption complexes on vermiculite and hydrobiotite", *Clay. Clay Miner.* **47**, 439-457 (1999).
- 12 C. Pitteloud, D. H. Powell, M. A. Gonzalez and G. J. Cuello, "Neutron diffraction studies of ion coordination and interlayer water structure in smectite clays: lanthanide(III)-exchanged Wyoming montmorillonite", *Colloids Surf., A* **217**, 129-136 (2003).
- 13 P. Di Leo and J. Cuadros, " ^{113}Cd , 1h Mas NMR and FTIR Analysis of Cd^{2+} Adsorption on Dioctahedral and Trioctahedral Smectite", *Clay. Clay Miner.* **51**, 403-414 (2003).
- 14 P. Di Leo and P. O'Brien, "Nuclear magnetic resonance (NMR) study of Cd^{2+} sorption on montmorillonite", *Clay. Clay Miner.* **47**, 761-768 (1999).
- 15 C.-C. Chen and K. F. Hayes, "X-ray absorption spectroscopy investigation of aqueous Co(II) and Sr(II) sorption at clay-water interfaces", *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3205-3215 (1999).
- 16 R. Dähn, A. M. Scheidegger, A. Manceau, M. L. Schlegel, B. Baeyens, M. H. Bradbury and D. Chateigner, "Structural evidence for the sorption of Ni(II) atoms on the edges of montmorillonite clay minerals: a polarized X-ray absorption fine structure study", *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1-15 (2003).
- 17 M. L. Schlegel, A. Manceau, D. Chateigner and L. Charlet, "Sorption of metal ions on clay minerals I. Polarized EXAFS evidence for the adsorption of Co on the edges of hectorite particles", *J. Colloid Interface Sci.* **215**, 140-158 (1999).
- 18 M. L. Schlegel, L. Charlet and A. Manceau, "Sorption of metal ions on clay minerals - II. Mechanism of Co sorption on hectorite at high and low ionic strength and impact on the sorbent stability", *J. Colloid Interface Sci.* **220**, 392-405 (1999).
- 19 M. L. Schlegel, A. Manceau, L. Charlet and J. L. Hazemann, "Adsorption mechanisms of Zn on hectorite as a function of time, pH, and ionic strength", *Am. J. Sci.* **301**, 798-830 (2001).
- 20 J. Helsen, "Clay minerals as solid acids and their catalytic properties: A demonstration test with montmorillonite", *J. Chem. Educ.* **59**, 1063 (1982).
- 21 E. Galan, "Properties and Applications of Palygorskite-Sepiolite Clays", *Clay Miner.* **31**, 443 (1996).
- 22 W. T. Reichle, "Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals", *J. Catal.* **94**, 547-557 (1985).
- 23 A. Vaccari, "Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays", *Catal. Today* **41**, 53-71 (1998).
- 24 M. M. Hanczyc, S. M. Fujikawa and J. W. Szostak, "Experimental Models of Primitive Cellular Compartments: Encapsulation, Growth, and Division", *Science* **302**, 618-622 (2003).
- 25 J. P. Ferris, "Montmorillonite-catalysed formation of RNA oligomers: the possible role of catalysis in the origins of life", *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B* **361**, 1777-1786 (2006).

- ²⁶ E. Ferrage, B. Dazas, B. Lanson, M. Jiménez-Ruiz, A. Delville and L. J. Michot, "Structure et dynamique de l'eau confinée dans les matériaux géologiques : le cas des argiles gonflantes", *L'Act. Chim.* **19-25** (2016).
- ²⁷ E. Ferrage, B. Lanson, L. J. Michot and J.-L. Robert, "Hydration Properties and Interlayer Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge. Part 1. Results from X-ray Diffraction Profile Modeling", *J. Phys. Chem. C* **114**, 4515-4526 (2010).
- ²⁸ E. Ferrage, B. Lanson, B. A. Sakharov and V. A. Drits, "Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties", *Am. Mineral.* **90**, 1358 (2005).
- ²⁹ E. Ferrage, B. A. Sakharov, L. J. Michot, A. Delville, A. Bauer, B. Lanson, S. Grangeon, G. Frapper, M. Jiménez-Ruiz and G. J. Cuello, "Hydration Properties and Interlayer Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge. Part 2. Toward a Precise Coupling between Molecular Simulations and Diffraction Data", *J. Phys. Chem. C* **115**, 1867-1881 (2011).
- ³⁰ M. S. Karmous and J.-L. Robert, "Hydration behaviour of synthetic saponite at variable relative humidity", *B. Mater. Sci.* **34**, 1263-1266 (2011).
- ³¹ N. Skipper, K. Retson and J. McConnell, "Computer calculation of water-clay interactions using atomic pair potentials", *Clay Minerals* **24**, 411-425 (1989).
- ³² L. Michot, F. Villieras, M. François, J. Yvon, R. LeDred and J. Cases, "The structural microscopic hydrophilicity of talc", *Langmuir* **10**, 3765-3773 (1994).
- ³³ J. Hagymassy, S. Brunauer and R. S. Mikhail, "Pore structure analysis by water vapor adsorption: I. t-curves for water vapor", *J. Colloid Interface Sci.* **29**, 485-491 (1969).
- ³⁴ L. Michot and F. Villieras, "Assessment of surface energetic heterogeneity of synthetic Na-saponites. The role of layer charge", *Clay Minerals* **37**, 39-57 (2002).
- ³⁵ F. Salles, PhD Thesis, Paris VI, 2006.
- ³⁶ C. Ferradini and J.-P. Jay-Gerin, "La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses : historique et actualité", *Can. J. Chem.* **77**, 1542-1575 (1999).
- ³⁷ J. Belloni and M.-O. Delcourt In *Actions Biologique et Chimique des Rayonnements Ionisants 2002*, p 115.
- ³⁸ J. W. T. Spinks and R. J. Woods *Introduction to Radiation Chemistry*; 3^{ème} ed.; Wiley-Interscience: New York, 1964.
- ³⁹ V. Trupin-Wasselin, PhD Thesis, Paris XI, 2000.
- ⁴⁰ D. Swiatla-Wojcik and G. V. Buxton, "Modeling of radiation spur processes in water at temperatures up to 300.degree", *J. Phys. Chem.* **99**, 11464-11471 (1995).
- ⁴¹ W. H. Chung In *Techniques of radiation dosimetry*; K. Mahesh and D. R. Vij, Eds.; Wiley Eastern Ltd: New Delhi, 1969, p 372-444.
- ⁴² P. Rotureau, PhD Thesis, Evry-Val d'Essonne, 2004.
- ⁴³ NIST.
- ⁴⁴ J. K. Thomas, "Physical aspects of photochemistry and radiation chemistry of molecules adsorbed on silica, gamma.-alumina, zeolites, and clays", *Chem. Rev.* **93**, 301-320 (1993).
- ⁴⁵ N. M. Dimitrijevic, A. Henglein and D. Meisel, "Charge separation across the silica nanoparticle/water interface", *J. Phys. Chem. B* **103**, 7073-7076 (1999).
- ⁴⁶ P. Audebert, P. Daguzan, A. Dos Santos, J. Gauthier, J. Geindre, S. Guizard, G. Hamoniaux, K. Krastev, P. Martin and G. Petite, "Space-time observation of an electron gas in SiO₂", *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1990 (1994).
- ⁴⁷ T. Schatz, A. R. Cook and D. Meisel, "Charge carrier transfer across the silica nanoparticle/water interface", *J. Phys. Chem. B* **102**, 7225-7230 (1998).
- ⁴⁸ S. Munekuni, T. Yamanaka, Y. Shimogaichi, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa and Y. Hama, "Various types of nonbridging oxygen hole center in high-purity silica glass", *J. Appl. Phys.* **68**, 1212-1217 (1990).
- ⁴⁹ D. Griscom, M. Stapelbroek and E. Friebele, "ESR studies of damage processes in X-irradiated high purity a-SiO₂: OH and characterization of the formyl radical defect", *J. Chem. Phys.* **78**, 1638-1651 (1983).

- ⁵⁰ A. Silin and L. Skuja, "Spectroscopic properties and mutual conversion reactions of quasimolecular hydroxyl and non-bridging oxygen defects in vitreous silica", *J. Mol. Struct.* **61**, 145-148 (1980).
- ⁵¹ G. Zhang, Y. Mao and J. K. Thomas, "Surface chemistry induced by high energy radiation in silica of small particle structures", *J. Phys. Chem. B* **101**, 7100-7113 (1997).
- ⁵² D. L. Griscom, "Thermal bleaching of x-ray-induced defect centers in high purity fused silica by diffusion of radiolytic molecular hydrogen", *J. Non-Cryst. Solids* **68**, 301-325 (1984).
- ⁵³ S. Le Caer, P. Rotureau, G. Vigneron, G. Blain, J. P. Renault and J. C. Mialocq, "Irradiation of controlled pore glasses with 10 MeV electrons", *Rev. Adv. Mater. Sci.* **10**, 161-165 (2005).
- ⁵⁴ S. Le Caër, P. Rotureau, F. Brunet, T. Charpentier, G. Blain, J. P. Renault and J. C. Mialocq, "Radiolysis of confined water: Hydrogen production at a high dose rate", *ChemPhysChem* **6**, 2585-2596 (2005).
- ⁵⁵ E. Akhmatskaya, B. Todd, P. J. Davis, D. J. Evans, K. Gubbins and L. Pozhar, "A study of viscosity inhomogeneity in porous media", *J. Chem. Phys.* **106**, 4684-4695 (1997).
- ⁵⁶ J. Korb, "Structure et dynamique d'une couche de liquide au voisinage d'une surface solide de milieux nanoporeux", *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **53**, 495-500 (1998).
- ⁵⁷ P. Gallo, M. Rapinesi and M. Rovere, "Confined water in the low hydration regime", *J. Chem. Phys.* **117**, 369-375 (2002).
- ⁵⁸ P. Gallo, M. Ricci and M. Rovere, "Layer analysis of the structure of water confined in vycor glass", *J. Chem. Phys.* **116**, 342-346 (2002).
- ⁵⁹ N. Brodie-Linder, S. Le Caër, M. S. Alam, J. P. Renault and C. Alba-Simionesco, "H₂ formation by electron irradiation of SBA-15 materials and the effect of Cu-II grafting", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 14188-14195 (2010).
- ⁶⁰ E. A. Rojo and M. A. Molinari, "Radiolysis and Photolysis in the Adsorbed State", *Photochem. Photobiol.* **7**, 705-709 (1968).
- ⁶¹ M. Nakashima and E. Tachikawa, "Hydrogen evolution from tritiated water on silica gel by gamma-irradiation", *Radiochim. Acta* **33**, 217-222 (1983).
- ⁶² A. Barzykin and M. Tachiya, "Diffusion of probe molecules in polymer gels as observed by fluorescence quenching techniques", *J. Phys. Chem. B* **107**, 2953-2957 (2003).
- ⁶³ X. Liu, G. Zhang and J. K. Thomas, "Spectroscopic Studies of Electron and Hole Trapping in Zeolites: Formation of Hydrated Electrons and Hydroxyl Radicals", *J. Phys. Chem. B* **101**, 2182-2194 (1997).
- ⁶⁴ P. Rotureau, J. P. Renault, B. Lebeau, J. Patarin and J. C. Mialocq, "Radiolysis of confined water: Molecular hydrogen formation", *ChemPhysChem* **6**, 1316-1323 (2005).
- ⁶⁵ N. F. Barr and A. O. Allen, "Hydrogen atoms in the radiolysis of water", *J. Phys. Chem.* **63**, 928-931 (1959).
- ⁶⁶ T. Eriksen and J. Lind *Formation of molecular hydrogen by radiolysis in hydrated bentonite*, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company, 1979.
- ⁶⁷ J. K. Thomas, "Physical Aspects of Radiation-Induced Processes on SiO₂, γ-Al₂O₃, Zeolites, and Clays", *Chem. Rev.* **105**, 1683-1734 (2005).
- ⁶⁸ C. Fourdrin, H. Aarrachi, C. Latrille, S. Esnouf, F. Bergaya and S. Le Caër, "Water Radiolysis in Exchanged-Montmorillonites: The H₂ Production Mechanisms", *Environ. Sci. Technol.* **47**, 9530-9537 (2013).
- ⁶⁹ J.-P. Muller and G. Calas, "Tracing kaolinites through their defect centers: kaolinite paragenesis in a laterite (Cameroon)", *Econ. Geol.* **84**, 694-707 (1989).
- ⁷⁰ B. Clozel, PhD Thesis, Paris VII, 1991.
- ⁷¹ B. Clozel, T. Allard and J. P. Muller, "Nature and Stability of Radiation-Induced Defects in Natural Kaolinites - New Results and a Reappraisal of Published Works", *Clay Clay Min.* **42**, 657-666 (1994).
- ⁷² R. C. Ewing, W. J. Weber and F. W. Clinard, "Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste", *Prog. Nucl. Energ.* **29**, 63-127 (1995).

- ⁷³ Y. Bensimon, B. Deroide, F. Dijoux and M. Martineau, "Nature and thermal stability of paramagnetic defects in natural clay: a study by electron spin resonance", *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 1623-1632 (2000).
- ⁷⁴ K. Toriyama, A. Lund and M. Okazaki, "Trapped hydrogen atoms radiolytically formed in natural and synthetic kaolinites: an electron paramagnetic resonance study", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 4697-4701 (2000).
- ⁷⁵ D. Gournis, A. E. Mantaka-Marketou, M. A. Karakassides and D. Petridis, "Effect of gamma-irradiation on clays and organoclays: a Mossbauer and XRD study", *Phys. Chem. Miner.* **27**, 514-521 (2000).
- ⁷⁶ D. Gournis, A. E. Mantaka-Marketou, M. A. Karakassides and D. Petridis, "Ionizing radiation-induced defects in smectite clays", *Phys. Chem. Miner.* **28**, 285-290 (2001).
- ⁷⁷ T. Allard, P. Ildefonse, L. P. Del Villar, S. Sorieul, M. Pelayo, B. Boizot, E. Balan and G. Calas, "Radiation-induced defects in dickites from the El Berrocal granitic system (Spain): relation with past occurrence of natural radioelements", *Eur. J. Mineral.* **15**, 629-640 (2003).
- ⁷⁸ L. M. Wang, J. Chen and R. C. Ewing, "Radiation and thermal effects on porous and layer structured materials as getters of radionuclides", *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **8**, 405-418 (2004).
- ⁷⁹ T. Allard and G. Calas, "Radiation effects on clay mineral properties", *Appl. Clay Sci.* **43**, 143-149 (2009).
- ⁸⁰ É. Morichon, T. Allard, D. Beaufort and D. Quirt, "An EPR study of native radiation-induced paramagnetic defects in sudoite (di-trioctahedral Al-Mg chlorite) from the alteration halo related to unconformity-type uranium deposits", *Phys. Chem. Miner.* **37**, 145-152 (2010).
- ⁸¹ C. Tabacaru, A. Carlescu, A. V. Sandu, M. I. Petcu and F. Iacomi, "Effect of Annealing and Gamma Irradiation on Clay Mineral Properties", *Rev. Chim-Bucharest* **62**, 427-431 (2011).
- ⁸² T. Allard, E. Balan, G. Calas, C. Fourdrin, E. Morichon and S. Sorieul, "Radiation-induced defects in clay minerals: A review", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **277**, 112-120 (2012).
- ⁸³ M. Holmboe, M. Jonsson and S. Wold, "Influence of gamma-radiation on the reactivity of montmorillonite towards H₂O₂", *Radiation Physics and Chemistry* **81**, 190-194 (2012).
- ⁸⁴ A. Cecal, O. Hauta, A. Macovei, E. Popovici, I. Rusu and N. M. Puica, "Hydrogen Yield from Water Radiolysis in the Presence of some Pillared Clays", *Revue Roumaine De Chimie* **53**, 875-+ (2008).
- ⁸⁵ N. G. Petrik, A. B. Alexandrov and A. I. Vall, "Interfacial energy transfer during gamma radiolysis of water on the surface of ZrO₂ and some other oxides", *J. Phys. Chem. B* **105**, 5935-5944 (2001).
- ⁸⁶ J. Bonin, I. Lampre and M. Mostafavi, "Absorption spectrum of the hydrated electron paired with nonreactive metal cations", *Radiation Physics and Chemistry* **74**, 288-296 (2005).
- ⁸⁷ F.-X. Coudert and A. Boutin, "Confinement effect on the hydrated electron behaviour", *Chem. Phys. Lett.* **428**, 68-72 (2006).
- ⁸⁸ M. Fattahi, C. Houée-Levin, C. Ferradini and P. Jacquier, "Hydrogen peroxide formation and decay in γ -irradiated clay water", *Int. J. Rad. Appl. Instrum. C* **40**, 167-173 (1992).
- ⁸⁹ S. Sorieul, T. Allard, G. Morin, B. Boizot and G. Calas, "Native and artificial radiation-induced defects in montmorillonite. An EPR study", *Phys. Chem. Min.* **32**, 1-7 (2005).
- ⁹⁰ B. R. Angel, J. P. E. Jones and P. L. Hall, "Electron-Spin Resonance Studies of Doped Synthetic Kaolinite .1", *Clay. Miner.* **10**, 247-270 (1974).
- ⁹¹ D. L. Hamilton and C. M. B. Henderson, "Preparation of Silicate Compositions by a Gelling Method", *Mineral. Mag.* **36**, 832-838 (1968).
- ⁹² L. Bergaoui, J.-F. Lambert, R. Franck, H. Suquet and J.-L. Robert, "Al-pillared saponites. Part 3.- Effect of parent clay layer charge on the intercalation-pillaring mechanism and structural properties", *J. Chem. Soc. Farad. T* **91**, 2229-2239 (1995).
- ⁹³ M. S. Karmous, H. Ben Rhaïem, J.-L. Robert, B. Lanson and A. Ben Haj Amara, "Charge location effect on the hydration properties of synthetic saponite and hectorite saturated by Na⁺, Ca²⁺ cations: XRD investigation", *Appl. Clay Sci.* **46**, 43-50 (2009).
- ⁹⁴ J. C. Mialocq, B. Hickel, G. Baldacchino and M. Juillard, "The radiolysis project of CEA", *J. Chim. Phys.* **96**, 35-43 (1999).

- ⁹⁵ H. Fricke and J. E. Hart In *Radiation Dosimetry*; 2nd ed. ed.; F. H. Attix and W. C. Roesch, Eds.; Academic Press: New York and London, 1966; Vol. 2, p 167-232.
- ⁹⁶ A. Balcerzyk, PhD Thesis, Paris-Sud XI, 2011.
- ⁹⁷ J. Belloni, M. Gaillard, H. Monard, M. Mostafavi, I. Lampre, H. Remita, J. L. Marignier, J. C. Bourdon and T. Garvey, "L'accélérateur d'électrons picoseconde ELYSE à Orsay", *J. Phys. IV France* **108**, 243-245 (2003).
- ⁹⁸ J. Belloni, H. Monard, F. Gobert, J. P. Larbre, A. Demarque, V. De Waele, I. Lampre, J. L. Marignier, M. Mostafavi, J. C. Bourdon, M. Bernard, H. Borie, T. Garvey, B. Jacquemard, B. Leblond, P. Lepercq, M. Omeich, M. Roch, J. Rodier and R. Roux, "ELYSE—A picosecond electron accelerator for pulse radiolysis research", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **539**, 527-539 (2005).
- ⁹⁹ J. L. Marignier, V. de Waele, H. Monard, F. Gobert, J. P. Larbre, A. Demarque, M. Mostafavi and J. Belloni, "Time-resolved spectroscopy at the picosecond laser-triggered electron accelerator ELYSE", *Radiation Physics and Chemistry* **75**, 1024-1033 (2006).
- ¹⁰⁰ F. Torche, Thesis, Paris-Sud XI, 2012.
- ¹⁰¹ V. De Waele, I. Lampre and M. Mostafavi In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Recent Advances, Applications, and Interfaces*; Y. Hatano, Y. Katsumura and A. Mozumder, Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2010, p 289-324.
- ¹⁰² F.-Y. Jou and G. R. Freeman, "Shapes of optical spectra of solvated electrons. Effect of pressure", *J. Phys. Chem.* **81**, 909-915 (1977).
- ¹⁰³ G. L. Hug *Optical Spectra of Nonmetallic Inorganic Transient Species in Aqueous Solution*, 1981; Vol. NSRDS-NBS 69.
- ¹⁰⁴ S. O. Nielsen, B. D. Michael and E. J. Hart, "Ultraviolet absorption spectra of hydrated electrons, hydrogen, hydroxyl, deuterium, and hydroxyl-d radicals from pulse radiolysis of aqueous solutions", *J. Phys. Chem.* **80**, 2482-2488 (1976).
- ¹⁰⁵ G. V. Buxton In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter, Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications*; A. Mozumder and Y. Hatano, Eds.; CRC Press: New York, 2003, p 331-363.
- ¹⁰⁶ M. Pelletier, L. J. Michot, O. Barres, B. Humbert, S. Petit and J.-L. Robert, "Influence of KBr conditioning on the infrared hydroxyl-stretching region of saponites", *Clay Minerals* **34**, 439-445 (1999).
- ¹⁰⁷ D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, S. Le Caër and J.-F. Bézar, "Grazing incidence X-ray diffraction for the study of polycrystalline layers", *Thin Solid Films* **530**, 9-13 (2013).
- ¹⁰⁸ G. W. Brindley and G. Brown *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*; Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1980.
- ¹⁰⁹ E. Ferrage, C. Tournassat, E. Rinnert and B. Lanson, "Influence of pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: Analytical chemistry, chemical modelling and XRD profile modelling study", *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 2797-2812 (2005).
- ¹¹⁰ D. M. Moore and R. C. Reynolds, Jr. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*; 2nd ed. xviii ed.; Oxford, New York: Oxford University Press., 1997; Vol. 135.
- ¹¹¹ P. Bertrand *Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique*; EDP Sciences, 2010.
- ¹¹² G. Morin and D. Bonnin, "Modeling EPR Powder Spectra Using Numerical Diagonalization of the Spin Hamiltonian", *J. Magn. Reson.* **136**, 176-199 (1999).
- ¹¹³ F. Martin, P. Micoud, L. Delmotte, C. Marichal, R. Le Dred, P. De Parseval, A. Mari, J. P. Fortune, S. Salvi, D. Beziat, O. Grauby and J. Ferret, "The structural formula of talc from the Trimouns deposit, Pyrenees, France", *Can. Mineral.* **37**, 997-1006 (1999).
- ¹¹⁴ M. Lainé, T. Allard, E. Balan, F. Martin, H. J. Von Bardeleben, J.-L. Robert and S. L. Caër, "Reaction Mechanisms in Talc under Ionizing Radiation: Evidence of a High Stability of H• Atoms", *J. Phys. Chem. C* **120**, 2087-2095 (2016).
- ¹¹⁵ K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272-1276 (2011).
- ¹¹⁶ W. F. Bradley, R. E. Grim and G. F. Clark, *Z. Kristallogr.* **97**, 216 (1937).

- ¹¹⁷ A. Dumas, F. Martin, E. Ferrage, P. Micoud, C. Le Roux and S. Petit, "Synthetic talc advances: Coming closer to nature, added value, and industrial requirements", *Appl. Clay Sci.* **85**, 8-18 (2013).
- ¹¹⁸ G. Nagelschmidt, *Z. Kristallogr.* **93**, 481 (1936).
- ¹¹⁹ G. F. Walker, *Clay. Clay Miner.* **4**, 101 (1956).
- ¹²⁰ V. C. Farmer, "The infrared spectra of talc, saponite and hectorite", *Mineral. Mag.* **31**, 829-845 (1958).
- ¹²¹ V. C. Farmer and J. D. Russell, "Infrared absorption spectrometry in clay studies", *Clay. Clay Miner.* **15**, 121-142 (1967).
- ¹²² V. C. Farmer, J. D. Russell and J. L. Ahlrichs In *Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci.* 1968; Vol. 3, p 101-110.
- ¹²³ M. Ishii, T. Shimanouchi and M. Nakahira, "Far infrared absorption spectra of layer silicates", *Inorg. Chim. Acta* **1**, 387-392 (1967).
- ¹²⁴ W. Wedder, "Correlations between infrared spectrum and chemical compositions of micas", *Am. Mineral.* **49**, 736-768 (1964).
- ¹²⁵ R. W. T. Wilkins and J. Ito, "Infrared Spectra of some Synthetic Talcs", *American Mineralogist* **52**, 1649-1661 (1967).
- ¹²⁶ E. Scholtzova, D. Tunega and L. T. Nagy, "Theoretical study of cation substitution in trioctahedral sheet of phyllosilicates. An effect on inner OH group", *J. Mol. Struct.* **620**, 1-8 (2003).
- ¹²⁷ S. Le Caër, "Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation", *Water* **3**, 235-253 (2011).
- ¹²⁸ D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, S. Le Caër, L. Mazerolles, I. Monnet and S. Bouffard, "Effect of the energy deposition modes on the structural stability of pure zirconia", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **266**, 3023-3026 (2008).
- ¹²⁹ I. Boughattas, M. Ferry, V. Dauvois, C. Lamouroux, A. Dannoux-Papin, E. Leoni, E. Balanzat and S. Esnouf, "Thermal degradation of γ -irradiated PVC: I-dynamical experiments", *Polym. Degrad. Stab.* **126**, 219-226 (2016).
- ¹³⁰ I. Boughattas, E. Pellizzi, M. Ferry, V. Dauvois, C. Lamouroux, A. Dannoux-Papin, E. Leoni, E. Balanzat and S. Esnouf, "Thermal degradation of γ -irradiated PVC: II-Isothermal experiments", *Polym. Degrad. Stab.* **126**, 209-218 (2016).
- ¹³¹ J. A. Weil In *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface 2*; C. R. Helms and B. E. Deal, Eds.; Springer US: Boston, MA, 1993, p 131-144.
- ¹³² L. M. Coyne and A. Banin, "Effect of adsorbed iron on thermoluminescence and electron spin resonance spectra of Ca-Fe-exchanged montmorillonite", *Clay. Clay Miner.* **34**, 645-650 (1986).
- ¹³³ Y. Bensimon, B. Deroide and J. V. Zanchetta, "Comparison between the electron paramagnetic resonance spectra obtained in X- and W-bands on a fired clay: a preliminary study", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60**, 813-818 (1999).
- ¹³⁴ M. Galamboš, M. Daňo, O. Roskopfová, F. Šeršeň, J. Kufčáková, R. Adamcová and P. Rajec, "Effect of gamma-irradiation on adsorption properties of Slovak bentonites", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **292**, 481-492 (2012).
- ¹³⁵ D. Hanzel, H. Bilinski, V. Nothig-Laslo, D. Hanzel and L. Beqiri, "A study of some Yugoslav bentonites by Mössbauer, X-ray and ESR spectroscopy", *Hyperfine Interact.* **46**, 665-672 (1989).
- ¹³⁶ A. A. Abdel-Monem, Y. A. Abdel-Razek, G. M. Hassan, H. M. Eissa, N. M. Rasheed and M. Morsy, "ESR dosimetric properties of talc and zircon", *Radiat. Meas.* **45**, 71-77 (2010).
- ¹³⁷ O. Diwald, M. Sterrer, E. Knözinger, P. V. Sushko and A. L. Shluger, "Wavelength selective excitation of surface oxygen anions on highly dispersed MgO", *J. Chem. Phys.* **116**, 1707-1712 (2002).
- ¹³⁸ R. Kripal and A. K. Shukla, "EPR studies of Mn²⁺-doped diammonium hexaaqua magnesium(II) sulfate", *Z. Naturforsch. A* **61**, 683-687 (2006).
- ¹³⁹ P. M. Schosseler, P. G. Weidler and A. U. Gehring, "Octahedral sites in talc revisited: an EPR study", *Clay Miner.* **33**, 661-664 (1998).
- ¹⁴⁰ B. Gross, H. Dilger, R. Scheuermann, M. Päch and E. Roduner, "Electron Paramagnetic Resonance Study of the Dynamics of H and D Atoms Trapped in Substituted Silasesquioxane Cages", *J. Phys. Chem. A* **105**, 10012-10017 (2001).

- ¹⁴¹ M. PächandR. Stösser, "Scavenger Assisted Trapping of Atomic Hydrogen in Si8O12-Cages", *J. Phys. Chem. A* **101**, 8360-8365 (1997).
- ¹⁴² V. I. Feldman,F. F. SukhovandA. Y. Orlov, "Hydrogen atoms in solid xenon: Trapping site structure, distribution, and stability as revealed by EPR studies in monoisotopic and isotopically enriched xenon matrices", *J. Chem. Phys.* **128**, 214511 (2008).
- ¹⁴³ M. IkeyaandS. Toyoda, "Thermal Effect in Metamorphic Rock around an Intrusion Zone with ESR Studies", *Applied Magnetic Resonance* **2**, 69-81 (1991).
- ¹⁴⁴ S. ToyodaandM. Ikeya, "Thermal Stabilities of Paramagnetic Defect and Impurity Centers in Quartz - Basis for ESR Dating of Thermal History", *Geochemical Journal* **25**, 437-445 (1991).
- ¹⁴⁵ L. I. Barsova,T. K. YurikandV. I. Spitsyn, "Radiation centers in alkaline-earth hydroxides", *B. Acad. Sci. USSR Ch+* **35**, 879-883 (1986).
- ¹⁴⁶ C. Di Valentin,D. Ricci,G. Pacchioni,M. Chiesa,M. C. PaganiniandE. Giamello, "O⁻ radical anions on polycrystalline MgO", *Surf. Sci.* **521**, 104-116 (2002).
- ¹⁴⁷ S. A. Dolgov,T. Kärner,A. Lushchik,A. Maaros,S. NakonechnyiandE. Shablonin, "Trapped-hole centers in MgO single crystals", *Phys. Solid State+* **53**, 1244-1252 (2011).
- ¹⁴⁸ T. Ito,M. Watanabe,K. KogoandT. Tokuda, "Hydrogen-Chemisorption Centers on Magnesium Oxide Formed by Pre-irradiation with Ultra-violet Light", *Z. Phys. Chem. Neue. Fol.* **124**, 83 (1981).
- ¹⁴⁹ M. Sterrer,O. Diwald,E. Knözinger,P. V. SushkoandA. L. Shluger, "Energies and Dynamics of Photoinduced Electron and Hole Processes on MgO Powders", *J. Phys. Chem. B* **106**, 12478-12482 (2002).
- ¹⁵⁰ A. I. Volkov, "Resonance energy transfer from solid to adsorbed molecules under radiolysis of the N₂O-MgO system", *J. Chem. Soc. Farad. T* **1** **82**, 815-829 (1986).
- ¹⁵¹ G. PacchioniandH. Freund, "Electron Transfer at Oxide Surfaces. The MgO Paradigm: from Defects to Ultrathin Films", *Chem. Rev.* **113**, 4035-4072 (2013).
- ¹⁵² D. G. Rancourt,J. Y. PingandR. G. Berman, "Mössbauer spectroscopy of minerals", *Phys. Chem. Miner.* **21**, 258-267 (1994).
- ¹⁵³ J. Y. Ping,D. G. RancourtandZ. M. Stadnik, "Voigt-based methods for arbitrary shape quadrupole splitting distributions (QSD's) applied to quasi-crystals", *Hyperfine Interact.* **69**, 493-496 (1992).
- ¹⁵⁴ K. GhandiandA. MacLean, "Muons as hyperfine interaction probes in chemistry", *Hyperfine Interact.* **231**, 17-34 (2015).
- ¹⁵⁵ I. D. Reid,T. AzumaandE. Roduner, "Surface-Adsorbed Free-Radicals Observed by Positive-Muon Avoided-Level-Crossing Resonance", *Nature* **345**, 328-330 (1990).
- ¹⁵⁶ T. Yamazaki, "Evolution of Meson Science in Japan", *Science* **233**, 334-338 (1986).
- ¹⁵⁷ D. G. Fleming,D. J. Arseneau,O. Sukhorukov,J. H. Brewer,S. L. Mielke,G. C. Schatz,B. C. Garrett,K. A. PetersonandD. G. Truhlar, "Kinetic Isotope Effects for the Reactions of Muonic Helium and Muonium with H₂", *Science* **331**, 448-450 (2011).
- ¹⁵⁸ M. D. Bridges,D. J. Arseneau,D. G. FlemingandK. Ghandi, "Hyperfine interactions and molecular motion of the Mu-ethyl radical in faujasites: NaY, HY, and USY", *J. Phys. Chem. C* **111**, 9779-9793 (2007).
- ¹⁵⁹ Z. Guguchia,A. Amato,J. Kang,H. Luetkens,P. K. Biswas,G. Prando,F. von Rohr,Z. Bukowski,A. Shengelaya,H. Keller,E. Morenzoni,R. M. FernandesandR. Khasanov, "Direct evidence for a pressure-induced nodal superconducting gap in the Ba_{0.65}Rb_{0.35}Fe₂As₂ superconductor", *Nature Communications* **6**, 8863 (2015).
- ¹⁶⁰ L. Howald,E. Stilp,P. D. de Réotier,A. Yaouanc,S. Raymond,C. Piamonteze,G. Lapertot,C. BainesandH. Keller, "Evidence for Coexistence of Bulk Superconductivity and Itinerant Antiferromagnetism in the Heavy Fermion System CeCo(In_{1-x}Cdx)₅", *Scientific Reports* **5**, 12528 (2015).
- ¹⁶¹ S. F. J. Cox, "Muonium as a model for interstitial hydrogen in the semiconducting and semimetallic elements", *Reports on Progress in Physics* **72**, (2009).
- ¹⁶² A. YaouancandP. Dalmas-de-Réotier *Muon Spin Rotation, Relaxation, and Resonance: Applications to Condensed Matter*; Oxford University Press: New York, 2011.

