

Influence de l'argilite du COx sur l'altération de UO₂

Depuis 15 ans, une démarche expérimentale visant à étudier l'altération de la matrice du combustible irradié en situation de stockage a été mise en place au CEA dans le cadre des projets PRECCI puis COSTO. Cette démarche consiste en une complexification de l'environnement de lixiviation afin de se rapprocher des conditions du site de stockage et déterminer séparément les mécanismes d'altération et leurs cinétiques. Aujourd'hui, afin de compléter cette démarche, le rôle de la roche hôte, l'argilite du Callovo-Oxfordien, reste encore à étudier.

Dans ce chapitre, les résultats obtenus lors d'expériences de lixiviation de matériaux modèles U_{1-x}Pu_xO₂ en présence d'argilite du COx sont présentés. La première partie de ce chapitre est un court état de l'art sur les argiles, représentant entre 40 et 50 % de la masse de l'argilite. Dans un second temps, la méthode développée pour l'intégration de l'argilite dans nos expériences est présentée. Finalement, la dernière partie de ce chapitre présente les résultats obtenus lors des expériences d'altération des matériaux modèles U_{1-x}Pu_xO₂ en présence d'argilite.

A. Introduction bibliographique sur le rôle de la roche hôte sur l'altération des combustibles UOx

L'argilite est une roche argileuse, c'est-à-dire composée majoritairement de minéraux argileux, plus du quartz, des feldspaths, de la calcite ainsi que de faibles quantités de pyrite et de matière organique. La structure des minéraux argileux, en feuillets, et le taux de compaction font de l'argilite une matrice imposant une perméabilité très faible limitant ainsi la circulation d'eau à des valeurs de l'ordre de 0,01 à 0,1 mm/an [2]. Ce confinement physique, couplé à la grande capacité de sorption des radionucléides et aux conditions réductrices minimisant la solubilité des actinides, en font une roche hôte de premier choix pour le stockage des déchets radioactifs. D'un point de vue mécanique, l'argilite présente également une capacité d'auto-scellement des fissures, permettant ainsi d'atténuer les effets du creusement.

Afin de quantifier les effets de l'argilite sur l'altération de la matrice du combustible, il faut faire face à la complexité de l'argilite, chacune des phases présentes pouvant avoir un rôle sur les mécanismes d'altération. En première approximation des mécanismes pouvant survenir au contact de l'argilite, un état de l'art a été réalisé sur les minéraux argileux, composant 40 à 50% de la masse de l'argilite du COx.

1. Les argiles : Définitions, types et structures

Le terme d'argile décrit une famille de minéraux, les minéraux argileux, ou phyllosilicates. Ces minéraux, de la famille des silicates, sont définis par des feuillets d'épaisseurs différentes selon les couches d'oxydes les composant et leurs alternances. Deux couches d'oxydes sont possibles :

- Les feuillets tétraédriques, dit T, composés de 4 atomes d'oxygène organisés autour d'un atome central (principalement de silicium ou d'aluminium) représentés en Figure IV-1a ;
- Les feuillets octaédriques, dit O, composés de 6 atomes d'oxygène organisés autour d'un atome central (principalement d'aluminium, de manganèse ou de fer) représentés en Figure IV-1b.

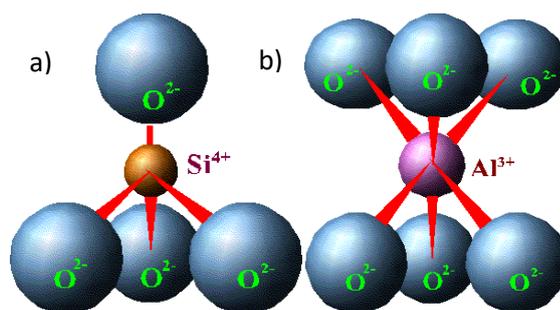


Figure IV-1 : Schématisation des couches tétraédrique T (a) et octaédrique O (b) des feuillets des argiles.

Ces couches peuvent alors être agencées selon différents schémas :

- TO, ou 1:1, présentant une épaisseur d'environ 0,7 nm ;
- TOT, ou 2:1, présentant une épaisseur pouvant varier entre 1 et 1,8 nm ;
- TOT: O, ou 2:1:1, présentant une taille d'environ 10,4 nm.

La classification des argiles peut être tirée de ces différents enchainements de couches d'oxydes comme décrit dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Classification des argiles et exemples pour chaque familles [89]. En gras, les argiles d'intérêt pour cette étude.

Type de feuillet	Composition de l'inter-feuillet	Charge nette	Groupe	Caractère octaédrique	Exemple
1:1	Rien ou H ₂ O	~ 0	Serpentine – Kaolin	Tri Di Di - Tri	Amesite Kaolinite Odonite
	Rien	~ 0	Talc – pyrophyllite	Tri Di	Talc Pyrophyllite
2:1	Cation hydraté échangeable	0,2 – 0,6	Smectite	Tri Di	Saponite Montmorillonite
	Cation hydraté échangeable	0,6 – 0,9	Vermiculite	Tri Di	Vermiculite Vermiculite
	Cation hydraté monovalent échangeable	0,85 – 1,0	Micas	Tri Di Tri	Phlogopite Muscovite Biotite
	Cation hydraté monovalent et divalent échangeable	0,6 – 0,85	Illite	Di	Illite
	Feuillet hydroxyde	variable	Chlorite	Tri Di Di - Tri	Clinochlore Donbassite Cookeite

La famille des smectites est caractérisée par les minéraux argileux de type 2:1, ou TOT, de formule générale $(Al_{2-y}Mg_y^{2+})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2E^{+x+y}.nH_2O$, où x correspond aux substitutions T et y aux substitutions O. E⁺ correspond aux cations contenus dans l'inter-feuillet qui compensent la charge négative due aux substitutions isomorphiques.

Dans le cas où y > x, la smectite est désignée sous le terme de montmorillonite. Les smectites sont souvent appelées « argiles gonflantes » par leur forte capacité à accueillir des molécules d'eau et des cations hydratés dans leur espace interfoliaire, faisant ainsi varier la distance entre deux feuillets.

Les illites ont une structure très similaire à celle des smectites (2:1). Leur charge négative est plus élevée et est compensée par des cations potassium. Les différences majeures se situent dans la très faible capacité d'hydratation de l'espace interfoliaire et dans la plus faible capacité d'échange ionique. Ce sont ainsi des argiles non gonflantes, en opposition aux smectites.

Finalement, les argiles ne peuvent pas être décrites comme des entités isolées. En effet, ces feuillets d'argiles vont s'agencer les uns avec les autres et ainsi former différents schémas, comme présenté Figure IV-2.

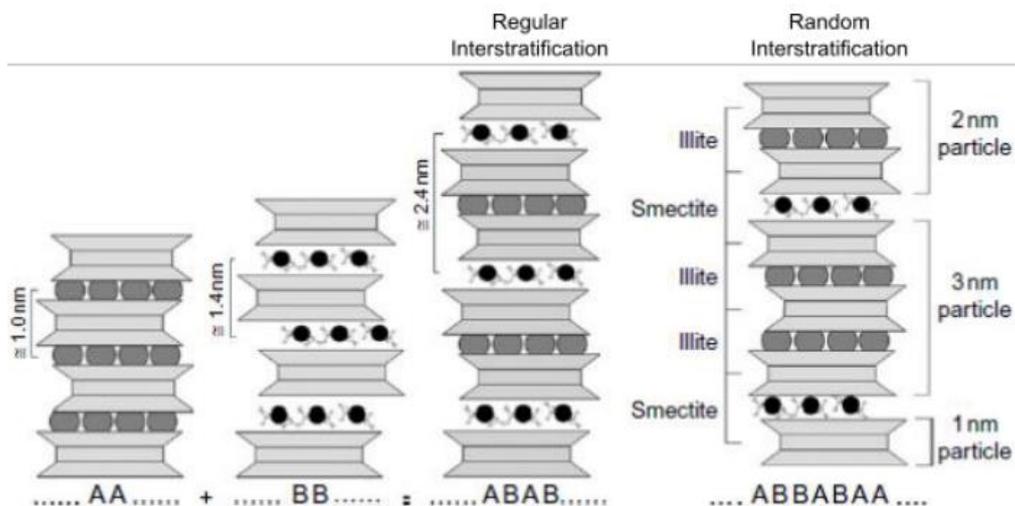


Figure IV-2 : Différents agencements de feuillets argileux interstratifiés illite et smectite [89]

Dans l'argilite du COx, on retrouve des illites seules mais également des illites/smectites interstratifiées, comme présenté dans le chapitre II.A.2.b) sur la composition de l'argilite du COx.

2. Propriétés d'adsorptions des argiles

Le choix des argiles comme barrière naturelle est en partie dû à leur capacité de rétention. Cette capacité, différente d'une argile à l'autre, est fonction de l'élément retenu, du pH, de la force ionique mais également de la présence de ligands dans la solution. Cette rétention, qualifiée au sens large de sorption, est due à deux mécanismes :

- L'échange ionique : une substitution compétitive entre un cation localisé dans l'inter-feuillet de l'argile et un cation dans l'eau porale ;
- La complexation de surface : associée à la complexation de l'élément avec les différents sites en bordure du feuillet, qualifiée de chimisorption car définie par la création d'une liaison chimique.

Globalement, ces phénomènes de sorption au sens large correspondent à l'interaction entre un atome ou une molécule contenue dans la solution (adsorbat) et une surface (adsorbant). Deux types de sites de surface sont possibles : la surface basale, la plus développée, et les bordures, comme décrit en Figure IV-3.

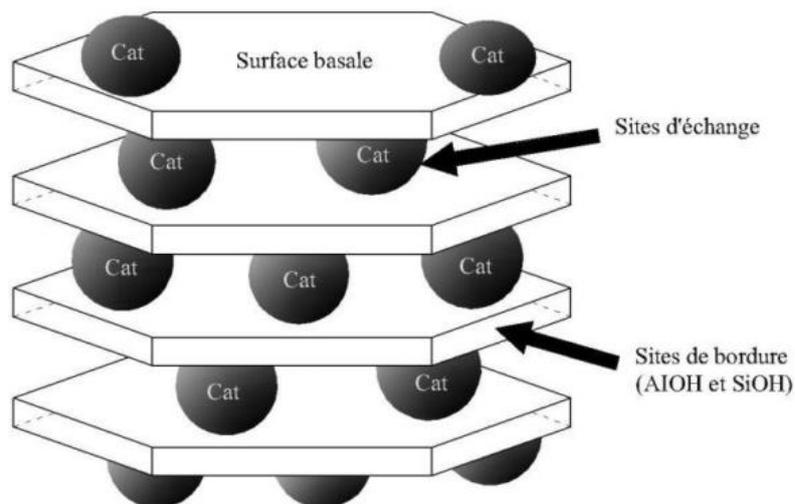
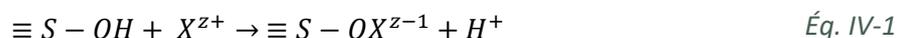


Figure IV-3 : Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale.

L'échange ionique est dû aux substitutions isomorphiques dans les couches d'oxyde O ou T, donnant ainsi une charge négative aux argiles. Cette charge permanente est compensée par la présence de cations labiles entre les feuillets de l'argile. La quantité de charge positive échangeable constitue la capacité d'échange cationique, ou CEC, exprimée en eq⁺/g d'argile sèche. Pour l'argilite du COx, la capacité d'échange cationique moyenne est de 15,5 ± 0,5 meq⁺/100g d'argilite [66].

La complexation de surface est, quant à elle, liée à la présence de groupes hydroxyles en surface. Dès lors, ce type de réaction dépend du pH. Cette réaction peut être décrite par la formule suivante :



où ≡S correspond au site de surface de l'argilite.

Cependant, d'autres réactions peuvent être incluses dans le phénomène de sorption. Notamment, la précipitation d'une phase secondaire en surface peut facilement être confondue avec de la sorption.

La Figure IV-4 représente ces réactions dans le cas particulier de la sorption des actinides.

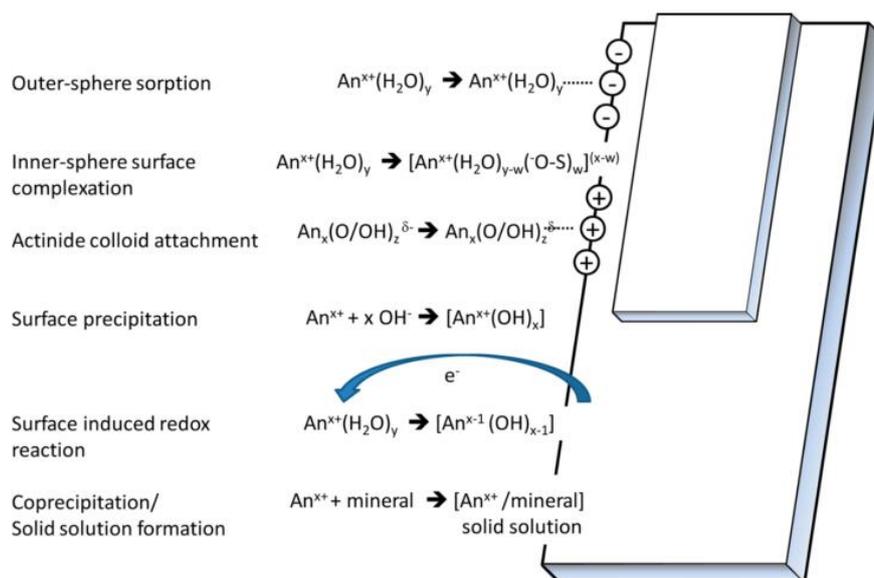


Figure IV-4 : Schéma présentant l'ensemble des mécanismes de sorption des actinides sur les argiles [90]

a) La sorption de l'uranium

La capacité de sorption (K_d) d'une espèce sur une argile est définie par le rapport entre la concentration de l'espèce dans l'argile et la concentration de l'espèce dans la solution. Pour l'uranium dans une argile, le K_d est donc défini comme suit :

$$K_{d_{argile}} = \frac{[U]_{argile}}{[U]_{solution}} \quad \text{Éq. IV-2}$$

Où

- $[U]_{solution}$ est la teneur d'uranium en solution en g.L^{-1} ;
- $[U]_{argilite}$ est la masse d'uranium sorbé sur l'argilite en g.Kg^{-1} .

Le paramètre K_d est une constante empirique, et non une constante d'équilibre thermodynamique. La sorption est très différente en fonction du degré d'oxydation de l'espèce, ainsi dans ce manuscrit nous définirons, pour la sorption de l'uranium sur une argile, les grandeurs $K_{d_U(IV)}$ et $K_{d_U(VI)}$. Un bref tour de la littérature concernant les valeurs de $K_{d_U(IV)}$ et $K_{d_U(VI)}$ est présenté dans la suite de ce paragraphe, en se concentrant sur l'argilite du COx ou bien sur des argiles proches de la fraction argileuse de l'argilite du COx (illite, smectite ou inter-stratifié illite/smectite).

(1) La sorption de U(+VI) sur les argiles

Dans le cadre de la dissolution oxydante induite par radiolyse alpha, l'uranium sera majoritairement en solution au degré d'oxydation +VI. Afin de pouvoir suivre l'altération de la matrice UO₂, un bilan en uranium sera nécessaire en fin d'expérience, impliquant ainsi de connaître la quantité d'U(+VI) sorbé sur l'argilite. Le rapport entre l'uranium sorbé et l'uranium en solution est défini par le K_d , variant fortement selon les conditions (pH, Eh, force ionique, etc.). Ainsi Marques *et al.* observent sur une montmorillonite en suspension à 2 g.L^{-1} des valeurs de K_d variant entre 10^2 et 10^4 L.Kg^{-1} lorsque le pH varie entre 7 et 8 et que la concentration en ions carbonate varie entre 1 et 5 mmol.L^{-1} [41]. Dans le cas d'une étude sur l'argilite du COx, le K_d mesuré par Hartmann *et al.* dans les mêmes conditions est de l'ordre de $10^2 - 10^3 \text{ L.Kg}^{-1}$ [40]. Toujours sur l'argilite du COx, mais dans le cadre d'une expérience

de diffusion (très faible quantité d'eau, le COx n'étant pas en suspension mais sous forme de bloc) Dagnelie *et al.* observent un Kd nettement plus faible de 5,2 L.Kg⁻¹ [70]. Cette faible valeur est également en accord avec les résultats publiés dans la thèse de Flavia Maia qui observe une valeur de Kd de $3,7 \pm 0,9$ L.Kg⁻¹ [67]. Par le biais de la modélisation, ces auteurs attribuent cette différence de Kd à la présence de complexes ternaires Ca-U(VI)-CO₃, complexes de l'uranium très stables en solution diminuant ainsi la sorption.

Finalement, notons que la rétention de l'uranium +VI sur l'argilite du COx est principalement attribuée à la fraction argileuse, les autres mécanismes (réduction et précipitation sur la pyrite par exemple) jouent un rôle mineur du fait de leur faible présence dans l'argilite en comparaison des argiles.

(2) La sorption de U(+IV) sur les argiles

Dans un environnement réducteur, où la dissolution oxydante par radiolyse de l'eau est inhibée (par H₂, Fe²⁺, etc.), la dissolution de la matrice UO₂ est contrôlée par la thermodynamique, c'est-à-dire la limite de solubilité (Ks) de la phase contrôlant la concentration en uranium, U(OH)₄(am) dans notre cas. Une fois cet équilibre atteint, il n'y a plus de dissolution. Cependant, l'ajout d'un matériau pouvant capter l'uranium, tel que l'argilite, pourrait permettre à la dissolution de continuer tant que ce matériau n'est pas également à l'équilibre, augmentant ainsi la quantité d'uranium relâchée.

A notre connaissance, peu d'informations sont disponibles de manière générale sur la sorption d'U(+IV), du fait des faibles concentrations en solution, mais également à cause de la sensibilité de l'uranium aux conditions redox. Malgré tout, Grambow *et al.* déterminent de manière expérimentale un Kd_U(IV) compris entre 10³ et 10⁵ L.Kg⁻¹ sur une bentonite en suspension dans une eau environnementale pour des pH compris entre 6 et 9 [91].

3. Interaction de l'argile avec H₂O₂

Un des composants majeurs issus de la radiolyse de l'eau est H₂O₂. Par son pouvoir oxydant, il entraîne localement un environnement oxydant accélérant l'altération du combustible. Ainsi, son devenir dans l'environnement du stockage géologique est un paramètre majeur afin de prédire l'altération du combustible. Plusieurs études mettent en avant un rôle des argiles sur le contrôle de la concentration de H₂O₂, comme présenté Figure IV-5 [92]. Cette étude met en évidence la décroissance de la concentration de H₂O₂ en présence d'une montmorillonite ayant subi, ou non, des prétraitements.

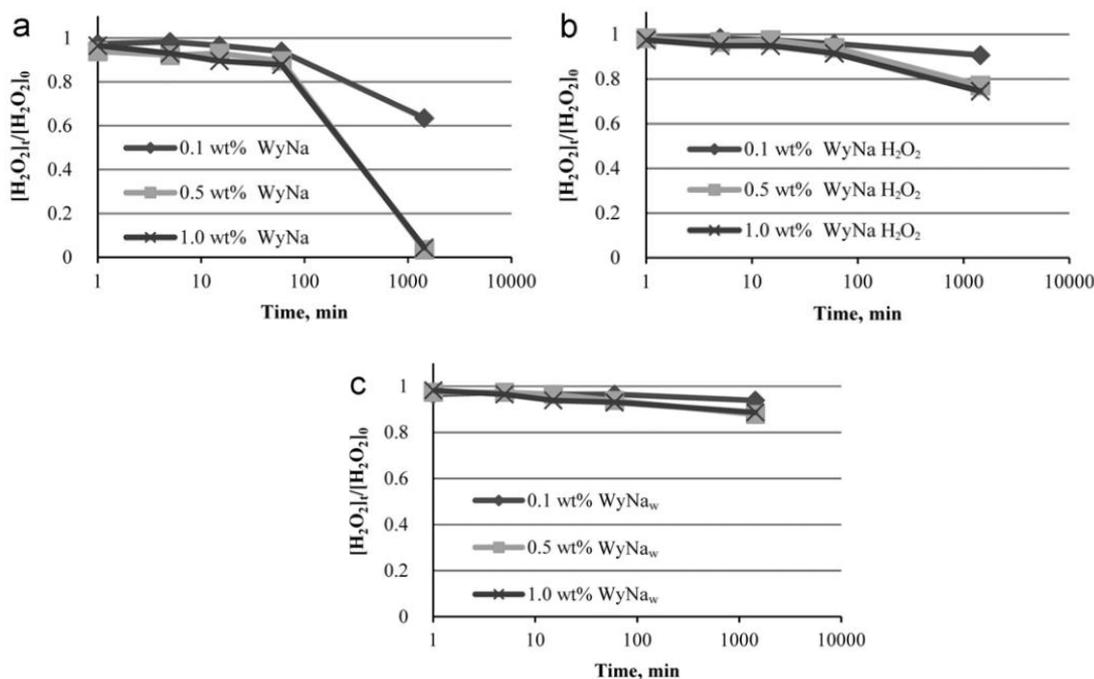
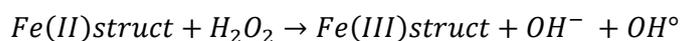


Figure IV-5 : Evolution de la concentration en solution de H₂O₂ en fonction du temps à différents rapports m/V en montmorillonite [92] : a) Montmorillonite non traitée b) Montmorillonite traitée avec H₂O₂ c) Montmorillonite purifiée.

Dans le cas de la montmorillonite non traitée, le pouvoir de consommation de H₂O₂ peut atteindre 100% en 24h (a). Fidalgo *et al.* ont obtenu des résultats similaires avec une bentonite non traitée [93]. Afin de comprendre cette consommation, cette même montmorillonite a été traitée avec H₂O₂ afin de retirer les composés organiques (Figure IV-5- b) selon un procédé expérimental de la littérature [92] (Figure IV-5- c). Dans les deux cas, une diminution du pouvoir de consommation peut être observée, allant jusqu'à une consommation de seulement 10% d'H₂O₂ en 24h. Ceci est expliqué par l'auteur comme étant dû à la réduction de la quantité de fer totale, respectivement 2,91 %mass, 2,87 %mass et 2,7 %mass, ainsi que du taux Fe(II)/Fe_{Tot}, respectivement 3%, 3% et 1,7%. La quantité et l'état du fer dans la solution b étant proches de la solution a, la diminution du pouvoir de consommation de H₂O₂ peut s'expliquer par la destruction des espèces organiques. En effet, celles-ci pourraient catalyser une réaction de réduction en présence des radicaux OH° produits par la réaction suivante :



Fidalgo *et al.* [93] ajoutent dans leur étude la présence d'une pastille de UO₂ en contact avec l'argile. Une forte diminution de la quantité d'uranium en solution est observée en présence de bentonite. La prise en compte de l'uranium sorbé sur l'argilite ne s'avère pas suffisante pour expliquer la diminution de la quantité d'uranium relâchée, indiquant ainsi une réaction de H₂O₂ avec l'argilite.

4. Conclusion

Dans ce paragraphe nous avons pu identifier plusieurs mécanismes possibles d'interaction entre l'argilite du COx et la matrice des combustibles UOx. Le premier mécanisme à considérer est le rôle réducteur de l'argilite qui pourrait inhiber la dissolution oxydante de la matrice. Le second rôle à considérer est la sorption des radioéléments issus du combustible dans la fraction argileuse de l'argilite.

B. Etude de l'intégration de l'argilite dans les expériences d'altération du combustible

Afin de mesurer le rôle de l'argilite du COx sur l'altération du combustible, il est nécessaire de pouvoir réaliser un bilan final de l'uranium relâché en identifiant la part sorbée sur l'argilite. En effet, le premier effet attendu lors de l'intégration de l'argilite dans nos expériences de lixiviation de matériaux U_{1-x}Pu_xO₂ est la sorption de l'uranium et du plutonium dans l'argilite [67,94]. Afin de faire un bilan permettant d'estimer la vitesse d'altération du matériau, il est indispensable de pouvoir quantifier les éléments sorbés. Il faut donc prendre en compte la présence d'uranium naturel dans l'argilite du COx, uranium qui ne doit pas être compté dans le bilan du relâchement (Figure IV-6).

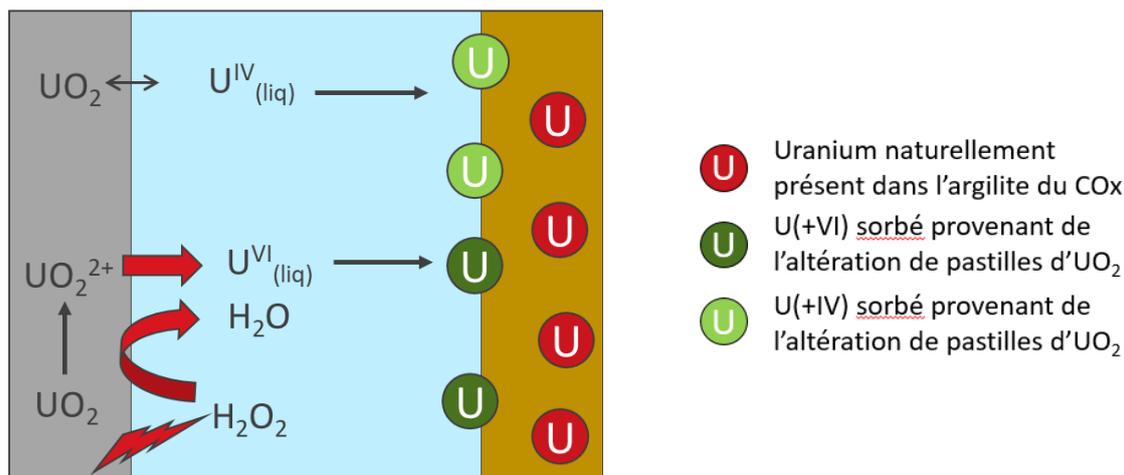


Figure IV-6 : Schéma des sources d'uranium : seul l'uranium provenant des pastilles d'UO₂ doit être comptabilisé dans le bilan des relâchements.

Pour ce faire, plusieurs expériences ont été mises en œuvre afin de préciser le protocole expérimental de désorption : des expériences permettant de quantifier l'uranium naturellement présent dans l'argilite en fonction des protocoles utilisés et une expérience de sorption/désorption de l'uranium afin d'évaluer notre capacité à récupérer l'uranium sorbé. Ces expériences constituent le premier objectif de ce chapitre.

Un second effet qui peut être attendu lors de l'altération du combustible en présence d'argilite du COx est une consommation des espèces oxydantes par l'argilite ou les éléments qu'elle relâche en solution. En effet, le fer réducteur présent sous forme de pyrite, de sidérite ou au sein de la structure des argiles, peut réagir et consommer les espèces oxydantes. Les espèces organiques peuvent également consommer H₂O₂, produit par radiolyse de l'eau dans les expériences de lixiviation et dans le stockage. Afin d'étudier ces effets, des expériences ont tout d'abord été menées afin de déterminer l'effet de l'argilite du COx sur notre eau synthétique (expériences d'équilibration). Des expériences en présence de H₂O₂ ont alors été menées sur cette eau synthétique équilibrée, avec ou sans argilite, afin de voir l'effet de la solution et de l'argilite sur H₂O₂.

1. Sélection de la morphologie de l'argilite pour son intégration dans les expériences d'altérations

La carotte d'argilite fournie par l'ANDRA, référence EST56016, nous a été transmise en sac aluminium thermo soudé sous atmosphère inerte (Figure IV-7). Le format des carottes d'argilite étant de 8 cm de diamètre et 20 cm de hauteur, une découpe a été nécessaire pour l'intégration de l'argilite dans les expériences de lixiviation. L'utilisation d'une poudre avait été envisagée, mais un échantillon solide a été préféré. En effet, cette étude se déroulant dans un environnement à risque radiologique, les échantillons sous formes de poudre sont évités afin de diminuer les risques de contaminations. Par ailleurs, un échantillon solide facilite la manipulation, ce qui est bienvenu dans le cadre du travail en boîte à gants ou en caisson blindé.

La découpe des pastilles a été réalisée au L3MR du CEA-Saclay à l'aide d'une scie à fil en boîte à gants inertée à l'azote. L'épaisseur des pastilles a été définie à 2 mm, permettant ainsi de considérer l'ensemble de la pastille comme réactive en négligeant le rôle de la diffusion, qui est de l'ordre de 8 mm pour 200 jours pour l'uranium [70].

Le diamètre a été défini par le diamètre de découpe minimum de la scie à fil, c'est-à-dire 2,7 cm. Ce diamètre permet de faire passer la pastille d'argilite entre les cannes plongeantes des pots de lixiviation. Les pastilles ainsi découpées ont une masse variant entre 3 et 3,5 g.



Figure IV-7 : Photos de la carotte d'argilite dans son emballage initial et lors de la découpe en boîte à gants sous gaz inerte (L3MR).

Lors de la mise sous eau de ces pastilles, il a été observé un délitement mécanique de l'argilite, c'est pourquoi un porte-argilite a également été développé afin de contraindre mécaniquement l'argilite. Ce porte argilite, présenté Figure IV-8, est composé de 2 parties annulaires retenues par quatre vis, le tout en titane passivé par un recuit à l'air à 450°C dans un four à moufles. Avec ce porte-argilite, les pastilles d'argilite restent intègres tout au long des expériences de lixiviation, d'une durée supérieure à 300 jours.

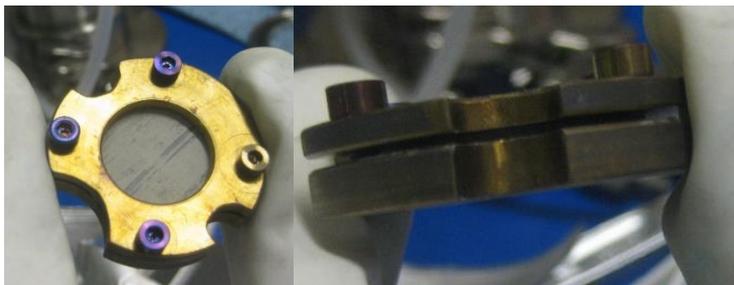


Figure IV-8 : Photos du « porte-argilite » en titane développé lors de cette thèse afin de contraindre mécaniquement l'argilite.

2. Equilibration de l'eau synthétique du COx avec l'argilite

Avant toute expérience en présence d'argilite, celle-ci est mise à l'équilibre avec l'eau du COx synthétique. En effet, bien que la composition de l'eau synthétique du COx soit très proche de celle prévue dans le stockage géologique [5], celle-ci ne comporte pas de fer ou d'espèces organiques, présents dans l'argilite [6,66]. Cette étape d'équilibration devrait ainsi permettre l'atteinte de conditions plus proches de celles du stockage, notamment avec la présence en solution des espèces existant à faible concentration dans l'argilite.

Ainsi, deux expériences d'équilibration ont été réalisées selon le protocole décrit dans le chapitre II, mais en tente à gants inertée par un balayage à l'argon et non pas en boîte à gants inertée. 155 mL d'eau synthétique du COx ont été désaérés dans le pot pendant 1h par bullage d'argon/CO₂ 3000 ppm puis la pastille d'argilite dans son portoir annulaire a été insérée dans le pot. Une pression de 3,6 bars a ensuite été appliquée. Une série de prélèvements a été réalisée aux échéances suivantes : 7j, 15j, 34j, 41j et 62j et 391 jours. Le suivi de l'évolution de l'eau est fait par ICP-AES à chaque échéance, et est complété par la chromatographie ionique et la COT-métrie pour la dernière échéance. Notons que pour les analyses ICP-AES, la solution a été filtrée à 0,45 µm. En parallèle, les équilibres des expériences de lixiviation, présentées plus loin dans le chapitre, ont également été menées et suivies sur 50 jours avec 3 échéances à 7, 30 et 45 jours.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des 5 expériences, présentés Figure IV-9, montrent une stabilité de la solution sur les périodes étudiées, la plupart des variations observées se trouvant dans la plage d'incertitude des analyses (< 10%).

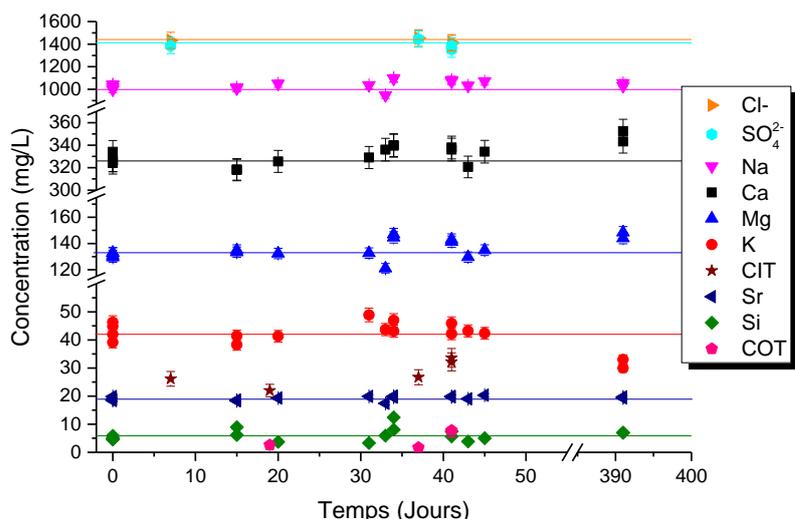


Figure IV-9 : Evolution de la composition de l'eau du COx synthétique en contact avec une pastille d'argilite du COx au cours du temps. Les traits continus représentent les valeurs théoriques des concentrations dans l'eau du COx synthétique à 25 °C [5].