- ¹⁶³ N. Aquino, G. Campoy and A. Flores-Riveros, "Accurate energy eigenvalues and eigenfunctions for the two-dimensional confined hydrogen atom", *International Journal of Quantum Chemistry* **103**, 267-277 (2005).
- ¹⁶⁴ X. L. Yang, S. H. Guo, F. T. Chan, K. W. Wong and W. Y. Ching, "Analytic Solution of a 2-Dimensional Hydrogen-Atom .1. Nonrelativistic Theory", *Physical Review A* **43**, 1186-1196 (1991).
- ¹⁶⁵ F. Maseras and K. Morokuma, "IMOMM - A New Integrated Ab-Initio Plus Molecular Mechanics Geometry Optimization Scheme of Equilibrium Structures and Transition-States", *J. Comput. Chem.* **16**, 1170-1179 (1995).
- ¹⁶⁶ M. J. Frisch et al. Wallingford CT, 2009.
- ¹⁶⁷ J. Gruner, *Z. Kristall. Crystall. Mat.* **412-419** (1934).
- ¹⁶⁸ A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *J. Chem. Phys.* **98**, 5648-5652 (1993).
- ¹⁶⁹ C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Physical Review B* **37**, 785-789 (1988).
- ¹⁷⁰ J. J. P. Stewart, "Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method", *J. Comput. Chem.* **10**, 209-220 (1989).
- ¹⁷¹ S. Laporte, F. Finocchi, L. Paulatto, M. Blanchard, E. Balan, F. Guyot and A. M. Saitta, "Strong electric fields at a prototypical oxide/water interface probed by ab initio molecular dynamics: MgO(001)", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 20382-20390 (2015).
- ¹⁷² M. Laine, E. Balan, T. Allard, E. Paineau, P. Jeunesse, M. Mostafavi, J.-L. Robert and S. Le Caër, "Reaction mechanisms in swelling clays under ionizing radiation: influence of the water amount and of the nature of the clay mineral", *RSC Adv.* **7**, 526-534 (2017).
- ¹⁷³ D. E. Newbury and N. W. M. Ritchie, "Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative?", *Scanning* **35**, 141-168 (2013).
- ¹⁷⁴ J. E. Kogel and S. A. Lewis, "Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Chemical Analysis by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy (ICP-MS)", *Clay. Clay Miner.* **49**, 387-392 (2001).
- ¹⁷⁵ K. Khawmee, A. Suddhiprakarn, I. Kheoruenromne, I. Bibi and B. Singh, "Dissolution behaviour of soil kaolinites in acidic solutions", *Clay Minerals* **48**, 447-461 (2013).
- ¹⁷⁶ J. E. Bertie, M. K. Ahmed and H. H. Eysel, "Infrared intensities of liquids. 5. Optical and dielectric constants, integrated intensities, and dipole moment derivatives of water and water-d₂ at 22°C", *J. Phys. Chem.* **93**, 2210-2218 (1989).
- ¹⁷⁷ J. L. Bishop, C. M. Pieters and J. O. Edwards, "Infrared Spectroscopic Analyses on the Nature of Water in Montmorillonite", *Clay. Clay Miner.* **42**, 702-716 (1994).
- ¹⁷⁸ J.-L. Robert and H. Kodama, "Generalization of the Correlations Between Hydroxyl-Stretching Wavenumbers and Composition of Micas in the System K₂O-MgO-Al₂O₃-H₂O: a Single Model for Trioctahedral and Dioctahedral Micas", *Am. J. Sci.* **288-A**, 196-212 (1988).
- ¹⁷⁹ G. Sposito and R. Prost, "Structure of water adsorbed on smectites", *Chem. Rev.* **82**, 553-573 (1982).
- ¹⁸⁰ W. Xu, C. T. Johnston, P. Parker and S. F. Agnew, "Infrared Study of Water Sorption on Na-, Li-, Ca-, and Mg-Exchanged (SWy-1 and SAz-1) Montmorillonite", *Clay. Clay Miner.* **48**, 120-131 (2000).
- ¹⁸¹ S. Bratos, J.-C. Leicknam, S. Pommeret and G. Gallot, "Laser spectroscopic visualization of hydrogen bond motions in liquid water", *J. Mol. Struct.* **708**, 197-203 (2004).
- ¹⁸² E. Paineau, I. Bihannic, C. Baravian, A.-M. Philippe, P. Davidson, P. Levitz, S. S. Funari, C. Rochas and L. J. Michot, "Aqueous Suspensions of Natural Swelling Clay Minerals. 1. Structure and Electrostatic Interactions", *Langmuir* **27**, 5562-5573 (2011).
- ¹⁸³ V. Robin, E. Tertre, D. Beaufort, O. Regnault, P. Sardini and M. Descostes, "Ion exchange reactions of major inorganic cations (H⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and K⁺) on beidellite: Experimental results and new thermodynamic database. Toward a better prediction of contaminant mobility in natural environments", *Appl. Geochem.* **59**, 74-84 (2015).
- ¹⁸⁴ F. Torche and J.-L. Marignier, "Direct Evaluation of the Molar Absorption Coefficient of Hydrated Electron by the Isosbestic Point Method", *J. Phys. Chem. B* **120**, 7201-7206 (2016).

- ¹⁸⁵ J. P. Jay-Gerin and C. Ferradini, "Compilation of Some Physicochemical Properties of Solvated Electrons in Polar Liquids.", *Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique* **91**, 173-187 (1994).
- ¹⁸⁶ J. P. Keene, "The Absorption Spectrum and Some Reaction Constants of the Hydrated Electron", *Radiat. Res.* **22**, 1-13 (1964).
- ¹⁸⁷ E. Keszei and J.-P. Jay-Gerin, "Molar Extinction Coefficient of the Incompletely Relaxed Excess Electron in Liquid Water", *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. C Radiat. Phys. Chem.* **33**, 183-184 (1989).
- ¹⁸⁸ R. Laenen, T. Roth and A. Laubereau, "Novel Precursors of Solvated Electrons in Water: Evidence for a Charge Transfer Process", *Phys. Rev. Lett.* **85**, 50-53 (2000).
- ¹⁸⁹ C. T. Johnston, G. Sposito and C. Erickson, "Vibrational Probe Studies of Water Interactions with Montmorillonite", *Clay. Clay Miner.* **40**, 722-730 (1992).
- ¹⁹⁰ S. Le Caër, S. Pin, S. Esnouf, Q. Raffy, J. P. Renault, J. B. Brubach, G. Creff and P. Roy, "A trapped water network in nanoporous material: the role of interfaces", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 17658-17666 (2011).
- ¹⁹¹ O. Clause, B. Rebours, E. Merlen, F. Trifiro and A. Vaccari, "Preparation and characterization of nickel-aluminum mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcite-type precursors", *J. Catal.* **133**, 231-246 (1992).
- ¹⁹² F. Cavani, F. Trifiro and A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications", *Catal. Today* **11**, 173-301 (1991).
- ¹⁹³ D. Tichit, M. N. Bennani, F. Figueras, R. Tessier and J. Kervennal, "Aldol condensation of acetone over layered double hydroxides of the meixnerite type", *Appl. Clay Sci.* **13**, 401-415 (1998).
- ¹⁹⁴ W. Kagunya, Z. Hassan and W. Jones, "Catalytic properties of layered double hydroxides and their calcined derivatives", *Inorg. Chem.* **35**, 5970-5974 (1996).
- ¹⁹⁵ M. Ulibarri, I. Pavlovic, C. Barriga, M. Hermosin and J. Cornejo, "Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity", *Appl. Clay Sci.* **18**, 17-27 (2001).
- ¹⁹⁶ S. Ma, S. M. Islam, Y. Shim, Q. Gu, P. Wang, H. Li, G. Sun, X. Yang and M. G. Kanatzidis, "Highly Efficient Iodine Capture by Layered Double Hydroxides Intercalated with Polysulfides", *Chem. Mater.* **26**, 7114-7123 (2014).
- ¹⁹⁷ H. Roussel, V. Briois, E. Elkaim, A. De Roy and J. Besse, "Cationic order and structure of [Zn-Cr-Cl] and [Cu-Cr-Cl] layered double hydroxides: a XRD and EXAFS study", *J. Phys. Chem. B* **104**, 5915-5923 (2000).
- ¹⁹⁸ X. Hou and R. J. Kirkpatrick, "Solid-state ⁷⁷Se NMR and XRD study of the structure and dynamics of seleno-oxyanions in hydrotalcite-like compounds", *Chem. Mater.* **12**, 1890-1897 (2000).
- ¹⁹⁹ M. Vucelic, W. Jones and G. Moggridge, "Cation ordering in synthetic layered double hydroxides", *Clay. Clay Miner.* **45**, 803-813 (1997).
- ²⁰⁰ X. Hou, D. L. Bish, S.-L. Wang, C. T. Johnston and R. J. Kirkpatrick, "Hydration, expansion, structure, and dynamics of layered double hydroxides", *American Mineralogist* **88**, 167-179 (2003).
- ²⁰¹ V. R. L. Constantino and T. J. Pinnavaia, "Structure-reactivity relationships for basic catalysts derived from a Mg²⁺/Al³⁺/CO₃⁻ layered double hydroxide", *Catal. Lett.* **23**, 361-367 (1994).
- ²⁰² V. R. L. Constantino and T. J. Pinnavaia, "Basic Properties of Mg^{2+1-x}Al^{3+x} Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions", *Inorg. Chem.* **34**, 883-892 (1995).
- ²⁰³ N. Iyi, K. Fujii, K. Okamoto and T. Sasaki, "Factors influencing the hydration of layered double hydroxides (LDHs) and the appearance of an intermediate second staging phase", *Appl. Clay Sci.* **35**, 218-227 (2007).
- ²⁰⁴ S. Miyata, "The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties I: The Systems Mg²⁺-Al³⁺-NO₃⁻, Mg²⁺-Al³⁺-Cl⁻, Mg²⁺-Al³⁺-ClO₄⁻, Ni²⁺-Al³⁺-Cl⁻ and Zn²⁺-Al³⁺-Cl⁻", *Clay. Clay Miner.* **23**, 369-375 (1975).
- ²⁰⁵ S.-L. Wang and P.-C. Wang, "In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-layered double hydroxides in water", *Colloids Surf., A* **292**, 131-138 (2007).

- ²⁰⁶ X. Hou and R. J. Kirkpatrick, "Interlayer structure and dynamics of ClO_4^- layered double hydroxides", *Chem. Mater.* **14**, 1195-1200 (2002).
- ²⁰⁷ S.-L. Wang and P.-C. Wang, "In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-layered double hydroxides in water", *Colloids Surf., A* **292**, 131-138 (2007).
- ²⁰⁸ S. Livi, V. Bugatti, L. Estevez, J. Duchet-Rumeau and E. P. Giannelis, "Synthesis and physical properties of new layered double hydroxides based on ionic liquids: Application to a polylactide matrix", *J. Colloid Interface Sci.* **388**, 123-129 (2012).
- ²⁰⁹ V. R. Constantino and T. J. Pinnavaia, "Basic properties of $\text{Mg}_{1-x}^{(2+)}\text{Al}_x^{(3+)}$ layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide chloride and sulfate anions", *Inorg. Chem.* **34**, 883-892 (1995).
- ²¹⁰ Z. Xu and H. Zeng, "Abrupt Structural Transformation in Hydrotalcite-like Compounds $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as a Continuous Function of Nitrate Anions", *J. Phys. Chem. B* **105**, 1743-1749 (2001).
- ²¹¹ V. R. Constantino and T. J. Pinnavaia, "Structure-reactivity relationships for basic catalysts derived from a $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{CO}_3^-$ layered double hydroxide", *Catal. Lett.* **23**, 361-367 (1994).
- ²¹² J. Zhang, Y. F. Xu, G. Qian, Z. P. Xu, C. Chen and Q. Liu, "Reinvestigation of dehydration and dehydroxylation of hydrotalcite-like compounds through combined TG-DTA-MS analyses", *J. Phys. Chem. C* **114**, 10768-10774 (2010).
- ²¹³ M. a. Jobbágy and N. Iyi, "Interplay of charge density and relative humidity on the structure of nitrate layered double hydroxides", *J. Phys. Chem. C* **114**, 18153-18158 (2010).
- ²¹⁴ N. Iyi, K. Fujii, K. Okamoto and T. Sasaki, "Factors influencing the hydration of layered double hydroxides (LDHs) and the appearance of an intermediate second staging phase", *Appl. Clay Sci.* **35**, 218-227 (2007).
- ²¹⁵ F. Zigan and R. Rothbauer, "Neutron diffraction measurement on brucite", *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **4**, 137-143 (1967).
- ²¹⁶ E. Kanazaki, "Direct Observation of a Metastable Solid Phase of Mg/Al/ CO_3^- Layered Double Hydroxide by Means of High Temperature in Situ Powder XRD and DTA/TG", *Inorg. Chem.* **37**, 2588-2590 (1998).
- ²¹⁷ A. O. Sjøstad, N. H. Andersen, P. Vajeeston, J. Karthikeyan, B. Arstad, A. Karlsson and H. Fjellvåg, "On the Thermal Stability and Structures of Layered Double Hydroxides $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_x \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($0.18 \leq x \leq 0.38$)", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1775-1788 (2015).
- ²¹⁸ E. Conterosito, L. Palin, D. Antonioli, D. Viterbo, E. Mugnaioli, U. Kolb, L. Perioli, M. Milanese and V. Gianotti, "Structural Characterisation of Complex Layered Double Hydroxides and TGA-GC-MS Study on Thermal Response and Carbonate Contamination in Nitrate and Organic Exchanged Hydrotalcites", *Chem. Eur. J.* **21**, 14975-14986 (2015).
- ²¹⁹ S. Marappa and P. Vishnu Kamath, "Water Molecules in Hydrotalcite like Layered Double Hydroxides: Interplay between the Hydration of the Anions and the Metal Hydroxide Layer", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **641**, 927-934 (2015).
- ²²⁰ J. T. Kloprogge, J. Kristófb and R. L. Frost In *2001, a Clay Odyssey: Proceedings of the 12th International Clay Conference, Bahía Blanca, Argentina, July 22-28, 2001*; Elsevier: 2003; Vol. 1, p 451.
- ²²¹ S. K. Yun and T. J. Pinnavaia, "Water content and particle texture of synthetic hydrotalcite-like layered double hydroxides", *Chem. Mater.* **7**, 348-354 (1995).
- ²²² S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938).
- ²²³ J. De Boer, B. Lippens, B. Linsen, J. Broekhoff, A. Van den Heuvel and T. J. Osinga, "The t-curve of multimolecular N_2 -adsorption", *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 405-414 (1966).
- ²²⁴ W. Brutsaert, "Probability laws for pore-size distributions", *Soil Science* **101**, 85-92 (1966).
- ²²⁵ B. C. Lippens and J. De Boer, "Studies on pore systems in catalysts: V. The t method", *J. Catal.* **4**, 319-323 (1965).
- ²²⁶ E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms", *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 373-380 (1951).

- ²²⁷ K. S. Sing and S. Gregg *Adsorption, surface area and porosity*, 1982.
- ²²⁸ J. Poirier, M. François, J. Cases and J. Rouquerol In *Proceedings of the Second Engineering Foundation Conference on Fundamental Adsorption*; AIChE Publications, New York: 1987, p 473-482.
- ²²⁹ N. Vita, J.-B. Brubach, R. Hienerwadel, N. Bremond, D. Berthomieu, P. Roy and C. Berthomieu, "Electrochemically induced far-infrared difference spectroscopy on metalloproteins using advanced synchrotron technology", *Anal. Chem.* **85**, 2891-2898 (2013).
- ²³⁰ S. Dalla Bernardina, F. Alabarse, A. Kalinko, P. Roy, M. Chapuis, N. Vita, R. Hienerwadel, C. Berthomieu, P. Judeinstein and J.-M. Zanotti, "New experimental set-ups for studying nanoconfined water on the AILES beamline at SOLEIL", *Vib. Spectrosc.* **75**, 154-161 (2014).
- ²³¹ C. Lamberti, C. Prestipino, S. Bordiga, G. Berlier, G. Spoto, A. Zecchina, A. Lalonni, F. La Manna, F. D'Anca and R. Felici, "Description of a flexible cell for in situ X-ray and far-IR characterization of the surface of powdered materials", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **200**, 196-201 (2003).
- ²³² E. Garrone, B. Bonelli, C. Lamberti, B. Civalieri, M. Rocchia, P. Roy and C. Otero Arean, "Coupling of framework modes and adsorbate vibrations for CO₂ molecularly adsorbed on alkali ZSM-5 zeolites: Mid- and far-infrared spectroscopy and ab initio modeling", *J. Chem. Phys.* **117**, 10274-10282 (2002).
- ²³³ J. T. Klopogge and R. L. Frost, "Fourier transform infrared and Raman spectroscopic study of the local structure of Mg-, Ni-, and Co-hydrotalcites", *J. Solid State Chem.* **146**, 506-515 (1999).
- ²³⁴ Y.-M. Zheng, N. Li and W.-D. Zhang, "Preparation of nanostructured microspheres of Zn-Mg-Al layered double hydroxides with high adsorption property", *Colloids Surf., A* **415**, 195-201 (2012).
- ²³⁵ T. Baskaran, R. Kumaravel, J. Christopher and A. Sakthivel, "Silicate anion-stabilized layered magnesium-aluminium hydrotalcite", *RSC Adv.* **3**, 16392-16398 (2013).
- ²³⁶ P. Sahoo, S. Ishihara, K. Yamada, K. Deguchi, S. Ohki, M. Tansho, T. Shimizu, N. Eisaku, R. Sasai and J. Labuta, "Rapid exchange between atmospheric CO₂ and carbonate anion intercalated within magnesium rich layered double hydroxide", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 18352-18359 (2014).
- ²³⁷ M. C. Richardson and P. S. Braterman, "Infrared Spectra of Oriented and Nonoriented Layered Double Hydroxides in the Range from 4000 to 250 cm⁻¹, with Evidence for Regular Short-Range Order in a Synthetic Magnesium-Aluminum LDH with Mg:Al = 2:1 but Not with Mg:Al = 3:1", *J. Phys. Chem. C* **111**, 4209-4215 (2007).
- ²³⁸ S. Gunasekaran, G. Anbalagan and S. Pandi, "Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure", *J. Raman Spectrosc.* **37**, 892-899 (2006).
- ²³⁹ R. L. Frost, R. Scholz, A. López and F. L. Theiss, "Vibrational spectroscopic study of the natural layered double hydroxide manasseite now defined as hydrotalcite-2H-Mg₆Al₂(OH)₁₆[CO₃].4H₂O", *Spectrochim. Acta, Part A* **118**, 187-191 (2014).
- ²⁴⁰ S. Radha, W. Milius, J. Breu and P. V. Kamath, "Synthesis and reversible hydration behavior of the thiosulfate intercalated layered double hydroxide of Zn and Al", *J. Solid State Chem.* **204**, 362-366 (2013).
- ²⁴¹ J. T. Klopogge, D. Wharton, L. Hickey and R. L. Frost, "Infrared and Raman study of interlayer anions CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and ClO₄⁻ in Mg/Al-hydrotalcite", *American Mineralogist* **87**, 623-629 (2002).
- ²⁴² R. L. Frost and B. J. Reddy, "Thermo-Raman spectroscopic study of the natural layered double hydroxide manasseite", *Spectrochim. Acta, Part A* **65**, 553-559 (2006).
- ²⁴³ K. Nakamoto, M. Margoshes and R. Rundle, "Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds", *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6480-6486 (1955).
- ²⁴⁴ I. Bergonzi, L. Mercury, J.-B. Brubach and P. Roy, "Gibbs free energy of liquid water derived from infrared measurements", *PCCP* **16**, 24830-24840 (2014).
- ²⁴⁵ J.-B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerscheland and P. Roy, "Signatures of the hydrogen bonding in the infrared bands of water", *J. Chem. Phys.* **122**, 184509 (2005).
- ²⁴⁶ S. Le Caer, G. Klein, D. Ortiz, M. Lima, S. Devineau, S. Pin, J. B. Brubach, P. Roy, S. Pommeret, W. Leibl, R. Righini and J. P. Renault, "The effect of myoglobin crowding on the dynamics of water: an infrared study", *PCCP* **16**, 22841-22852 (2014).
- ²⁴⁷ H. D. Lutz In *Coordination Chemistry*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1995, p 85-103.

- ²⁴⁸ B. Hribar, N. T. Southall, V. Vlachy and K. A. Dill, "How ions affect the structure of water", *J. Amer. Chem. Soc.* **124**, 12302-12311 (2002).
- ²⁴⁹ R. Lechner and S. Longeville In *Neutron Scattering in Biology*; Springer: 2006, p 309-354.
- ²⁵⁰ F. Mezei In *Neutron Spin Echo*; Springer, Heidelberg: 1980; Vol. 128, p 1-26.
- ²⁵¹ J. J. Tuck, P. L. Hall, M. H. B. Hayes, D. K. Ross and C. Poinsignon, "Quasi-elastic neutron-scattering studies of the dynamics of intercalated molecules in charge-deficient layer silicates. Part. 1.- Temperature dependence of the scattering from water in Ca²⁺-exchanged montmorillonite", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **80**, 309-324 (1984).
- ²⁵² N. Malikova, S. Longeville, J. M. Zanotti, E. Dubois, V. Marry, P. Turq and J. Ollivier, "Signature of Low-Dimensional Diffusion in Complex Systems", *Phys. Rev. Lett.* **101**, 265901 (2008).
- ²⁵³ V. Marry, E. Dubois, N. Malikova, S. Durand-Vidal, S. Longeville and J. Breu, "Water Dynamics in Hectorite Clays: Influence of Temperature Studied by Coupling Neutron Spin Echo and Molecular Dynamics", *Environ. Sci. Technol.* **45**, 2850-2855 (2011).
- ²⁵⁴ A. Balcerzyk, A. K. El Omar, U. Schmidhammer, P. Pernot and M. Mostafavi, "Picosecond Pulse Radiolysis Study of Highly Concentrated Nitric Acid Solutions: Formation Mechanism of NO₃[•] Radical", *J. Phys. Chem. A* **116**, 7302-7307 (2012).
- ²⁵⁵ C. J. Hochanadel and T. W. Davis, "Radiolysis of Solid Nitrates", *J. Chem. Phys.* **27**, 333-334 (1957).
- ²⁵⁶ J. A. LaVerne, "H₂ formation from the radiolysis of liquid water with zirconia", *J. Phys. Chem. B* **109**, 5395-5397 (2005).
- ²⁵⁷ J. A. LaVerne and S. E. Tonnie, "H₂ production in the radiolysis of aqueous SiO₂ suspensions and slurries", *J. Phys. Chem. B* **107**, 7277-7280 (2003).
- ²⁵⁸ L. Frances, M. Grivet, J.-P. Renault, J.-E. Groetz and D. Ducret, "Hydrogen radiolytic release from zeolite 4A/water systems under γ irradiations", *Radiation Physics and Chemistry* **110**, 6-11 (2015).
- ²⁵⁹ N. Mikio and N. M. Masaki, "Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type Y zeolites", *Radiation Physics and Chemistry* **47**, 241-245 (1996).
- ²⁶⁰ I. A. Shkrob, T. W. Marin, S. D. Chemerisov and J. F. Wishart, "Radiation Induced Redox Reactions and Fragmentation of Constituent Ions in Ionic Liquids. 1. Anions", *J. Phys. Chem. B* **115**, 3872-3888 (2011).
- ²⁶¹ C. Gardner and M. Weinberger, "Electron spin resonance spectra of nitric oxide adsorbed on zeolites", *Can. J. Chem.* **48**, 1317-1322 (1970).
- ²⁶² E. Finkelstein, G. M. Rosen and E. J. Rauckman, "Spin trapping. Kinetics of the reaction of superoxide and hydroxyl radicals with nitrones", *J. Amer. Chem. Soc.* **102**, 4994-4999 (1980).
- ²⁶³ J. Dugas, B. Bejjaji, D. Sayah and J. Trombe, "Etude par RPE de l'ion NO₂⁻² dans une apatite nitrée", *J. Solid State Chem* **24**, 143-151 (1978).
- ²⁶⁴ G. Myers, W. Easley and B. Zilles, "ESR Spectra of NO₂ in Inert Matrices", *J. Chem. Phys.* **53**, 1181-1184 (1970).
- ²⁶⁵ T. M. Pietrzak and D. E. Wood, "EPR Study of the Hindered Motion of NO₂ and ClO₂ Adsorbed in Synthetic Zeolites", *J. Chem. Phys.* **53**, 2454-2459 (1970).
- ²⁶⁶ J. H. Lunsford, "EPR study of NO adsorbed on magnesium oxide", *J. Chem. Phys.* **46**, 4347-4351 (1967).
- ²⁶⁷ H. Zeldes and R. Livingston, "A paramagnetic species in irradiated NaNO₂", *J. Chem. Phys.* **35**, 563-567 (1961).
- ²⁶⁸ R. Livingston and H. Zeldes, "Paramagnetic Resonance Study of NO₃ in Irradiated KNO₃", *J. Chem. Phys.* **41**, 4011-4012 (1964).
- ²⁶⁹ J. W. Stucki In *Handbook of Clay Science*; 2nd edition ed.; F. Bergaya and G. Lagaly, Eds.; Elsevier: 2013; Vol. A: Fundamentals. Developments in clay science.
- ²⁷⁰ P. Bouniol and E. Bjergbakke, "A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium", *J. Nucl. Mater.* **372**, 1-15 (2008).
- ²⁷¹ N. Mobasher, S. A. Bernal, H. Kinoshita, C. A. Sharrad and J. L. Provis, "Gamma irradiation resistance of an early age slag-blended cement matrix for nuclear waste encapsulation", *J. Mater. Res.* **30**, 1563-1571 (2015).

²⁷² T. M. Rosseel, I. Maruyama, Y. Le Pape, O. Kontani, A. B. Giorla, I. Remec, J. J. Wall, M. Sircar, C. Andrade and M. Ordonez, "Review of the Current State of Knowledge on the Effects of Radiation on Concrete", *JACT* **14**, 368-383 (2016).

²⁷³ S. Le Caër, L. Dezerald, K. Boukari, M. Lainé, S. Taupin, R. M. Kavanagh, C. S. N. Johnston, E. Foy, T. Charpentier, K. J. Krakowiak, R. J.-M. Pellenq, F. J. Ulm, G. A. Tribello, J. Kohanoff and A. Saúl, "Production of H₂ by Water Radiolysis in Cement Paste Under Electron Irradiation: a Joint Experimental and Theoretical Study", *Cem. Concr. Res.* **100**, 110-118 (2017).

²⁷⁴ M.-S. Amara, E. Paineau, S. Rouziere, B. Guiose, M.-E. M. Krapf, O. Tache, P. Launois and A. Thill, "Hybrid, Tunable-Diameter, Metal Oxide Nanotubes for Trapping of Organic Molecules", *Chem. Mat.* **27**, 1488-1494 (2015).

Annexes

Etude de la diffusion de l'eau dans les HDL

La spectrométrie par échos de spin de neutrons (Neutron Spin Echo, ou NSE en anglais) permet d'étudier des phénomènes physiques comme, par exemple, la transition liquide-verre, la dynamique des polymères et des colloïdes. Ici, nous l'avons utilisée pour tenter de déterminer le coefficient de diffusion de l'eau dans l'HDL contenant des ions chlorure, et comparer cette valeur à celle obtenue dans les argiles gonflantes ou dans l'eau. Cette expérience a été réalisée sur le spectromètre MUSES du Laboratoire Léon Brillouin, avec Stéphane Longeville et José Teixeira.

Le principe de l'expérience est décrit rapidement ci-dessous. L'idée est due à Ferenc Mezei en 1972, et la construction du premier spectromètre par échos de spin de neutrons a débuté en janvier 1973 à l'Institut Laue Langevin (ILL, Grenoble). La description détaillée de la technique est donnée dans les références.²⁵²⁻²⁵³ Cette technique permet de mesurer la fonction de diffusion intermédiaire $I(\mathbf{Q}, t)$ (Figure A-1), et, ainsi d'obtenir directement la dynamique d'intérêt. Dans tout ce qui suit, les vecteurs seront notés en gras.