Les analyses élémentaires ne révèlent pas la présence de fer en solution, la limite de détection étant de 0,2 mg.L⁻¹ dans l'eau du COx. Une évolution de la concentration du fer avait été envisagée lors de l'équilibration. En effet, l'argilite contient près de 3 % massique de fer, soit environ 90 mg de fer dans la configuration de nos expériences (masse d'argilite comprise entre 3 et 3,5 g). Une partie du fer présent dans l'argilite est contenue dans la structure des argiles et ne peut donc pas passer en solution. Une autre partie se trouve notamment sous la forme de pyrite ou de sidérite. La dissolution de ces phases pourrait conduire à des concentrations de fer en solution détectable (> 0,20 mg.L⁻¹), ce qui n'est pas le cas. La vitesse de dissolution de la pyrite est lente en conditions anoxiques et à pH 8, ainsi il est probable que le fer ne puisse pas être visible malgré une année d'équilibration. Il est également possible que la contrainte mécanique appliquée par le porte-argilite bloque partiellement la pénétration de l'eau dans l'argilite, ralentissant également la dissolution des phases de l'argilite.

Le carbone inorganique total mesuré est de l'ordre de 30 mg.L⁻¹ et ne montre pas d'évolution significative.

La concentration du carbone organique dissout dans l'eau porale de l'argilite du COx est faible, de l'ordre de 0,10% du carbone organique total présent dans l'argilite [95]. Pour une pastille d'argilite de 3,5 g (configuration de nos expériences), la concentration de carbone organique en solution peut être estimée à 1,85.10⁻² mg.L⁻¹, pour une teneur en COT moyenne de 0,5 % mass. [66]. Ainsi, on n'attend pas de variations visibles du COT dans nos expériences. Les mesures de carbone organique total varient entre 2 et 7 mg.L⁻¹, ce qui correspond aux blancs réalisés sur l'eau du COx synthétique, indiquant donc que si des espèces organiques sont relâchées par l'argilite, elles ne sont pas détectables avec notre méthode d'analyse.

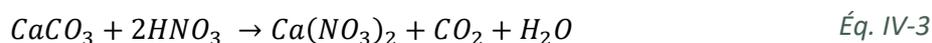
Les concentrations de Cl⁻ (1420 ± 60 mg.L⁻¹) et de SO₄²⁻ (1400 ± 60 mg.L⁻¹) restent également stables sur les durées d'équilibration, à l'échelle de nos expériences (entre 50 et 400 jours).

En conclusion, l'eau du COx synthétique à 25°C est bien en équilibre avec l'argilite du COx à cette température et aux incertitudes analytiques près.

3. Evaluation de l'uranium présent naturellement dans l'argilite

Dans l'argilite du COx, $2,25 \pm 0,15$ ppm d'uranium sont présents naturellement [66], principalement dans les phases argileuses et dans une moindre mesure les phases phosphatées (apatite). L'uranium est quasiment absent des carbonates [66]. Afin de doser uniquement l'uranium sorbé au cours de nos expériences, il est nécessaire de déterminer un protocole permettant d'éviter la dissolution des phases apatites (très peu solubles sauf aux pH très acides). Le protocole utilisé dans cette thèse est inspiré de Dagnelie *et al.* [70] et consiste en une acidification de l'argilite. En effet, en milieu acide, l'uranium +VI est peu sorbé sur les argiles [41,96]. L'objectif est donc de se placer à $\text{pH} < 3$ afin de le solubiliser. Pour l'uranium +IV, un effet similaire est également observé [91]. Cependant, les phases contenant l'uranium naturel peuvent se dissoudre à pH inférieur à 2, il est donc nécessaire de se placer à un pH compris entre 2 et 3.

Pour se faire, il faut dans un premier temps dissoudre les carbonates, qui jouent le rôle de tampon pH selon la réaction :



Les carbonates sont ici représentés par la calcite, qui compose en moyenne 90% des carbonates dans l'argilite du COx. Cette réaction est donc accompagnée par un dégagement de CO₂, qui est observé expérimentalement (Figure IV-10). Tant que des carbonates sont disponibles, le pH reste aux alentours de 6/7, il est donc nécessaire de dissoudre la totalité des carbonates.



Figure IV-10 : Photo du dégagement de CO₂ lors de l'acidification d'une pastille d'argilite.

La quantité d'acide ajoutée lors de la dissolution de l'argilite est déterminée par cette étape : on cherche dans un premier temps à dissoudre tous les carbonates, composant 30% massique de l'argilite, et deux moles d'acide sont nécessaires par mole de carbonates. Un ensemble de quatre expériences a été réalisé en faisant varier le rapport acide/carbonate, afin d'évaluer l'uranium naturel relâché dans différentes conditions.

Les conditions et résultats sont présentés dans le Tableau IV-2 et en Figure IV-11. Les prélèvements sont réalisés sur le surnageant après décantation de l'argilite puis filtrés à 0,45 µm.

Tableau IV-2 : Evaluation du protocole de désorption de l'argilite : essais sur pastilles d'argilite non lixiviées

	Masse Argilite (g)	CaCO ₃ (mol)	HNO ₃ (mol)	HNO ₃ /2CaCO ₃	Volume total (eau + acide)	pH (papier pH)	U (µg.L ⁻¹)	U (µg.g _{argilite} ⁻¹)	Incertitude (µg.g _{argilite} ⁻¹)
Expérience 1	3,498	1,04.10 ⁻²	3,34.10 ⁻²	1,61	15 ml	~1	79,7	0,39	0,04
Expérience 2	3,240	9,64.10 ⁻³	3,33.10 ⁻²	1,73	15 ml	~1	65,6	0,35	0,04
Expérience 3	3,318	9,87.10 ⁻³	2,25.10 ⁻²	1,14	11,5 ml	~2	48,6	0,14	0,01
Expérience 4	3,414	1,02.10 ⁻²	1,80.10 ⁻²	0,89	11,2 ml	~3	2,3	0,01	0,01

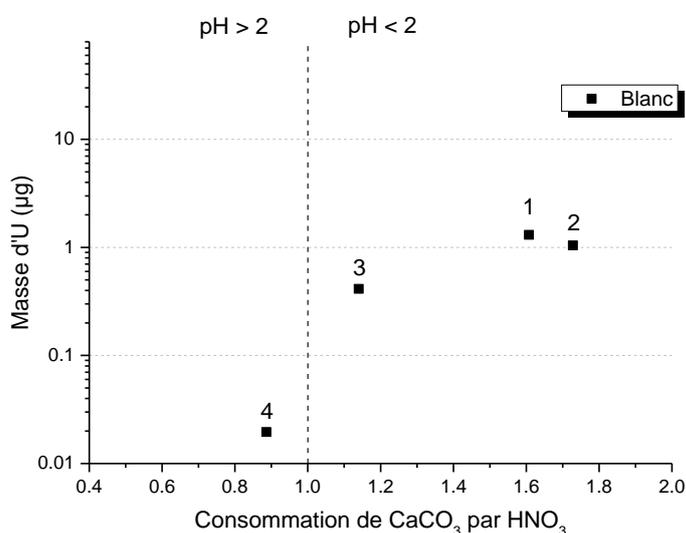


Figure IV-11 : Uranium naturel récupéré lors des expériences d'acidification d'argilite non lixiviée.

Les résultats confirment que tant que tous les carbonates ne sont pas consommés, l'uranium naturel ne semble pas être relâché en solution.

Après dissolution de la totalité des carbonates (4), l'évolution de la teneur en uranium est rapide (3), il est donc préférable de rester sous-stœchiométrique afin de relâcher le moins possible d'uranium naturel. Par ailleurs, l'uranium naturel désorbé dans le cas des expériences 1 et 2 (0,35 – 0,39 µg.g_{argilite}⁻¹), qui constitue le « blanc » uranium de notre argilite, est bien inférieur à celui décrit par Gaucher et al. (2,25 ± 0,25 µg.g_{argilite}⁻¹), ce qui peut indiquer qu'en menant l'acidification plus loin, une quantité supérieure d'U_{nat} pourrait encore être récupérée. Notons par ailleurs que l'argilite utilisée dans cette thèse provient d'une même carotte d'argilite et, bien que nous ne disposions pas d'informations précises sur sa composition, nous considérerons que ces tests « blancs » sont représentatifs de l'ensemble de la carotte.

4. Etude de la sorption/désorption de l'uranium sur/de l'argilite du COx

Afin de conclure quant à la qualité de notre protocole expérimental, décrit chapitre II, celui-ci a été éprouvé dans le cadre d'une expérience de sorption/désorption pour laquelle la quantité d'uranium introduite en solution est connue. Cette expérience a été réalisée sous tente à gants sous flux d'argon et dans des conditions similaires (même réacteur, ciel gazeux, volume, etc..) à celles des expériences de lixiviation.

L'objectif est alors de faire un bilan massique de l'uranium en déterminant la quantité d'uranium en solution, sorbé sur le titane et sorbé sur l'argilite.

a) Etape de la sorption de l'uranium sur l'argilite du COx

L'étude de la sorption de l'uranium est la première étape de cette expérience. Elle consiste, après une étape d'équilibration de l'eau synthétique du COx avec l'argilite, à ajouter un volume connu d'une solution d'uranium +VI (étalon SPEX [U] à 1 g.L⁻¹ en milieu nitrique (2% HNO₃)) dans la solution. Cet ajout a été fait afin d'atteindre une concentration initiale de 100 µg.L⁻¹ d'uranium, permettant l'analyse directe de la concentration en uranium par KPA. Par ailleurs, cette concentration est intermédiaire entre les concentrations obtenues en eau carbonatée et en eau du COx lors d'altération de pastilles de UO₂ 50 ans.

Le suivi de l'uranium en solution au cours du temps est présenté Figure IV-12-a.

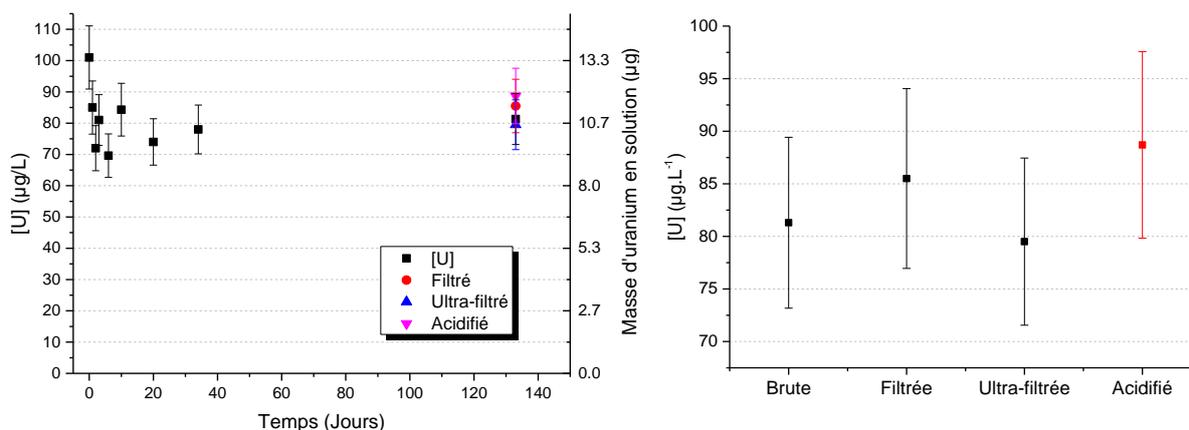


Figure IV-12 : a) Evolution de la concentration d'uranium au cours du temps en présence d'eau du COx et d'argilite du COx. b) Concentration brute, filtrée, ultra-filtrée et acidifiée une nuit.

La concentration de l'uranium évolue rapidement vers une concentration moyenne de $79 \pm 8 \mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui est cohérent avec les 20% de sorption observés par Flavia Maia [67] lors des études de sorption de l'uranium sur l'argilite du COx. Notons que les analyses des solutions brute, filtrée et ultra-filtrée, réalisées sur le même prélèvement en fin d'expérience, n'ont pas montré de variations, à l'incertitude près (voir Figure IV-12-b), ce qui semble indiquer l'absence de colloïdes ou de suspension contenant de l'uranium dans ce prélèvement.

Le reste de lixiviat a été transvasé afin d'être acidifié à 1 mol.L⁻¹ de HNO₃. Lors de l'opération, un trouble a été observé, indiquant la présence d'une suspension d'argilite au fond du pot de lixiviation. Toutefois, la concentration de l'uranium en solution après une nuit d'acidification ne montre pas d'augmentation significative par rapport à la concentration du prélèvement ultra filtré, ainsi la suspension d'argilite ne semble pas contenir une quantité suffisante d'uranium pour être détectable dans ces conditions.

b) Bilan matière de l'uranium

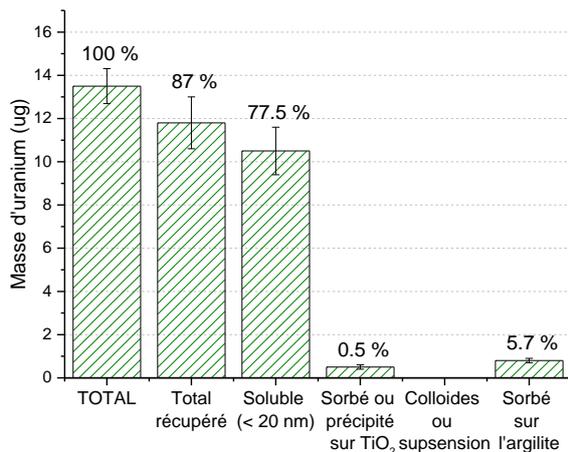
Le bilan matière réalisé en fin d'expérience est représenté Figure IV-13-a, avec un focus sur l'uranium sorbé Figure IV-13-b. Le Tableau IV-3 reprend également ces valeurs.

Tableau IV-3: Bilan massique de l'uranium en fin d'expérience de sorption/désorption sur/de l'argilite du COx.

	Masse d'uranium (µg)	Incertitude (µg)	Uranium (%mass.)	Incertitude (%mass.)
Introduit	13,5	0,81	100	6
En solution	10,5	1,1	77,5	7,7
Sorbé sur TiO₂	0,5	0,1	3,9	0,4
Attendu sur l'argilite	2,5	1,3	18,7	9,8
Récupéré sur l'argilite du COx	0,8	0,1	5,7	0,6
Bilan de l'uranium récupéré	11,8	1,2	87,0	8,0

Masse argilite : 3,6445 g

a) Bilan matière de l'uranium



b) Répartition de l'uranium sorbé

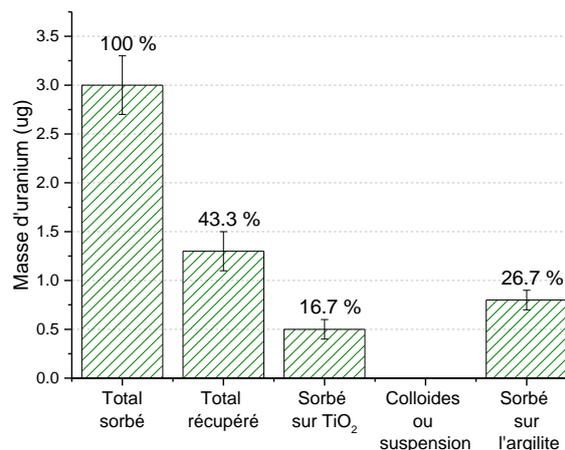


Figure IV-13 : Répartition de l'uranium récupéré pendant l'expérience de sorption/désorption : à gauche, répartition et bilan global ; à droite, répartition et bilan de l'uranium sorbé.

La majeure partie de l'uranium (entre 70 et 85 %) reste en solution. Une incertitude de 10 % est rattachée à cette mesure. En effet, le choix de faire l'analyse de l'uranium en direct implique un effet de l'eau du COx sur la mesure par KPA, notamment des ions chlorures, diminuant la répétabilité de l'analyse.

La sorption sur TiO₂ est bien évaluée, la concentration lors de la dernière rince étant négligeable (0,1 µg.L⁻¹). Par comparaison, Müller *et al.* [97] indiquent une sorption de 1,24 atome d'U +VI par nm² à pH 7, soit une capacité de 6,6 µg d'uranium sorbé dans la configuration de nos expériences en considérant une surface de TiO₂ en contact avec la solution de 138 cm². Ainsi, les 0,5 µg d'uranium récupérés lors des rinces acides, c'est-à-dire sorbés ou précipités sur le titane (liner et porte-argilite), semblent principalement dus à un mécanisme de sorption, les sites de sorption du titane n'étant a priori pas saturés.

A partir de l'uranium introduit, de l'uranium en solution et de l'uranium sorbé sur le titane, la quantité attendue d'uranium sorbé sur l'argilite du COx peut être estimée à $2,5 \pm 1,3 \mu\text{g}$ (soit 10 à 26 % de l'uranium introduit).

Compte tenu des essais préalables de dissolution de l'argilite (IV.B.3), le protocole mis en place nous permet de mesurer l'uranium sorbé sans contribution de l'uranium naturellement présent dans l'argilite, la quantité d'acide ajoutée nous plaçant en amont du blanc réalisé ne présentant pas d'uranium naturel (Figure IV-14). Ce protocole nous a permis de récupérer $0,8 \pm 0,1 \mu\text{g}$ d'uranium, soit $0,21 \mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{argilite}}^{-1}$, indiquant une désorption vraisemblablement incomplète de l'uranium en comparaison des 1,2 à 3,8 μg attendus (Tableau IV-3). C'est pourquoi, pour les expériences de lixiviation de combustible, il a également été décidé de poursuivre l'acidification, ceci afin de tenter de récupérer tout l'uranium sorbé. La valeur d'uranium naturel obtenue dans les essais préliminaires 3 et 4, de $0,37 \pm 0,04 \mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{argilite}}^{-1}$, servira alors de blanc à soustraire de l'uranium total issu du protocole de désorption de l'argilite.

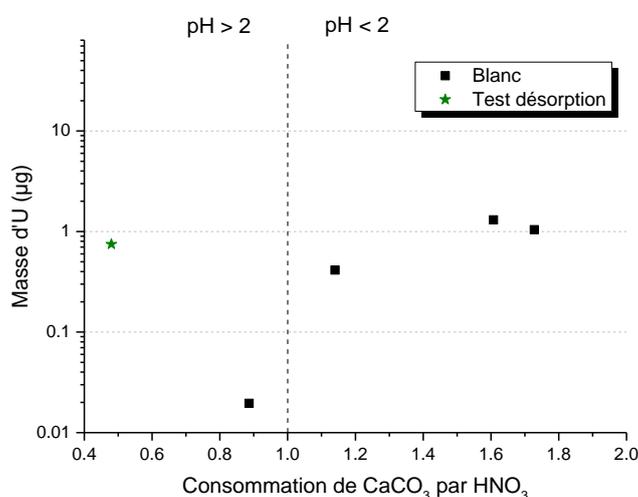


Figure IV-14 : Masse d'uranium retrouvée sur l'argilite en fonction de la quantité de CaCO₃ dissoute par l'ajout de HNO₃ lors de l'expérience préliminaire de sorption/désorption de l'uranium sur l'argilite du COx.

Afin de comparer la sorption observée dans notre expérience avec la littérature, le coefficient de sorption ($K_d_{\text{U(VI)}}$) de l'uranium +VI sur l'argilite du COx est calculé selon l'équation Éq. IV-2.

Dans le cas de l'uranium réellement désorbé à l'aide de notre protocole ($0,8 \pm 0,1 \mu\text{g}$), le K_d calculé est de $2,6 \pm 0,3 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$. Cependant, si l'on considère la sorption attendue, le K_d calculé est alors de $8,1 \pm 4 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$. Ces valeurs sont dans l'ordre de grandeur des données de Maia *et al.* [67] et Dagnelie *et al.* [70], respectivement de $3,7 \pm 0,5 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$ et $5,2 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$ pour la sorption de l'uranium +VI sur l'argilite du COx.

c) Conclusion

Le protocole mis en place a permis la récupération de $87,0 \pm 8,0$ % de l'uranium introduit dans l'expérience, la majorité se trouvant en solution. Cependant, le bilan est mitigé si l'on se concentre sur la récupération de l'uranium sorbé sur l'argilite. En effet, seulement $0,8 \pm 0,1$ µg d'uranium sont récupérés sur les $2,5 \pm 1,3$ µg d'uranium attendus d'après le bilan massique. Ainsi, seulement 16 à 48 % de l'uranium sorbé sur l'argilite a été récupéré. Pour les expériences de lixiviation, il a donc été décidé de continuer l'acidification de l'argilite afin d'essayer de récupérer un maximum d'uranium et d'en soustraire le blanc U_{nat} déterminé au paragraphe IV.B.3.

Les résultats de cette expérience sont cohérents avec la littérature, le coefficient de sorption obtenu ($2,6 \pm 0,3$ L.Kg⁻¹ ou $8,1 \pm 4$ L.Kg⁻¹) étant dans l'ordre de grandeur de celui attendu pour l'uranium +VI sur l'argilite du COx, entre 3 et 5 L.Kg⁻¹ [67,70].

5. Etude du comportement de H₂O₂ en présence de l'argilite du COx

Afin de quantifier l'effet de l'argilite et des espèces qu'elle relâche sur la consommation des espèces oxydantes, mais également afin de vérifier notre capacité à doser H₂O₂ en présence d'argilite, quatre expériences modèles ont été menées, et l'une d'entre elle a été doublée. Chaque expérience consiste à ajouter une concentration connue de H₂O₂ dans un milieu puis à suivre son évolution au cours du temps. Les milieux d'étude choisis sont les suivants : eau pure, eau du COx synthétique, eau du COx synthétique équilibrée avec l'argilite et enfin eau du COx synthétique équilibrée en conservant la pastille d'argilite.

La concentration de H₂O₂ initiale choisie est de 10⁻⁴ mol.L⁻¹, ceci afin d'être dans la gamme d'analyse de H₂O₂ par UV-Vis. Notons que cette concentration est plusieurs ordres de grandeurs supérieure à celle attendue dans notre environnement de lixiviation, ainsi les cinétiques de dismutation observées ne sont pas nécessairement représentatives des expériences de lixiviation avec combustible. A noter cependant que pour les activités alpha importantes les teneurs en peroxyde d'hydrogène dans les premiers microns à la surface des pastilles de combustible peuvent être importantes, ce qui justifie aussi de recueillir des informations sur la réactivité de l'eau du COx en présence de H₂O₂.

Les résultats de ces expériences sont présentés Figure IV-15.

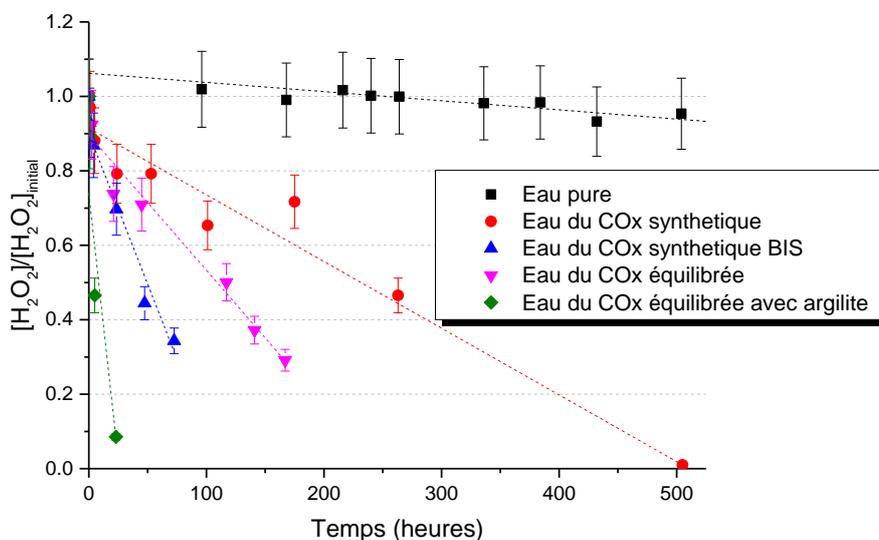


Figure IV-15 : Evolution de $[H_2O_2]/[H_2O_2]_0$ au cours du temps selon l'environnement.

Dans un premier temps, on peut observer une grande variation de la cinétique de dismutation de H₂O₂ en fonction du milieu, variant de $3,4 \cdot 10^{-7}$ mol.h⁻¹ en présence d'argilite à $5,1 \cdot 10^{-9}$ mol.h⁻¹ en eau pure. Par ailleurs, une grande plage d'incertitude est observée, comme représenté par les deux expériences en eau du COx (points en rouge et en bleu, Figure IV-15).

Aujourd'hui, peu d'explications sont proposées dans la littérature pour expliquer le comportement de H₂O₂ en eau synthétique du COx. En effet, il est largement admis que la dismutation de H₂O₂ est principalement due à la présence d'espèces électro-actives, ce qui n'est à priori pas le cas dans l'eau synthétique. Cependant, la présence en traces de tels éléments ne peut pas être exclue, notamment par le biais du réacteur en titane. La présence d'espèces organiques pourrait également expliquer la dismutation de H₂O₂. En effet, dans toutes nos expériences, la présence de quelques mg.L⁻¹ de COT peut être détectée, très probablement due à la présence de carbone organique dans l'environnement expérimental.

Dans le cas de l'eau équilibrée, les hypothèses les plus probables sont la présence de fer ou d'espèces organiques en traces, issues de l'équilibration avec l'argilite. Cependant, le suivi des concentrations de fer et de carbone organique par ICP et COT-métrie ne permettent pas de déceler de variations significatives. Par ailleurs, la cinétique de dismutation observée dans l'eau équilibrée est dans la plage observée pour l'eau non équilibrée, ainsi l'équilibration n'est probablement pas la source des espèces consommant H₂O₂.

En présence d'argilite, il est probable que la cinétique de consommation de H₂O₂ nettement plus élevée soit une combinaison des effets du fer (en solution mais surtout structural), des espèces organiques [92] et un effet de catalyse en surface de l'argilite.

C. Etude de l'effet de l'argilite du COx sur la dissolution des combustibles UOx : lixiviations de matériaux modèles en présence d'argilite du COx

Les études préliminaires présentées précédemment ont permis la mise en évidence d'un rôle de l'argilite sur la consommation d'espèce oxydante ainsi qu'une sorption de l'uranium +VI sur l'argilite.

Dans cette partie, l'objectif est d'observer le couplage entre les mécanismes apportés par l'argilite et le mécanisme d'altération d'UO₂, que cela soit avec UO₂ 10 000 ans, pour lequel un contrôle thermodynamique de l'altération est observé sans effet de la radiolyse de l'eau, ou avec UO₂ 50 ans, dont la cinétique de dissolution est contrôlée par le mécanisme de dissolution oxydante induite par la radiolyse de l'eau. Trois expériences de lixiviations ont donc été réalisées en eau du COx à 25°C et en présence d'argilite, selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre II.

Dans un premier temps, les résultats obtenus lors des expériences d'altération d'UO₂ 10 000 ans et UO₂ 50 ans seront présentés. L'expérience UO₂ 10 000 ans est typique d'une activité alpha à très long terme telle qu'attendue en situation de stockage géologique profond. L'expérience UO₂ 50 ans permet, quant à elle, l'étude du mécanisme de dissolution oxydante avec une activité alpha significative. Il est important d'intégrer les deux régimes d'altération dans la démarche, sachant que la prédominance de tel ou tel régime pourra aussi dépendre des concepts de stockage retenus et notamment de la période d'arrivée de l'eau au contact des colis de combustibles.

Dans un second temps, une expérience de lixiviation de pastilles d'UO₂ 50 ans à l'état de surface initial oxydé sera présentée. Cette expérience permet de mieux observer les mécanismes de sorption de l'uranium +VI, les concentrations en solution étant plus élevées, et permet de répondre à une problématique mécanistique en s'intéressant à l'influence des conditions d'environnement sur la deuxième étape de la dissolution oxydante : le passage en solution de la couche oxydée.

1. Etude de l'effet de l'argilite du COx sur l'altération de la matrice UO₂ dans les conditions du stockage géologique profond

a) Résultats expérimentaux

(1) Analyses en solution

Les deux expériences, UO₂ 10 000 ans et UO₂ 50 ans, ont duré au total 442 et 392 jours, dont 44 et 43 jours d'équilibration de l'eau synthétique du COx avec l'argilite du COx. Pendant la phase d'équilibration, les prélèvements réalisés n'ont pas permis la mise en avant d'évolutions significatives de la chimie en solution. Par la suite, des prélèvements réguliers ont été réalisés après l'ajout des pastilles afin de suivre l'évolution de cette chimie. L'uranium et le plutonium ont été notamment suivis afin de mesurer l'altération des pastilles, mais également les concentrations en Ca, K, Mg, Na, Si, Sr, Fe, SO₄²⁻, Cl⁻, COT (carbone organique total) et CIT (carbone inorganique total). Les paramètres physico-chimiques (Eh et pH) ont également été suivis.

Pour les deux expériences, le pH est constant au cours de toute la durée de l'expérience à une valeur de $8,2 \pm 0,2$. Le potentiel redox est également stable au cours de l'expérience aux alentours de $0,34 \pm 0,04$ V/SHE (mesure ex-situ). La mesure in-situ finale indique un potentiel redox $Eh = 0,24 \pm 0,04$ V/SHE.

Les concentrations des éléments de l'eau du COx (Ca, K, Mg, Na, Si, Sr) au cours du temps sont présentées Figure IV-16. De légères variations sont observables, mais ne semblent pas être significatives car répercutées sur l'ensemble des éléments, indiquant plutôt une incertitude sur les prélèvements et dilutions.

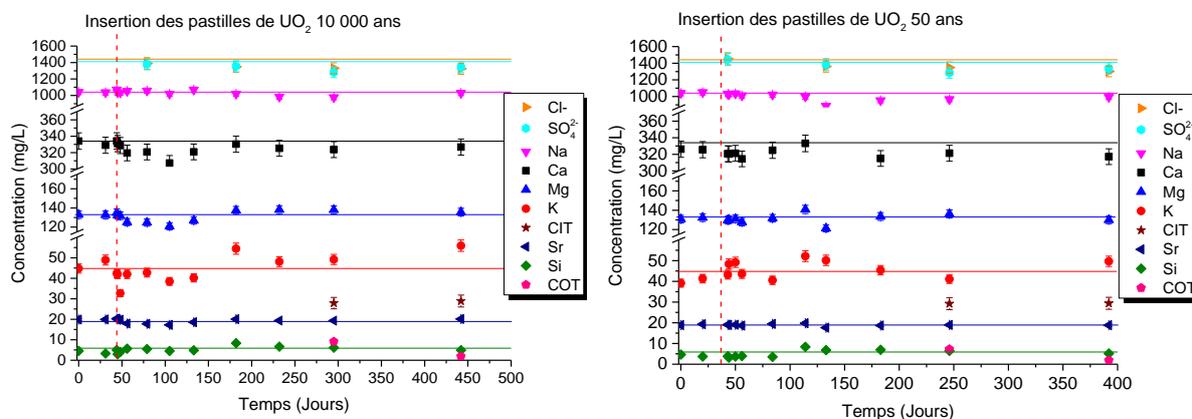


Figure IV-16 : Evolution des concentrations chimiques de l'eau du COx au cours des expériences de lixiviation de UO₂ 10 000 ans et UO₂ 50 ans en présence d'argilite du COx. Les traits continus représentent les valeurs théoriques des concentrations dans l'eau du COx synthétique à 25°C [5].

Les concentrations des anions Cl⁻ et SO₄²⁻ restent constantes au cours des expériences, à 1370 ± 70 et 1340 ± 67 mg.L⁻¹.

La concentration de CIT est également stable autour de 28 ± 2 mg.L⁻¹. La concentration de COT est typique du blanc obtenu dans notre laboratoire, entre 3 et 7 mg.L⁻¹.

La concentration de H₂O₂ est inférieure à sa limite de détection par chimiluminescence, c'est-à-dire 10⁻⁶ mol.L⁻¹ dans ce milieu d'étude.

La concentration de Pu suivie au cours de l'expérience est également inférieure à la limite de détection par comptage alpha, soit 0,1 Bq.mL⁻¹ (10⁻⁹ mol.L⁻¹ pour l'isotopie UO₂ 50 ans).

(2) Analyses du ciel gazeux

En fin d'expérience, 71 ppm et 431 ppm de H₂(g) ont été mesurés dans le ciel gazeux pour UO₂ 10 000 ans et UO₂ 50 ans, respectivement. La quantité d'oxygène est, quant à elle, inférieure à la limite de détection (< 0,1 ppm).

La production de H₂ dans ces expériences est due à la radiolyse de l'eau par l'activité alpha du matériau. Dans le chapitre III, les constantes cinétiques de production du H₂ par la radiolyse de l'eau ont été calculées et reportées ici dans le Tableau IV-4. En fonction de la surface des pastilles et de la durée des expériences, il est alors possible de déterminer la quantité de moles de H₂ produite en théorie, selon :

$$n_{H_2} = S_{pastilles} \times k_{H_2}^{prod} \times t \quad \text{Éq. IV-4}$$

avec :

- n_{H_2} le nombre de moles de H₂ dans le ciel gazeux (mol) ;
- $S_{pastilles}$ la surface des pastilles d'UO₂ (m²) ;
- $k_{H_2}^{prod}$ la constante de production radiolytique de H₂ (mol.m⁻².s⁻¹) ;
- t la durée de l'expérience (s⁻¹).

Afin de comparer cette production théorique et la valeur expérimentale, en ppm, il faut convertir les ppm en moles à l'aide de la loi des gaz parfaits (Éq. IV-5)

$$n_{H_2} = x_{H_2} \frac{PV}{RT} \quad \text{Éq. IV-5}$$

avec :

- n_{H_2} le nombre de moles de H₂ dans le ciel gazeux (mol) ;
- x_{H_2} la teneur de H₂ dans le ciel gazeux (ppm) ;
- P la pression dans le pot de lixiviation (Pa) ;
- V le volume du ciel gazeux (m³) ;
- R la constante universelle des gaz parfaits (J.K⁻¹.mol⁻¹) ;
- T la température (K).

Le Tableau IV-4 regroupe les données utilisées pour les calculs ainsi que le nombre de moles de H₂ théorique et expérimentale pour les deux expériences.