Les neutrons possèdent un spin $\frac{1}{2}$. Il est bien connu que, placé dans un champ magnétique \mathbf{B} , le spin d'une particule a un mouvement de précession autour de la direction du champ. Ce mouvement est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \gamma \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad \text{Équation A-1}$$

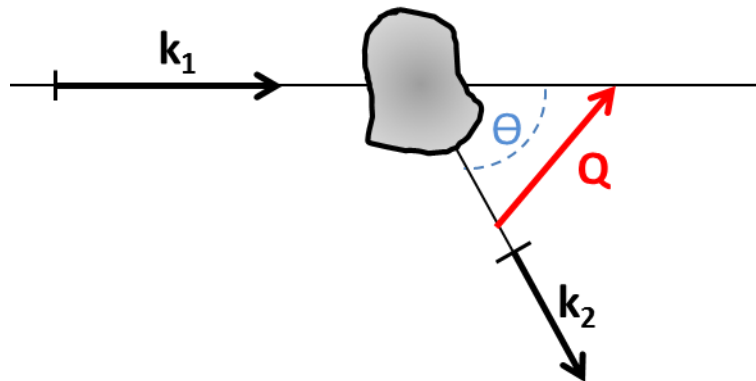


Figure V-1. Représentation du vecteur \mathbf{Q} ainsi que des vecteurs \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 . Le faisceau de neutrons incident est décrit par une onde plane de moment \mathbf{k}_1 . Les neutrons diffusés par l'échantillon sont détectés dans chaque direction, définie par l'angle θ et le vecteur \mathbf{k}_2 . On a alors $\vec{Q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2$. Ces vecteurs d'onde s'expriment en Ångström^{-1}

avec \mathbf{J} le moment angulaire de spin qui précesse autour du champ magnétique \mathbf{B} à une fréquence ω , appelée fréquence de Larmor, telle que $\omega = |\gamma| B$, γ étant le rapport gyromagnétique du neutron (Figure A-2). Dans une expérience d'échos de spin, les neutrons font des parcours linéaires le long de deux bras où le champ magnétique est constant \mathbf{B} . Lorsqu'un neutron polarisé passe dans un bras (Figure A-3), son déplacement angulaire total, ou angle de précession cumulé, est $\phi = \omega t = |\gamma| B L/v$, où L est le déplacement linéaire total (soit la longueur du bras), et v la vitesse du neutron (Figure V-32).

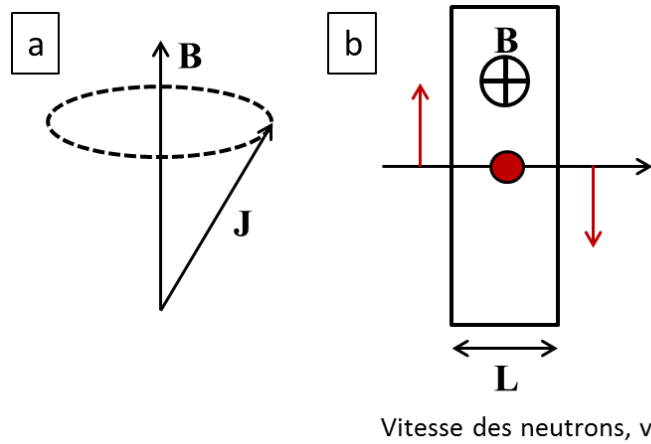


Figure A-3. (a) Moment angulaire de spin J précessant autour du champ magnétique B à la fréquence de Larmor ω . (b) Déplacement total angulaire couvert par le neutron

Considérons maintenant la géométrie de base d'un spectromètre à échos de spin de neutrons comme illustré sur la Figure A-3. Les neutrons incidents arrivent avec une distribution de longueurs d'onde $f(\lambda_i)$ centrée à λ_0 et entrent dans le premier bras du spectromètre. A cause de la présence du champ magnétique B_0 dans ce bras, les spins vont commencer à précesser autour de la direction de B_0 . La précession des neutrons sur une longueur de trajet fixe dépend de leur vitesse. Si les interactions entre les neutrons et les atomes de l'échantillon sont élastiques, les neutrons vont parcourir à la même vitesse le second bras du spectromètre, dans lequel le champ magnétique appliqué B_1 a une direction opposée à celle de B_0 , par rapport à la vitesse des neutrons. En conséquence, la distribution de longueurs d'onde $f(\lambda_i)$ n'est pas modifiée. Les spins des neutrons vont précesser autour de B_1 , mais en direction opposée au mouvement effectué dans le premier bras, pour revenir ensuite à leur état de spin initial, soit une direction du spin à la sortie du deuxième bras égale à celle à l'entrée du premier bras.

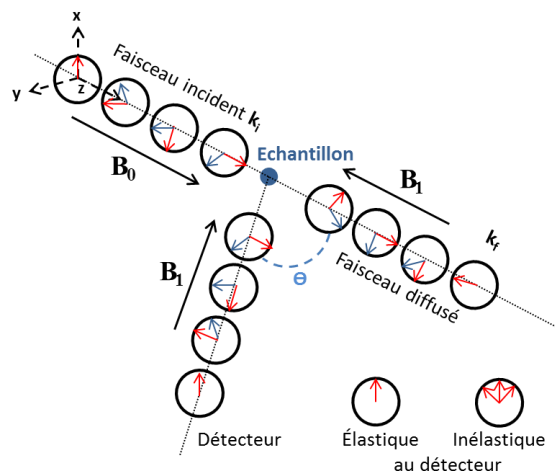


Figure A-3. Schéma de principe d'un spectromètre à échos de spin de neutrons : deux champs magnétiques de directions opposées sont installés sur les deux bras du spectromètre. Lors d'interactions élastiques, la précession du spin neutronique dans chaque bras est exactement la même, mais dans des sens de rotation opposés. Ainsi, aucun changement d'orientation du spin n'est observé sur le détecteur. Par contre, si les interactions sont inélastiques, il y a une différence entre les

orientations des spins à l'entrée et à la sortie à cause du changement de vitesse des neutrons dû à l'interaction avec l'échantillon. Les mesures se font pour chaque angle de diffusion Θ

Supposons maintenant que les angles totaux de précession de Larmor dans les deux bras sont respectivement ϕ_1 et ϕ_2 . Sachant que la vitesse des neutrons s'exprime $v = \frac{h}{m\lambda}$, avec h la constante de Planck, m et λ , la masse et la longueur d'onde du neutron, respectivement, on déduit :

$$\phi_1(\lambda_i) = \frac{\gamma m \lambda_i}{h} \int B_0 dz = 2\pi N_{+, \lambda_0} \frac{\lambda_i}{\lambda_0} \quad \text{Équation A-2}$$

$$\phi_2(\lambda_i) = \frac{\gamma m \lambda_i}{h} \int B_1 dz = -2\pi N_{-, \lambda_0} \frac{\lambda_i}{\lambda_0} \quad \text{Équation A-3}$$

en intégrant sur toute la longueur des deux bras du spectromètre, et avec N_{+, λ_0} et N_{-, λ_0} le nombre de précessions de spin dans le sens horaire et trigonométrique, respectivement, dans le premier et le second bras. Le changement total d'angle de précession du spin des neutrons s'écrit donc :

$$\phi_1(\lambda_i) + \phi_2(\lambda_i) = 2\pi \frac{\lambda_i}{\lambda_0} (N_{+, \lambda_0} - N_{-, \lambda_0}) \quad \text{Équation A-4}$$

Le point d'écho est atteint lorsque cette somme est égale à zéro. Ceci implique que les valeurs absolues des intégrales du champ magnétique dans chaque bras du spectromètre sont égales. Dans ce cas, l'angle ne dépend pas de longueur d'onde du neutron incident. Supposons maintenant que le neutron incident, de longueur d'onde λ_i , voit sa longueur d'onde changer de $d\lambda$ à cause de son interaction avec l'échantillon selon une probabilité notée $p(\lambda_i, d\lambda)$. C'est une interaction quasi-élastique qui est donc supposée. La distribution de longueurs d'onde est notée $f(\lambda_i)$. Finalement, la polarisation moyenne du faisceau P peut être exprimée de la manière suivante :

$$P = \int_0^\infty f(\lambda_i) \int_{\lambda_i}^\infty p(\lambda_i, d\lambda) \cos(\phi(\lambda_i, d\lambda)) d\lambda_i d(d\lambda) \quad \text{Équation A-5}$$

avec $\phi(\lambda_i, d\lambda)$ le changement total de l'angle de précession dans les deux bras du spectromètre :

$$\phi(\lambda_i, d\lambda) = \left(2\pi N_{+, \lambda_0} \frac{\lambda_i}{\lambda_0}\right) + \left(-2\pi N_{-, \lambda_0} \frac{\lambda_i + d\lambda}{\lambda_0}\right) = 2\pi \frac{\lambda_i}{\lambda_0} (N_{+, \lambda_0} - N_{-, \lambda_0}) - 2\pi N_{-, \lambda_0} \frac{d\lambda}{\lambda_0} \quad \text{Équation A-6}$$

Au point d'écho, le premier terme de l'expression précédente devient nul (Équation A-6). Dans ce cas, $\phi(\lambda_i, d\lambda) = -2\pi N_{-, \lambda_0} \frac{d\lambda}{\lambda_0} = \frac{-\gamma m d\lambda}{h} \int B_1 dz = \frac{\gamma m d\lambda}{h} \int B_0 dz$.

La condition d'interaction quasi-élastique implique que la variation de longueur d'onde $d\lambda$ est beaucoup plus faible que la longueur d'onde incidente, λ_i . On obtient alors²⁵² que $p(\lambda_i, d\lambda)$, obtenue dans le domaine énergétique, est égal au facteur de structure dynamique $S(\mathbf{Q}, \omega)$:

$$P \sim \int_0^\infty f(\lambda_i) \int_{-\infty}^\infty S(\mathbf{Q}, \omega) \cos(\omega \tau_{NSE}) d\lambda d\omega \quad \text{Équation A-7}$$

avec τ_{NSE} le temps de spin-écho qui est proportionnel au cube de la longueur d'onde λ_i . Notons que la seconde intégrale de l'équation précédente correspond à la partie réelle de la transformée de Fourier du facteur de structure dynamique $S(\mathbf{Q}, \omega)$. D'un point de vue pratique, c'est le rapport de la polarisation à l'instant t et de la polarisation à l'instant initial qui va être tracé. Ce rapport correspond à la fonction de diffusion intermédiaire $I(\mathbf{Q}, t)$ normalisée. Il est également corrigé de la résolution de l'appareil.

$$I(\mathbf{Q}, t) = \frac{P(\mathbf{Q}, t)}{P(\mathbf{Q}, t=0)} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{Q}, \omega) \cos(\omega \tau_{NSE}) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega} \quad \text{Équation A-8}$$

Ainsi, si $S(\mathbf{Q}, \omega)$ est une fonction lorentzienne, ce qui est souvent le cas, sa transformée de Fourier est une fonction exponentielle décroissante. La mesure de la polarisation en fonction du temps donnera donc accès au temps caractéristique τ_{NSE} du phénomène sondé, à savoir ici la diffusion des molécules d'eau.

Expérimentalement, l'échantillon d'HDL contenant des anions chlorure, équilibré au préalable à 43% d'humidité relative, est placé dans une cellule d'aluminium plate, hermétiquement fermée, d'épaisseur 1 mm qui permet d'obtenir suffisamment de signal tout en évitant la diffusion multiple. L'humidité relative utilisée permet d'assurer que l'eau surfacique est majoritaire (Figure V-10b). Les mesures sont effectuées à température ambiante et sur une gamme temporelle qui permet d'atteindre la nanoseconde. Cette gamme temporelle s'est révélée en effet largement suffisante dans le cas des travaux menés sur les argiles comme les hectorites ou les montmorillonites.²⁵⁴⁻²⁵⁶

Les résultats sont présentés sur la Figure A-4 pour trois vecteurs d'onde \mathbf{Q} dont la norme vaut : 0,6 ; 1,4 et 1,8 Å⁻¹. Notons que la polarisation obtenue dans l'échantillon est faible, tout au plus 0,18. Ceci est notamment dû à la présence des nombreux groupes –OH sur les surfaces basales qui sont des diffuseurs incohérents. Remarquons également que les barres d'erreur sont importantes. En particulier, certaines valeurs moyennes de la fonction de diffusion intermédiaire sont plus grandes que 1, ce qui n'a pas de sens, mais avec des barres d'erreur importantes. Cela étant, chaque acquisition dure 12h environ et il n'a pas été possible d'augmenter significativement le temps d'acquisition, et donc, d'améliorer le rapport signal/bruit. Il ressort néanmoins de ces expériences réalisées à différentes valeurs du vecteur d'onde, qu'aucune dynamique n'apparaît clairement à partir de ces figures, puisque, aux barres d'erreur près, les valeurs de la fonction de diffusion intermédiaire mesurées restent globalement constantes sur une gamme temporelle allant jusqu'à 1 ns. Il s'est donc avéré impossible de déduire de ces expériences un temps caractéristique τ , exprimé en picoseconde, et qui aurait pu ensuite être relié à la diffusion des molécules d'eau selon l'expression : $\frac{1}{\tau} = 0,1 D_s Q^2$, avec D_s le coefficient de diffusion, exprimé en 10⁻⁵ cm² s⁻¹ et Q la norme du vecteur d'onde, exprimée en Å⁻¹.

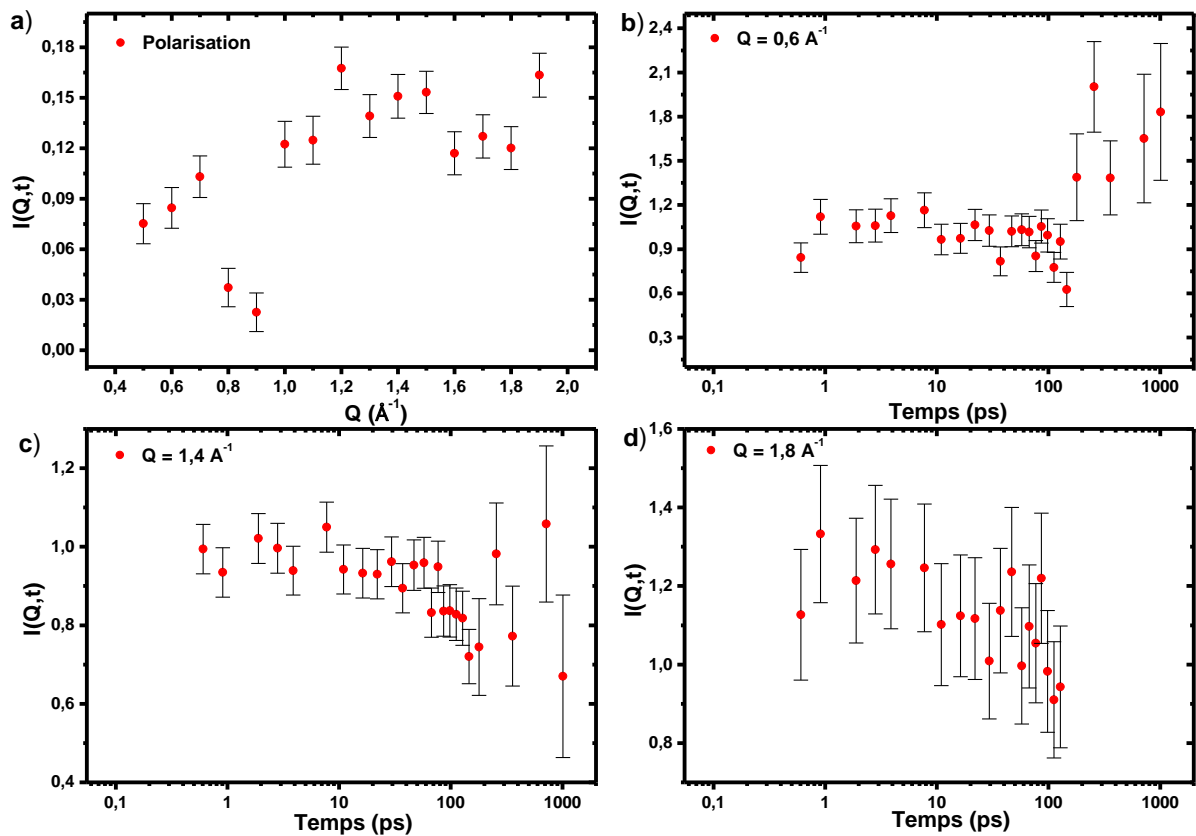


Figure A-4. (a) Polarisation et fonctions de diffusion intermédiaires normalisées $I(Q, t)$ en fonction du temps pour trois valeurs de Q : (b) $Q = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$, (c) $Q = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ et (d) $Q = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$

La situation est totalement différente pour l'eau liquide, mais aussi, par exemple, pour l'eau dans des montmorillonites avec des ions calcium et deux couches d'eau dans l'espace interfoliaire et des hectorites, équilibrées à 43% d'humidité relative et pour lesquelles une couche d'eau est présente dans l'espace interfoliaire. Dans ces trois cas, les coefficients de diffusion respectifs mesurés sont de $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$,²⁵⁴ $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ²⁵⁴ et $0,75 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ²⁵⁵ à température ambiante, respectivement. Dans ces cas, et comme mis en évidence dans le cas de l'hectorite, la décroissance de la fonction $I(Q, t)$ est clairement visible à Q égal à $0,4 \text{ \AA}^{-1}$,²⁵⁶ en utilisant la même échelle de temps de 1 ns, ce qui veut dire que le temps de relaxation associé à la diffusion rentre dans la fenêtre de mesure. Le temps de relaxation n'est plus mesurable dans le cas de l'HDL contenant des ions chlorure. Ceci signifie que le temps de relaxation est au moins plusieurs dizaines de fois plus grand que celui des montmorillonites ou les hectorites. Par conséquent, le coefficient de diffusion de l'eau y est au moins dix fois plus grand que dans les montmorillonites et les hectorites. Notons que le coefficient de diffusion de l'eau présente dans l'espace interfoliaire des montmorillonites et hectorites n'est que 2 à 3 fois plus faible que celui de l'eau liquide, ce qui signifie qu'il est uniquement lié au changement de dimensionnalité du système.²⁵⁵ Dans le cas des HDL, les faibles coefficients de diffusion mis en évidence sont dus au fait que les molécules d'eau vont interagir avec le tapis de groupes hydroxyle présents sur les surfaces basales, tapis qui n'existe pas dans le cas des montmorillonites et des hectorites, mais aussi interagir fortement avec l'anion. L'interaction avec un cation est plus faible. Par conséquent, le coefficient de diffusion baisse significativement. Remarquons que nous n'avons pas eu le temps de tester les autres HDL mais que des comportements similaires sont attendus.

Les coefficients de diffusion de l'eau dans les HDL peuvent également être mesurés grâce à des expériences de RMN à gradient de champ pulsé. Des tests ont été réalisés au Laboratoire Léon Brillouin avec un appareil possédant un aimant permanent de 0,3 T. Cependant, ce champ magnétique n'était pas suffisant pour permettre l'acquisition de données exploitables. Nous n'avons donc pas pu obtenir de mesures des coefficients de diffusion de l'eau dans les différents HDL synthétisés.

Reaction Mechanisms in Talc under Ionizing Radiation: Evidence of a High Stability of H[•] Atoms

Maxime Lainé,[†] Thierry Allard,[‡] Etienne Balan,[‡] François Martin,[§] H. Jurgen Von Bardeleben,^{||} Jean-Louis Robert,[‡] and Sophie Le Caër^{*,†}

[†]LIONS, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris Saclay, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

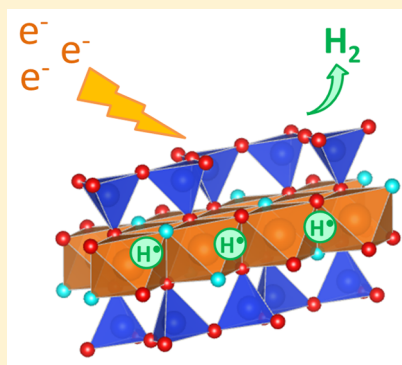
[‡]IMPMC, Sorbonne Universities, UPMC, CNRS UMR-7590, MNHN, IRD, 4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France

[§]GET UMR-5563 CNRS-UPS-IRD-CNES, 14 Avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

^{||}INSP, Sorbonne Universities, UPMC, CNRS UMR-7588, 4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France

S Supporting Information

ABSTRACT: The reactivity under ionizing radiation of synthetic and natural talc was studied. The two samples were chosen as models of nonswelling clays. H₂ production measurements evidenced that the H₂ yield in synthetic talc was of the same order of magnitude as in water, implying a very efficient production, and then recombination, of hydrogen atoms arising from the lysis of structural –OH groups. This yield was 30 times smaller in natural talc. The discrepancy between synthetic and natural talc is most likely related to transition elements cationic impurities in the latter. Even if they are present in very small amounts, they are able to efficiently scavenge the electrons and/or the hydrogen atoms. The produced defects in irradiated synthetic talc were investigated by means of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, which enabled proposing reaction mechanisms. Lastly, the EPR spectra evidenced the presence, at 298 K, of hydrogen atoms, which were detected few days after irradiation in both types of talc. This surprisingly high stability was mainly attributed to the absence of water molecules. It is proposed that the hydrogen atoms are stabilized in octahedra between two tetrahedra sheets.



INTRODUCTION

The radiolytic decomposition of water or of –OH groups has a significant impact on processes relevant for the nuclear industry.^{1–7} Thus, the radiolytically H₂ formed by this decomposition might lead to explosion and overpressure hazards inside the reactor or in waste packages. In some countries, natural and engineered clay barriers are considered as possible protections for the disposal of high activity and long life-medium activity radioactive wastes.^{8–10} It is therefore of paramount importance to understand how ionizing radiation affects clay minerals, and their corresponding reactivity, which is scarcely done in the literature.^{3,11–16}

Clay minerals are hydrous silicates of aluminum, magnesium, or iron displaying a layered structure, hence belonging to the phyllosilicates family. In the sheets, TO₄ tetrahedral (T) sites usually occupied by Si⁴⁺, Al³⁺, or Fe³⁺ cations interconnected by three vertices, combine themselves into pseudohexagons (TO₄)₆ linked to a sheet of octahedral (O) sites, usually occupied by Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, or Fe²⁺ cations and form 2D sheets (Figure 1).

In the present work, we focus on talc, a simple model of 2:1 clay minerals without any water and swelling properties. Indeed, up to now, reactivity studies using ionizing radiation were focused on swelling clays such as montmorillonites.^{3,16} Therefore, the comparison between a dry and a wet sample

could not be performed. Other studies using ionizing radiation focused on the nature of formed defects, using mainly Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and X-ray diffraction (XRD) techniques, and not on reaction mechanisms. In these latter works, studied samples ranged from dioctahedral dry clay minerals (kaolinite, dickite, and Illite)^{18,19} to swelling clays such as montmorillonites.²⁰ We focus here on a trioctahedral clay mineral, talc, whose behavior under ionizing radiation has never been investigated, with a study on radiation-induced defects linked to H₂ reaction mechanisms.

Two talc samples were studied: a synthetic talc obtained using high-purity chemical reactants and a natural sample from the Luzenac mine (France). The purpose of this study is to understand in detail H₂ reaction mechanisms in these irradiated samples and to determine the effect of the presence of impurities on those mechanisms. The H₂ radiolytic yields are used as a probe of the chemical reactivity of the system^{1,3–7,11} and electron paramagnetic resonance (EPR) experiments are carried out to unravel the nature of the defects trapped in the irradiated samples.

Received: November 21, 2015

Revised: January 5, 2016

Published: January 5, 2016



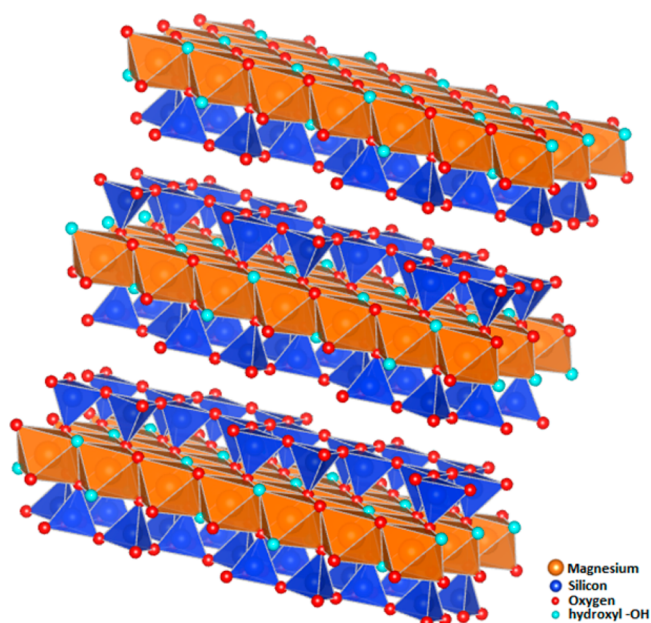


Figure 1. Structure of talc, a 2:1 phyllosilicate (TOT), two TO_4 ($T = \text{Si}^{4+}$) tetrahedral sheets on each side of an octahedral sheet occupied by magnesium cations in pure talc, forming 2D sheets. Each sheet has a thickness of roughly 3 Å. Structural $-\text{OH}$ groups are linked to magnesium atoms (figure made using the VESTA software¹⁷).

MATERIAL AND METHODS

Sample Preparation and Irradiation. Two talc samples were studied in this research. The first one was synthesized by hydrothermal synthesis from gels of appropriate compositions prepared according to the conventional gelling method described previously.^{21–23} The second one was a carefully chosen natural sample from the Luzenac mine (Ariège, France). The structure of talc consists of octahedrally coordinated Mg sandwiched between two sheets of tetrahedrally coordinated SiO_4 with no residual surface charges and therefore without interlayer cations (Figure 1). The structural formula of the synthetic sample closely matches that of pure talc $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. The structural formula of the natural talc sample was determined to be $(\text{Al}_{0.005}\text{Mg}_{2.977}\text{Fe}_{0.017}\text{Fe}_{0.002})(\text{Si}_{3.993}\text{Al}_{0.005}\text{Fe}_{0.002})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Contrary to the synthetic sample, the natural talc sample thus contained detectable amounts of impurities (iron and aluminum). Manganese and fluorine were also present in very small amounts.

Synthetic talc was first dehydrated at 100 °C for 24 h to remove any water molecules remaining from the synthesis (natural talc is naturally free from any water). To check that water molecules have no influence on the samples, both talcs were then placed in an airtight chamber with an environment of a known relative humidity (RH) created by a saturated salt solution, until the equilibrium was reached: 3% (using silica gel), 11% (LiCl saturated solution), 43% (K_2CO_3 saturated solution), 74% (NaNO_3 saturated solution), and 97% (K_2SO_4 saturated solution). Sample weight stability during at least 1 week attested to the equilibrium state in the chamber.

For the irradiation experiments, the samples (approximately 300 mg) were placed in a Pyrex glass ampule (about 10 mL), which was outgassed with a primary pump and then subsequently filled with 1.55 bar of argon 6.0. This operation was repeated three times to ensure a clean removal of air before the first irradiation step and then once between each irradiation

step. In order to evidence the effects induced by ionizing radiation, a nonirradiated sample underwent the same outgassing procedure and was used as a reference. Irradiation was performed using 10 MeV electron pulses of a Titan Beta, Inc. linear accelerator (LINAC).²⁴ The duration of the pulse was 10 ns and the repetition rate was set to 2 Hz in order to avoid any macroscopic heating of the sample during irradiation. The dose per pulse ($30 \pm 2 \text{ Gy pulse}^{-1}$, with $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1}$) was determined using the Fricke dosimetry.²⁵ This dose was considered to be the same as the dose received by the talc samples.

Gas Chromatography (GC). H_2 formed by irradiation was measured by gas chromatography ($\mu\text{GC-R3000}$ SRA Instrument) using ultrahigh purity argon as a carrier gas. Prior to the analysis, gas contained in the ampule was diluted in argon 6.0 at a total pressure of 1.5 bar during 5 min.

Electron Paramagnetic Resonance (EPR). For the EPR experiments, the tubes containing the samples were degassed and then sealed under vacuum before irradiation to avoid the presence of molecular O_2 . The tubes were irradiated in liquid nitrogen and then stored at 77 K until they were warmed to perform the EPR experiments at the desired temperature (ambient or higher).

EPR spectra were recorded with a Bruker EMX plus spectrometer in X-band bridge (9.1–9.6 GHz) and collected data were analyzed with the Win EPR software. DPPH (α, α' -diphenyl- β -picryl hydrazyl) was used as a reference ($g = 2.0036 \pm 0.0003$) to calibrate the phase and the magnetic field modulation amplitude of the signal channel. Strong pitch (0.11% pitch in KCl) with an estimated concentration of 367×10^{13} spins per centimeter was used to estimate the defect concentration in samples. The powder EPR spectrum of electronic point defects was modeled using numerical diagonalization of the spin Hamiltonian in order to determine g factor values.²⁶ However, the effective (experimental) g values were used to facilitate the identification of specific signals in the figures. Isochronal annealing experiments were performed by maintaining the samples for 2 h in an oven at a fixed temperature.^{19,27} Additional angular dependence measurements were conducted on pelletized samples using a goniometer fitted on the EPR cavity.^{20,28,29} Self-supporting pellets of oriented samples were obtained by compression.

Mössbauer Spectroscopy. ^{57}Fe Mössbauer absorption spectra were collected over the range -4 to 4 mm.s^{-1} with a 512 channels analyzer. The Mössbauer spectrometer is composed of a compact γ -system detector for high-counting rates and of a conventional constant-acceleration Mössbauer device (WISSEL). A ^{57}Co (in Rh) source with a nominal activity of 50 mCi was used. Talc flakes were finely ground under acetone and the resulting powder was placed in a plexiglas sample holder. The spectrum was recorded using a Canberra multichannel analyzer at 293 K. The isomer shift was recorded with respect to the α -Fe metal. As recommended,³⁰ the absorption thickness of the talc sample (around $200 \text{ mg } ^{57}\text{Fe}/\text{cm}^2$) was calculated to minimize the width of the absorption lines using data from the phlogopite-annite series, since phlogopite has a similar Fe-content to that of talc. Lorentzian lines shapes were assumed for decomposition, based on least-squares fitting procedures. The χ^2 and misfit values were used to estimate the quality of the fit.

Scanning Electron Microscope (SEM). SEM was a Zeiss Ultra55, with an e-Schottky FEG source: field emission gun (hot cathode), equipped with the electronic Ultra High

Resolution Gemini column boosted for improvement of low voltage performance. The microscope was equipped with different detectors: an Everhart Thornley type detector for the detection of secondary electrons (SE2), a high performance annular detector for detecting secondary low voltage electron (In-Lens) and an EDS microanalysis Quantax for elemental analysis with X Spirit software Hypermap.

RESULTS AND DISCUSSION

Infrared spectroscopic measurements and thermogravimetric analysis confirm the absence of detectable water molecules (whatever the relative humidity) in the interlayer space (see the Supporting Information SI-1 to SI-3). Scanning electron microscopy images of synthetic and natural talc (Figure 2)

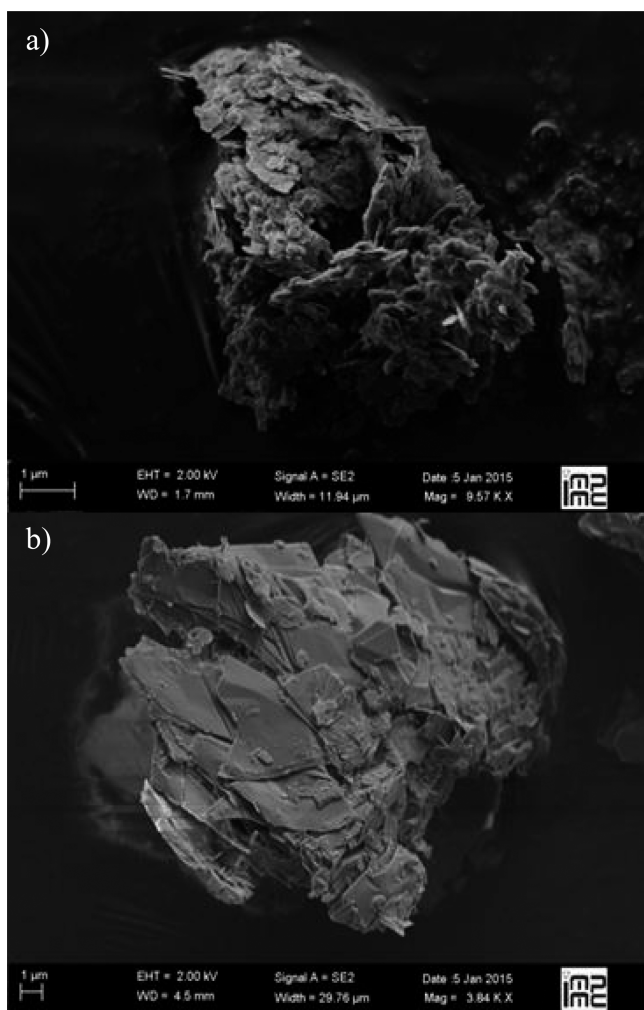


Figure 2. SEM images of (a) synthetic talc and (b) natural talc.

highlight that the aggregate size is smaller in the synthetic sample ($\sim 7 \mu\text{m}$) than in the natural one ($\sim 19 \mu\text{m}$). Corresponding particle sizes are less than $1 \mu\text{m}$ for synthetic talc and several μm for natural talc.