Tableau IV-4 : Nombre de moles de H₂ produites expérimentalement et théoriquement lors des expériences de lixiviation de pastilles d'UO₂ 10 000 ans et UO₂ 50 ans.

Expérience	UO ₂ 10 000 ans	UO ₂ 50 ans
^(*) $k_{H_2}^{prod}$ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	1,2.10 ⁻¹⁰	2,7.10 ⁻⁹
Surface (mm ²)	317	345
Durée (jours)	398	349
nH ₂ théorique (mol)	1,3.10 ⁻⁶	2,8.10 ⁻⁵
nH ₂ expérimentale (mol)	7,5.10 ⁻⁷	4,5.10 ⁻⁶

^(*) Cf. chapitre III.

Le nombre de moles de H₂ théorique est supérieur au nombre de moles expérimental d'un facteur 2 ou 3; cependant, étant donnée l'incertitude sur la mesure et les potentielles fuites de H₂, on peut considérer que ces valeurs sont du même ordre de grandeur. Par ailleurs, la production de H₂ par radiolyse de l'eau est basée sur le rendement radiolytique primaire, le dihydrogène peut encore être consommé ultérieurement, pouvant ainsi expliquer l'écart observé. Notons finalement que cette teneur en dihydrogène est trop faible pour jouer un rôle d'inhibition sur l'altération de l'UO₂ [98] (cf. annexe A).

(3) Suivi de l'altération des pastilles d'UO₂ dopées alpha

Les concentrations d'uranium obtenues lors de ces deux expériences sont présentées Figure IV-17, en regard des concentrations obtenues par Mélina Odorowski en eau du COx [20].

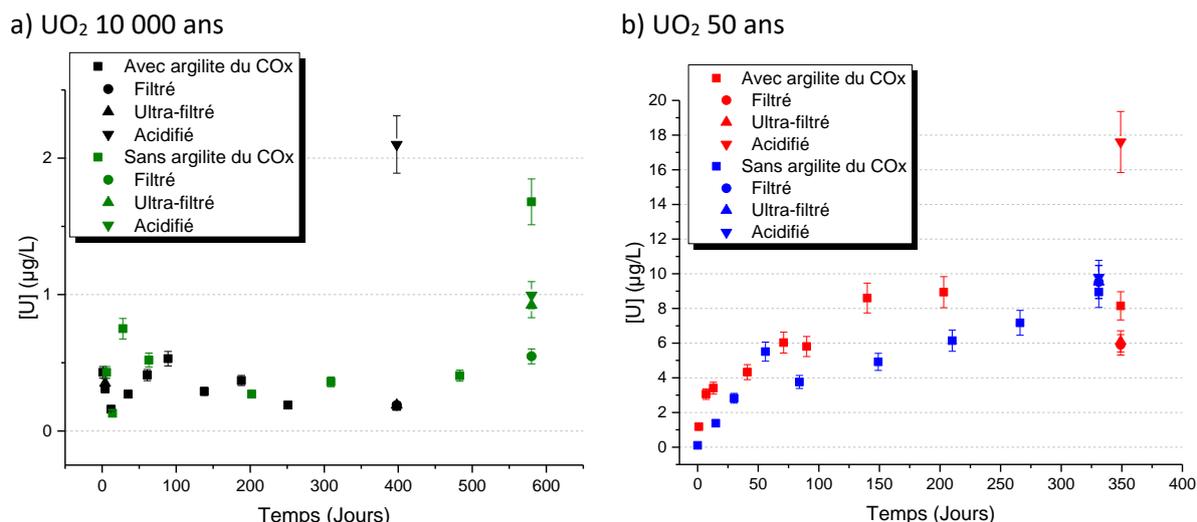


Figure IV-17 : Comparaison des teneurs en uranium obtenues lors des expériences réalisées au cours de cette thèse avec argilite et la thèse de Mélina Odorowski (sans argilite) [20].

On observe que les comportements sont différents selon l'activité des pastilles, avec environ un ordre de grandeur d'écart entre les concentrations. L'expérience UO₂ 10 000 ans présente notamment une concentration constante, aux alentours de 0,4 µg.L⁻¹. L'expérience UO₂ 50 ans, quant à elle, présente un relâchement continu de l'uranium jusqu'à atteindre ce qui semble être un palier à 9 µg.L⁻¹ environ après 200 jours. Par ailleurs la présence d'un disque d'argilite ne change pas significativement l'évolution des concentrations au cours du temps quelle que soit l'expérience.

La présence d'uranium en suspension ou colloïdal a également été recherchée par une filtration, une ultrafiltration du dernier prélèvement (15 mL) en fin d'expérience et via l'acidification pendant une nuit du reste du lixiviat (~120 mL). Les résultats des analyses sont présentés Figure IV-18.

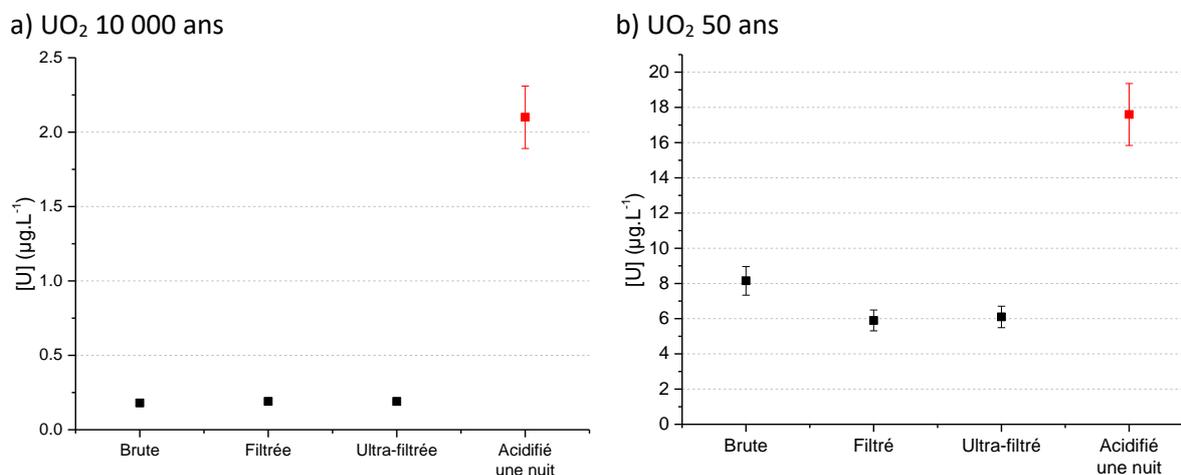


Figure IV-18 : Concentrations de l'uranium en solution brute, filtrée et ultra-filtrée lors du prélèvement de fin d'expérience et concentration de l'uranium dans le reste du lixiviat après acidification à 1 mol.L⁻¹ de HNO₃ pendant une nuit. A gauche, expérience UO₂ 10 000 ans, à droite expérience UO₂ 50 ans.

Dans les deux expériences, un écart est observé après une nuit d'acidification du lixiviat restant, écart qui pourrait provenir de la présence d'un trouble qui a pu être vu lors du transvasement du restant de lixiviat. L'écart entre les concentrations brute, filtrée et ultra-filtrée étant faible pour l'expérience UO₂ 10 000 ans, cela traduit l'absence de colloïdes et suspension dans le prélèvement de 15 mL en fin d'expérience.

Pour l'expérience UO₂ 50 ans, en revanche, un léger écart est observé après filtration à 0,45 µm, ce qui pourrait indiquer la présence d'une suspension de taille supérieure à 0,45 µm contenant de l'uranium. Ainsi, le trouble observé dans le restant du lixiviat est dû à une remise en suspension d'argilite qui a décanté pendant l'expérience.

Conformément au protocole de fin d'expérience (cf. chapitre II), l'uranium sorbé sur les pièces en titane et sur l'argilite est déterminé par des rinces acides. Les bilans de l'uranium relâché sont présentés en Tableau IV-5 et Figure IV-19 pour l'expérience UO₂ 10 000 ans et en Tableau IV-6 et Figure IV-20 pour l'expérience UO₂ 50 ans. L'uranium sorbé sur l'argilite est déduit de la valeur U total en soustrayant le blanc déterminé paragraphe IV.B.3 (en µg.g_{argilite}⁻¹).

Tableau IV-5 : Bilan de l'uranium relâché lors de l'expérience d'altération d'UO₂ 10 000 ans en eau du COx en présence d'argilite du COx.

UO ₂ 10 000 ans en eau du COx + Argilite du COx	Masse d'uranium (µg)	Incertitude (µg)	Uranium (%mass.)	Incertitude (%mass.)
Uranium total récupéré	1,41	0,18	100,0	7,0
Uranium en solution	0,02	0,01	1,67	0,17
Uranium en suspension	0,25	0,02	18,0	1,8
Uranium sorbé ou précipité sur TiO ₂	0,65	0,06	46,8	4,7
Uranium sorbé sur l'argilite (Total – blanc)	0,49	0,05	35,7	3,6
Uranium total argilite	1,61	0,16		
Blanc uranium naturel argilite*	1,12	0,11		

Masse d'argilite du COx : 3,196 g, blanc $U_{nat} = 0,37 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{argilite}}^{-1}$, $V_{\text{solution}} = 130 \text{ ml}$

Tableau IV-6 : Bilan de l'uranium relâché lors de l'expérience d'altération d'UO₂ 50 ans en eau du COx en présence d'argilite du COx.

UO ₂ 50 ans en eau du COx + Argilite du COx	Masse d'uranium (µg)	Incertitude (µg)	Uranium (%mass.)	Incertitude (%mass.)
Uranium total récupéré	28,3	2,2	100,0	7,3
Uranium en solution	0,83	0,08	2,92	0,29
Uranium en suspension	1,55	0,15	5,48	0,55
Uranium sorbé ou précipité sur TiO ₂	20,38	2,04	72,0	7,2
Uranium sorbé sur l'argilite (Total – blanc)	5,53	0,55	19,5	1,9
Uranium total argilite	6,57	0,66		
Blanc uranium naturel argilite	1,04	0,10		

Masse d'argilite du COx : 2,983 g, blanc $U_{nat} = 0,37 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{argilite}}^{-1}$, $V_{\text{solution}} = 130 \text{ ml}$

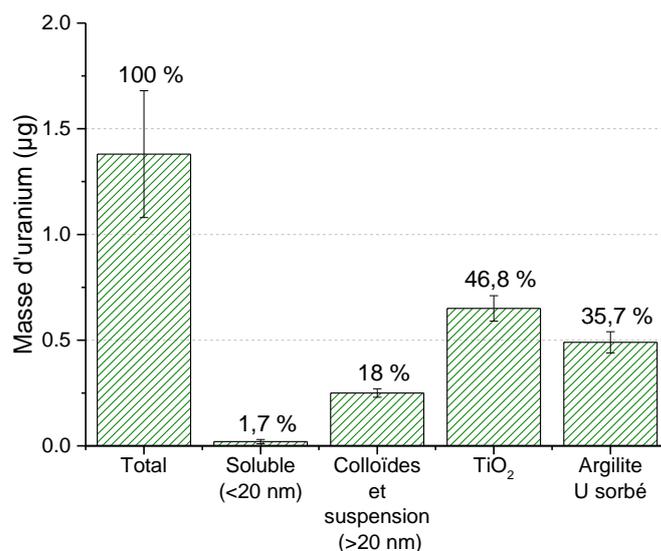


Figure IV-19 : Répartition de l'uranium lors de l'expérience de lixiviation du lot UO₂ 10 000 ans en présence d'eau du COx et d'argilite du COx.

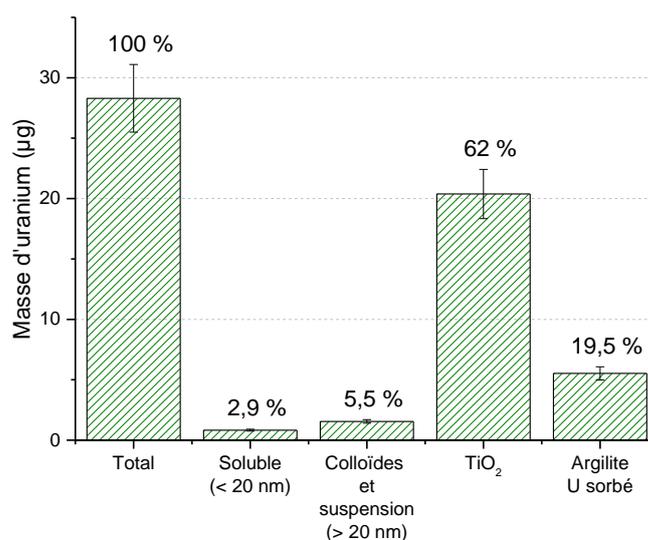


Figure IV-20 : Répartition de l'uranium lors de l'expérience de lixiviation du lot UO₂ 50 ans en présence d'eau du COx et d'argilite du COx.

Pour les deux expériences, la majorité de l'uranium récupéré provient des rinces acides des pièces en titane. Toutefois, dans le cas de l'expérience UO₂ 50 ans, la quantité d'uranium récupérée sur les parois en titane (20,4 µg) est anormalement supérieure à celles mesurées en eau du COx ou eau carbonatée, entre 1 et 10 µg [20,53]. Par ailleurs, rappelons qu'en considérant les données de Müller *et al.* [97] sur la sorption de l'uranium +VI sur TiO₂, une capacité maximum de 6,6 µg d'uranium est attendue dans nos expériences. Ce point sera discuté ultérieurement.

Pour l'expérience UO₂ 10 000 ans, l'uranium est probablement au degré d'oxydation +IV, la concentration en solution étant proche de l'équilibre thermodynamique avec UO₂·2H₂O (discuté plus loin dans le texte). La sorption sur TiO₂ est compatible avec les données de Latta *et al.* [99], indiquant une capacité de sorption d'un atome d'uranium +IV par nm² de TiO₂, soit un maximum de 5,3 µg d'uranium +IV dans nos conditions.

La quantité d'uranium désorbée en fonction de la quantité d'acide ajoutée est présentée Figure IV-21. Dès les premiers ajouts d'acide, une quantité d'uranium est effectivement récupérée, confirmant la présence du phénomène de sorption et une contribution des pastilles de combustible. Après forte acidification, la quantité d'uranium récupérée dans l'expérience UO₂ 10 000 ans est proche du blanc U_{nat} déterminée précédemment, signifiant une faible sorption. Dans l'expérience UO₂ 50 ans, un écart significatif est observé, indiquant la présence de 5 à 6 µg d'uranium sorbés.

a) UO₂ 10 000 ans

b) UO₂ 50 ans

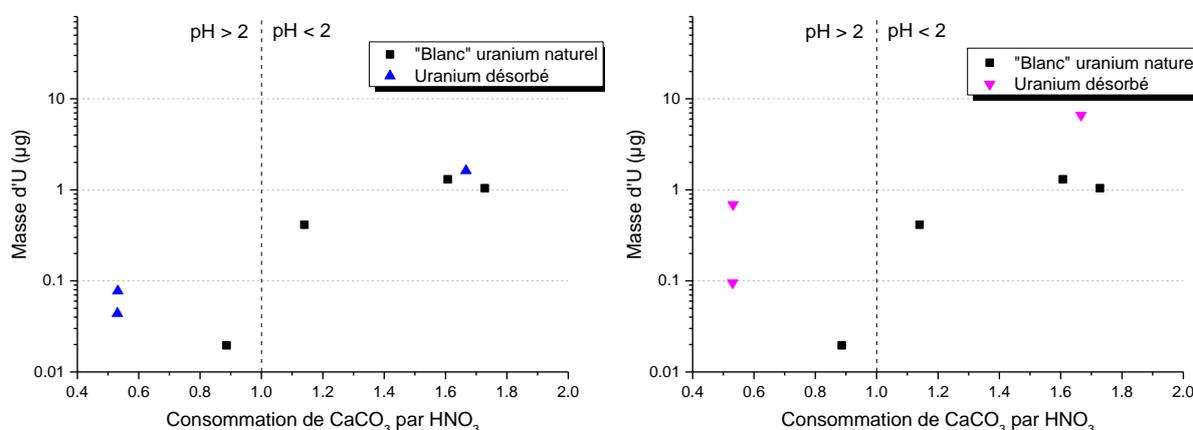


Figure IV-21: Masse d'uranium retrouvée sur l'argilite en fonction de la quantité de CaCO₃ dissoute par l'ajout de HNO₃ lors de l'expérience de lixiviation en présence d'argilite de pastilles : a) UO₂ 10 000 ans b) UO₂ 50 ans.

(4) Caractérisation du solide

En fin d'expérience, des caractérisations de surface ont été menées sur les pastilles altérées. Les résultats sont identiques pour les expériences UO₂ 10 000 ans et 50 ans à l'échelle de nos méthodes de caractérisations de surface. Ainsi les résultats présentés ci-après sont représentatifs des deux expériences, les caractérisations obtenues pour UO₂ 10 000 ans sont présentées en annexe C.

La Figure IV-22 présente les résultats obtenus par imagerie MEB couplé à de l'analyse élémentaire par EDS.

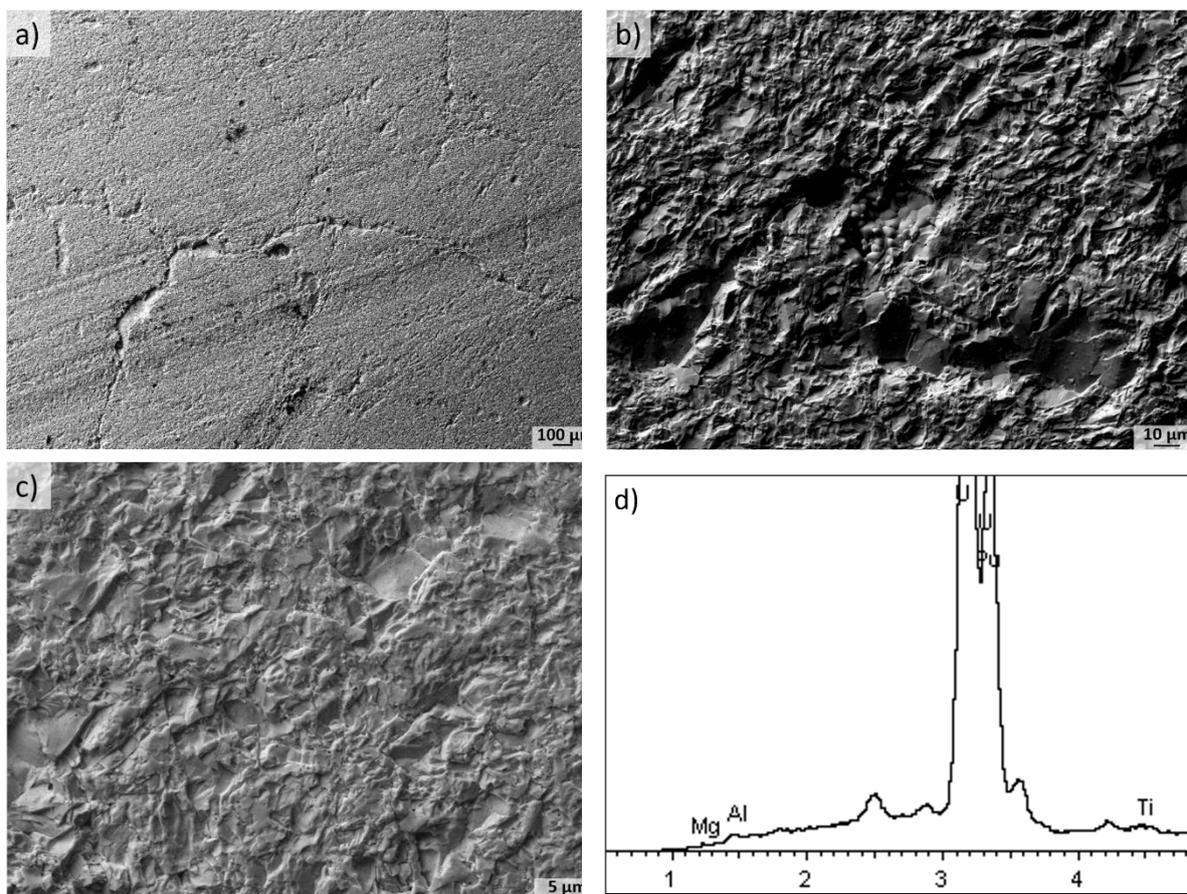


Figure IV-22 : Image MEB et spectre EDS obtenus à la surface d'une pastille d'UO₂ 50 ans lixiviée en eau du COx en présence d'argilite du COx. Les caractérisations obtenues pour UO₂ 10 000 ans sont identiques et sont présentées en annexe C.

Les images obtenues de la surface des pastilles n'ont pas permis la mise en évidence de précipitation de phases secondaires. Les analyses élémentaires montrent principalement la présence d'uranium, comme présenté Tableau IV-7. La présence des autres éléments n'est pas toujours confirmée, ce qui laisse penser à une pollution à la surface des pastilles, liée au séchage des pastilles ou à la manipulation en boîte à gants (talc).

Tableau IV-7 : Résultats des analyses élémentaires obtenues avec 35 spectres sur 3 zones d'analyses.

35spectres	Mg (% mass.)	Al (% mass.)	Si (% mass.)	Ca (% mass.)	Ti (% mass.)	U (% mass.)
Moyenne	0,34	0,51	0,06	0,05	0,82	98,21
Ecart-type	0,26	0,49	0,15	0,15	0,32	0,89
Min	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	94,98
Max	1,28	2,40	0,64	0,73	1,82	99,50

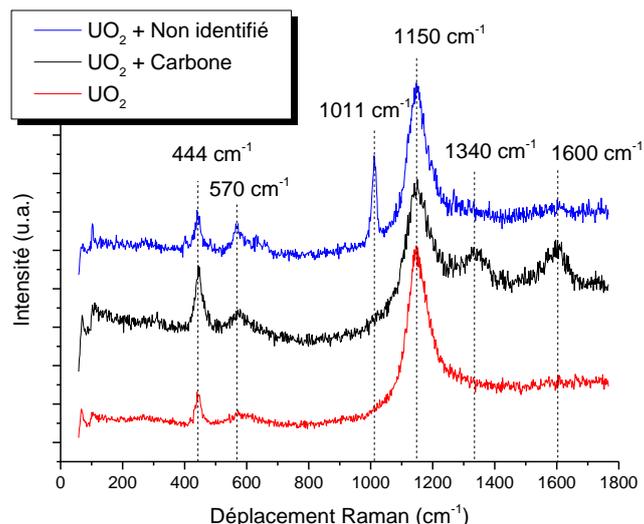


Figure IV-23: Spectres Raman obtenus à la surface d'une pastille de UO₂ 50 ans après un an d'altération en eau du COx en présence d'une pastille d'argilite du COx. Les caractérisations obtenues pour UO₂ 10 000 ans sont identiques et sont présentées en annexe C.

Les analyses par spectrométrie Raman réalisées sur la même pastille indiquent majoritairement la présence d'UO₂ (Figure IV-23), comme le montre le mode T_{2g} à 444 cm⁻¹, mais aussi les modes supplémentaires 1LO et 2LO, à 570 et 1150 cm⁻¹.

En effet, T. Livneh [133] a répertorié des raies supplémentaires observées sur UO₂ et les a expliquées, pour la plupart d'entre elles, en considérant des modes de vibrations Raman soit multiples, soit interdits qui apparaîtraient à cause d'une perte de symétrie locale, ou un mécanisme de Raman résonnant. C'est en particulier le cas pour le mode 1LO, à 570 cm⁻¹, de la Figure IV-23, qui devrait être détectable par spectroscopie Infra-Rouge et non pas par Raman, car il correspond à la composante LO du mode T_{1u} antisymétrique. Cependant, avec un laser vert c'est à-dire avec une énergie proche de celle du gap électronique de UO₂ (2,3 eV), ce pic apparaît avec une intensité qui est une fraction de celle du pic T_{2g}. Il s'agit d'un mode résonnant. La bande 2LO est l'harmonique d'ordre 2 du mode 1LO.

Quelques rares pointés ont permis la mise en évidence de la présence de carbone en surface des pastilles. Sur certains spectres, un pic apparaît également à 1011 cm⁻¹ mais n'a pas pu être attribué. Un dernier spectre présentant un ensemble de trois pics entre 260 et 340 cm⁻¹ a également pu être observé, qui n'a cependant pas pu être identifié.

Dans l'ensemble, les analyses de surface sont caractéristiques du matériau initial, indiquant une altération faible, conformément aux analyses en solution. Cependant l'existence d'une couche altérée ou de précipités secondaires d'épaisseur inférieure au micromètre ne peut pas être exclue en regard de la résolution de nos méthodes d'analyse.

b) Discussion

(1) Vitesses d'altération de la matrice UO₂ en présence d'argilite : rôle de la radiolyse

La première expérience, UO₂ 10 000 ans, implique un matériau avec une activité alpha de 18 MBq.g_{UO₂}⁻¹, qui correspond à celle d'un combustible UOx irradié à 47 GWj/t_{MLi} et refroidi 10 000 ans. Cette activité est donc représentative de celle attendue en stockage géologique profond à long terme. La concentration d'uranium en solution est constante, de l'ordre de 0,4 µg.L⁻¹, ce qui correspond à un contrôle thermodynamique par la phase UO₂:xH₂O amorphe à l'équilibre thermodynamique. L'uranium en solution est donc probablement au degré d'oxydation +IV, en très bon accord avec les résultats de la thèse de Mélina Odorowski [31].

Il est à noter cependant que le potentiel redox mesuré dans la solution (Eh ≈ 0,3 V à pH 8) n'est pas réducteur, ce qui est vraisemblablement dû au fait que les mesures ont été réalisées à ciel ouvert (O₂ < 10 ppm lors des manipulations).

L'uranium relâché par la pastille est de 1,41 ± 0,1 µg, correspondant à une vitesse de dissolution apparente de 1,23.10⁻² mg_{UO₂}.m⁻².j⁻¹. Cette vitesse est dans l'ordre de grandeur de celle obtenue par Mélina Odorowski (8,65.10⁻³ mg_{UO₂}.m⁻².j⁻¹), indiquant un faible effet de l'argilite sur la dissolution d'UO₂ dans ces conditions. Pour comparaison, Mennecart *et al.* [39] observent une vitesse d'altération de 3,74.10⁻² mg_{UO₂}.m⁻².j⁻¹, proche de la nôtre, en présence de bentonite, un matériau argileux composé de montmorillonite, phase argileuse présente dans l'argilite du COx.

Dans l'expérience UO₂ 50 ans, l'activité alpha, de 358 MBq.g_{UO₂}⁻¹, est représentative d'un combustible UOx irradié à 47 GWj/t_{MLi} et refroidi 50 ans. Bien que grandement supérieure à l'activité attendue dans le stockage, elle permet l'étude du mécanisme de dissolution oxydante. La concentration de l'uranium en solution atteint un palier à 9 µg.L⁻¹ après 200 jours ; palier qui pourrait indiquer la précipitation de phase secondaire d'uranium. Un rapide calcul de spéciation de l'uranium indique que l'uranium +VI ne peut pas précipiter dans ces conditions, la solubilité de l'haiweeite, la phase secondaire la plus probable, étant 2 ordres de grandeurs supérieure.

Un total de 28,3 µg d'uranium ont été récupérés après 349 jours d'altération. Cependant, la quantité d'uranium issue des rinçages des pièces en titane (20,38 µg) est anormalement supérieure à celle obtenue lors de la thèse de Mélina Odorowski (1,19 µg en eau du COx synthétique). Le diagramme de spéciation indique l'absence probable de précipitation, et cette quantité ne correspond pas à un phénomène de sorption puisque supérieure à la capacité de sorption du titane. Il est donc vraisemblable qu'un éclat de pastille de 15 à 20 µg minimum, qui serait tombé dans le lixiviat lors des manipulations et présent dans le reliquat de lixiviat acidifié, soit responsable de cet excès d'uranium mesuré.

Si on considère que 15 à 20 µg d'uranium ne sont pas issus de l'altération de la pastille, la quantité d'uranium relâchée par dissolution de la pastille est donc estimée entre 8,3 et 13,3 µg, soit une vitesse d'altération comprise entre 6,6.10⁻² et 1,0.10⁻¹ mg_{UO₂}.m⁻².j⁻¹. Pour comparaison, les expériences de lixiviations d'UO₂ 50 ans en eau du COx sans argilite réalisées conduisent à des vitesses d'altération de 2,3.10⁻² ± 0,2.10⁻² mg_{UO₂}.m⁻².j⁻¹. Sur la base de ces résultats, il semblerait donc que l'argilite puisse induire une augmentation de la dissolution d'un facteur 3 à 5. Cependant, une forte incertitude sur le bilan final en uranium ne permet pas de la quantifier précisément.

On peut cependant noter que cette vitesse d'altération est très inférieure à celle obtenue en eau carbonatée de l'ordre de $17 \text{ mg}_{\text{UO}_2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ [53], indiquant ainsi la présence d'un rôle inhibiteur de l'eau du COx sur la dissolution oxydante. Les mécanismes de cette inhibition seront discutés plus loin.

En conclusion, l'effet de l'argilite n'est pas visible sur le comportement à la lixiviation du lot UO₂ 10 000 ans mais pourrait être observé, bien qu'entaché d'une forte incertitude, pour l'expérience UO₂ 50 ans. Ce rôle pourrait être expliqué par la sorption de l'uranium sur l'argilite et sur le titane. Le rôle et la force de cette sorption sont discutés dans le paragraphe suivant.

(2) Coefficient de sorption (Kd) de l'argilite et rôle sur la vitesse d'altération de la matrice UO₂

La sorption au sens large peut regrouper un ensemble de mécanismes, tel que la précipitation de surface, la réduction de surface, la complexation de surface ou encore l'attraction électrostatique, comme présenté en Figure IV-4 (section IV.A.2). Afin de comparer la sorption obtenue dans nos expériences avec la littérature, les coefficients de sorption de l'uranium sur l'argilite ont été calculés selon l'équation Éq. IV-2. Pour l'expérience UO₂ 10 000 ans, un Kd_U(IV) de $671 \pm 67 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$ a été calculé pour l'uranium supposé à l'état rédox +IV au vu des concentrations en solution. Pour l'expérience UO₂ 50 ans, où la radiolyse de l'eau est effective et l'uranium +VI est majoritaire, le calcul donne un Kd_U(VI) de $294 \pm 29 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$. Ces valeurs de Kd sont toutefois entachées d'une forte incertitude du fait des faibles concentrations mises en jeu.

(a) Sorption de l'uranium +IV sur l'argilite du COx

Le Kd_U(IV) de l'argilite du COx est proche des valeurs publiées par Grambow *et al.* [91] pour l'uranium +IV, comprises entre 10^3 et $10^5 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$ dans le cas d'une bentonite en suspension, où la diffusion peut être négligée. En effet, si l'on considère que la fraction argileuse de l'argilite lui confère sa capacité de sorption [67], le Kd apparent de $671 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$ pour l'argilite peut être traduit comme un Kd de $1459 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$ pour la seule fraction argileuse, représentant 46% massiques de l'argilite en moyenne. Ainsi, ce Kd est dans la limite basse déterminée par Grambow et coauteurs.

(b) Sorption de l'uranium +VI sur l'argilite du COx

Le coefficient de sorption apparent Kd_U(VI) obtenu lors de l'expérience de lixiviation UO₂ 50 ans est de $294 \pm 29 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$.

La sorption de l'uranium +VI sur la montmorillonite, une argile proche de celle contenue dans l'argilite du COx, se traduit par un Kd proche de $10^2 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$ en eau carbonatée ($[\text{NaHCO}_3] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) à pH 8 selon Marques *et al.* [41]. Ce Kd est dans l'ordre de grandeur du Kd mesuré dans notre expérience pour des conditions similaires. La sorption est alors attribuée, par le biais de la modélisation, à des complexes de surface $\equiv \text{S-O-UO}_2\text{-CO}_3^-$ ou $\equiv \text{S-O-UO}_2\text{-(CO}_3)_2^{3-}$, et l'uranium en solution est piloté par un complexe carbonate.

De leur côté, pour la sorption de l'uranium +VI sur l'argilite du COx, Dagnélie *et al.* déterminent un Kd de $5,2 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$ [70] et Maia de $3,7 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$ [67], plusieurs ordres de grandeur inférieurs au Kd mesuré dans notre cas. Toujours par le biais de la modélisation, ces auteurs déterminent un contrôle de la sorption par les mêmes complexes de surface que Marques *et al.* [41], l'uranium en solution étant alors contrôlé par des complexes ternaires Ca-U(VI)-CO₃ très stables en solution. Maia Flavia montre que la présence de calcium en solution dans l'eau du COx diminue significativement la sorption de U(VI) [67], ce qui devrait également être le cas dans nos expériences.

Pour l'expérience préliminaire de sorption, présentée dans la section IV.B.4, le Kd était estimé à $8,1 \pm 4 \text{ L.Kg}^{-1}$, en accord avec les données de Dagnélie *et al.* et Maia Flavia.

(c) Conclusion sur la sorption de l'uranium

La comparaison des Kd obtenus dans nos expériences et des Kd issus de la littérature montre que de grands écarts existent, liés aux conditions expérimentales (physico-chimiques) mais également au rapport masse de matériau sur volume de solution. Dans notre configuration, le phénomène de sorption est trop faible pour avoir un impact sur la vitesse de dissolution d'UO₂ 10 000 ans et n'a qu'un impact léger pour UO₂ 50 ans (facteur compris en 3 et 5). Cependant, avec une quantité d'argilite supérieure, on ne peut pas exclure que la sorption d'uranium puisse jouer un rôle significatif. En l'état, nos expériences ne sont pas stricto sensu représentatives du stockage géologique profond où l'argilite de la roche hôte est prédominante en masse.