The cumulated H_2 production as a function of the dose is presented in Figure 3 for synthetic and natural talc. The H_2 production evolves linearly with the dose which enables to deduce the corresponding H_2 radiolytic yield, expressed in mol J^{-1} , from the slope of the different lines. A H_2 radiolytic yield of $(2.9 \pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ mol J}^{-1}$ is obtained for synthetic talc

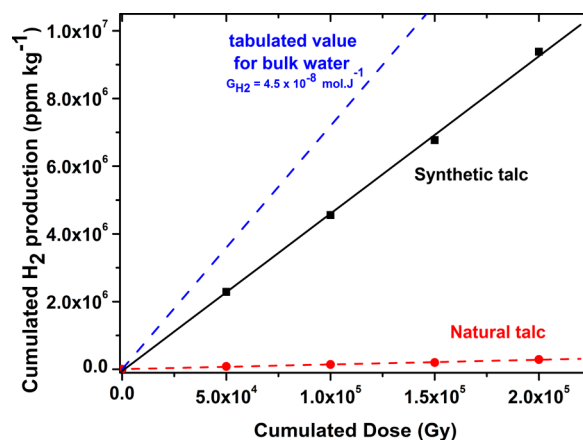


Figure 3. Cumulated H_2 production for synthetic (black squares) and natural (red circles) talc as a function of the cumulated dose and the corresponding linear fits ($y = a^2x$). 1 Gy is equal to 1 J kg^{-1} . Fit parameters: synthetic talc $a = 46.5 \pm 0.7 \text{ ppm J}^{-1}$; natural talc $a = 1.39 \pm 0.07 \text{ ppm J}^{-1}$. This results lead to the following H_2 radiolytic yield (G_{H_2}): $(2.9 \pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ mol J}^{-1}$ for synthetic talc and $(8.70 \pm 0.8) \times 10^{-10} \text{ mol J}^{-1}$ for natural talc. For comparison, the line corresponding to the radiolytic yield of bulk water ($G_{\text{H}_2} = 4.5 \times 10^{-8} \text{ mol J}^{-1}$)⁵ is plotted (blue dashed line).

whereas a significantly lower value is obtained for natural talc, $(8.7 \pm 0.8) \times 10^{-10} \text{ mol J}^{-1}$ (i.e., 33 times lower).

These H_2 radiolytic yields do not depend on the relative humidity (SI-4), which is consistent with the fact that talc does not adsorb any water molecule, whatever the relative humidity. Moreover, we checked that this difference in radiolytic yields is not related to the particle size difference. Indeed, the H_2 radiolytic yield in irradiated natural talc did not depend on the grinding and on the particle size (aggregate sizes ranging from 10 to $19 \mu\text{m}$ gave the same H_2 yields). Room temperature EPR spectra of synthetic and natural talc were recorded after a 15 kGy irradiation (Figure 4).

Before irradiation, the synthetic sample is free from any signals in this magnetic field range, whereas Mn^{2+} and Fe^{3+} signals are detected in nonirradiated natural samples. In both cases, the signals of paramagnetic electronic defects after irradiation are present. Unexpectedly, paramagnetic hydrogen atoms (H^\bullet -centers) are also detected in the room temperature spectrum (298 K) of irradiated samples. Usually, H^\bullet radicals are not stable at room temperature and are only detected at low temperatures. This surprising observation means that these H^\bullet radicals are highly stabilized in irradiated talc. The H^\bullet -centers consist of electrons trapped on protons forming a doublet centered at $g = 2.002$ with a hyperfine constant of 51.4 mT (Figure 4).^{18,19} In both samples, the H^\bullet signal is complex. This is likely due to a superhyperfine interaction with a surrounding magnetic nuclei (here ^{25}Mg) as was previously observed for hydrogen atoms in a solid matrix doped with a 5/2 nuclear spin species.³¹ Noteworthy, the intensity of the H^\bullet signal is similar in both types of talc, although the two H_2 radiolytic yields exhibit very different values. However, the concentration of hydrogen atoms trapped in the structure, assessed from the EPR intensity, is very weak. The corresponding H_2 radiolytic yield would be around $2.10^{-16} \text{ mol J}^{-1}$ which is too low to be measured. This means that the majority of hydrogen atoms reacts quickly and cannot be detected by EPR. The signal related to electronic defects in the irradiated synthetic talc sample is complex and displays different overlapping

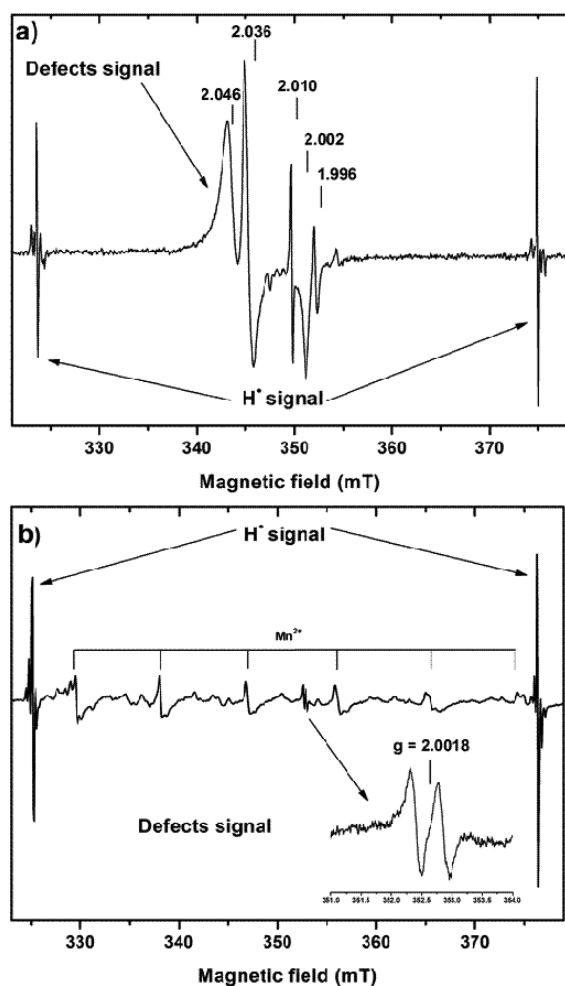


Figure 4. EPR spectra of (a) synthetic talc and (b) natural talc irradiated at 15 kGy. The spectra are recorded at 298 K. Experimental g values are given directly on the figure.

contributions (Figure 4a). In natural talc, the electronic defects signal is masked by the metallic impurities (Figure 4b), which prevents its analysis in further details. We will then hereafter focus on the synthetic sample. The evolution of the EPR signal of H^{\bullet} atoms and of defects as a function of the dose and of the microwave power is reported in SI-5 and SI-6.

The whole sets of defects can be observed on samples irradiated with a dose of 15 kGy ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1}$) and with a microwave power of 1 mW (SI 5–6). The nature of defects is then deciphered thanks to spectrum modeling, orientation dependence and isochronal annealing experiments (Figures 5–7 and Table 1).

A satisfactory fit of the experimental spectrum related to electronic defects is obtained by considering the overlapping contributions of six defects, centers (1) to (6) (Figure 5, Table 1).

Due to its g value lower than the free electron one ($g_e = 2.0024$), the isotropic signal at $g = 1.996$ (center 2) is attributed to a trapped electron. Another isotropic signal is observed at $g = 2.010$ (center 3). Two closely related signals with a dominantly axial symmetry (centers 1 and 5) are responsible for the strong resonance at $g = 2.036$ (Figure 4a) and contribute to the signal at $g = 2.002$, together with the perpendicular component of center (6). Finally, a broad axial signal contributes to the resonances at $g = 2.046$ and 2.002 (center 4).

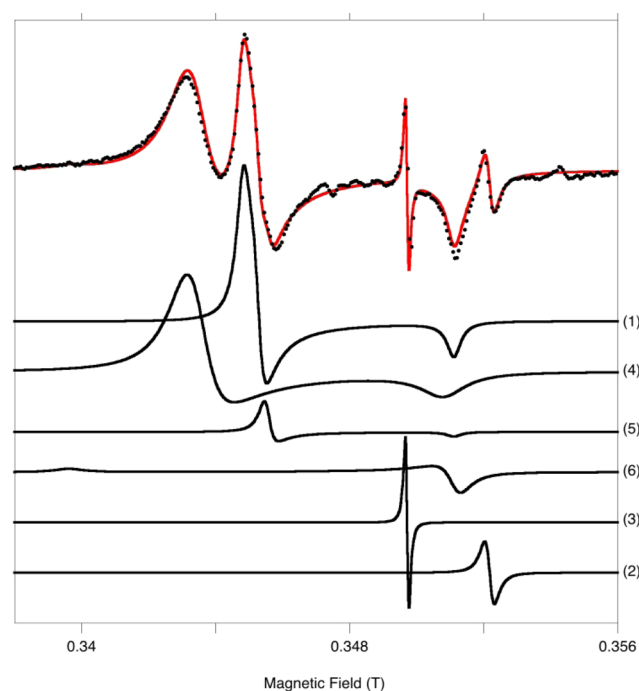


Figure 5. Experimental data (black dots) with the corresponding fit (red line) and the six components of this fit. Corresponding g values are summarized in Table 1.

Table 1. g Values of the 6 Defects Identified by Modelling the Experimental Data^a

center	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
g_{\perp}	2.036	1.996	2.010	2.046	2.034	2.002
g_{\parallel}	2.002			2.004	2.002	2.070

^aNote that the $g_{\parallel} = 2.070$ of center (6) was arbitrarily fixed so as not to interfere with the simulation of other centers. The real g_{\parallel} of center (6) is probably too broad and wide to have any contribution in the experimental spectrum.

Angular dependence measurements (Figure 6) confirm this interpretation and indicate that the centers (4) and (5) have their parallel component in the layer planes; whereas the center (1) has its parallel component oriented perpendicularly to the layers. They also suggest that the parallel contribution of center (4) may occur at 2.004 instead of 2.002. The signal at 2.002 (labeled hereafter as “ $g_{\text{superposition}}$ ” in Figures 6 and 7) thus corresponds to the overlap of axial contributions from at least three different defects whose perpendicular contributions are observed at 2.046, 2.036 or 2.034.

The relative intensity of the different contributions as a function of temperature is given in Figure 7b. Except the centers (4) and (6), all defects significantly decay at a temperature below 600 K. Centers (4) and (6) are stable up to 670 K. Interestingly, the trapped electron (center 2) does not follow the annealing behavior observed for the centers 1, 3, and 5. As matter of fact, it is still detected at 750 K.

The assignment of signals was performed using the g values, the thermal stability and the orientation of the centers. The center (1) is most likely related to oxygen atoms located at the center of the ditrigonal cavity and corresponds to lysed OH bonds leading to -MgO^{\bullet} ion-radicals as evidenced in MgO samples.^{32–38} The broader center (4) ($g_{\perp} = 2.046$, $g_{\parallel} = 2.004$) and the center (5) ($g_{\perp} = 2.034$, $g_{\parallel} = 2.002$) could be related to

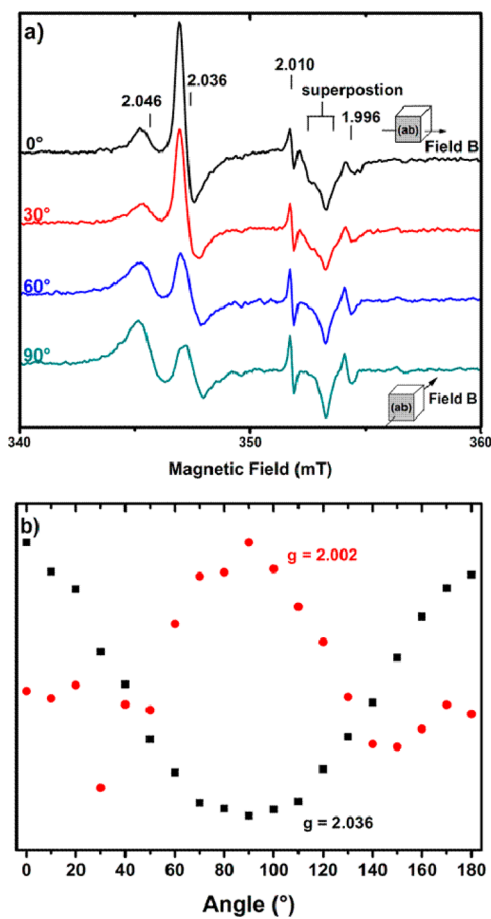


Figure 6. Angular variations of the EPR spectra of synthetic talc irradiated at a dose of 15 kGy. (a) The spectra are recorded at 298 K at different angles: 0° (black line), 30° (red line), 60° (blue line) and 90° (green line); (b) angular variation of the normalized intensity of $g_{\perp} = 2.036$ (black squares) and $g_{\parallel} = 2.002$ (red dots).

two other types of MgO^- ion-radicals different by their environment as it was also evidenced in MgO samples.^{32–38} Center (5) could be attributed to $-\text{MgO}^-$ located at the edge of sheets, at the basal surfaces or near other defects, whereas center (4) could be assigned to a $-\text{MgO}^-$ radical close to a magnesium vacancy.

Thanks to its temperature stability and its configuration $g_{\parallel} > g_{\perp} = 2.002$, the center (6) is similar to the A-centers previously described in kaolinite, Illite and chlorite, corresponding to a hole located on a π -orbital²⁸ of an oxygen atom in a Si–O bond having an orientation of its parallel axis perpendicular to the (ab) plane.^{28,39,40} The isotropic center (3) is not attributed yet.

In the case of the irradiated natural talc, apart from the H^{\bullet} signal, the EPR spectrum (Figure 4b) is dominated by the presence of the Mn^{2+} impurities.^{41–43}

The signal of the trapped defects is weak and then difficult to analyze. It may be due to a superhyperfine coupling ($I = 1/2$) or to two isotropic centers. The $g = 2.0018$ value allows us assigning this signal to an electron trapped near a 1/2 nuclear spin element. The fluorine atom, present in natural talc, may then be a candidate for this signal. We may thus assign this signal to the fluorine radical.

In both systems, the evolution of the EPR spectra was followed as a function of time (Figure 8).

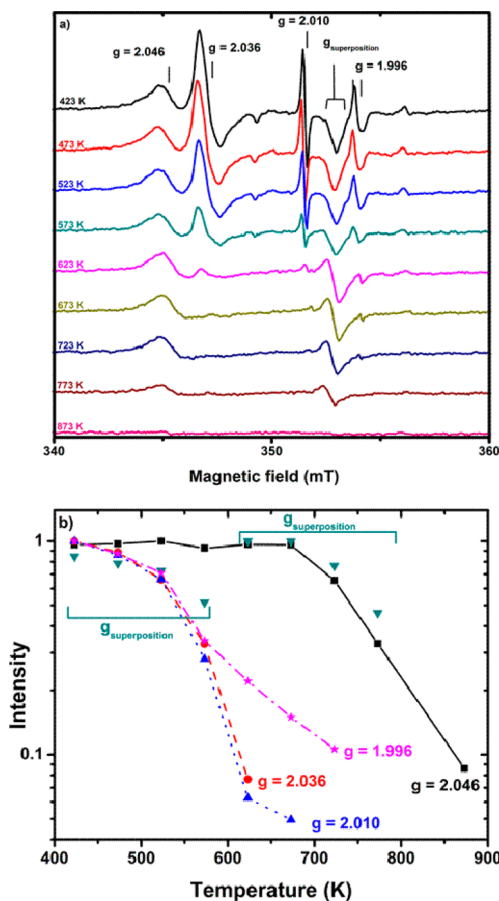


Figure 7. Isochronal annealing experiments for synthetic talc irradiated at a dose of 15 kGy. (a) EPR spectra obtained at different temperatures; $g_{\text{superposition}}$ corresponds to the components observed around 2.002–2.004 (centers 1, 4 and 6); (b) evolution of the relative intensity of the five major EPR signals: black squares corresponds to $g = 2.046$ (center 4); red dots, to $g = 2.036$ (center 1); blue triangles, to $g = 2.010$ (center 3); dark cyan reverse triangles, to $g_{\text{superposition}}$; and purple stars, to $g = 1.996$ (center 2). The variation of the $g_{\text{superposition}}$ signal is due to the superposition of several signals located at $g = 2.004$ and $g = 2.002$. In this case, a component disappears with temperature whereas another one is revealed.

In the case of synthetic talc, the signal of the defects does not change within weeks. Nevertheless, the H^{\bullet} signal decreases and its intensity evolution is well fitted with a second-order kinetic law (Figure 8a). This suggests that the reaction responsible for the decay of the hydrogen atoms in synthetic talc is



The half-life of these hydrogen atoms is particularly high: $t_{1/2} = 25.7$ h at room temperature.

The behavior of the defects created in irradiated natural talc is significantly different, as both hydrogen atoms and defects decay with time (Figure 8b,c).

A good fit of the experimental data is obtained in this case by considering two reactions R1–R2, reaction R2 being a recombination between the created defect (D, which may be a fluorine radical, see above) and a hydrogen radical:



$$\frac{d[\text{H}^{\bullet}]}{dt} + k_1[\text{H}^{\bullet}][\text{D}] + k_2[\text{H}^{\bullet}]^2 = 0$$

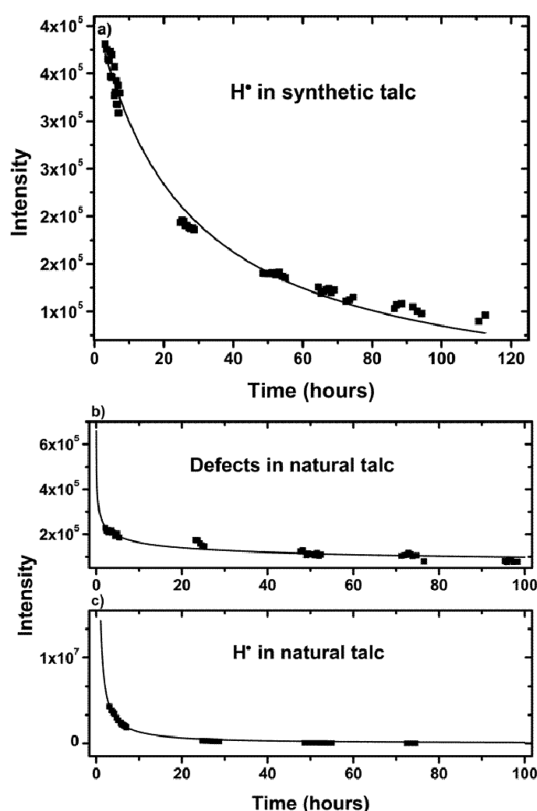


Figure 8. Evolution of the intensity as a function of time for (a) the H^\bullet signal (black squares) in synthetic talc. The fit (black line) according to a second-order kinetic law leads to $k_2 = (1.56 \pm 0.04) \times 10^{-9} \text{ min}^{-1}$, and $I_0 = (4.15 \pm 0.05) \times 10^5$; (b) for the defects signal and (c) the H^\bullet signal (respective black squares) in natural talc. The respective fits (black lines) lead to $k_1 = 2.8 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}$ and $k_2 = 1.2 \times 10^{-9} \text{ min}^{-1}$. Irradiation dose is 15 kGy in all cases.

$$\frac{d[D]}{dt} + k_1[\text{H}^\bullet][D] = 0$$

with $[\text{H}^\bullet]$ and $[D]$ the concentration of the hydrogen atoms and of the defects, respectively, and which are assumed to be proportional to the EPR intensity. The following rate constants are found: $k_1 = 2.8 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}$ and $k_2 = 1.2 \times 10^{-9} \text{ min}^{-1}$ leading to a half-life $t_{1/2} = 3.25 \text{ h}$ for the hydrogen atoms, which is about eight times smaller than in synthetic talc. Noteworthy, even in this case, the signal of the hydrogen atoms remain detectable a few days after irradiation.

These mechanisms imply that a delayed H_2 production occurs on several days after irradiation in these systems. However, the H^\bullet radiolytic yields estimated from EPR measurements suggest a H_2 yield around $2.10^{-16} \text{ mol J}^{-1}$ which is too low to be measured. Indeed and as stressed above, the hydrogen atoms observed in the EPR spectra are present in very weak amounts, which do not correspond to the values of the measured H_2 radiolytic yields (Figure 3). This suggests that different types of hydrogen atoms with different stabilities are found in the irradiated samples. A very minor part of them is very stable and is detected at room temperature. The major part is very reactive and is not detected by EPR.

When clay minerals are exposed to ionizing radiation, electron/hole pairs (e^-/h^+) are produced:^{3,16}



These electron/hole pairs (e^-/h^+) do not recombine into an exciton in clay minerals.¹⁶ EPR spectra of irradiated synthetic talc evidence the presence of trapped electrons (R4) and of hydrogen atoms (Figure 4a).



In a dry sample such as talc, the only source of hydrogen is the $-\text{OH}$ groups. EPR spectra evidence that the dissociative

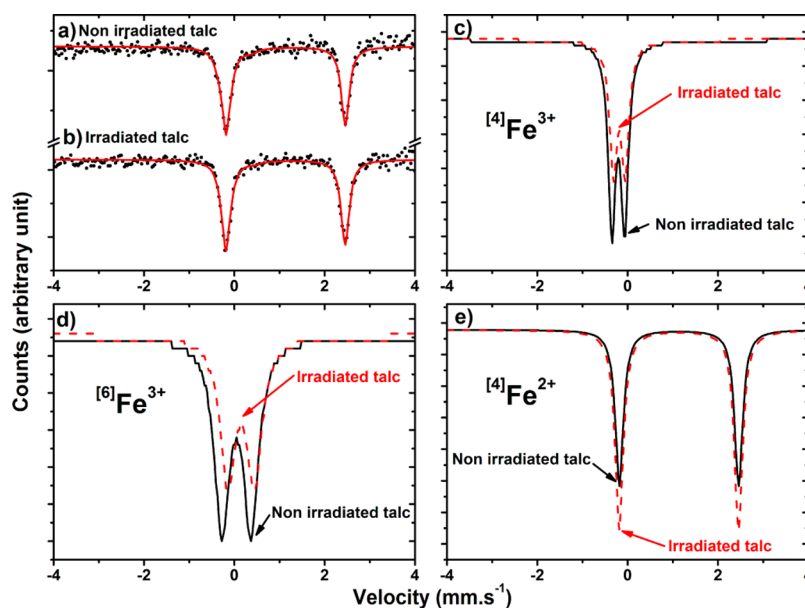


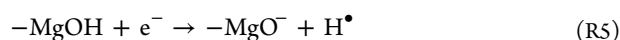
Figure 9. Mössbauer spectra of (a) nonirradiated natural talc: experimental data (black squares) and fitted data (red line), (b) irradiated natural talc: experimental data (black squares) and fitted data (red line). The different components of the fitted data (the black line corresponding to the data of the nonirradiated natural talc and the red dotted line to the sample irradiated at 20 kGy): (c) tetrahedral Fe(III), (d) octahedral Fe(III), and (e) tetrahedral Fe(II). The irradiation dose is 20 kGy.

Table 2. Different Site-Occupancies of Iron for Natural Nonirradiated (–) and Irradiated (+) Natural Talc and Mössbauer Parameters Using the Quadrupole Splitting Distributions (QSD) Model^a

site occupancy	irradiated	parameters		
		δ (mm s ⁻¹)	Δ (mm s ⁻¹)	%
[⁴]Fe ²⁺	–	1.138 ± 0.010	2.641 ± 0.020	83.8 ± 0.7
	+	1.135 ± 0.009	2.641 ± 0.019	90.4 ± 0.6
[⁴]Fe ³⁺	–	–0.207 ± 0.090	0.28 ± 0.15	8.2 ± 0.8
	+	–0.19 ± 0.15	0.262	4.7 ± 0.4
[⁶]Fe ³⁺	–	0.05 ± 0.29	0.64 ± 0.58	8.0 ± 0.1
	+	0.15 ± 0.50	0.59 ± 0.88	4.90 ± 0.45

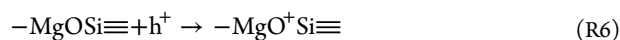
^aThe parameters are the isomer shift (δ) and the quadrupole splitting (Δ). The irradiation dose is 20 kGy.

electronic attachment on –MgOH takes place according to (R5), leading to the formation of the radical anion:



Note that the hole can also react with –MgOH, leading to the formation of –MgO[•] that is not detectable by EPR spectroscopy. The hydrogen atoms can then form H₂ (R1). The stability of the –MgO[•] defects indicates that the reverse of (R5) does not take place in these systems.

Holes create A-centers by interaction with the oxygen belonging both to the octahedral and tetrahedral sheets, i.e., with the Si–O bond perpendicular to the (*ab*) plane of talc:



The reactivity of natural talc is different. First, the H₂ radiolytic yield is 33 times smaller than in synthetic talc. Moreover, the created defects (D) decay with time, and the kinetic laws reveal that they recombine with hydrogen atoms according to (R2). We may also wonder why –MgO[•] defects are not detected by EPR. A potential explanation is that the electrons are scavenged by transition element cations present as impurities in the Luzenac talc. Iron(III) is the best scavenger candidate. This is confirmed by Mössbauer spectroscopy showing a net decrease in the amount of iron(III) both in the tetrahedral and octahedral sheets and an increase of the amount of iron(II) (Figure 9, Table 2). Gournis et al. also mentioned the reaction between iron(III) and hydrogen atom¹³ present in the clay structure to produce iron(II) and proton (R7).



These scavenging reactions lead to a smaller release of hydrogen atoms, and hence, to a reduced amount of H₂. Another candidate as an electron scavenger could be the Mn²⁺ ion, but it is present in fewer quantity than Fe³⁺ and its reduction to Mn(0) is unlikely. Consistently, no change in the Mn²⁺ signal was observed by EPR. We underline that the presence of transition element impurities, even in minor amounts (0.3% of Fe³⁺), can have a significant impact on the H₂ production under irradiation. This, of course, does not take place in synthetic talc which is very pure. In this last case, the H₂ yield is similar to the one measured in bulk water (4.5 × 10⁻⁸ mol J⁻¹), which indicates that the production of hydrogen atoms and their subsequent recombination are very efficient processes. At the doses used in the present study (a few hundreds of kGy), the amount of created hydrogen atoms is completely negligible as compared to the amount of available –O–H groups (roughly 0.2% for synthetic talc irradiated at 200 kGy). This means that the different hydrogen atoms will be

created far apart in both talc samples. Three cases can then be envisioned to account for reaction R1:

- Hydrogen atoms recombine within the same sheet, meaning that they will have to travel on long distances before encountering and reacting.
- Hydrogen atoms can be transferred to the basal surface. The basal surfaces of talc do not contain hydroxyl groups or active sites. At the basal surface or in the interlayer space, the environment will be highly confined, which will favor the encounter between hydrogen atoms that may also come from two adjacent layers.
- Hydrogen atoms can also be transferred to the edge surfaces of talc. The edges of talc particles are created by the breakage of Si–O or Mg–O bonds, leading to the formation of –O–H groups that will also be broken upon ionizing radiation. Indeed, it is well-known that basal and edge surfaces exhibit different types of reactivity.⁴⁴ Once again, hydrogen atoms may react at these edge surfaces.

We can hypothesize that surface reactions (i.e., the two latter cases) will be preferred over the first one. The long distances that hydrogen atoms have to travel before reacting account also for the decrease of the H₂ yield in natural talc as compared to the synthetic one, as the probability for the hydrogen atom to react with a Fe³⁺ ion (reaction R7) increases with the distance. Moreover, the Fe³⁺ ions are also traps for electrons, which leads to the decrease of the H₂ production.

Let us point out that smaller particles were observed by SEM for synthetic talc as compared to natural talc (Figure 2, in agreement with XRD data shown in SI-3). Nevertheless, the role of the particle size is questionable as the H₂ radiolytic yield in irradiated natural talc was shown not to depend on the grinding and on the particle size.

Lastly, previous experiments performed on irradiated solid materials such as clay minerals highlight the formation of hydrogen atoms, but they are detected at low temperatures (about 77 K),^{3,21,24,34,39–46} never at room temperature except in special designed structures.^{45,46} That is why it is remarkable that hydrogen atoms are detected in both talc samples at room temperature for few days. This surprisingly high stability can be attributed to the absence of water molecules, but also to the TOT structure of talc. Indeed, even a small amount of water molecules present in the interlayer space of TOT clay minerals seems to enhance the reactivity of the hydrogen atoms formed within the sheets. Much lower temperatures are then required to allow their detection by EPR.³ Moreover, even in nonswelling and perfectly anhydrous clay minerals such as kaolinite (1:1 or TO structure), hydrogen atoms are not detected at room temperature^{18,19,39,40} indicating that the TOT

structure plays a role in stabilizing hydrogen atoms. This suggests that the hydrogen atoms are stabilized in the octahedral sheet and protected by the presence of the two adjacent tetrahedral sheets. It is important to notice that defects created by gamma and beta irradiation in TOT clay minerals such as smectites are known to be unstable, meaning that they are not detectable at room temperature.²⁰ This behavior is not observed for both talc samples in the present study. This again highlights the fact that the absence of water molecules is a stabilizing factor, not only of hydrogen atoms, but also of defects, the TOT structure being also a stabilizing factor. The presence of transition element impurities, even in low amounts in natural samples, is a destabilizing parameter.

CONCLUSIONS

Ionizing radiation can induce radiolysis into oxides/hydroxides materials such as clay minerals and lead to a production of defects and H₂. Mechanisms of such production remain often poorly understood because of the intrinsic complexity of the studied materials (influence of various parameters such as structure, impurities, water content...). In anhydrous synthetic talc, H₂ radiolytic yield can be very high (same order of magnitude than in bulk water) highlighting a great efficiency of the lysis of the structural –OH groups and of the recombination of hydrogen atoms. The picture is rather different in natural talc. In this case, we have shown that the smaller H₂ radiolytic yield measured (30 times smaller than in synthetic talc) can be explained by an electron or hydrogen atom scavenging by transition element impurities (iron in the present case). The EPR measurements enabled us to propose detailed reaction mechanisms in irradiated talc. Lastly, both systems exhibit a rare and outstanding ability to trap hydrogen radicals during few days at room temperature. This ability arises from the particularly stabilizing 2:1 structure of clay minerals for hydrogen atoms trapped in the octahedral sheet as well as from the absence of water in the interlayer space. This work also paves the way to the understanding of the properties of talc as a catalyst.

The understanding of the reaction mechanisms leading to H₂ production and to defects formation in clay minerals is important in the context of the deep geological storage of nuclear waste. Clay minerals are examples of 2D confining materials in which a specific and interesting reactivity can be evidenced. The behavior of other clay minerals under irradiation with the effect of the presence of water is currently under study.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11396.

Sample characterization by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and X-ray diffraction, evolution of H₂ radiolytic yield as a function of relative humidity, and evolution of the EPR signal of synthetic talc as a function of the irradiation dose and as a function of the microwave power. (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: sophie.le-caer@cea.fr. Telephone: +33 169081558.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by a grant from Région Ile-de-France in the framework of DIM Oxymore. The SEM facility of the Institut de Minéralogie de Physique des Matériaux et de Cosmochimie is supported by Région Ile de France Grant SESAME 2006 N°I-07-593/R, INSU-CNRS, INP-CNRS, University Pierre et Marie Curie – Paris 6, and by the French National Research Agency (ANR) Grant ANR-07-BLAN-0124-01. The authors thank Dr. D. Simeone from LRC CARMEN of CEA Saclay for his help in XRD experiments.

REFERENCES

- (1) Brodie-Linder, N.; Le Caer, S.; Alam, M. S.; Renault, J. P.; Alba-Simionesco, C. H₂ Formation by Electron Irradiation of SBA-15 Materials and the Effect of Cu-II Grafting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14188–14195.
- (2) Brunet, F.; Charpentier, T.; Le Caer, S.; Renault, J. P. Solid-State NMR Characterization of a Controlled-Pore Glass and of the Effects of Electron Irradiation. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2008**, *33*, 1–11.
- (3) Fourdrin, C.; Aarrachi, H.; Latrille, C.; Esnouf, S.; Bergaya, F.; Le Caër, S. Water Radiolysis in Exchanged-Montmorillonites: The H₂ Production Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 9530–9537.
- (4) LaVerne, J. A. H₂ Formation from the Radiolysis of Liquid Water with Zirconia. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5395–5397.
- (5) Le Caer, S. Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation. *Water* **2011**, *3*, 235–253.
- (6) Le Caer, S.; Rotureau, P.; Brunet, F.; Charpentier, T.; Blain, G.; Renault, J. P.; Mialocq, J. C. Radiolysis of Confined Water: Hydrogen Production at a High Dose Rate. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 2585–2596.
- (7) Rotureau, P.; Renault, J. P.; Lebeau, B.; Patarin, J.; Mialocq, J. C. Radiolysis of Confined Water: Molecular Hydrogen Formation. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1316–1323.
- (8) Galambos, M.; Roskopfova, O.; Kufcakova, J.; Rajec, P. Utilization of Slovak Bentonites in Deposition of High-Level Radioactive Waste and Spent Nuclear Fuel. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2011**, *288*, 765–777.
- (9) Galambos, M.; Dano, M.; Roskopfova, O.; Sersen, F.; Kufcakova, J.; Adamcova, R.; Rajec, P. Effect of Gamma-Irradiation on Adsorption Properties of Slovak Bentonites. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2012**, *292*, 481–492.
- (10) Dano, M.; Galambos, M.; Roskopfova, O.; Rajec, P. Effect of Gamma-Irradiation on Mössbauer Spectra Shift of Bentonites. *Bezpečnost Jaderné Energie* **2012**, *20*, 362–365.
- (11) Bouniol, P.; Bjergbakke, E. A Comprehensive Model to Describe Radiolytic Processes in Cement Medium. *J. Nucl. Mater.* **2008**, *372*, 1–15.
- (12) Brey, R. R.; Rodriguez, R.; Harmon, J. F.; Winston, P. Investigation of Irradiated Soil By-products. *Waste Manage.* **2001**, *21*, 581–588.
- (13) Gourmis, D.; Mantaka-Marketou, A. E.; Karakassides, M. A.; Petridis, D. Effect of Gamma-Irradiation on Clays and Organoclays: a Mossbauer and XRD Study. *Phys. Chem. Miner.* **2000**, *27*, 514–521.
- (14) Holmboe, M.; Norrfors, K. K.; Jonsson, M.; Wold, S. Effect of Gamma-Radiation on Radionuclide Retention in Compacted Bentonite. *Radiat. Phys. Chem.* **2011**, *80*, 1371–1377.
- (15) Holmboe, M.; Wold, S.; Jonsson, M.; Garcia-Garcia, S. Effects of Gamma-Irradiation on the Stability of Colloidal Na⁺-Montmorillonite Dispersions. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *43*, 86–90.
- (16) Thomas, J. K. Physical Aspects of Radiation-Induced Processes on SiO₂, γ-Al₂O₃, Zeolites, and Clays. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1683–1734.
- (17) Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276.

- (18) Toriyama, K.; Lund, A.; Okazaki, M. Trapped Hydrogen Atoms Radiolytically Formed in Natural and Synthetic Kaolinites: an Electron Paramagnetic Resonance Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4697–4701.
- (19) Allard, T.; Balan, E.; Calas, G.; Fourdrin, C.; Morichon, E.; Sorieul, S. Radiation-Induced Defects in Clay Minerals: A Review. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **2012**, *277*, 112–120.
- (20) Sorieul, S.; Allard, T.; Morin, G.; Boizot, B.; Calas, G. Native and Artificial Radiation-Induced Defects in Montmorillonite. An EPR Study. *Phys. Chem. Miner.* **2005**, *32*, 1–7.
- (21) Hamilton, D. L.; Henderson, C. M. B. Preparation of Silicate Compositions by a Gelling Method. *Mineral. Mag.* **1968**, *36*, 832–838.
- (22) Bergaoui, L.; Lambert, J.-F.; Franck, R.; Suquet, H.; Robert, J.-L. Al-Pillared Saponites. Part 3-Effect of Parent Clay Layer Charge on the Intercalation-Pillaring Mechanism and Structural Properties. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, *91*, 2229–2239.
- (23) Karmous, M. S.; Ben Rhaiem, H.; Robert, J. L.; Lanson, B.; Ben Haj Amara, A. Charge Location Effect on the Hydration Properties of Synthetic Saponite and Hectorite Saturated by Na⁺, Ca²⁺ Cations: XRD Investigation. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *46*, 43–50.
- (24) Mialocq, J. C.; Hickel, B.; Baldacchino, G.; Juillard, M. The Radiolysis Project of CEA. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1999**, *96*, 35–43.
- (25) Fricke, H.; Hart, J. E. In *Radiation Dosimetry*, 2nd ed.; Attix, F. H., Roesch, W. C., Eds.; Academic Press: New York, 1966; Vol. 2, pp 167–232.
- (26) Morin, G.; Bonnin, D. Modeling EPR Powder Spectra Using Numerical Diagonalization of the Spin Hamiltonian. *J. Magn. Reson.* **1999**, *136*, 176–199.
- (27) Tabacaru, C.; Carlescu, A.; Sandu, A. V.; Petcu, M. I.; Iacomì, F. Effect of Annealing and Gamma Irradiation on Clay Mineral Properties. *Rev. Chim-Bucharest* **2011**, *62*, 427–431.
- (28) Angel, B. R.; Jones, J. P. E.; Hall, P. L. Electron-Spin Resonance Studies of Doped Synthetic Kaolinite.1. *Clay Miner.* **1974**, *10*, 247–270.
- (29) Morichon, É.; Allard, T.; Beaufort, D.; Quirt, D. An EPR Study of Native Radiation-Induced Paramagnetic Defects in Sudoite (Di-Trioctahedral Al–Mg Chlorite) from the Alteration Halo Related to Unconformity-Type Uranium Deposits. *Phys. Chem. Miner.* **2010**, *37*, 145–152.
- (30) Rancourt, D. G.; Ping, J. Y.; Berman, R. G. Mössbauer Spectroscopy of Minerals. *Phys. Chem. Miner.* **1994**, *21*, 258–267.
- (31) Feldman, V. I.; Sukhov, F. F.; Orlov, A. Y. Hydrogen Atoms in Solid Xenon: Trapping Site Structure, Distribution, and Stability as Revealed by EPR Studies in Monoisotopic and Isotopically Enriched Xenon Matrices. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 214511.
- (32) Barsova, L. I.; Yurik, T. K.; Spitsyn, V. I. Radiation Centers in Alkaline-Earth Hydroxides. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1986**, *35*, 879–883.
- (33) Di Valentin, C.; Ricci, D.; Pacchioni, G.; Chiesa, M.; Paganini, M. C.; Giamello, E. O– Radical Anions on Polycrystalline MgO. *Surf. Sci.* **2002**, *521*, 104–116.
- (34) Diwald, O.; Sterrer, M.; Knözinger, E.; Sushko, P. V.; Shluger, A. L. Wavelength Selective Excitation of Surface Oxygen Anions on Highly Dispersed MgO. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1707–1712.
- (35) Dolgov, S. A.; Kärner, T.; Lushchik, A.; Maarooos, A.; Nakonechnyi, S.; Shablonin, E. Trapped-Hole Centers in MgO Single Crystals. *Phys. Solid State* **2011**, *53*, 1244–1252.
- (36) Ito, T.; Watanabe, M.; Kogo, K.; Tokuda, T. Hydrogen-Chemisorption Centers on Magnesium Oxide Formed by Pre-Irradiation with Ultra-Violet Light. *Z. Phys. Chem.* **1981**, *124*, 83.
- (37) Sterrer, M.; Diwald, O.; Knözinger, E.; Sushko, P. V.; Shluger, A. L. Energies and Dynamics of Photoinduced Electron and Hole Processes on MgO Powders. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12478–12482.
- (38) Volkov, A. I. Resonance Energy Transfer from Solid to Adsorbed Molecules under Radiolysis of the N₂O-MgO System. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1986**, *82*, 815–829.
- (39) Allard, T.; Calas, G. Radiation Effects on Clay Mineral Properties. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *43*, 143–149.
- (40) Allard, T.; Ildefonse, P.; Del Villar, L. P.; Sorieul, S.; Pelayo, M.; Boizot, B.; Balan, E.; Calas, G. Radiation-Induced Defects in Dickites from the El Berrocal Granitic System (Spain): Relation with Past Occurrence of Natural Radioelements. *Eur. J. Mineral.* **2003**, *15*, 629–640.
- (41) Abdel-Monem, A. A.; Abdel-Razek, Y. A.; Hassan, G. M.; Eissa, H. M.; Rasheed, N. M.; Morsy, M. ESR Dosimetric Properties of Talc and Zircon. *Radiat. Meas.* **2010**, *45*, 71–77.
- (42) Kripal, R.; Shukla, A. K. EPR Studies of Mn²⁺-Doped Diammonium Hexaqua Magnesium(II) Sulfate. *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **2006**, *61*, 683–687.
- (43) Schosseler, P. M.; Weidler, P. G.; Gehring, A. U. Octahedral Sites in Talc Revisited: an EPR Study. *Clay Miner.* **1998**, *33*, 661–664.
- (44) Ramos-Bernal, S.; Negron-Mendoza, A. Radiation Heterogeneous Processes of ¹⁴C-Acetic Acid Adsorbed in Na-Montmorillonite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1992**, *160*, 487–492.
- (45) Gross, B.; Dilger, H.; Scheuermann, R.; Päch, M.; Roduner, E. Electron Paramagnetic Resonance Study of the Dynamics of H and D Atoms Trapped in Substituted Silasesquioxane Cages. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10012–10017.
- (46) Päch, M.; Stösser, R. Scavenger Assisted Trapping of Atomic Hydrogen in Si₈O₁₂-Cages. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8360–8365.



CrossMark
 click for updates

Cite this: *RSC Adv.*, 2017, 7, 526

Reaction mechanisms in swelling clays under ionizing radiation: influence of the water amount and of the nature of the clay mineral†

M. Lainé,^a E. Balan,^b T. Allard,^b E. Paineau,^c P. Jeunesse,^d M. Mostafavi,^d J.-L. Robert^b and S. Le Caër^{*a}

We have studied the H₂ production under ionizing radiation of water confined in synthetic saponite and montmorillonite as a function of the relative humidity. The H₂ radiolytic yields in the dry systems are very similar to that measured in a non-swelling clay mineral. They are 2–3 times higher with one water layer in the interlayer space, evidencing very efficient energy transfers and efficient recombination reactions due to a high confinement. With two water layers, the H₂ yields decrease as compared to the previous case, but remain higher than in bulk water, proving that recombination reactions of hydrogen atoms are less efficient. Electron paramagnetic resonance measurements evidence that reactivity changes significantly with the number of water layers. Saponite and montmorillonite give similar results, showing that reactivity is driven by the amount of water and that the details of the clay structure play a less important role. Lastly, the behavior of natural vs. synthetic swelling clays is discussed. The presence of impurities, even in small quantities, significantly alters energy transfers and has a positive implication for the geological nuclear waste management.

Received 7th October 2016
 Accepted 28th November 2016

DOI: 10.1039/c6ra24861f

www.rsc.org/advances

Introduction

Currently, the nuclear industry represents one of the best carbon footprint energy sources although the nuclear waste management remains a major issue. In particular, High Activity (HA) and Long Life-Medium Activity (LL-MA) nuclear wastes have to be isolated from our environment during several thousands of years until they reach the natural radioactivity. To tackle this issue, one of the alternatives chosen by several countries is deep geological disposal.^{1,2} In France, HA and LL-MA nuclear wastes would be buried at several hundred meters below the surface in a clay stratum. The corresponding clay minerals, mainly smectites, present good swelling and retention properties making them materials of choice for the long term disposal of nuclear wastes. However, these swelling clays contain both hydroxyl groups and water molecules and are prone to release H₂ when they are submitted to ionizing

radiation.^{3–9} This specific reactivity can have a significant impact on the safety of nuclear waste disposal.

Clay minerals, and more generally the phyllosilicates, are layered structures. Each layer can be decomposed in geometrically distinct sheets. One of these sheets is composed of TO₄ tetrahedral (T) sites usually occupied by Si⁴⁺, Al³⁺ or Fe³⁺ cations interconnected by three vertices, which combine themselves into pseudo-hexagons (TO₄)₆. This tetrahedral sheet is always bonded to an octahedral sheet formed of octahedral (O) sites, usually occupied by Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ or Fe²⁺ cations. Clay minerals are called dioctahedral if 2/3 of octahedral sites are filled by trivalent cations (such as montmorillonite) or trioctahedral if all octahedral sites are filled by divalent cations (such as saponite). When the basic layer consists in one octahedral sheet sandwiched by two tetrahedral sheets, the clay mineral is referred to as a 2 : 1 or TOT clay (Fig. 1). Because of the frequent substitution of cations in tetrahedral and/or octahedral sites, the layers can display an excess negative charge which is compensated by the insertion of cations in the interlayer space (Fig. 1). These cations can be surrounded by water molecules depending on the relative humidity of the medium. When water molecules penetrate between the layers, they force them apart, leading to a stepwise swelling. Consequently, 0, 1, 2 layer(s) of water molecules are usually found in the interlayer space around the cations,¹⁰ with basal spacings around 10, 12 and 15 Å, respectively. As the TOT layer has a thickness of 9 Å (Fig. 1), this implies that the interlayer space is a highly 2D confined environment.

^aLIONS, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris Saclay, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France. E-mail: sophie.le-caer@cea.fr

^bIMPMC, Sorbonne Universities, UPMC, CNRS UMR-7590, MNHN, IRD, 4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France

^cLaboratoire de Physique des Solides, CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay Cedex, France

^dLaboratoire de Chimie Physique, CNRS/Université Paris-Sud, Bâtiment 349, F-91405 Orsay, France

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6ra24861f



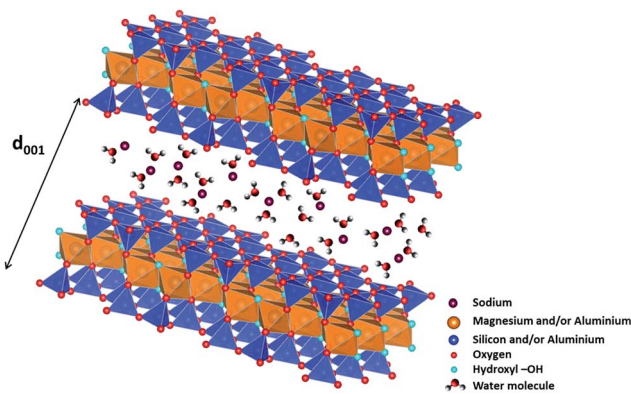


Fig. 1 Structure of 2/1 phyllosilicates (TOT), two TO_4 ($\text{T} = \text{Si}^{4+}$ and/or Al^{3+}) tetrahedral sheets on each side of an octahedral sheet occupied by magnesium and/or aluminium cations, forming 2D layers (figure made using the VESTA software).¹¹ Each TOT layer has a thickness of roughly 9 Å. Compensating cations (here sodium) are present in interlayer space and are surrounded by water molecules. The d_{001} value obtained from X-ray diffraction experiments enables determining the thickness of the interlayer space, and hence, the number of water layers in it.

Despite its environmental significance, only few studies discuss the behavior under radiation of those complex and confining systems.^{5,12–17} Indeed, energy transfer phenomena should be correctly considered as well as pathways of reactive species within the interlayer space of clay minerals that is highly confined, and in which specific effects may be expected. In a previous study,⁵ we have focused our attention on natural montmorillonites of Camp-Berteau (Marocco). The purpose of the present work is to understand in details how the nature of the clay mineral and the water content influence the H_2 production under ionizing radiation. In this framework, synthetic montmorillonite and saponite (TOT clay minerals) were chosen as representative models of swelling clays that will help understanding the processes at stake. Their chemical formulae are respectively $\text{Na}_{0.5}(\text{Al}_{1.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ for montmorillonite and $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_3(\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ for saponite. The difference between these minerals is thus related to the location of the excess negative charge of the TOT layers, *i.e.* in the octahedral or the tetrahedral sheet, respectively. The determination of H_2 production yields as a function of the relative humidity together with EPR measurements provides a picture of H_2 reaction mechanisms. Pulse radiolysis experiments performed at the picosecond time scale on natural films, together with previous results obtained with natural montmorillonites⁵ will help understanding the reactivity differences between natural and synthetic samples. The implications for the nuclear waste management will then be discussed.

Experimental

Sample conditioning, irradiation and gas chromatography

Synthetic montmorillonite and saponite were synthesized using high purity chemicals (99.9%) by hydrothermal method from

gels of appropriate compositions prepared according to conventional gelling method.^{18–20}

The samples were first dehydrated at 100 °C for 24 hours in order to remove any water remaining from synthesis and then placed in different desiccators at known relative humidity (RH) until equilibrium is reached: 3% (using silica gel), 11% (LiCl saturated solution), 43% (K_2CO_3 saturated solution), 74% (NaNO_3 saturated solution) and 97% (K_2SO_4 saturated solution). Sample weight stability attests that equilibrium is reached. The driest possible state without damaging the clay structure (0%) was obtained by heating the samples directly in the irradiation ampoules (see below) under primary vacuum at 110 °C for 48 hours. The samples were controlled by a thorough characterization; infrared spectroscopy (IR), thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction (XRD) are given in ESI SI-1, SI-2 and SI-3,[†] respectively. The total water content of each sample was determined from TGA measurements (see below).

The conditioning procedure for irradiation experiments and gas chromatography analysis was previously described.²¹ Briefly, samples were placed in a Pyrex glass ampoule and then irradiated using a Titan Beta, Inc. linear accelerator (LINAC)²² with 10 MeV electron pulses of 10 ns duration at a repetition rate of 2 Hz to avoid macroscopic heating. The dose per pulse (30 ± 2 Gy per pulse, with $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1}$) was determined using the Fricke dosimetry.²³ H_2 formed under irradiation was measured by gas chromatography ($\mu\text{GC-R3000}$ SRA Instrument) using ultra-high purity argon as a carrier gas. Samples were also characterized after irradiation to ensure that irradiation conditions have no effect on their water content (see SI-4[†]).

Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric Analysis (TGA) were performed with a Mettler-Toledo TGA/DSC 1 analyzer. Samples were placed in 70 μL alumina crucibles and heated to 900 °C at a heat flow of 10 °C min^{-1} under a dinitrogen flux of 50 mL min^{-1} . Data were analyzed with the STAR^c software. Differential Thermal Analysis (DTA) was also obtained by plotting the derivate function of TGA data in order to identify the different weight loss domains: roughly from 40 to 110 °C and from 110 to 200 °C (SI-2[†]).

Electron paramagnetic resonance (EPR)

EPR experiments were carried out at low temperature (90 to 240 K) at a microwave power of 1 mW thanks to a Bruker EMX plus spectrometer in X-band bridge (9.1–9.6 GHz) equipped with a cold nitrogen flux device. The sample conditioning and subsequent irradiation was performed according to the method previously described.²¹ Our previous study evidenced that 15 kGy was an appropriate dose to perform the EPR measurements. Therefore all the spectra presented below were recorded at this dose. Data were analyzed with the Win EPR software and modeled spectra were obtained using the ZFSFIT code which is based on a numerical diagonalization of the spin Hamiltonian.²⁴

Picosecond pulse radiolysis experiments

Pulse radiolysis experiments (transient absorption spectroscopy measurements) were carried out at the ELYSE facility.^{25–27} The



overall time resolution of the set-up is 10 ps. It consists of a pump-probe experiment where reactive species are generated directly in the samples by an electron beam and then detected by UV-Visible spectroscopy. Investigated samples were prepared in the form of self-supporting films with a thickness optimized (about 500 μm) so as to be optically transparent but to allow signal detection. This could not be achieved with synthetic samples due to the opacity of the films obtained. To overcome this issue, two natural clay minerals were used instead: a montmorillonite from Arizona $\text{Na}_{0.555}(\text{Al}_{1.375}\text{Mg}_{0.535}\text{Fe}_{0.085}^{3+})(\text{Si}_{3.975}\text{Al}_{0.025})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (ref. 28) and a beidellite from Idaho $\text{Na}_{0.474}(\text{Al}_{1.812}\text{Mg}_{0.09}\text{Fe}_{0.112}^{3+})(\text{Si}_{3.574}\text{Al}_{0.426})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.²⁹ These natural samples have been chosen because they display a contrasted location of the excess negative charge, *i.e.* mainly octahedral for the montmorillonite and mainly tetrahedral for the beidellite, as for the synthetic samples. They also contain different amounts of structural iron Fe^{3+} . The films were prepared by successive deposition from aqueous suspensions.²⁸ They were then placed in front of the electron beam in a controlled relative humidity chamber, designed for that purpose, and equipped with pellicle uncoated windows allowing the passage of the laser beam. Two significantly different relative humidities were studied: 11% and 97%. Due to the very low absorbance of the species detected, the signal was monitored at 782 nm only. At this wavelength, only the electron, which has a high molar extinction coefficient, is expected to give a signal.^{30–33} Unfortunately, due to the low detected absorbances, it was then impossible to record the spectrum of the electron.

Results and discussion

Water amount and dihydrogen production measurements

TGA measurements of synthetic montmorillonite (Fig. 2a) and saponite (Fig. 2b) enable us to monitor the weight loss during

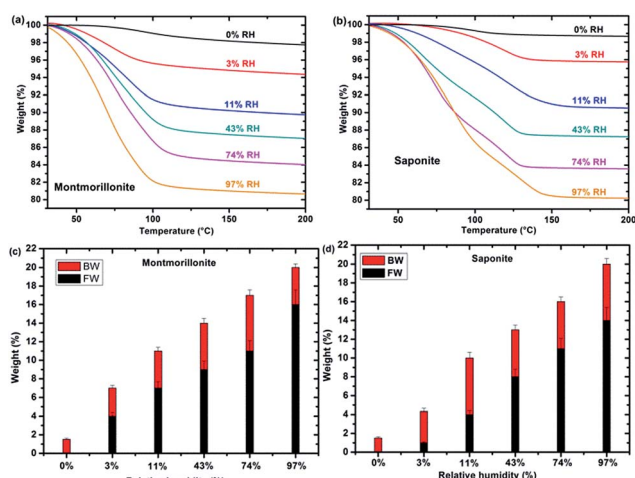


Fig. 2 TGA from 30 to 200 °C of synthetic montmorillonite (a) and saponite (b) according to relative humidity (upper part). Free Water (FW, in black), Bonded Water (BW, in red) and Total Water Content (TWC) (in weight percent) are represented for synthetic montmorillonite (c) and saponite (d) (lower part).

the heating of the sample and, hence, to determine the water “type” together with the corresponding weight percentage (%) as a function of RH (Fig. 2c and d). Bonded Water (BW) corresponds to water molecules strongly bonded to the cation and to the surface of the sheets. Free Water (FW) corresponds to water molecules more weakly bonded. The sum represents the total water content. Roughly, free water weight loss occurs between 40 and 110 °C while bonded water weight loss occurs between 110 and 200 °C. Fig. 2c and d show that the bonded water content is almost constant, within the error bars, with RH in both systems, whereas free water increases with relative humidity, as expected. In samples at 0% RH, only BW is present. FW is detected at 3% RH for montmorillonite and saponite.

Under irradiation, dihydrogen is produced. The cumulated H_2 production evolves linearly with the dose, for the whole sets of samples and relative humidity conditions (see SI-5†). The corresponding H_2 radiolytic yields, expressed in mol J^{-1} (Fig. 3a) were obtained from the slope of the lines.

The evolution of the H_2 yield with RH is similar for montmorillonite and saponite, indicating that the excess charge location in the clay structure only plays a minor role on the mechanisms of H_2 production in synthetic samples. In parallel, the number of water layers in the interlayer space (Fig. 3b) was determined from XRD d_{001} values (see SI-3†). A direct comparison of both trends suggests that the amount of inter-layer water molecules strongly affects the H_2 production. For the driest state (0%), the H_2 radiolytic yield measured for both samples ($(4.3 \pm 0.1) \times 10^{-8}$ and $(3.1 \pm 0.2) \times 10^{-8} \text{ mol J}^{-1}$ for montmorillonite and saponite, respectively) is lower than the one measured in bulk water ($4.5 \times 10^{-8} \text{ mol J}^{-1}$), but consistent with the value recently obtained in non-swelling clay minerals ($(2.9 \pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ mol J}^{-1}$ in talc).²¹ At 0% RH, the higher d_{001} value measured in the case of montmorillonite as compared to saponite may account for the higher H_2 yield determined at this RH (Fig. 3b). Noteworthy, if one water layer is always present, even in the driest state, TGA measurements evidence that only bonded water (and not free water) is found in both samples at 0% RH (Fig. 2c and d).

From 0% to 11% RH, the H_2 production yield strongly increases and becomes even higher than the value obtained in bulk water. The d_{001} is still consistent with one water layer in the interlayer space but the number of water molecules increases with RH as attested by ATR-FTIR measurements (SI-1†). A full energy transfer occurs from the irradiated layers to the inter-layer space.

Compared with bulk water, the dissociation of the O–H bond could be facilitated by interaction with inter-layer sodium cations, which increases the O–H bond polarization.³⁴ Moreover, the molecules being highly confined into the interlayer space (about 2.5 Å), the recombination of reactive species and formation of H_2 molecules could be favored.

At higher RH, from 11% to 74%, the H_2 radiolytic yield is first stable (11–43% RH) and then decreases slightly, but still remains higher than in bulk water.

In this RH range, more water molecules penetrate in the interlayer space (≈ 5 Å) where globally two water layers are observed. The confinement effect becomes less pronounced



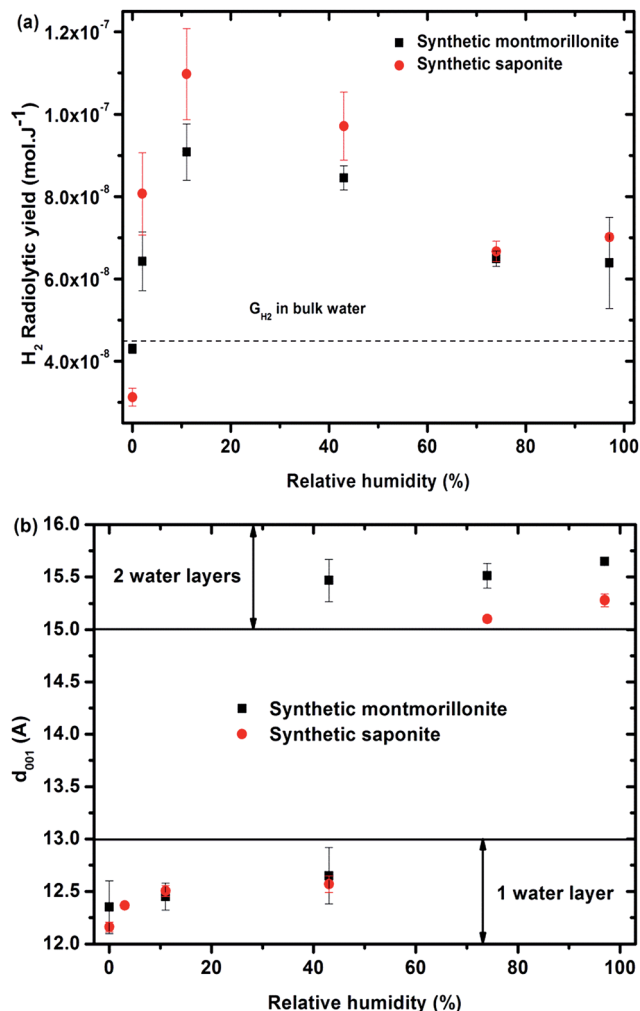


Fig. 3 (a) H₂ radiolytic yields as a function of the relative humidity for synthetic montmorillonite (■) and saponite (●). The value obtained in liquid bulk water is given as a comparison (4.5×10^{-8} mol J⁻¹) to unravel the specific behavior of confined water. (b) d_{001} distance as a function of the relative humidity obtained for synthetic montmorillonite (■) and saponite (●). No value for montmorillonite at 3% RH is given here, as the assignment of the peaks was unlikely in this case. For the montmorillonite at 43% RH, two peaks were obtained that account for the simultaneous presence of 1 and 2 water layer(s) in the interlayer space (see SI-3†).

and the recombination of hydrogen atoms is less efficient. Adsorbed water molecules are also present. Above 74% RH, the H₂ radiolytic yield remains constant. The water molecules being organized in two water layers in the interlayer space, a fraction of water molecules exhibits a bulk-like behavior^{34–37} and direct radiolysis of water also takes place. Indeed, the water mass percentage is about 20% in the most hydrated samples (Fig. 2c and d).