(3) Discussion sur l'inhibition de la dissolution oxydante

L'expérience UO₂ 50 ans présente des résultats similaires à l'expérience réalisée par Mélina Odorowski en eau du COx sans argilite [20], comme le montre la Figure IV-17. Une inhibition de la dissolution avait été observée par rapport aux expériences en eau carbonatée et plusieurs hypothèses avaient été formulées pour expliquer ce phénomène :

- La précipitation d'une phase Si-U(VI) ou Ca-U(VI) telle que la haiweeite ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), la soddyite ($(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou l'uranophane ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3(\text{OH}))_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ;
- L'adsorption de Si ou Ca sur la surface bloquant une étape du mécanisme de dissolution ;
- Une diminution de la production de H₂O₂ par radiolyse de l'eau due à la présence des éléments de l'eau du COx (notamment ions chlorure et carbonate).

La dernière hypothèse avait été écartée par des simulations CHEMSIMUL [100], logiciel permettant d'effectuer des calculs de radiolyse de l'eau en milieu homogène. Ces simulations montraient que la concentration de H₂O₂ était identique en eau pure ou en présence d'ions carbonate et/ou chlorure [20].

On notera également que la présence d'argilite peut consommer le H₂O₂ produit par radiolyse de l'eau, comme présenté plus tôt dans ce chapitre (IV.B.5). Dans le cas de nos expériences, cet effet ne semble pas être observé, la concentration d'uranium étant similaire à l'expérience en eau du COx. Du fait de la distance centimétrique entre l'argilite et la surface de la pastille de combustible, où se situe la production de H₂O₂, il est probable que la consommation de H₂O₂ par l'argilite (et non par les espèces en solution) n'ait pas d'effet sur la cinétique de dissolution.

Les autres hypothèses, quant à elles, n'avaient pas pu être écartées ou prouvées et sont donc rediscutées ici.

(a) Précipitation d'une phase secondaire d'uranium en surface de UO₂

Afin d'expliquer la faible concentration de l'uranium en eau du COx, l'hypothèse de la précipitation d'une phase secondaire d'uranium a été envisagée. Ainsi, en présence de silicium, la coffinite ou la soddyite peuvent précipiter. La coffinite, à base d'U^{IV}, semble peu probable, cette phase étant relativement difficile à obtenir [101,102]. La soddyite, quant à elle, est observée par Amme *et al.* [103] lors d'expériences d'altération d'UO₂ à 95°C en présence de colloïdes de SiO₂ ou de Si dissouts en solution. Cependant, il semble peu probable que cela soit le cas dans nos conditions à température

ambiante et avec deux ordres de grandeur de silicium en moins. Une modélisation géochimique préliminaire a été mise en œuvre et a indiqué en effet que, dans nos conditions, la soddyite ne pouvait pas précipiter.

En plus du silicium, la présence de calcium peut conduire à la formation de haiweeite. D'après la modélisation préliminaire, les concentrations d'uranium obtenues dans l'expérience UO₂ 50 ans en eau du COx en présence d'argilite sont trop faibles pour correspondre à la formation d'haiweeite. La précipitation de phase secondaire n'a pas été observée à la surface des pastilles d'UO₂, comme le montre les caractérisations de surface (section IV.C.1.a)(4)), mais ne peut pas être écartée pour le moment, la précipitation d'une couche mince non visible par nos méthodes d'analyse étant possible [20,21].

Notons enfin que la précipitation à la surface de l'argilite est également possible dans nos expériences. La présence de l'argilite pourrait favoriser la précipitation de phases secondaire par l'apport d'une surface de précipitation, d'une source locale de silicium et/ou calcium, ou encore la réduction de l'uranium +VI en uranium +IV sur l'argilite [43]. La quantité d'uranium désorbé de l'argilite indique cependant que si ce phénomène existe il représente au maximum 20% de l'uranium total relâché.

(b) Adsorption de silicium ou de calcium en surface de UO₂

La dernière hypothèse permettant d'expliquer l'inhibition de la dissolution en présence d'eau du COx est l'adsorption de silicium ou de calcium sur la matrice U_{1-x}Pu_xO₂, inhibant l'oxydation de la matrice. En effet, Santos *et al.* mettent en avant une suppression de la réaction d'oxydation de l'U^{+V} vers l'U^{+VI} en présence de calcium [23] ou de silicium [22].

Pour le calcium, deux mécanismes de suppression sont proposés :

- Une inhibition de la stabilisation du précurseur de la dissolution (UO₂(OH)₂)_{ads} en empêchant l'incorporation de OH⁻ par Ca²⁺ ;
- Le remplacement de H⁺ par Ca²⁺ sur les sites de surface de UO₂, ce qui empêcherait la réaction $O^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O$, réaction accompagnant la transformation de U^{+V} en U^{+VI}.

Pour le silicium, le mécanisme d'adsorption supprimerait la réaction $U_{1-2x}^{IV}U_{2x}^V O_{2+x} \rightarrow UO_3 \cdot yH_2O$ pour des potentiels inférieurs ou égaux à 250 mV/ESC, ce qui est le cas dans notre expérience.

c) Conclusion sur le rôle de l'argilite sur l'altération de UO₂ dopé alpha en milieu anoxique

Deux expériences de lixiviation en présence d'eau du COx synthétique et d'argilite du COx ont été réalisées. Les matériaux lixiviés sont des pastilles d'UO₂ dopés avec des activités alpha permettant l'étude du stockage à long terme (UO₂ 10 000 ans) ou de la dissolution oxydante (UO₂ 50 ans). Les résultats des expériences montrent un faible rôle de l'argilite du COx sur l'altération des pastilles, les vitesses d'altération étant similaires à celles observées antérieurement en eau du COx (sans argilite), bien qu'une augmentation de la cinétique d'altération d'un facteur 3 à 5 soit observée pour l'expérience UO₂ 50 ans. Le dimensionnement de ces expériences ne visait pas à être représentatif du stockage géologique profond, la quantité d'argilite introduite restant faible par rapport au volume de solution, mais à disposer des premiers éléments scientifiques et méthodologiques sur l'influence de l'argilite.

2. Etude de l'effet de l'argilite du COx sur la dissolution d'une couche oxydée

Dans l'environnement anoxique et réducteur du stockage géologique profond, l'uranium est attendu au degré d'oxydation +IV. Cependant, l'activité du combustible peut entraîner des conditions localement oxydantes, permettant alors la formation d'uranium +VI. Selon les concepts de stockage retenus, l'arrivée de l'eau au contact du combustible pourrait intervenir pour une activité alpha impliquant un mécanisme de dissolution oxydante sous radiolyse. La dissolution oxydante impliquant deux étapes : une oxydation et une dissolution de l'uranium, il est intéressant d'évaluer l'incidence des conditions environnementales sur ces mécanismes. Afin de mesurer l'effet de l'argilite sur la seconde étape de la dissolution de l'uranium, des pastilles d'UO₂ 50 ans présentant une couche d'uranium oxydé ont été lixiviées en eau du COx et en présence d'argilite du COx pendant un an. Les résultats de cette expérience sont présentés ci-après.

a) Résultats expérimentaux

(1) Analyses en solution

Au total, l'expérience de lixiviation a duré 467 jours, dont 33 jours d'équilibration de l'eau du COx synthétique avec l'argilite du COx. Lors de l'équilibration, trois prélèvements de solution ont été réalisés, sans évolutions significatives. Par la suite, après ajout des pastilles de UO₂ 50 ans oxydées, des prélèvements de solutions ont été effectués régulièrement afin de suivre l'évolution des concentrations en solution, dont l'uranium, le plutonium et les éléments de l'eau du COx. Les paramètres physico-chimiques (Eh et pH) ont également été suivis. Le pH est constant au cours de toute la durée de l'expérience à une valeur de $8,2 \pm 0,2$. Le potentiel redox est également stable au cours de l'expérience aux alentours de $0,33 \pm 0,04$ V/SHE (mesure ex-situ). La mesure in-situ finale indique un potentiel redox $Eh = 0,24 \pm 0,04$ V/SHE.

Les concentrations des éléments de l'eau du COx (Ca, K, Mg, Na, Si, Sr) au cours du temps sont présentés Figure IV-24. Aucune évolution significative n'a pu être observée.

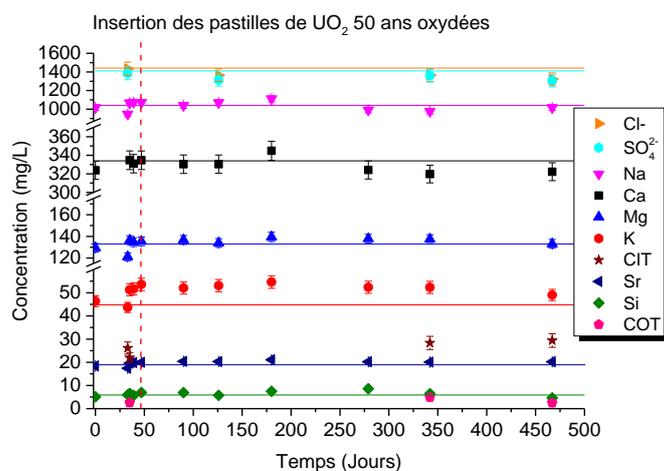


Figure IV-24 : Evolution des concentrations de l'eau du COx au cours de l'expérience de lixiviation de UO₂ 50 ans oxydé en présence d'argilite du COx. Les traits continus représentent les valeurs théoriques des concentrations dans l'eau du COx synthétique à 25°C [5].

Les concentrations des anions Cl⁻ et SO₄²⁻ restent constantes au cours des expériences, à 1370 ± 70 et 1340 ± 67 mg.L⁻¹.

La concentration de CIT est également stable autour de 28 ± 2 mg.L⁻¹. La concentration de COT est typique du blanc obtenu dans notre laboratoire, entre 3 et 7 mg.L⁻¹.

La concentration de H₂O₂ est inférieure à sa limite de détection par chimiluminescence, c'est-à-dire 10⁻⁶ mol.L⁻¹.

La concentration de Pu suivie au cours de l'expérience est également inférieure à la limite de détection par comptage alpha, soit 0,1 Bq.mL⁻¹ (10⁻⁹ mol.L⁻¹ pour l'isotopie UO₂ 50 ans).

(2) Analyse du ciel gazeux

Environ 700 ppm de H₂(g) ont été mesurés dans le ciel gazeux en fin d'expérience, après 434 jours. La production de H₂ dans cette expérience est due à la radiolyse de l'eau par l'activité alpha du matériau. Dans le chapitre III, la constante cinétique de production du H₂ par la radiolyse de l'eau a été calculée à 2,7.10⁻⁹ mol.m⁻².s⁻¹. A partir de cette constante, de la surface des pastilles (331 mm²) et de la durée de l'expérience (434 jours), il est possible d'estimer que 3,4.10⁻⁵ moles de H₂ ont été produites. Afin de comparer cette production théorique et la valeur expérimentale, les 700 ppm de H₂ sont convertis en moles à l'aide de la loi des gaz parfaits (Éq. IV-5). Le nombre de moles de H₂ ainsi déterminé est de 7,3.10⁻⁶, dans l'ordre de grandeur de la valeur théorique calculée. Cette quantité de H₂ est trop faible pour avoir un effet sur la dissolution oxydante (voir annexe A).

(3) Suivi de l'altération des pastilles d'UO₂ 50 ans oxydées

L'évolution de la concentration d'uranium au cours du temps est présentée Figure IV-25. Un relâchement rapide de l'uranium en solution est d'abord observé, avant de ralentir après 30 jours. Un régime plus lent est ensuite observé jusqu'à atteindre une concentration de 1200 µg.L⁻¹ après 320 jours. La concentration finale à 450 jours est de 1040 µg.L⁻¹, inférieure à l'échéance précédente, ce qui pourrait indiquer la précipitation d'une phase secondaire.

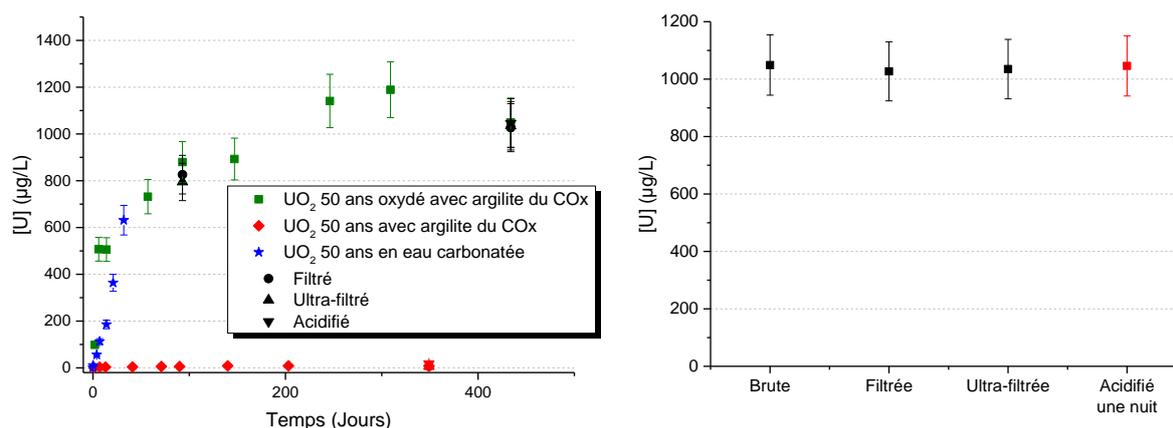


Figure IV-25 : A gauche, concentration de l'uranium au cours du temps lors de l'expérience de lixiviation d'UO₂ 50 ans oxydé en présence d'eau du COx et d'argilite du COx, en comparaison avec l'expérience sans argilite du COx [20]. A droite, concentrations brute, filtrée et ultra-filtrée du dernier prélèvement, et concentration après une nuit d'acidification du reste de lixiviat.

Les concentrations d'uranium brute, filtrée et ultra filtrée dans le prélèvement final, ainsi que la concentration après une nuit d'acidification du reste du lixiviat, n'indiquent pas la présence de colloïdes ou de suspension. Cependant, la présence d'une suspension d'argilite, comme observée pour les deux expériences précédentes, ne peut pas être écartée compte tenu de l'incertitude d'analyse.

Le protocole de fin d'expérience, présenté dans le chapitre II, a permis l'établissement d'un bilan de l'uranium relâché lors de l'expérience d'altération d'UO₂ 50 ans oxydé en eau du COx et en présence d'argilite du COx. Les résultats de ce bilan sont présentés Tableau IV-8 et Figure IV-26.

Tableau IV-8 : Bilan de l'uranium relâché lors de l'expérience d'altération d'UO₂ 50 ans oxydé en eau du COx en présence d'argilite du COx

UO ₂ 50 ans oxydé en eau du COx + Argilite du COx	Masse d'uranium (µg)	Incertitude (µg)	Uranium (%mass.)	Incertitude (%mass.)
Total récupéré	230	17	100,0	7,4
Uranium en solution	159	16	69,2	6,8
Uranium sorbé ou précipité sur TiO₂	8,41	0,84	3,65	0,37
Uranium sorbé sur l'argilite (Total – blanc)	62,6	6,3	27,6	2,7
Uranium total argilite	63,6	6,4		
Blanc uranium naturel argilite	1,01	0,1		

Masse d'argilite du COx : 2,885 g, blanc $U_{nat} = 0,37 \mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{argilite}}^{-1}$, $V_{\text{solution}} \sim 130 \text{ ml}$

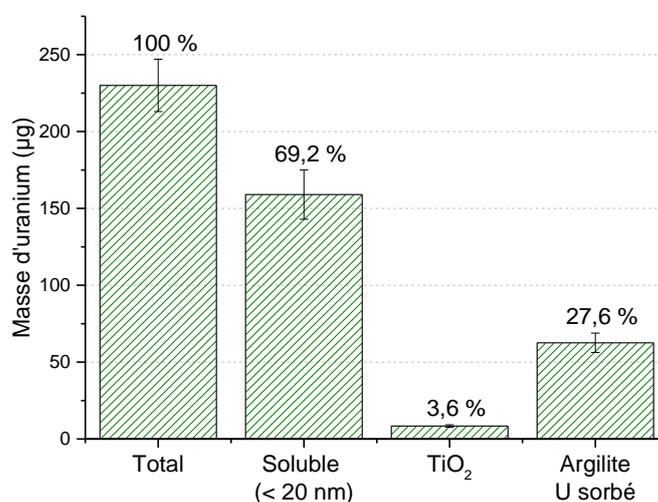


Figure IV-26 : Répartition de l'uranium lors de l'expérience de lixiviation d'UO₂ 50 ans oxydé en présence d'eau du COx et d'argilite du COx.

La majorité de l'uranium récupéré est présente en solution (69,2%). La sorption observée sur TiO₂ est cohérente avec les expériences en eau carbonatée réalisée lors des thèses de Benoist Muzeau ou Mélina Odorowski. Par ailleurs, rappelons qu'en considérant les données de Müller *et al.* [97] sur la sorption de l'uranium +VI sur TiO₂, une capacité de 6,6 µg d'uranium est attendue dans nos expériences. Cette valeur théorique est proche de la valeur trouvée, indiquant vraisemblablement une sorption sur TiO₂ et non pas une précipitation.