Electron paramagnetic resonance experiments to identify the radical defects created upon irradiation

Only paramagnetic defects are detected by EPR in irradiated samples. Contrary to our previous results on talc,²¹ these defects

are not stable and only observed at low temperatures. The spectra obtained at 90 K for both clays with various water contents look very similar (Fig. 4 for montmorillonite; the spectra obtained for saponite are given in SI-6†). This is an additional evidence that the reaction mechanisms under ionizing radiation are very similar, whatever the charge location in the layer of the swelling clay. Thus, only the spectra of montmorillonite will be discussed in further details afterwards (see SI-6† for saponite results). At 0% RH (*i.e.*, the driest system, Fig. 4a), radical H[•] atoms (*i.e.*, electron trapped on a proton) are detected. Their signal consists of a doublet centered at $g_{\text{eff}} = 2.026$ with a hyperfine splitting of 50.3 mT.^{21,27} Note that the actual g -value of this centre differs from the effective one because of the relatively high value of the hyperfine interaction (with respect to Zeeman splitting). The g -value (~ 2.002) obtained at a second order perturbation level³⁸ is similar to previously reported values for H[•] atoms in other irradiated clay minerals.^{5,21,38} A superhyperfine structure is observed, due to the proximity of nonzero nuclear spin atoms such as ²⁵Mg.^{21,39} The central part of the spectrum displays an overlap of spectra related to six distinct paramagnetic centers, labelled from (1) to (6) (Fig. 4d, Table 1). A tentative identification of these centers can be done from measured EPR parameters (g -tensor principal values), based on literature data.^{21,40–49}

The centers (1) and (4) are attributed to “–MgO[•]” ion-radicals in different environments arising from the lysis of the MgO–H bond, as already observed in MgO samples^{43–49} and in synthetic talc.²¹ It corresponds to a hole located on an oxygen atom not bonded to silicon and linked to magnesium atoms. Using formal ionic charges, the defects detected by EPR are

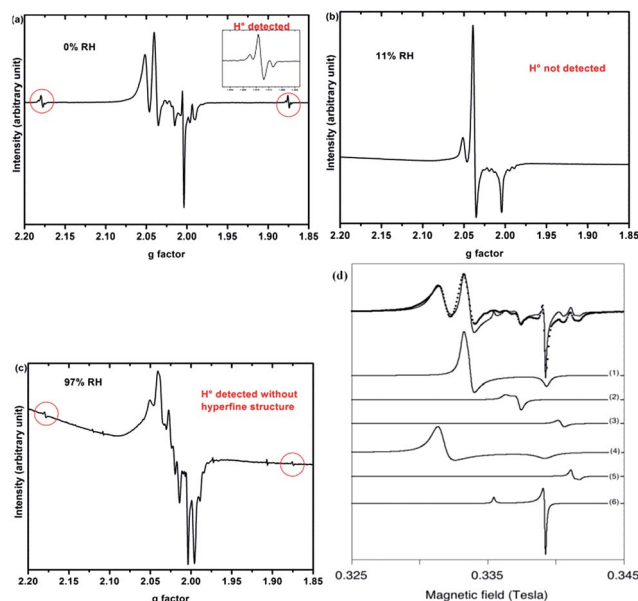


Fig. 4 EPR spectra of synthetic montmorillonite at (a) 0% RH, (b) 11% RH and (c) 97% RH irradiated at 15 kGy. The g -values are effective ones. The spectra are recorded at 90 K. (d) Experimental data (black dots) of montmorillonite 0% with the corresponding fit (black line) together with the six components of this fit. Corresponding g values are summarized in Table 1.



Table 1 g -Values of the 6 defects identified in Fig. 4(d) according to the simulation of the experimental data

Center		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
g	\perp	2.0365	2.0145	1.9965	2.0495	1.9920	2.0035
	\parallel	2.0028	2.0210		2.0035	1.9885	2.0260
Attribution		$-\text{O}^{\cdot-}$	Unknown	Trapped e^-	$-\text{O}^{\cdot-}$	Trapped e^-	Unknown

more explicitly described as $-(\text{Mg}^{2+})_n(\text{O}^{\cdot-})$ where n is the number of Mg atoms coordinated to the oxygen.⁵⁰ Except in the description of reaction mechanisms, this defect will be referred to as $-\text{O}^{\cdot-}$ hereafter. The isotropic signal at $g = 1.9965$ (center (3)) was also observed in synthetic talc ($g = 1.996$)²¹ and is attributed to a trapped electron according to its g value lower than $g_e = 2.0023$ for the free electron. Similarly, the center (5) displays a g value lower than the one of the free electron, indicating a trapped electron in a non-isotropic configuration. The remaining last two centers (2) and (6) are present in both irradiated montmorillonite and saponite (Fig. 4a and SI-6[†]). Although not fully identified, they share some similarity with O hole centers located on the Si-O bond of other clay samples such as kaolinite or natural montmorillonite.⁵¹ Unfortunately, under our experimental conditions and due to the instability of defects at room temperature, we were not able to perform angular variation experiments. Therefore, a more detailed assignment of the defects was not possible.

When the relative humidity increases, the EPR spectrum changes drastically (Fig. 4b). At 11% RH, hydrogen atoms are no longer detected and the signal of the defects is clearly modified. Centers (1) and (4) (corresponding to $-\text{O}^{\cdot-}$) and (6) are still present; whereas the three other defects are hardly detected. According to those results, the $-\text{O}^{\cdot-}$ ion-radicals are still formed but not in the same proportion as at 0% RH. At 97% RH, with two water layers in the interlayer space (Fig. 4c), H^{\cdot} radicals are detected again but without any superhyperfine structure, suggesting that these H^{\cdot} radicals are not in the same environment as those detected in Fig. 4a. The lack of super-hyperfine structure leads us to hypothesize that they are located farther from Mg atoms, potentially in the interlayer space or in the ditrigonal cavity.

The six centers described in Fig. 4a are still present but their spectrum is superimposed to broad signal centered around $g = 2.025$. The width of this new signal likely originates from magnetic interactions between the centers, suggesting that it is related to some clustering of the defects.

The EPR spectra thus evidence that reaction mechanisms are very sensitive to the water content of the samples. For example, $-\text{O}^{\cdot-}$ centers (1) and (4) have their respective intensities that greatly change in proportion with RH. Globally, the intensity of the EPR spectra, normalized to the sample mass, decreases when RH increases. Fig. 5 shows the evolution of the intensity of the EPR signal with RH for both samples. Spectra are normalized with respect to the same sample mass. Relative humidity has an important impact on the nature and the amount of the created defects. The decrease of the amount of defects with RH highlights the protective effect of water on the formation of defects, as already observed in the case of nanoporous silica.⁸

Picosecond pulse radiolysis experiments

A more thorough understanding of the first stages of reactions issued from the ionizing radiation-matter interaction can be obtained from pulse radiolysis experiments. As stated in the experimental section, the production of films that are thick enough but remain optically transparent is a prerequisite for that kind of experiments and has been achieved only for natural swelling clay samples (montmorillonite and beidellite) with similar difference in charge location as the natural ones. This allows us to compare the short time reactivity in the two natural samples, which still display a different charge location in the structural layers. As the observed signal is very weak and, in order to increase the signal/noise ratio, it was chosen to work at 782 nm, which is the fundamental wavelength of the laser. Moreover, this wavelength range (700–800 nm) is known to be characteristic of the signature of the solvated electron in water.^{52,53} The kinetics, depicted in Fig. 6, is thus attributed to the decay of the electron. Fig. 6a presents the evolution of normalized absorbance at 782 nm for both montmorillonite

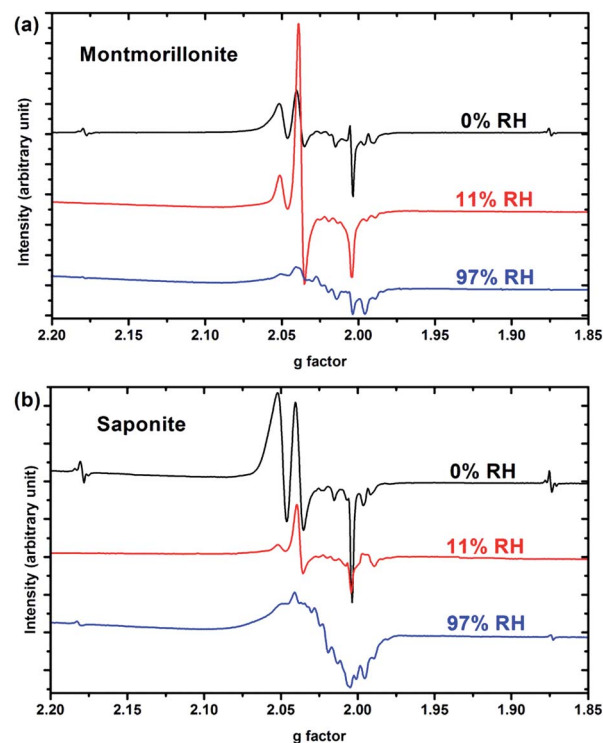


Fig. 5 EPR spectrum of (a) synthetic montmorillonite and (b) synthetic saponite at 0%, 11% and 97% RH irradiated at 15 kGy. The spectra are recorded at 90 K. Spectra are normalized with respect to the same sample mass and reported as a function of effective g -values.



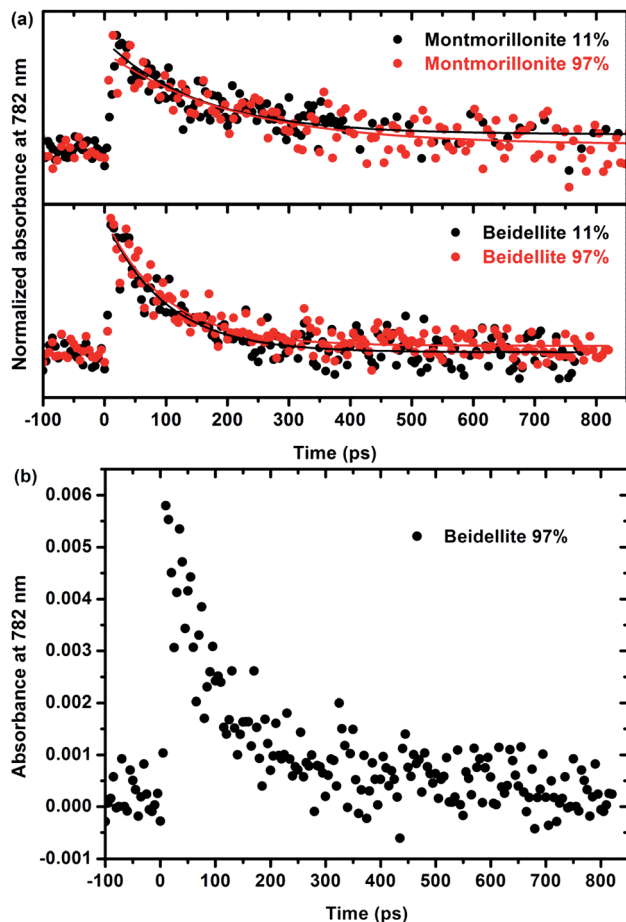


Fig. 6 (a) Normalized absorbance at 782 nm of the electron decay and corresponding fits for natural swelling clays: Arizona montmorillonite (upper part) and beidellite (lower part) at two relative humidities. The corresponding time constants are 180 ± 30 ps for the montmorillonite from Arizona and 100 ± 10 ps for beidellite. The fits do not depend on RH. (b) Absorbance at 782 nm of the electron decay in natural beidellite at 97% relative humidity showing the very low values of the measured absorbance (0.006 at the maximum).

from Arizona and beidellite at two different relative humidities whereas Fig. 6b highlights the low absorbance value obtained for these systems. For each sample, relative humidity has no significant influence on the electron decay: the signals are very similar and the characteristic time constants are the same, whatever RH. This suggests that the detected electrons are formed and trapped within the layer.

Moreover, electrons decay very quickly (a few hundreds of ps), as compared to a few microseconds in bulk water.^{54,55} They are quickly trapped in the material, likely by impurities such as Fe^{3+} . This interpretation is consistent with the lack of relation between the water content and the kinetics. It is also consistent with the shorter time (100 ± 10 ps) measured in beidellite as compared to montmorillonite from Arizona (180 ± 30 ps). Beidellite indeed displays a higher amount of Fe^{3+} (about 32% more) than montmorillonite. Noteworthy, the reduction of Fe^{3+} is difficult to observe by EPR. Nevertheless, the behavior of the two samples remains relatively close. As stated above, the

location of the charge in the clay structure does not seem to have a major influence on its reactivity neither at short time (ultra-fast spectroscopy with natural samples) nor at long time (radiolytic yields and EPR experiments for synthetic samples). The reactivity appears to be mainly controlled by transition element impurities in the natural samples and by the water amount in the synthetic samples. The nature of the swelling clay itself plays a less important role.

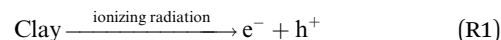
Discussion

Synthetic montmorillonite and saponite exhibit the same evolution of their dihydrogen radiolytic yield (G_{H_2}) with RH (Fig. 3). All our experimental data evidence that, for the synthetic samples, the H_2 radiolytic yields are mainly controlled by the amount and the nature of water, and not by the composition of the sheets.

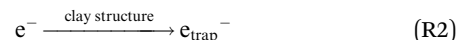
The hydration state of swelling clay minerals can be rationalized thanks to literature data.³⁶ At very low relative humidity (from 0.1 to 2%), water molecules are adsorbed at the edge or at the surface of sheets and they hydrate cations at the external surfaces of sheets. These first water molecules are strongly bonded. For one water layer, cations and water molecules are usually located in the interlayer midplane.^{36,56,57} They interact with the cations and are not prone to form inter-molecular hydrogen bonds at low RH.⁵⁸ The corresponding concentration of the compensating cation is very high (more than 10 mol L^{-1}). Nevertheless, the sodium cations are not reactive towards the electron. The introduction of additional water molecules will then enable the formation of a H-bond network in the inter-layer space. They exhibit infrared spectra similar to those of bulk water with a maximum around 3400 cm^{-1} for the O-H stretching band.⁵⁹ At the highest RH (>70%), another type of water molecule occurs in the intergranular porosity,³⁶ *i.e.* the space between the clay particles. They exhibit a “bulk water” behavior.

At 0% relative humidity, one water layer is present (Fig. 3b) but it consists of “bonded water” as proven by TGA in Fig. 2c and d. This leads to a radiolytic yield lower than the one in bulk water but consistent with values obtained in synthetic talc²¹ ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), which is a TOT clay mineral without water molecules in its interlayer space ($(2.9 \pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ mol J}^{-1}$). These bonded water molecules together with structural -OH groups lead to H_2 yield similar to that of talc which possesses only structural hydroxyl groups and possibly some water molecules adsorbed on the border of sheets.

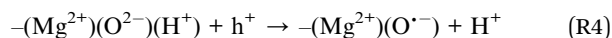
Upon irradiation, electron/hole pairs (e^-/h^+)^{5,17} are generated:



Electrons can be trapped in the structure as proven by EPR spectroscopy (Fig. 4a):



As in talc,²¹ a source of hydrogen is dissociative electronic attachment on $-\text{MgOH}$, leading to the formation of $-\text{MgO}^-$ that is not detectable by EPR (R3). Moreover, the hole leads to the formation of the $-\text{O}^{\cdot-}$ defect and of H^+ (R4) that can lead to the formation of the hydrogen atom after reduction (R5). Hydrogen atoms dimerize then into H_2 (R6).



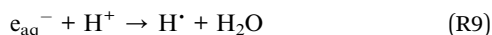
Noteworthy and contrary to talc, the presence of the water molecules in the interlayer space destabilizes significantly the defects detected by EPR. This may be attributed to a fluctuation of the local electric field. Indeed, in talc, the defects are stable at room temperature. Even the hydrogen atoms are stable at 300 K for few days.²¹ In the present case, the defects are detected in the temperature range 90–240 K but are no longer present at 300 K.

When RH increases, the contribution of water molecules to the H_2 yield, in addition to the one of $-\text{OH}$ groups and bonded water molecules, is revealed.

From 3 to 11% RH, the water layer in the interlayer space exhibits a very specific behavior. Indeed, the O–H bond is weakened by electronic impoverishment. So, during irradiation, this confined water having only a few degrees of freedom is easily broken by efficient energy transfer (*i.e.* electron transfer here) mechanisms from the layers to the interlayer space (as no transition element impurities are present). Electron and hole can migrate in the interlayer space where the first is hydrated whereas the other can react with confined water:



Solvated electron and hydrogen radical formed in the clay structure can react to form dihydrogen (R6):



All these reactions are favored by the confined geometry (2.5 Å) in one direction. This change in reaction mechanisms is reflected by the change in EPR spectra when increasing RH (Fig. 4a and b). The presence of free water (Fig. 2) destabilizes the hydrogen atom, even it is formed within the layers, and it is no longer detected (Fig. 4b). Noteworthy, trapped electrons are not present at 11% RH (Fig. 4b). This proves that they have been efficiently transferred to the interlayer space. Water has indeed an impact on the relative amount of the defects created in the layers, such as $-\text{O}^{\cdot-}$.

When RH increases from 43 to 97%, a second water layer is present in the interlayer space. The environment is less

confined (interlayer spacing about 5 Å), making those previous mechanisms less efficient. Moreover, the radiolysis of adsorbed water molecules will also take place. Hence, dihydrogen radiolytic yields decrease to a constant value comparable to the bulk water value. Again, EPR spectra evidence a change in the reaction mechanisms (Fig. 4c). Even if the presence of a broad paramagnetic component complicates the interpretation, hydrogen atoms are clearly detected. They may be formed in the interlayer space, and no longer in the phyllosilicate layers. The detection of these hydrogen atoms indicates a stabilizing role of the clay compared to what is observed in other materials. Nevertheless, they are only detected at low temperatures, contrary to the case of talc,²¹ which has no water molecules.

In synthetic swelling clay minerals the reactivity is thus controlled by the water amount, as the energy transfer from the materials to the interlayer space is total. It is not the case in natural swelling clay minerals where the presence of impurities as Fe^{3+} decreases markedly the efficiency of the energy transfer by trapping electrons. This is evidenced in Fig. 6, where the trapping of electrons takes place in hundreds of ps after the electron pulse, depending on the Fe^{3+} content, whereas in bulk water, the lifetime of the electron is a few microseconds. Indeed, as measured in natural montmorillonites from Camp-Berteau⁵ where Fe^{3+} is present, the H_2 radiolytic yield is always smaller than the value in water. Thus, the efficient trapping of electrons by trivalent iron ions prevents the dihydrogen formation, as Fe^{3+} is known to be a good scavenger of the pre-solvated electron:



Concerning the geological disposal, the use of a natural swelling clay, that has good water retention properties to avoid the leak of nuclear waste, with a high Fe^{3+} content seems to be recommended to avoid dihydrogen production. Nevertheless, the reduction of structural trivalent iron in smectite by (bio) chemical reactions is known to increase layer charge and cation exchange capacity, albeit with decreasing swelling capacity owing to some collapse of layers, particularly in the case of K^+ fixation.⁶⁰ If such results are confirmed in the case of the radiolytic reduction of iron (electron displacements inside the layer), then the corresponding evolution of properties will have to be taken into account in the safety assessment of nuclear waste disposals. In addition, as the H_2 radiolytic yield increases with RH in natural samples,⁵ the production of H_2 will be minimized if the RH can be kept as low as possible.

Conclusions

We have studied here the behaviour under ionizing radiation of two prototype synthetic swelling clay minerals (montmorillonite and saponite). The evolution of the radiolytic yield is strongly dependent on the relative humidity: it increases from a value comparable to the one obtained in synthetic anhydrous clay minerals²¹ to a maximum value (more than twice the value in bulk water) and then decreases but remains slightly higher than the value in bulk water, due to the lowering of the confinement



effect. The high values measured highlight the great efficiency of the energy transfer from the sheets to the interlayer space and the strong recombination of reactive species (hydrogen atoms) within the highly confined interlayer space. Moreover, the H₂ yields measured are very similar in both clay minerals: energy transfer is very efficient and the reactivity is driven by the water amount, not by the location of the excess negative charge.

This picture is quite different in natural swelling clay minerals. In this case, we have shown through picosecond pulse radiolysis that electrons are quickly (100–200 ps) trapped by transition element impurities inside the layers. In natural systems, the reactivity is driven by the amount of the impurities that are able to trap the electrons.

Concerning the radiolytic production of H₂, the best choice for swelling clay minerals as engineered barrier for deep geological disposal of nuclear wastes is natural clay minerals, with a significant content in Fe³⁺ that will trap electrons and prevents their transfer to the interlayer space. In this case, the RH has to be as low as possible to minimize the H₂ production under ionizing radiation.

Acknowledgements

This work was supported by a grant from Région Ile-de-France in the framework of DIM Oxymore. The authors thank Dr D. Simeone from LRC CARMEN of CEA Saclay for his help in XRD experiments.

Notes and references

- 1 B. Grambow, *Elements*, 2016, **12**, 239–245.
- 2 W. Miller, R. Alexander, N. Chapman, J. McKinley and J. A. T. Smellie, *Geological Disposal of Radioactive Wastes and Natural Analogues*, Elsevier, 9th edn, 2000.
- 3 N. Brodie-Linder, S. Le Caer, M. S. Alam, J. P. Renault and C. Alba-Simionesco, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 14188–14195.
- 4 F. Brunet, T. Charpentier, S. Le Caer and J. P. Renault, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 2008, **33**, 1–11.
- 5 C. Fourdrin, H. Aarrachi, C. Latrille, S. Esnouf, F. Bergaya and S. Le Caër, *Environ. Sci. Technol.*, 2013, **47**, 9530–9537.
- 6 J. A. LaVerne, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 5395–5397.
- 7 S. Le Caer, *Water*, 2011, **3**, 235–253.
- 8 S. Le Caer, P. Rotureau, F. Brunet, T. Charpentier, G. Blain, J. P. Renault and J. C. Mialocq, *ChemPhysChem*, 2005, **6**, 2585–2596.
- 9 P. Rotureau, J. P. Renault, B. Lebeau, J. Patarin and J. C. Mialocq, *ChemPhysChem*, 2005, **6**, 1316–1323.
- 10 E. Ferrage, B. Lanson, B. A. Sakharov and V. A. Drits, *Am. Mineral.*, 2005, **90**, 1358.
- 11 K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, **44**, 1272–1276.
- 12 P. Bouniol and E. Bjergbakke, *J. Nucl. Mater.*, 2008, **372**, 1–15.
- 13 R. R. Brey, R. Rodriguez, J. F. Harmon and P. Winston, *Waste Manag.*, 2001, **21**, 581–588.
- 14 D. Gournis, A. E. Mantaka-Marketou, M. A. Karakassides and D. Petridis, *Phys. Chem. Miner.*, 2000, **27**, 514–521.
- 15 M. Holmboe, K. K. Norrfors, M. Jonsson and S. Wold, *Radiat. Phys. Chem.*, 2011, **80**, 1371–1377.
- 16 M. Holmboe, S. Wold, M. Jonsson and S. Garcia-Garcia, *Appl. Clay Sci.*, 2009, **43**, 86–90.
- 17 J. K. Thomas, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1683–1734.
- 18 D. L. Hamilton and C. M. B. Henderson, *Mineral. Mag.*, 1968, **36**, 832–838.
- 19 L. Bergaoui, J.-F. Lambert, R. Franck, H. Suquet and J.-L. Robert, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, **91**, 2229–2239.
- 20 M. S. Karmous, H. Ben Rhaïem, J. L. Robert, B. Lanson and A. Ben Haj Amara, *Appl. Clay Sci.*, 2009, **46**, 43–50.
- 21 M. Lainé, T. Allard, E. Balan, F. Martin, H. J. Von Bardeleben, J.-L. Robert and S. L. Caër, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 2087–2095.
- 22 J. C. Mialocq, B. Hickel, G. Baldacchino and M. Juillard, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 1999, **96**, 35–43.
- 23 H. Fricke and J. E. Hart, in *Radiation Dosimetry*, ed. F. H. Attix and W. C. Roesch, Academic press, New York and London, 2nd edn, 1966, vol. 2, pp. 167–232.
- 24 G. Morin and D. Bonnin, *J. Magn. Reson.*, 1999, **136**, 176–199.
- 25 J. Belloni, H. Monard, F. Gobert, J. P. Larbre, A. Demarque, V. De Waele, I. Lampre, J. L. Marignier, M. Mostafavi, J. C. Bourdon, M. Bernard, H. Borie, T. Garvey, B. Jacquemard, B. Leblond, P. Lepercq, M. Omeich, M. Roch, J. Rodier and R. Roux, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2005, **539**, 527–539.
- 26 J. L. Marignier, V. de Waele, H. Monard, F. Gobert, J. P. Larbre, A. Demarque, M. Mostafavi and J. Belloni, *Radiat. Phys. Chem.*, 2006, **75**, 1024–1033.
- 27 J. Ma, P. Archirel, P. Pernot, U. Schmidhammer, S. Le Caër and M. Mostafavi, *J. Phys. Chem. B*, 2016, **120**, 773–784.
- 28 E. Paineau, I. Bihannic, C. Baravian, A.-M. Philippe, P. Davidson, P. Levitz, S. S. Funari, C. Rochas and L. J. Michot, *Langmuir*, 2011, **27**, 5562–5573.
- 29 V. Robin, E. Tertre, D. Beaufort, O. Regnault, P. Sardini and M. Descostes, *Appl. Geochem.*, 2015, **59**, 74–84.
- 30 J. P. Keene, *Radiat. Res.*, 1964, **22**, 1–13.
- 31 R. Laenen, T. Roth and A. Laubereau, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 50–53.
- 32 J. P. Jay-Gerin and C. Ferradini, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 1994, **91**, 173–187.
- 33 E. Keszei and J.-P. Jay-Gerin, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 1989, **33**, 183–184.
- 34 W. Xu, C. T. Johnston, P. Parker and S. F. Agnew, *Clays Clay Miner.*, 2000, **48**, 120–131.
- 35 J. L. Bishop, C. M. Pieters and J. O. Edwards, *Clays Clay Miner.*, 1994, **42**, 702–716.
- 36 E. Rinnert, PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy 1, France, 2004.
- 37 G. Sposito and R. Prost, *Chem. Rev.*, 1982, **82**, 553–573.
- 38 K. Toriyama, A. Lund and M. Okazaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 4697–4701.
- 39 V. I. Feldman, F. F. Sukhov and A. Y. Orlov, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 214511.



- 40 T. Allard and G. Calas, *Appl. Clay Sci.*, 2009, **43**, 143–149.
- 41 T. Allard, P. Ildefonse, L. P. Del Villar, S. Sorieul, M. Pelayo, B. Boizot, E. Balan and G. Calas, *Eur. J. Mineral.*, 2003, **15**, 629–640.
- 42 B. R. Angel, J. P. E. Jones and P. L. Hall, *Clay Miner.*, 1974, **10**, 247–270.
- 43 L. I. Barsova, T. K. Yurik and V. I. Spitsyn, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1986, **35**, 879–883.
- 44 C. Di Valentin, D. Ricci, G. Pacchioni, M. Chiesa, M. C. Paganini and E. Giamello, *Surf. Sci.*, 2002, **521**, 104–116.
- 45 O. Diwald, M. Sterrer, E. Knözinger, P. V. Sushko and A. L. Shluger, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 1707–1712.
- 46 S. A. Dolgov, T. Kärner, A. Lushchik, A. Maaros, S. Nakonechnyi and E. Shablonin, *Phys. Solid State*, 2011, **53**, 1244–1252.
- 47 T. Ito, M. Watanabe, K. Kogo and T. Tokuda, *Z. Phys. Chem.*, 1981, **124**, 83.
- 48 M. Sterrer, O. Diwald, E. Knözinger, P. V. Sushko and A. L. Shluger, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 12478–12482.
- 49 A. I. Volkov, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1986, **82**, 815–829.
- 50 G. Pacchioni and H. Freund, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 4035–4072.
- 51 T. Allard, E. Balan, G. Calas, C. Fourdrin, E. Morichon and S. Sorieul, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 2012, **277**, 112–120.
- 52 Y. Kimura, J. C. Alfano, P. K. Walhout and P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 3450–3458.
- 53 F. Torche and J.-L. Marignier, *J. Phys. Chem. B*, 2016, **120**, 7201–7206.
- 54 J. Bonin, I. Lampre and M. Mostafavi, *Radiat. Phys. Chem.*, 2005, **74**, 288–296.
- 55 J. W. T. Spinks and R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New York, Toronto, 3rd edn, 1990.
- 56 E. Ferrage, B. Lanson, L. J. Michot and J.-L. Robert, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 4515–4526.
- 57 E. Ferrage, B. A. Sakharov, L. J. Michot, A. Delville, A. Bauer, B. Lanson, S. Grangeon, G. Frapper, M. Jimenez-Ruiz and G. J. Cuello, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 1867–1881.
- 58 C. T. Johnston, G. Sposito and C. Erickson, *Clays Clay Miner.*, 1992, **40**, 722–730.
- 59 S. Le Caer, S. Pin, S. Esnouf, Q. Raffy, J. P. Renault, J. B. Brubach, G. Creff and P. Roy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 17658–17666.
- 60 J. W. Stucki, *Fundamentals. Developments in clay science*, in *Handbook of Clay Science*, ed. F. Bergaya and G. Lagaly, Elsevier, 2nd edn, 2013, vol. A.





Production of H₂ by water radiolysis in cement paste under electron irradiation: A joint experimental and theoretical study



Sophie Le Caër^{a,*}, Lucile Dezerald^{b,c,d}, Khaoula Boukari^e, Maxime Lainé^a, Sébastien Taupin^{a,b,c}, Ryan M. Kavanagh^f, Conrad S.N. Johnston^f, Eddy Foy^a, Thibault Charpentier^a, Konrad J. Krakowiak^{g,b}, Roland J.-M. Pellenq^{b,c,e}, Franz J. Ulm^{b,c}, Gareth A. Tribello^f, Jorge Kohanoff^f, Andres Saúl^{e,*}

^a NIMBE UMR 3685, CEA, CNRS, Université Paris Saclay, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

^b Department of Civil and Environmental Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, United States

^c MultiScale Material Science for Energy and Environment, UMI 3466 CNRS-MIT, 77 Massachusetts Avenue, Cambridge, MA 02139, United States

^d Institut Jean Lamour, Université de Lorraine - CNRS, F-54011 Nancy, France

^e Aix-Marseille University, CINaM-CNRS UMR 7325 Campus de Luminy, 13288 Marseille cedex 9, France

^f Atomistic Simulation Centre, Queen's University Belfast, University Road, Belfast BT9 1NN, UK

^g Department of Civil and Environmental Engineering, Cullen College of Engineering, University of Houston, Houston, TX 77204-4003, United States

ARTICLE INFO

Keywords:

Cement paste
Radiolysis
H₂ production
First-principles calculations
Reaction mechanisms

ABSTRACT

Long-term confinement of nuclear waste is one of the main challenges faced by the nuclear industry. Fission products such as ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs, both β⁻ emitters known to induce serious health hazards, represent the largest fraction of nuclear waste. Cement is a good candidate to store them, provided it can resist the effects of irradiation over time. Here, we have investigated the effects of β⁻ decay on cement by performing electron irradiation experiments on different samples. We show that H₂ production in cement, the main effect of water radiolysis, depends strongly on composition and relative humidity. First-principles calculations indicate that the water-rich interlayer regions with Ca²⁺ ions act as electron traps that promote the formation of H₂. They also show that holes localize in water-rich regions in low Ca content samples and are then able to participate in H₂ production. This work provides new understanding of radiolysis effects in cements.

1. Introduction

One of the main challenges arising in nuclear waste storage is the design of containers that can ensure a safe confinement of medium-to-long-lived radioelements in geological repositories over thousands of years [1]. These containers will interact with both the radioelements they host and with the environment in which they will be stored. These interactions will alter the physicochemical properties of the materials. These effects need to be evaluated in order to safeguard against future problems that might impact on the confinement of the waste. In the case of closed repositories where humidity is difficult or impossible to monitor, specific damage linked to water interactions such as corrosion [2]; infiltration or leaching can alter the integrity of the confinement. In particular, water-container exchanges are of utmost importance when the host material is porous, which is the case for the cement matrices that are envisioned for the long-term storage of medium-lived fission products such as ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr. These two isotopes represent the

largest active fraction of civil nuclear waste and are prominent emitters of radiation [3–5]. Hence, it is extremely important to understand what reactions these radioisotopes can induce when they are in contact with cement matrices.

From an industrial point of view, cement-based materials are good candidates to store large quantities of nuclear waste as they are inexpensive, easy to produce and can be tailored to possess a wide range of useful properties. However, assessing the ability of cement to store nuclear waste is a complicated task since it is a material with various possible compositions and a complex nano- and micro-structure [6,7]. Cement paste is mainly composed of C-S-H (Calcium Silicate Hydrates, the main hydration product of clinker) and portlandite. It also contains residual clinker (that only partially reacted with water during fabrication) such as alite, belite, and ferrite. Cohabitation of these phases results in multiscale porosity and a material made of micrometric sized pores, nanometric gel pores (1–12 nm) and what H. M. Jennings calls “intraglobular pores” (IGPs) [8] that result from the intrinsic disordered

* Corresponding authors.

E-mail addresses: sophie.le-caer@cea.fr (S. Le Caër), saul@cinam.univ-mrs.fr (A. Saúl).

layered structure of C-S-H. These IGPs have typical sizes smaller than 1 nm.

The filling of these pores with water depends on the relative humidity (RH) of cement paste [9–11]. The RH value can thus give some insight into the amount of water present in a cement paste sample. At very low RH values, the only water in the cement paste sample is chemically bound water (CBW), i.e. crystallization water and structural water such as –OH groups in the C-S-H interlayer, in IGPs and in other phases such as portlandite [8]. The new water molecules that are introduced upon increasing RH, are referred to as evaporable water (EW) and occupy pores of increasing sizes [8]: for RH values between 11 and 85% water molecules occupy gel pores of sizes up to 12 nm. Meanwhile, when RH exceeds 85%, capillary water molecules (or bulk water) are found in gel pores [8].

In the case of long-term confinement of nuclear waste, the RH value is expected to increase over time in cement containers due to water exchange with the humid host geological media. Furthermore, interaction with ionizing radiation resulting from the radioactive decay of radioelements, will cause radiolysis [12], which leads to H₂ production. It is possible that accumulation of dihydrogen can induce structural damage such as the cracking of the storage medium and that this reaction could be dangerous as H₂ gas could be released in large storage buildings. The ability of cement matrices to store nuclear waste has been widely studied in the past decades from a physical aspect [13]. If the evolution of the mechanical properties and of the structure of the samples were studied after irradiation [14,15], the reactivity of such systems was hardly investigated [16]. Nevertheless it is of paramount importance. For instance, ⁹⁰Sr contamination of cement paste was recently investigated by means of atomic-scale simulations [17]. That study focused on ⁹⁰Sr and its transmutation into ⁹⁰Y and ⁹⁰Zr by β^- decay, and showed that cement paste is a good candidate to store ⁹⁰Sr and its radioactive daughter nucleus ⁹⁰Y [17]. The emitted electron will interact with water in the host material which results in a massive variety of chemical reactions. Water radiolysis studies conducted in systems with confined water [18–20] such as clays [21–24] showed that the mechanisms at play can be very different from those observed in bulk water [12]. For this reason, a quantification and understanding of electron-induced H₂ production requires studies in the specific environment.

Here, we investigated the effects of electron irradiation, mimicking β^- emitters, on cement paste by measuring H₂ production under irradiation as a function of relative humidity in several cement paste samples with controlled initial composition. The choice of sample composition aims to give insight into: a) the effect of siliceous (α -quartz) aggregate on the global performance of hydrated oil-well cement systems under electron radiation e.g. for application in deep borehole nuclear waste storage [25,26], b) to gain qualitative and quantitative insight into radiolysis of low calcium C-S-H, typical of concrete with pozzolanic additives e.g. silica fume [27]. We found that both the relative humidity and the chemical composition of cement paste have a marked influence on H₂ production. Notably, we evidence that H₂ can be produced from the chemically bound water molecules in the C-S-H interlayer pores. This fact was further investigated by means of first principles ab initio calculations, which provided insight into the reaction mechanisms for water radiolysis in this confined environment. We studied the effects of adding or removing one electron to C-S-H using two model 11 Å tobermorite structures which are regarded as simple analogues for C-S-H. We show that the excess electron produced by the irradiation-matter interaction has a preference to localize in a region of the tobermorite where structural water is mixed with Ca ions. Hence, the present study helps to understand radiation effects in cements and gives some indications as to what would be the best composition of cement paste for nuclear applications.

2. Materials and methods

2.1. Experimental setup

2.1.1. Samples preparation

To investigate the impact of chemical composition on H₂ production, we prepared three sets of cement paste samples labeled S1, S2, and S3 with controlled compositions.

All samples discussed in this study were prepared from standard American Petroleum Institute Class G cement (Lafarge-Holcim) with typical fineness around 1800 cm²/g [28]. Quartz (Min-U-Sil 5, d₅₀ = 1.5 μm) was added to samples S2 and S3 in the amount of 42% by volume of the blend. This corresponds to the molar ratio Ca/Si of the mix equal to 0.83, reflecting the composition of stoichiometric 11 Å tobermorite [29]. Cement pastes were synthesized in laboratory conditions at two different water-to-cement ratios (excluding quartz), 0.45 for S1, and 0.54 for S2 and S3 (water-to-binder 0.34). Samples S1 and S2 were hydrated at 25 °C under saturated conditions in the lime-saturated water solution for 28 and 84 days, respectively, before being examined. Sample S3 was hydrated at 25 °C under saturated conditions for 1 week followed by additional hydrothermal curing at 200 °C and 3000 psi (around 21 MPa) for a period of 24 h. As a consequence of the different curing procedure, S3 is composed mainly of the low-calcium nano-crystalline C-S-H phase (approximate value of Ca/Si ≈ 0.92 estimated via semi-quantitative XRD) developed in the course of the thermally activated pozzolanic reaction of silica [29,30]. S1 and S2 contain several phases (hydrated and non-hydrated) and their C-S-H phase is of common stoichiometry 1.7 [29]. In addition to chemical composition, this preparation influences the porosity of the samples: samples S1 and S2 have a multiscale porosity with both gel pores and capillary pores typical of room temperature cured cement paste, while S3, which contains mainly pozzolanic C-S-H, thus does not have capillary pores (see Supporting information SI 1). Furthermore, the use of a larger water to cement ratio to prepare S2 combined with the absence of high temperature curing leads to larger fraction of capillary pores in cement matrix of S2 than for S1 [29,31].

As silica-enriched cements such as S2 are envisioned for nuclear waste storage [32], comparing S1 with S2 will provide an insight into the effect of silica aggregate on the performance of Portland cement-based matrices under long-term exposure to electron radiation. S3 will shed light on H₂ production by C-S-H mainly and will provide a good representation of how cement containers will behave over long periods of time. This point is especially relevant in the context of nuclear waste storage, since cement paste continuously cures until stabilization of a single C-S-H phase whose properties are close to tobermorite with Ca/Si = 0.86 [33].

The three cement pastes were first ground into powder. For each set, several samples with different relative humidity (RH = 0%, 11%, 43%, 74% and 97%) were prepared to evaluate the influence of the relative humidity on H₂ production. All samples were placed in an air-tight chamber with an environment of a known relative humidity created by a saturated salt solution until equilibrium is reached: 0% (dried at 110 °C for two days and then placed in the desiccator containing silica gel [34]), 11% (LiCl saturated solution), 43% (K₂CO₃ saturated solution), 74% (NaNO₃ saturated solution) and 97% (K₂SO₄ saturated solution). Sample weight stability over at least one week attested that the equilibrium state was reached in the chamber.

2.1.2. Samples characterization

All samples were characterized before and after irradiation, for each investigated RH. The macroscopic crystalline phases contained in each sample were determined by X-ray Diffraction (XRD) performed with a rotating anode X-ray generator. The beam was delivered by a Molybdenum anode ($\lambda_{K\alpha 1} = 0.70932$ Å). XRD patterns were collected by a 2D image plate detector. Classical $I = f(2\theta)$ powder XRD patterns were obtained after circular integration of the diffracted image using

Table 1

Samples composition as detected with XRD. The samples composition given here was confirmed using FT-IR (a similar table is given in Supporting information SI 2).

	S1	S2	S3
Hydrated phases			
Calcium silicate hydrates (C-S-H, CaO-SiO ₂ -H ₂ O)	X	X	X
Ettringite (3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O)	X	X	
Tricalcium monosulpho-aluminate (AFm, 3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12H ₂ O)	X	X	
Portlandite (Ca(OH) ₂)	X	X	
Non-hydrated phases			
Alite (3CaO·SiO ₂)	X	X	X
Ferrite (4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃)	X	X	X
Belite (2CaO·SiO ₂)	X	X	
Quartz (SiO ₂)		X	X
Calcite (CaCO ₃)	X	X	X

the FIT2D program. The data are shown in Supporting information SI 2. They were confirmed by infrared spectroscopy presented in Supporting information SI 3.

Quantitative analysis of the samples composition was performed using Thermogravimetric Analysis – Differential ThermoGravimetry (TGA-DTG) measurements with a Mettler-Toledo TGA/DSC 1 analyzer. The samples (approximately 20 mg) were placed in an alumina crucible of 70 μ L and heated from 25 to 1000 °C at a ramp rate of 10 °C min⁻¹ under a dinitrogen flux of 50 mL min⁻¹ and then cooled down to room temperature. Data was analyzed using the STAR[®] software. This method allows the quantity of water in each sample, and whether the water is evaporable (weight loss between ambient temperature and 105 °C [35]) or chemically bound water, to be evaluated. It also detects the presence of the following hydrated phases: portlandite, ettringite, tricalcium monosulpho-aluminate (hereafter called AFm) and C-S-H (see Table 1 for the chemical formulas of the species). The exact amount of portlandite was measured since it is known to produce a DTG peak between 410 and 500 °C [30]. An approximate value for the quantity of ettringite was obtained from TGA by considering that the loss around 110 °C corresponds to the release of 27 water molecules [36]. The exact quantity of C-S-H and AFm could not be determined, however, as the determination of the percentage of the former with TGA with a correct uncertainty can be challenging and the quantity of the latter is known to be very low in the samples [37]. In addition to measuring the presence of the hydrated phases, TGA also measures the quantity of calcite when the samples were carbonated. In that case, decarbonation of the samples produces a DTG peak between 550 and 800 °C that enabled us to evaluate the quantity of calcite in the samples [38]. Details of the TGA-DTG results and analysis are given in Supporting information SI 4.

2.1.3. H₂ production measurement

In order to prepare the samples for irradiation, approximately 300 mg were placed in a Pyrex glass ampoule (about 10 mL) that was outgassed with a primary pump and then subsequently filled with 1.55 bar of Argon 6.0 (99.9999%). This operation was repeated three times before the first irradiation step and then once between each irradiation step. The same outgassing procedure was performed on a non-irradiated sample to be used as a reference. Irradiation was performed using 10 MeV electron pulses of a Titan Beta, Inc. linear accelerator (LINAC) [39]. The duration of the pulse is 10 ns and the repetition rate was set to 2 Hz in order to avoid any macroscopic heating of the sample during irradiation. The dose per pulse (30 \pm 2 Gy-pulse⁻¹) was determined by Fricke dosimetry [40]. The dose determined this way is considered to be the same as the dose received by the cement paste samples. The H₂ produced under irradiation was measured by gas chromatography (μ GC-R3000 SRA Instrument) using ultra-high purity helium as a carrier gas. Prior to the analysis, the gas contained in the ampoule was diluted in Argon 6.0 at a total pressure of 1.5 bar for 5 min to ensure a homogeneous mixing between gases.

2.2. Computational details

First principles electronic structure calculations were carried out to investigate the effects of adding or removing one electron to C-S-H using two 11 Å tobermorite (TBB-11) structures [41]. This atomic-scale model was chosen because TBB-11 is known to be a good model for C-S-H with a low Ca/Si ratio [41] as it is the case here for sample S3. The calculations were performed using the CP2K package [42] that implements the Gaussian and Plane Wave (GPW) [43] Density Functional Theory (DFT) approach in a module known as Quickstep [44]. Molecularily optimized atom-centered Gaussian basis sets [45] were used with a plane wave cutoff of 500 Ry. Two types of calculations were performed: static DFT and DFT Molecular Dynamics (DFTMD) calculations. For both calculations, we used the Minnesota hybrid (MO6-2X) [46] functional that enables the excess electron (as well as the electron-hole) to localize in the cell, which does not occur with standard functionals such as the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) generalized-gradient approximation (GGA) functional [47]. Norm-conserving, separable, dual-space Goedecker-Teter-Hutter pseudopotentials [48,49] re-optimized for the PBE exchange-correlation functional [47] were employed. Dispersion effects were included using the empirical DFT-D3 pair potential [50,51]. For spin polarized calculations, the Unrestricted Kohn-Sham (UKS) [52] formalism was used for both functionals. Periodic boundary conditions were used for all calculations. For the Hartree-Fock exchange calculation needed for the hybrid functional, a truncated Coulomb operator was used [53,54], in conjunction with the efficient Auxiliary Density Matrix Method [55].

The initial (neutral) TBB-11 Å cells were first relaxed with PBE-GGA functional using the Quantum ESPRESSO package [56] which implements DFT by using a plane wave basis and pseudopotentials. The simulation was then continued using the same code by performing DFTMD calculations in the NVE ensemble for about 200 fs with a time step of 1 fs. The final structure was further relaxed using the PBE-GGA functional. These calculations were terminated once the forces on the atoms were smaller than 10⁻³ Ry/a₀. Then, starting from this new geometry, the system was relaxed with an excess electron using the MO6-2X functional with the CP2K code using a m-TZV2P basis (with the exception of calcium, which had a m-DZVP basis throughout) and the PBE functional. In order to check the stability of the excess electron at finite temperatures, DFTMD calculations were carried out using CP2K with the presence of an excess electron, and in a separate calculation, an additional hole. The system was simulated using the NVT ensemble and thermostated at 300 K using the canonical sampling through velocity rescaling algorithm [57]. The equations of motion were integrated using the standard velocity Verlet algorithm with a time step of 0.5 fs, and the wavefunction was extrapolated between steps using the time reversible Always Stable Predictor-Corrector algorithm [58]. This entire procedure was repeated separately with an electron and a hole.

3. Results and discussion

3.1. Samples composition

The different phases present in samples S1–3 before and after irradiation were determined by XRD. The main phases found are presented in Table 1, and the detailed XRD analysis is given in Supporting information SI 2. The Si-containing phases were investigated thanks to ²⁹Si NMR and the corresponding results are given in Supporting information SI 5. We found C-S-H in all samples, which is to be expected as it is the main hydration product of clinker. Sample S3 is mainly composed of C-S-H (see Supporting information SI 5). Samples S1 and S2 contain ettringite (except at the lowest RH), AFm, and portlandite. None of these phases were found in S3, i.e., the only hydrated phase in S3 is C-S-H as expected from the sample preparation. Since clinker never entirely reacts with water, we also found non-hydrated phases such as ferrite and alite in all samples; as well as belite in S1 and S2. The

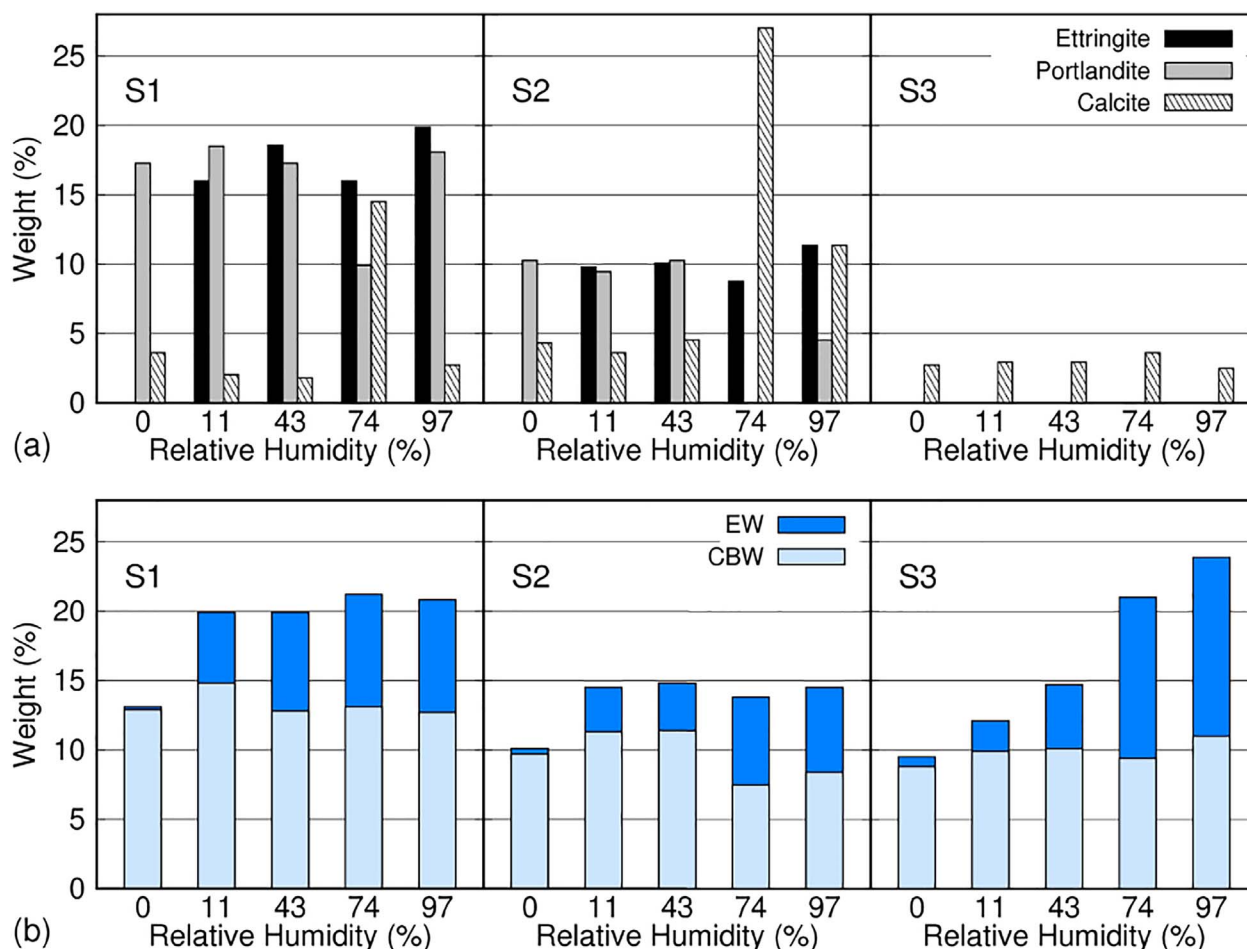


Fig. 1. Mass percentage (a) of the main phases (ettringite, portlandite and calcite) and (b) of water (evaporable water, EW; and chemically bound water, CBW) as determined from TGA measurements in samples S1–3 as a function of relative humidity. The mass percentage of ettringite has been approximately evaluated (see Supporting information SI 4). The error bars are estimated to be 15% in all cases except ettringite for which the error bar is even larger. The amount of ettringite is difficult to determine and is overestimated due to the presence of other phases as AFm, C-S-H... that lose also weight in this temperature range.

amount of anhydrous phases is low in S2 and S3 as compared to S1 (Supporting information SI 2). Quartz was also found in S2 and S3, as expected. However, quartz is present in very low amount in S3 as compared to S2 (see Supporting information SI 5). XRD showed that all the samples also contain calcite, which is unexpected since the preparation of the samples was designed to avoid carbonated phases. Calcite is commonly found in cement paste since it strongly absorbs CO_2 from the atmosphere. In our case, carbonation of the samples most likely occurred in the desiccators.

Since the present work focusses on H_2 production, we evaluated, when possible, the quantity of the hydrated phases and of calcite as well as the quantity of chemically bound water (CBW, i.e. crystallization water and structural water) and evaporable water (EW) for each sample and RH. The quantity of the phases determined by TGA is presented in Fig. 1a. It shows that the calcite content is generally low (below 5%) for all samples with the exception of S1 at 74% RH and S2 at 74 and 97% RH where it is larger than 10%. The largest mass percentage for calcite (above 20%) is found for S2 at 74% RH, a level of RH known to favor cement paste carbonation [59]. The only sample for which the calcite content remains at low levels when the RH is 74% is S3, which contains no ettringite or portlandite, in good agreement with the XRD results from Table 1. For all samples, we found no ettringite at 0% RH, when AFm is detected [60]. This is expected since fewer water molecules are needed to form AFm than ettringite (see chemical formulae from Table 1). A constant amount of ettringite was measured for RHs larger than 11% in S1 and S2. The quantity of ettringite is the largest in S1, and the lowest in S2, as expected due to the incorporation of quartz in

S2 and hence, dilution. For a given sample (S1 or S2), the quantity of portlandite varies little with RH as well. The exceptions are S1 at 74% RH where the portlandite content is 40% smaller than for other RHs and S2 where no portlandite is detected at 74% RH and its content at 97% is half the content found for RHs below 43%. In general, portlandite is known to react with CO_2 to form calcite [38], which can explain why no portlandite is detected in S2 at 74% where the calcite amount is the largest (see Fig. 1a). Calcite can also be formed from C-S-H [61] as evidenced in the case of S3. Similarly to ettringite, and for the same reasons, the mass percentage of portlandite is, on average, larger in S1, and lower in S2. Fig. 1b shows the mass percentage of water under its two forms, CBW and EW, as detected with TGA. For all samples, considering the error bars, the CBW content can be considered as being constant with RH. At 0% RH, there is almost no EW ($< 0.7\%$), which is coherent with the fact that the samples are dried. In all samples, the amount of EW globally increases with increasing RH.

3.2. Radiation-induced H_2 production

All samples were irradiated with four doses at all relative humidity levels examined. When exposed to ionizing radiation, all samples produced H_2 . We found no H_2 in non-irradiated samples, so the measurement of H_2 is considered to be a good reference for evaluating the extent to which reactions were induced by irradiation. For all samples, no significant difference in composition before and after irradiation could be evidenced by any of the experimental methods used here (see Supporting information SI 6) concerning both the quantity of phases

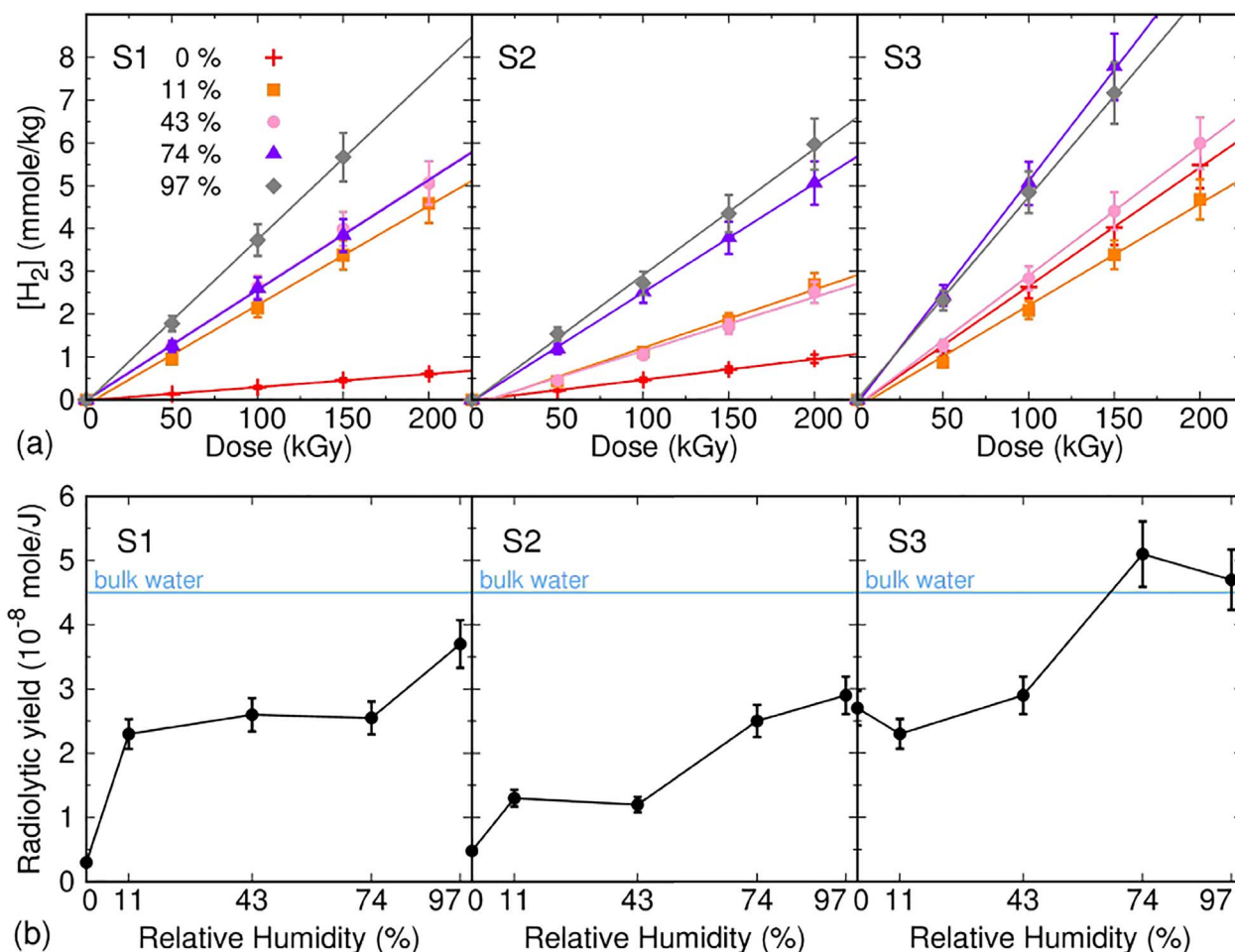


Fig. 2. (a) Cumulated H_2 production (points) as a function of the cumulated dose and RH for the three samples. The lines correspond to linear fits used to evaluate the radiolytic yields. (b) H_2 radiolytic yield variations with RH for all samples. The full horizontal line corresponds to the H_2 yield measured in bulk water ($4.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$) at pH 13 [12]. The yields are calculated with respect to the energy deposited in the whole cement paste-water system. The error bars are estimated to be 10%. The radiolytic yields in molecule per 100 eV can be obtained by dividing the value in $\mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ by 0.10364.

and the amount of CBW and EW. This means, in particular, that the global amount of water is not affected by our experimental conditions and that only a small amount of water is affected by the ionizing radiation. This means also that the compositions detailed in Fig. 1 remain the same after irradiation and, as such, we will use this composition in the following when discussing the H_2 production results.

The evolution of H_2 as a function of dose is given in Fig. 2a. The quantity of H_2 produced increases linearly with the dose. The amount of H_2 produced also increases with increasing RH. To further analyze these data, we report the radiolytic yields for each sample, at each RH, from the slopes of the lines. The yields were calculated with respect to the total mass of cement paste and water, which corresponds to the fact that energy is deposited in the whole system. The radiolytic yields obtained are presented in Fig. 2b. This figure shows that H_2 yields increase as a function of RH, except for those from samples S1 and S2 for which plateaus are observed between 11 and 74% RH and between 11 and 43% RH, respectively. The H_2 yields are the highest in the case of sample S3, for values of 74 and 97% RH. These yields are similar to the one of H_2 in bulk water, implying that efficient H_2 production mechanisms take place in this sample. Confinement effects at the nanometer scale in sample S3 are likely responsible for the yields at 74 and 97% RH being higher than the one in bulk water as recently reported in the case of swelling clays for which the thickness of the interlayer space (a few Å) enables efficient recombination reactions between species [24]. Finally, the H_2 yields are the smallest in sample S2 as the largest measured H_2 yield (at 97% RH) is close to the H_2 yield of sample S1 at

74% RH or even S3 at 0% RH. These results show that silica-enriched cement paste (S2) is more resistant to H_2 production than S1, which is due to the fact that it contains less water molecules (Fig. 1 and Supporting information SI 7). However, over time, H_2 production is expected to increase drastically since silica-rich cement pastes end up with a composition close to S3 where a higher H_2 production yield is measured.

A more detailed analysis of Fig. 2b along with Fig. 1 provides further insights into the role played by the phases in H_2 production. In sample S2 for example, the plateau between 11 and 43% RH in Fig. 2 is consistent with the fact that the EW content, i.e., the amount of water that is most likely to produce H_2 as compared to CBW [19,20], is also constant between 11 and 43% RH (Fig. 1b). However, this explanation alone is flawed as, for that same sample, Fig. 1b shows that the quantity of EW is also constant between 74 and 97% while the radiolytic yields from Fig. 2b increase slightly between 74 and 97% RH. This means that an additional mechanism influences radiolytic yield variations in S2. When looking at composition of sample S2 in Fig. 1a, one can see that it changes drastically between 74 and 97% RH, the main difference being the larger quantity of calcite found at 74% RH compared to 97% RH. From these observations, it seems plausible that calcite inhibits H_2 production since, for a constant amount of EW, more H_2 is produced when the calcite amount is smaller (at 97% RH). This result is in good agreement with Ref. [62] which showed that electrons and holes are trapped by calcite using electron paramagnetic resonance experiments performed at 77 K after X-irradiation of calcite samples. Moreover, the

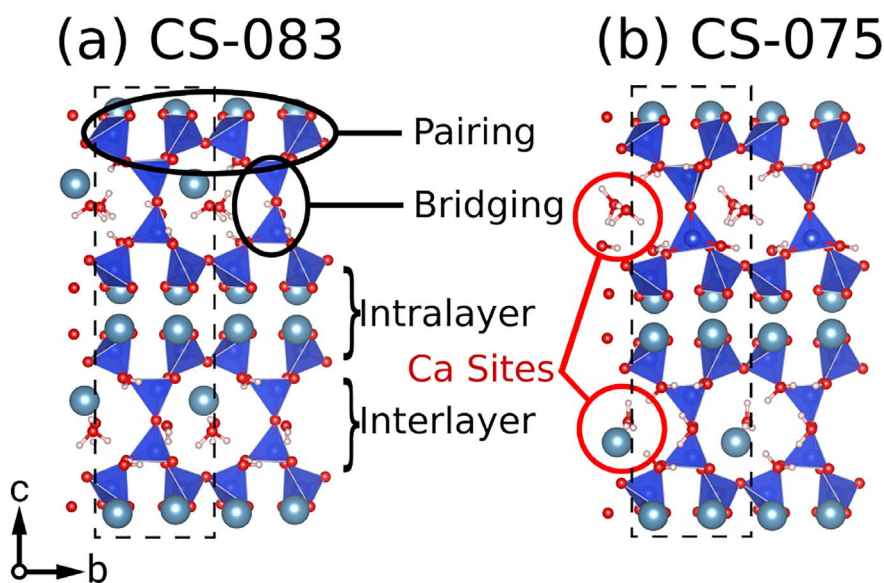


Fig. 3. a) Atomic structure of CS-083 Model TBB-11 Å, (b) atomic structure of the CS-075 model. Note that only alternating Ca sites are filled due to a partial occupancy of 50%. In both models, calcium, oxygen, hydrogen atoms and silicate chains are represented in grey, red, white and dark blue tetrahedra respectively. The unit cell was doubled in the b direction for clarity. The unit cell for calculations is represented by a dashed line. Both models have been optimized at the M06-2X level. The height of the structures represented is 2.2 nm. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

presence of calcite will also lead to the presence of carbonate anions in the liquid phase and these anions are known to play a role in radiolytic processes. Considering sample S1, one can draw similar conclusions regarding the role of calcite. For this sample, the radiolytic yield in Fig. 2b increases between 74 and 97% RH although the EW amount is constant. The main difference arises again from the calcite content that is 6 times larger at 74% RH than at 97% RH. Furthermore, the radiolytic yield plateau between 11 and 74% in Fig. 2b coincides with an increasing quantity of EW (Fig. 1b). By comparing the compositions of sample S1 between 11 and 74% RHs (for which the EW content difference is large), one can see that the largest variations in composition corresponds to calcite content again (Fig. 1a). Note that the variations in ettringite and portlandite content between 11 and 43% RH (for which the calcite content is similar and low and the EW content increases) suggest that one or both of these two phases play a role in H_2 production. To discriminate between the role of ettringite and portlandite, it is interesting to compare the H_2 radiolytic yields of samples S1, S2 and S3 at 0% RH, when no ettringite is detected and the amount of EW is lower than 0.7% (Fig. 1). In sample S3, where there is no portlandite, the radiolytic yield at 0% RH is as high as half the radiolytic yield of water whereas in samples S1 and S2 that contain portlandite, the radiolytic yield is close to zero [63]. This suggests that portlandite, similarly to calcite, inhibits H_2 production. This behavior of portlandite under electron irradiation is consistent with former measurements performed under γ irradiation, where it was shown that H_2 production in portlandite is 2.25 times lower than in bulk water [64]. Lastly, the comparison of the H_2 yields at 0, 11 and 43% RH (for which the calcite amounts in S1 and S2 are similar) obtained in S1 and S2 demonstrates the inhibitor role played by quartz, as even if ettringite and portlandite are present in smaller amounts in S2 than in S1, the H_2 yields measured are smaller in S2 than in S1 (Fig. 2b). This is not surprising, as quartz does not possess any hydrogen atoms. It is known, however, that quartz produces defects under irradiation [65]. To take into account the differences in water amount between the different samples at the different relative humidities, the evolution of the H_2 radiolytic yield is given in Supporting information SI 7 as a function of the EW content. This representation illustrates the discussion above with the influence of the different phases. The same behavior can be expected from the other non-hydrated phases present in the samples.