La quantité d'uranium sorbé sur l'argilite (62,6 µg) correspond à 22,2 µg.g_{argilite}⁻¹, bien supérieure au blanc d'uranium naturel (Figure IV-27), ainsi l'incertitude est plus faible que pour les expériences précédentes.

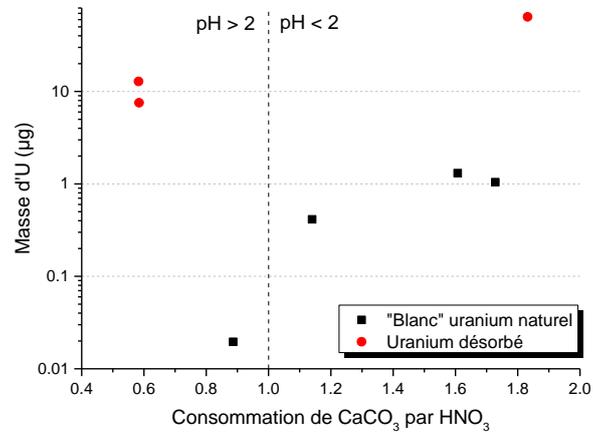


Figure IV-27 : Masse d'uranium retrouvée sur l'argilite en fonction de la quantité de CaCO₃ dissoute par l'ajout de HNO₃ lors de l'expérience de lixiviation de pastilles UO₂ 50 ans oxydées en présence d'argilite.

(4) Caractérisations du solide

En fin d'expérience, des caractérisations de la surface d'une des pastilles altérées ont été mises en œuvre. La Figure IV-28 présente les résultats obtenus par imagerie MEB couplée à de l'analyse élémentaire par EDS.

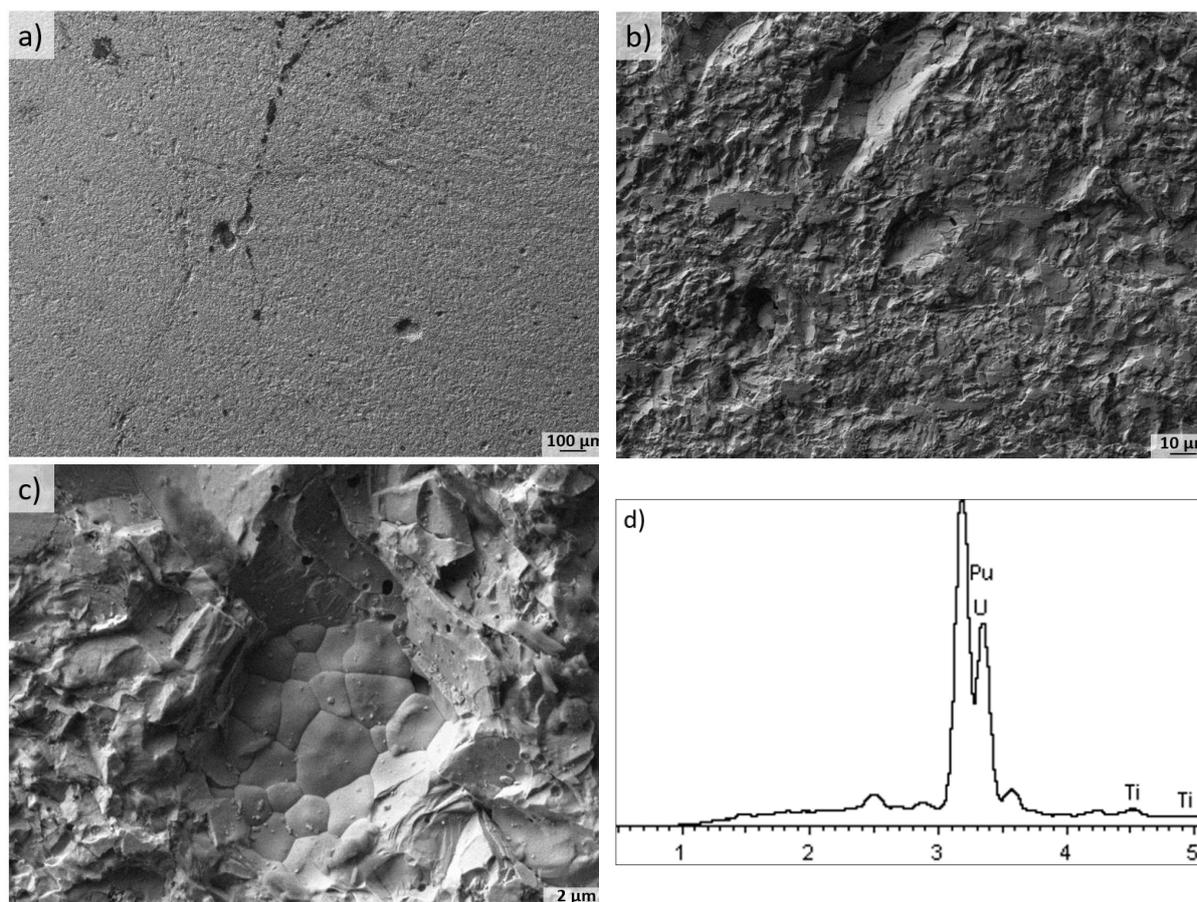


Figure IV-28 : Image MEB et spectre EDS obtenus à la surface une pastille d'UO₂ 50 ans oxydée en eau du COx en présence d'argilite du COx.

Les images obtenues de la surface des pastilles ne révèlent pas de précipitation de phases secondaires. Les analyses élémentaires montrent principalement la présence d'uranium, comme présenté Tableau IV-9. La présence des autres éléments n'est pas toujours confirmée, ce qui laisse penser à la présence de pollution à la surface des pastilles, comme discuté précédemment.

Tableau IV-9 : Résultats des analyses élémentaires obtenues avec 80 spectres sur 3 zones d'analyses.

80 spectres	Mg (% mass.)	Al (% mass.)	Si (% mass.)	Ca (% mass.)	Ti (% mass.)	U (% mass.)
Moyenne	0,18	0,64	0,05	0,05	1,49	97,57
Ecart-type	0,21	0,41	0,09	0,18	0,51	0,86
Min	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	95,91
Max	0,68	2,02	0,42	1,41	2,93	99,35

Les analyses par spectrométrie Raman réalisées sur la même pastille indiquent également majoritairement la présence d'UO₂ (Figure IV-29). Certains spectres permettent également d'identifier la présence de carbone à la surface des pastilles. Finalement, de rares spectres présentent également un pic supplémentaire à 1011 cm⁻¹ qui n'a pour le moment pas été attribué.

Dans l'ensemble, les analyses de surface indiquent une altération minimale, les résultats obtenus étant typiques du matériau initial.

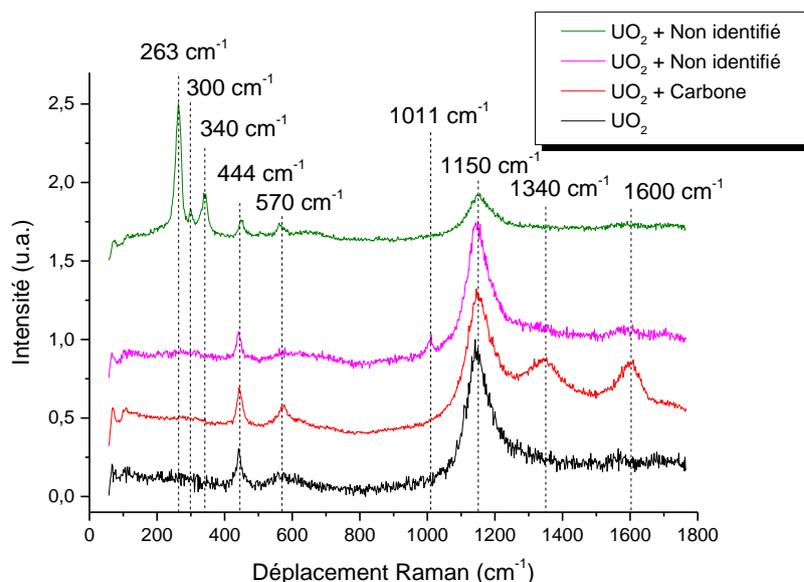


Figure IV-29 : Spectres Raman obtenus à la surface d'une pastille d'UO₂ 50 ans oxydée lixiviée en eau du COx en présence d'argilite du COx.

b) Discussion

(1) Vitesse de dissolution

Un relâchement total de 231,2 µg d'uranium est observé après 434 jours d'altération. Environ 1 µg d'uranium pourrait être attribué à l'uranium présent dans l'argilite du COx, soit 230,2 µg d'uranium relâchés par le mécanisme de dissolution oxydante, soit une vitesse d'altération de 1,82 mg_{UO₂}.m⁻².j⁻¹. Cependant, la vitesse d'altération initiale, sur 30 jours, est équivalente à celle obtenue en eau carbonatée (17 mg_{UO₂}.m⁻².j⁻¹) par Muzeau *et al.* [53]. Dans ces conditions, l'eau du COx ne montre donc pas de rôle inhibiteur sur la dissolution de la pastille de combustible.

En absence de couche oxydée, deux mécanismes inhibiteurs avaient été proposés :

- Une inhibition de la réaction d'oxydation d'U(IV) par Si ou Ca ;
- Une dissolution de l'uranium +VI suivie de sa précipitation sous forme de phase secondaire contenant Si ou Ca.

Dans l'expérience UO₂ 50 ans oxydée, la présence initiale d'U(VI) et l'absence d'inhibition de la dissolution indique ainsi que le second mécanisme n'est pas le mécanisme inhibant l'altération en eau du COx. L'inhibition de l'oxydation par Si et/ou Ca est donc certainement le mécanisme expliquant la diminution de l'altération des pastilles de combustible (non oxydées) en eau du COx.

Dans un second temps, la concentration de l'uranium en solution semble atteindre un palier aux alentours de 1 100 µg.L⁻¹. Ce palier pourrait correspondre à la précipitation d'une phase secondaire d'uranium. Une modélisation préliminaire indique que les concentrations obtenues lors de l'expérience sont susceptibles de conduire à la précipitation d'haiweeite (mais uniquement si les complexes ternaires de type Ca-UO₂-CO₃ ne sont pas considérés dans le calcul, sinon la solution reste sous-saturée par rapport à cette phase secondaire).

Cependant, la précipitation d'uranium n'a pas été observée expérimentalement, que cela soit par le biais des rinçes ou des caractérisations de surface. Si la précipitation a réellement eu lieu, elle aurait pu se produire sur la pastille d'argilite, la sorption observée intégrerait alors ce phénomène de précipitation.

(2) Sorption de l'uranium +VI sur l'argilite

Le coefficient de sorption (K_d) obtenu lors de l'expérience de lixiviation UO₂ 50 ans oxydé est de $20 \pm 2 \text{ L.Kg}^{-1}$, soit un ordre de grandeur inférieur à celui observé lors de l'expérience UO₂ 50 ans ($294 \pm 29 \text{ L.Kg}^{-1}$). Ce K_d se rapproche cependant de celui déduit de notre expérience préliminaire de sorption ($8,1 \pm 4 \text{ L.Kg}^{-1}$, section IV.B.4) et des valeurs de la littérature pour l'argilite du COx ($5,2 \text{ L.Kg}^{-1}$ [70] et $3,7 \text{ L.Kg}^{-1}$ [67]).

Comme indiqué précédemment, selon les résultats de la thèse de F. Maia [67] l'uranium +VI en solution est majoritairement sous la forme de complexe ternaire Ca-U(VI)-CO₃, très stable, expliquant ainsi la faible sorption. Nos méthodes d'analyses ne permettent pas de trancher sur la présence ou non de ces complexes ternaires dans nos expériences, cependant la faible sorption pourrait indiquer leur présence.

c) Conclusion

Afin d'étudier l'effet de l'argilite du COx sur la dissolution de l'uranium +VI, des pastilles d'UO₂ 50 ans pré-oxydées ont été lixiviées en eau du COx et en présence d'argilite du COx pendant un an. Le suivi de l'uranium en solution indique une dissolution rapide de la couche oxydée pendant 30 jours, cinétique équivalente à celle observée en eau carbonatée. Par la suite, la vitesse d'altération diminue, mais reste supérieure à celle observée pour le même matériau sans couche oxydée initiale.

Le coefficient de sorption $K_d_{U(VI)}$ obtenu est de l'ordre de 20 L.Kg^{-1} , soit l'ordre de grandeur des $K_d_{U(VI)}$ de notre expérience préliminaire, de Dagnélie *et al.* et de Maia Flavia, entre 3 et 8 L.Kg^{-1} . La spéciation de l'uranium calculée par ces auteurs indique une spéciation de l'uranium contrôlée par les complexes ternaires Ca-U-CO₃, très solubles. Cela correspond bien avec la répartition de l'uranium observée, 86 % de l'uranium étant retrouvé en solution.

Ces résultats montrent également que le mécanisme d'inhibition de la dissolution oxydante observé en eau du COx pour des pastilles non oxydées ne s'applique pas dans le cas de l'uranium +VI, écartant ainsi la possibilité d'une précipitation passivante d'uranium +VI. Dès lors, le mécanisme d'inhibition semble plutôt lié à une limitation de l'oxydation de l'uranium par l'adsorption de Ca et/ou de Si.

D. Conclusion sur l'altération de UO₂ en présence d'argilite du COx

L'objectif de ce chapitre était de déterminer l'effet de l'argilite du COx sur l'altération de la matrice UO₂. Pour ce faire, 3 expériences de lixiviation toutes en milieu désaéré, en eau du COx et en présence d'argilite du COx ont été réalisées. La première expérience, sur le lot UO₂ 10 000 ans (18 MBq.g_{UO₂}⁻¹), ne permet pas la mise en évidence d'un effet de l'argilite sur la vitesse d'altération, tandis que la seconde, sur le lot UO₂ 50 ans (358 MBq.g_{UO₂}⁻¹), montre une augmentation de la vitesse de dissolution. Cependant, en comparaison des expériences en eau carbonatée, la vitesse de dissolution de UO₂ 50 ans en eau du COx reste très faible, en accord avec l'effet inhibiteur de l'eau du COx sur la dissolution oxydante observée par Mélina Odorowski [20].

La dernière expérience, UO₂ 50 ans pré-oxydée, présente une dissolution initiale (sur 30 jours) très rapide, similaire aux expériences en eau carbonatée. Ces résultats montrent que le mécanisme d'inhibition de la dissolution oxydante observé en eau du COx pour des pastilles non oxydées ne s'applique pas dans le cas de l'uranium +VI, écartant ainsi la possibilité d'une précipitation passivante d'uranium +VI. Dès lors, le mécanisme d'inhibition semble plutôt lié à une limitation de l'oxydation de l'uranium par l'adsorption de Ca et/ou de Si [22,23].

Le rôle de l'argilite sur l'altération d'UO₂ semble, dans nos expériences, principalement lié à la sorption, le mécanisme de consommation de H₂O₂ par l'argilite semblant trop éloigné de la source de production de H₂O₂ pour jouer un rôle sur la dissolution oxydante. Le dimensionnement retenu pour nos expériences ne permet pas la mise en évidence d'un effet important de l'argilite du COx sur la cinétique d'altération d'échantillons d'UO₂ dopés. Cependant, des données de sorption de l'uranium (+IV et +VI) ont été acquises au cours de ce travail (Tableau IV-10). Celles-ci restent à consolider, notamment en raison des faibles quantités d'uranium mises en jeu et de la variabilité de l'uranium naturel dans l'argilite. Cela nécessitera des méthodes de mesures isotopiques, permettant une mesure sélective de l'uranium naturel et de l'uranium sorbé, permettant ainsi de mieux quantifier l'altération des pastilles de combustible.

Les valeurs de Kd issues de la littérature et de nos expériences présentent une grande variabilité, dépendant notamment des conditions d'acquisition (S/V, pH, pCO₂, [Ca], [U], etc...). Notons que peu de valeurs sont disponibles dans la littérature pour le Kd de l'U(IV), soulignant ainsi l'importance de ce résultat.

Tableau IV-10 : Récapitulatif des valeurs de coefficient de sorption de l'uranium

	[Argilite] (g/L)	[U] _{solution} (µg.L ⁻¹)	[U] _{sorbé} (µg.g _{argilite} ⁻¹)	Kd_U(IV) (L.Kg ⁻¹)	Kd_U(VI) (L.Kg ⁻¹)
Expérience préliminaire	20	80	0,7*		8,1 ± 4
UO ₂ 10 000 ans	20	0,2	0,15	671 ± 67	
UO ₂ 50 ans	20	9	1,85		294 ± 29
UO ₂ 50 ans oxydé	20	1040	22,2		20 ± 2
Maia Flavia [67]	40	12 à 2000	0,03 à 7		3,7 ± 0,5
Marques <i>et al.</i> [41]	1 à 4	16**	5**		158 ± 16

*Valeur retenue déduite de la valeur en solution ** Calculées à partir des données publiées

Les données de sorption consolidées permettront, à terme, la modélisation de l'altération d'UO₂ dans les conditions du stockage, où le rapport argilite/solution est différent des expériences menées. La sorption pourrait alors avoir un effet plus marqué.