It is worth noting that in irradiated zeolites [66] the H_2 radiolytic yield is lower than 10^{-8} mol J^{-1} at the lowest water content whereas here, the yield we determine in dry S3 is significantly higher than this value. At this low water content, water is immobilized in the cages of

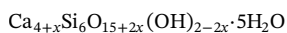
zeolites while it is confined, but mobile in the 2D interlayer space of cement paste. We can therefore assume that the strong interaction of water with the zeolite cages is responsible for the smaller H_2 radiolytic yield value in this system compared to S3. It is also important to point out that, in synthetic clay minerals, the H_2 radiolytic yields can be increased by a factor of 2–3 under high dose rate electron irradiation as compared to the one measured in water, due to very efficient recombination processes taking place in the highly confined interlayer space [24]. Here we do not measure such high H_2 yields, even in S3, which can be partly attributed to the presence of quartz and of anhydrous phases (see Supporting information SI 5).

The fact that the radiolytic yield is large in S3 at 0% RH, i.e. when the major source of water in the sample is CBW from C-S-H, indicates that the water and –OH groups responsible for the cohesion of the C-S-H phase undergo radiolysis.

The electron-hole pair produced this way deposits energy in the material. Some of this energy can be transferred to water and –OH groups, leading to the breaking of O–H bonds which is the first step of H_2 production by water radiolysis [20]. C-S-H has a layered atomic structure, where the water and –OH groups are confined between silicate chains. At this scale, the nanostructure of C-S-H is very similar to the nanostructure of clays where it has been shown that the thickness of the sheets (< 1 nm) prevents the formation of an exciton from the electron and hole produced by ionizing radiation [21,22]. Specific electron and hole interactions with water and –OH groups can thus be expected in C-S-H as well, leading to H_2 production in sample S3 in the absence of EW. Note that the pH of water in cement paste is around 13, meaning that hydroxide ions are present. Nevertheless, the radiolytic H_2 yield is similar at pH 7 or 13 [12,16].

3.3. H_2 production mechanism in C-S-H

The first reaction steps in H_2 production in C-S-H were investigated by means of first principles calculations based on Density Functional Theory (DFT). For this study, C-S-H was modeled as 11 Å tobermorite (TBB-11, see Fig. 3) as proposed by Merlino et al. [41], which has been shown to be a good model for C-S-H with a low Ca/Si ratio. We have chosen two models that are a good match for sample S3, for which we have experimentally observed efficient H_2 production. These models were chosen as tobermorite has been shown to possess a wide range of chemical compositions based on charge balance, as suggested by Biagioni et al. [67]. The general formula of tobermorite without aluminum can be written as:



where $0 \leq x \leq 1$, such that x represents the amount of additional calcium incorporated in the tobermorite structural cavities. The high calcium content model presented in this work contains the maximum amount of structural calcium ($x = 1$), has a chemical constitution of $\text{Ca}_{10}\text{Si}_{12}\text{O}_{34}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and a Ca/Si ratio of 0.83, similar to sample S3. We call this model CS-083, and its structure is shown in Fig. 3a. The second model, that represents tobermorite found in the Urals, Russia, corresponds to the $x = 0.5$ case, such that the chemical formula is $\text{Ca}_9\text{Si}_{12}\text{O}_{32}(\text{OH})_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ with a Ca/Si ratio of 0.75. We name this model CS-075, and its structure is shown in Fig. 3b. These models contain 86 and 87 atoms, respectively, and possess Ca/Si ratios that are within the range of experimental values for 11 Å tobermorite (0.67–0.83) [41,67]. The cells contain silicon atoms in two distinct tetrahedral environments that form silicate chains SiO_4^{4-} . These can be denoted as pairing and bridging tetrahedra where pairing tetrahedra are bound to two other silicate species in the chain, while the bridging groups are linked to three other silicates and form links between chains (Fig. 3a). Calcium is also present in two distinct environments; the intralayer region between two silicate chains, and the interlayer region in which the Calcium is mixed with water and –OH groups (Fig. 3a and b). The tobermorite structures chosen contain two interlayer spaces, or pores, and the calcium content of the pores is where the two models differ. The CS-083 model contains one calcium in each interlayer pore, whereas the CS-075 model contains one calcium in one pore only. The location of this calcium was determined by optimizing the geometry via Quantum ESPRESSO calculations. Interestingly, in the CS-083 model, one of the original water molecules in the structure dissociates during the DFTMD equilibration, transferring a proton to one of the SiO_4 tetrahedra and remaining as an OH^- ion.

The excess electron and hole produced by irradiation were modeled by addition or removal of an electron in the simulation cells, respectively. The CS-083 model corresponds roughly to sample S3 at 0% RH after electron irradiation, where water is mainly CBW in the C-S-H interlayer and with almost no EW (Fig. 3a). The CS-075 model also contains only CBW. The addition or removal of an elementary charge from the simulation cell, which is otherwise neutral, leads to a non-zero spin density. This is the case because the neutral system has an even number of electrons and an energy gap, and the additional electron occupies the LUMO in one of the spin projections. The spin density thus corresponds to the electronic density of the excess electron. A similar argument can be applied to the hole. The spin densities obtained for the CS-083 model are plotted along with the simulation cells in Fig. 4a for the excess electron and in Fig. 5a for the hole, while those for CS-075 tobermorite are shown in Figs. 4b and 5b, respectively.

Fig. 4a shows that the electron localizes in the interlayer region of CS-083 TBB-11 Å, i.e., the region where structural water and OH groups coexists with Ca ions. The additional electron is thus correctly located to subsequently interact with water. The excess electron simulations for the CS-075 model (Fig. 4b) largely agree with the CS-083 model in that the charge can be found in the interlayer space that contains calcium. The electron can mainly be found on the interlayer calcium and a nearby hydroxyl species which forms part of a Si-OH group in a bridging tetrahedron. The proximity of the water molecules to the Ca ions in the interlayer regions where the electron localizes implies that the electron prefers to be solvated in the interlayer environment containing Ca. Electrons, although they are a strongly reducing species, do not reduce Ca ions, as already pointed out in the case of clay minerals, but prefer to be solvated instead [22]. This is particularly evident in the CS-075 model, where the excess electron localizes in the Ca-rich interlayer spacing. The solvated electron is then a well-known precursor of H_2 , as in the case of the reaction of two solvated electrons with each other.

The spin density of CS-083 TBB-11 Å with an additional hole (or removal of an electron) is presented in Fig. 5a. This figure shows that the spin density is mainly localized on the SiO_4 tetrahedral oxygen

atoms in the intralayer space. In this case, only 2 oxygen atoms have non-negligible spin moments of 84% and 6% of the total density respectively. The intralayer region does not contain water molecules. We suggest then, that, in the Ca-rich case, the production of H_2 is mostly due to the additional electron, which is localized in the interlayer space and surrounded by water. The hole calculation for the CS-075 model (Fig. 5b), provides slightly different results. The hole appears to localize mainly on a single oxygen which forms part of a SiO_4 tetrahedron in the interlayer spacing. A significant localization of spin can be observed, as 86% of the magnetic moment is associated to this single oxygen. A small fraction, of around 6%, is also found on the nearest water molecule. After reaction with a water molecule, this hole will likely lead to the formation of H^+ , and then to hydrogen atom (precursor of H_2) after reduction by an electron. The hole likely localizes in this space due to the “available” electron lone pairs found on the oxygen in question, as it possesses only a single Si–O bond.

The results suggest that the electrons are preferentially localized in the interlayer region with Ca ions and filled with water, while the electron holes are predominantly caught by electron rich oxygen species that make up the tobermorite crystal structure. In either case, these electronic defects provide a means to produce charged species and radicals. In the models tested, the absence or presence of interlayer calcium not only affects the geometry, but the behavior that results from the addition or removal of electrons. We argue that the chemically bound water surrounding the interlayer Ca is susceptible to give rise to H_2 gas as a result of irradiation. This would explain why H_2 production mechanisms can be observed in C-S-H, even when the samples are dried to 0% RH as we observed experimentally.

4. Conclusion

A joint experimental and theoretical study was performed to determine the reaction mechanisms that take place when cement paste is bombarded by ionizing radiation. A systematic evaluation of H_2 production under electron irradiation was performed as a function of the relative humidity and composition of cement pastes. C-S-H, the main hydration product of clinker that is responsible for paste cohesion and strength, was shown to possess highly efficient H_2 production mechanisms leading to radiolytic yields half as large as the radiolytic yield of bulk water at the lowest RH. Using DFT calculations, we have demonstrated that these mechanisms are likely to be connected to the presence of calcium in the interlayer space of C-S-H, which attracts and traps the electron in an environment filled with water. The electron can then solvate, which can be thought of as the first step towards H_2 production. Its oxidative counterpart, the hole, can localize in the intralayer space that does not contain water in the Ca rich samples and in the interlayer regions without Ca in the low Ca content samples. The hole can contribute to H_2 production in this latter case.

This mechanism, although efficient in terms of H_2 production, was shown to be hindered by the presence of calcite, portlandite and quartz in cement paste. Furthermore, in these cases, the level of H_2 production is negligible when the cement paste is dried, meaning that H_2 accumulation will not be a problem as long as the relative humidity of the containers is maintained at a low level. H_2 production however drastically increases with increasing relative humidity, which can be a concern in the context of nuclear waste storage as it will be difficult, if not impossible, to maintain a low relative humidity in the storage facilities over long periods of time. The so-called “nuclear cement”, which has a silica-enriched composition with a 10% mass percentage of ettringite and portlandite proved to have the best resistance regarding H_2 production over time. The use of quartz-enriched cement formulations is consequently of interest to delay H_2 accumulation in nuclear waste storage facilities since the interactions between containers and the host humid geological media will lead to increasing levels of relative humidity in cement paste over time.

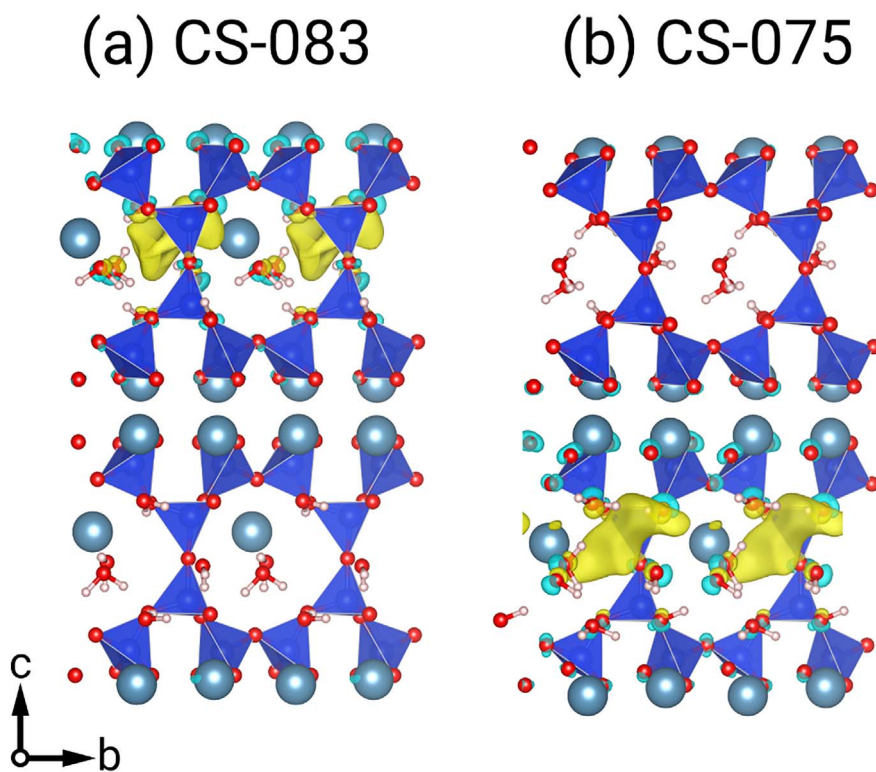


Fig. 4. Details of: (a) the spin density for the CS-083 model with an excess electron. (b) The spin density for the CS-075 model with an excess electron. Isosurfaces of positive and negative spin densities ($\pm 0.002 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$) are represented in yellow and blue, respectively. In both cases the structures have been optimized at the M06-2X level. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

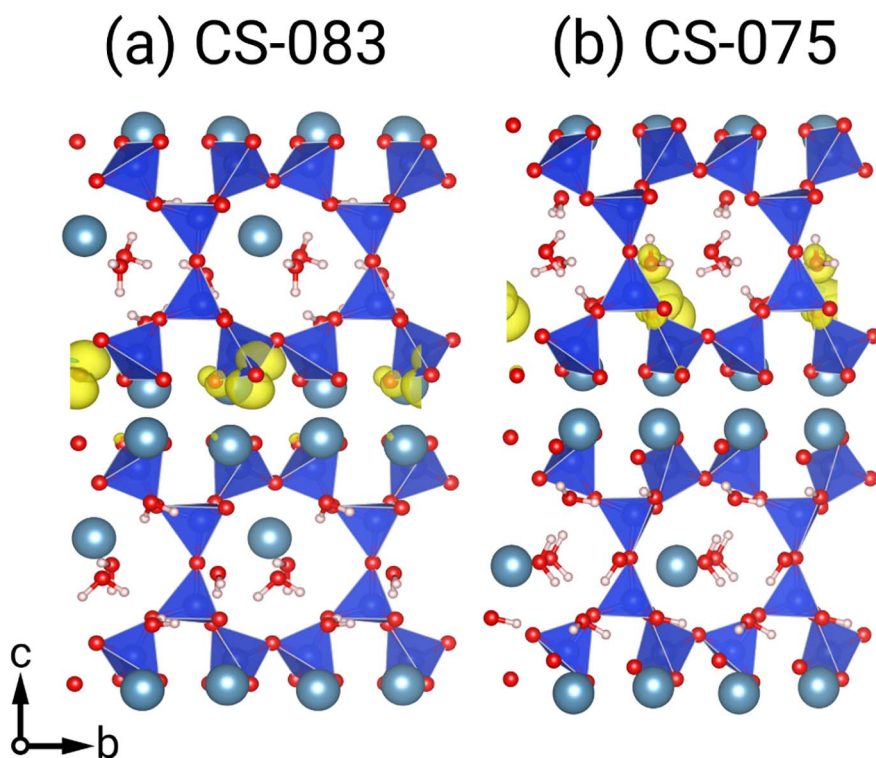


Fig. 5. Details of: (a) the spin density for the CS-083 model with a hole. (b) The spin density for the CS-075 model with a hole. The yellow isosurface corresponds to a spin density of $0.002 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$. In both cases the structures have been optimized at the M06-2X level. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Acknowledgments

The NEEDS MIPOR and NEEDS Déchets programs as well as the Schlumberger-MIT cement research collaboration X-Cem are gratefully acknowledged for financial support. Computer time on ARCHER, the UK national Supercomputing Service, was provided by the UK Car-parrinello Consortium through EPSRC grant EP-K013459/1. Dr. Pascal Bouniol is gratefully acknowledged for fruitful discussions.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.022>.

References

- [1] D. Butler, Call for better oversight of nuclear waste storage, *Nature* 509 (2014)

- 267–268.
- [2] P.C. Burns, R.C. Ewing, A. Navrotsky, Nuclear fuel in a reactor accident, *Science* 335 (2012) 1184–1188.
- [3] N. Kinoshita, K. Sueki, K. Sasa, J.-I. Kitagawa, S. Ikarashi, T. Nishimura, Y.-S. Wong, Y. Satou, K. Handa, T. Takahashi, M. Sato, T. Yamagata, Assessment of individual radionuclide distributions from the Fukushima nuclear accident covering central-east Japan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 108 (2011) 19526–19529.
- [4] L.R. Anspaugh, R.J. Catlin, M. Goldman, The global impact of the Chernobyl reactor accident, *Science* 242 (1988) 1513–1519.
- [5] T.J. Yasunari, A. Stohl, R.S. Hayano, J.F. Burkhart, S. Eckhardt, T. Yasunari, Cesium-137 deposition and contamination of Japanese soils due to the Fukushima nuclear accident, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 108 (2011) 19530–19534.
- [6] A.J. Allen, J.J. Thomas, H.M. Jennings, Composition and density of Nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement, *Nat. Mater.* 2007 (2007) 311–316.
- [7] R.J.-M. Pellenq, A. Kushima, R. Shahsavari, K.J. Van Vliet, M.J. Buehler, S. Yip, F.-J. Ulm, A realistic molecular model of cement hydrates, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 106 (2009) 16102–16107.
- [8] H.M. Jennings, Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 275–289.
- [9] P.J. McDonald, J.-P. Korb, J. Mitchell, L. Monteilhet, Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes: a two-dimensional NMR relaxation study, *Phys. Rev. E* 72 (2005) 011409.
- [10] P.J. McDonald, V. Rodin, A. Valori, Characterisation of intra- and inter-C-S-H gel pore water in white cement based on an analysis of NMR signal amplitudes as a function of water content, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1656–1663.
- [11] A.C.A. Muller, K.L. Scrivener, A.M.M. Gajewicz, P.J. McDonald, Densification of C-S-H measured by ¹H NMR relaxometry, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 403–412.
- [12] J.W.T. Spinks, R.J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, 3rd ed., Wiley-Interscience Publication, New York, USA, 1990.
- [13] R.C. Ewing, W.J. Weber, F.W. Clinard Jr., Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste, *Prog. Nucl. Energy* 29 (1995) 63–127.
- [14] N. Mobasher, S.A. Bernal, H. Kinoshita, C.A. Sharrad, J.L. Provis, Gamma irradiation resistance of an early age slag-blended cement matrix for nuclear waste encapsulation, *J. Mater. Res.* 30 (2015) 1563–1571.
- [15] T.M. Rosseel, I. Maruyama, Y. Le Pape, O. Kontani, A.B. Giorla, I. Remec, J.J. Wall, M. Sircar, C. Andrade, M. Ordóñez, Review of the current state of knowledge on the effects of radiation on concrete, *J. Adv. Concr. Technol.* 14 (2016) 368–383.
- [16] P. Bouniol, E. Bjergbakke, A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium, *J. Nucl. Mater.* 372 (2008) 1–15.
- [17] L. Dezerald, J.J. Kohanoff, A.A. Correa, A. Caro, R.J.-M. Pellenq, F.-J. Ulm, A. Saul, Cement as a waste form for nuclear fission products: the case of ⁹⁰Sr and its daughters, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 13676–13683.
- [18] S. Le Caër, P. Rotureau, F. Brunet, T. Charpentier, G. Blain, J.P. Renault, J.-C. Mialocq, Radiolysis of confined water: hydrogen production at a high dose rate, *ChemPhysChem* 6 (2005) 2585–2596.
- [19] N. Brodie-Linder, S. Le Caër, M.S. Alam, J.P. Renault, C. Alba-Simionesco, H₂ formation by electron irradiation of SBA-15 materials and the effect of Cu^{II} grafting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 14188–14195.
- [20] S. Le Caër, Water radiolysis: influence of oxide surfaces on H₂ production under ionizing radiation, *Water* 3 (2011) 235–253.
- [21] J.K. Thomas, Physical aspects of photochemistry and radiation chemistry of molecules adsorbed on SiO₂, gamma-Al₂O₃, zeolites, and clays, *Chem. Rev.* 93 (1993) 301–320.
- [22] C. Fourdrin, H. Aarrachi, C. Latrille, S. Esnouf, F. Bergaya, S. Le Caër, Water radiolysis in exchanged-montmorillonites: the H₂ production mechanisms, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 9530–9537.
- [23] M. Lainé, E.A. Balan, T.H. Allard, F. Martin, H.-J. von Bardeleben, J.-L. Robert, S. Le Caër, Reaction mechanisms in talc under ionizing radiation: evidence of a high stability of H• atoms, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 2087–2095.
- [24] M. Lainé, E. Balan, T. Allard, E. Paineau, P.M. Jeunesse, J.-L. Robert, S. Le Caër, Reaction mechanisms in swelling clays under ionizing radiation: influence of the water amount and of the nature of the clay mineral, *RSC Adv.* 526 (2017) 526–534.
- [25] D. Sassani, E. Hardin, DOE Deep Borehole Field Test: Site Characterization and Design Requirements, International Technical Workshop on Deep Borehole Disposal of Radioactive Waste, U.S. Nuclear Waste Technical Review Board, Washington D.C., 2015 (October 20–21).
- [26] E. Hardin, Deep Borehole Field Test Waste Packaging, Emplacement and Seals Testing, U.S. Nuclear Waste Technical Review Board Visit, Albuquerque, NM, 2015 (July 16).
- [27] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*, 3rd edition, McGraw-Hill, 2006.
- [28] E.B. Nelson, D. Guillot, *Well Cementing*, second edition, (2006) (Schlumberger).
- [29] H. Taylor, T. Telford (Ed.), *Cement Chemistry*, 1997.
- [30] K.J. Krakowiak, J.J. Thomas, S. Musso, S. James, A.-T. Akono, F.-J. Ulm, Nano-chemo-mechanical signature of conventional oil-well cement systems: effects of elevated temperature and curing time, *Cem. Concr. Res.* 67 (2015) 103–121.
- [31] R.A. Cook, K.C. Hover, Mercury porosimetry of hardened cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 933–943.
- [32] C. Cau-dit-Coumes, Alternative binders to ordinary portland cement for radwaste solidification and stabilization, in: F. Bart, C. Cau-dit-Coumes, F. Frizon, S. Lorente (Eds.), *Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage*, Springer, New York, 2013, pp. 171–191.
- [33] P. Faucon, F. Adenot, J.-F. Jacquinot, J.-C. Petit, R. Cabrillac, M. Jorda, Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mechanisms of water degradation, *Cem. Concr. Res.* 28 (1998) 847–857.
- [34] Y. Suda, T. Saeki, T. Saito, Relation between chemical composition and physical properties of C-S-H generated from cementitious materials, *J. Adv. Concr. Technol.* 13 (2015) 275–290.
- [35] H.F.W. Taylor, Bound water in cement pastes and its significance for pore solution compositions, *MRS Proc.* 85 (1986) 47–54.
- [36] S.M. Antao, M.J. Duane, I. Hassan, DTA, TG, and XRD studies of sturmanite and ettringite, *Can. Mineral.* 40 (2002) 1403–1409.
- [37] B. Lothenbach, P. Durdzinski, K. De Weerd, Thermogravimetric analysis, A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, CRC Press, Boca Raton, 2016, pp. 177–211.
- [38] V. Rostami, Y. Shao, A.J. Boyd, Z. He, Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 186–193.
- [39] J.C. Mialocq, B. Hickel, G. Baldacchino, M. Juillard, The radiolysis project of CEA, *J. Chim. Phys.* 96 (1999) 35–43.
- [40] H. Fricke, J.E. Hart, Chemical Dosimetry, F.H. Attix, W.C. Roesch (Eds.), Radiation Dosimetry, Academic Press, New York and London, 1966, pp. 167–232.
- [41] S. Merlino, E. Bonaccorsi, T. Armbruster, The real structure of tobermorite 11 a: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications, *Eur. J. Mineral.* 13 (2001) 577–590.
- [42] J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffrmann, J. VandeVondele, CP2K: atomistic simulations of condensed matter systems, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 4 (2014) 15–25.
- [43] G. Lippert, J. Hutter, M. Parrinello, A hybrid Gaussian and plane wave density functional scheme, *Mol. Phys.* 92 (1997) 477–488.
- [44] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, J. Hutter, Quickstep: fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane wave approach, *Comput. Phys. Commun.* 167 (2005) 103–128.
- [45] J. VandeVondele, J. Hutter, Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 114105.
- [46] Y. Zhao, D.G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermo-chemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor. Chem. Accounts* 120 (2008) 215–241.
- [47] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [48] S. Goedecker, M.H. Teter, J. Hutter, Separable dual-space Gaussian pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 1703–1710.
- [49] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, Relativistic separable dual-space Gaussian pseudo-potentials from H to Rn, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 3641–3662.
- [50] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 154104.
- [51] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 1456–1465.
- [52] O. Gunnarsson, B.I. Lundqvist, Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 4274–4298.
- [53] M. Guidon, F. Schiffrmann, J. Hutter, J. VandeVondele, Ab initio molecular dynamics using hybrid density functionals, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 214104.
- [54] M. Guidon, J. Hutter, J. VandeVondele, Robust periodic Hartree-Fock exchange for large-scale simulations using Gaussian basis sets, *J. Chem. Theory Comput.* 5 (2009) 3010–3021.
- [55] M. Guidon, J. Hutter, J. VandeVondele, Auxiliary density matrix methods for Hartree-Fock exchange calculations, *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 2348–2364.
- [56] P.B. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcione, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougousis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Scaluzzo, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 395502.
- [57] G. Bussi, D. Donadio, M. Parrinello, Canonical sampling through velocity rescaling, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 014101.
- [58] J. Kolafa, Time-reversible always stable predictor-corrector method for molecular dynamics of polarizable molecules, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 335–342.
- [59] D. Russell, P.A.M. Basheer, G.I.B. Rankin, A.E. Long, Effect of relative humidity and air permeability on prediction of the rate of carbonation of concrete, *Proc. Inst. Civ. Eng. Struct. Build.* 146 (2001) 319–326.
- [60] L.G. Baquerizo, T. Matschei, K.L. Scrivener, M. Saeidpour, L. Wadsö, Hydration states of AFm cement phases, *Cem. Concr. Res.* 73 (2015) 143–157.
- [61] A. Morandau, M. Thiéry, P. Dangla, Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties, *Cem. Concr. Res.* 56 (2014) 153–170.
- [62] J. Cunningham, Electron-hole trapping in X-irradiated calcium carbonate and sodium nitrate, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 1967–1970.
- [63] P. Bouniol, S. Lapuerta-Cochet, The solubility product of calcium peroxide octahydrate in relation to temperature; its influence on radiolysis in cement-based materials, *J. Nucl. Mater.* 420 (2012) 16–22.
- [64] J.A. LaVerne, L. Tandon, H₂ and Cl₂ production in the radiolysis of calcium and magnesium chlorides and hydroxides, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 2861–2865.
- [65] J.A. Weil, A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz, *Phys. Chem. Miner.* 10 (1984) 149–165.
- [66] L. Frances, M. Grivet, J.P. Renault, J.-E. Groetz, D. Ducret, Hydrogen radiolytic release from zeolite 4A/water systems under γ irradiations, *Radiat. Phys. Chem.* 110 (2015) 6–11.
- [67] C.M. Biagioli, S. Merlino, E. Bonaccorsi, The tobermorite supergroup: a new nomenclature, *Mineral. Mag.* 79 (2015) 485–495.

Page laissée intentionnellement blanche

Page laissée intentionnellement blanche

Titre : Etude du comportement de matériaux argileux sous rayonnement ionisant

Mots clés : radiolyse, matériaux argileux, hydroxydes doubles lamellaires (HDL), dihydrogène, mécanismes réactionnels

Résumé : Le but de ce travail de thèse est d'étudier et de rationaliser, à l'aide de mécanismes réactionnels, le comportement sous irradiation de différents matériaux argileux. Les systèmes d'intérêt ont d'abord été le talc synthétique, qui est le prototype d'un matériau non gonflant. Sous irradiation par des électrons accélérés, la production de dihydrogène dans ce système, uniquement due aux groupes hydroxyle de structure, est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans l'eau liquide. Ce rendement est divisé par 30 dans le cas du talc naturel de Luzenac, mettant ainsi en évidence l'importance des impuretés comme capteurs des précurseurs du dihydrogène. Des smectites synthétiques, qui sont des matériaux gonflants, ont ensuite été étudiées.

Les résultats mettent en évidence la radiolyse de l'eau confinée dans l'espace interfoliaire, qui conduit à des rendements de production de H₂ pouvant être deux à trois fois supérieurs à ceux mesurés dans l'eau. Ils sont similaires pour la saponite et la montmorillonite, montrant que la localisation de la charge foliaire ne joue qu'un rôle mineur. Enfin, l'étude des hydroxydes doubles lamellaires ou argiles anioniques, prouve que, dans ce cas, c'est la nature de l'anion dans l'espace interlamellaire qui pilote la réactivité. En parallèle à ces mesures, des expériences de spectroscopie paramagnétique de l'électron ont permis de proposer des mécanismes réactionnels. Enfin, tous les résultats obtenus sont d'intérêt dans le contexte du stockage des déchets radioactifs.

Title: Behavior of clay materials under ionizing radiation

Keywords: radiolysis, clay materials, double layered hydroxides (DLH), dihydrogen, reaction mechanisms

Abstract: The aim of this PhD thesis is to study and understand, by proposing reaction mechanisms, the behavior under irradiation of various clay materials. The systems of interest were first synthetic talc, which is the prototype of a non-swelling material. Under irradiation by accelerated electrons, the production of dihydrogen in this system, due solely to structure hydroxyl groups, is of the same order of magnitude as the one obtained in liquid water. This yield is divided by 30 in the case of natural talc from Luzenac, thus highlighting the importance of the impurities as scavengers of the precursors of dihydrogen. Synthetic smectites, which are swelling materials, were then studied.

The results evidence the radiolysis of water confined in the interlayer space, leading to H₂ yields which may be two to three times higher than those measured in water. Moreover, they are similar for montmorillonite and saponite, evidencing that the charge location plays only a minor role. Finally, the study of double layered hydroxides or anionic clays shows that, in this case, the nature of the anion in the interlamellar space controls the reactivity. Parallel to these measurements, electron paramagnetic spectroscopy experiments have enabled proposing reaction mechanisms. Finally, all these results are of interest in the context of the disposal of radioactive waste.

