

Transport diffusif de l'uranium dans la roche argileuse du Callovo-Oxfordien, mécanismes et sensibilité aux perturbations chimiques

Lizaveta Fralova

► To cite this version:

Lizaveta Fralova. Transport diffusif de l'uranium dans la roche argileuse du Callovo-Oxfordien, mécanismes et sensibilité aux perturbations chimiques. Chimie analytique. Université Paris sciences et lettres, 2020. Français. NNT: 2020UPSLC013. tel-03541691

HAL Id: tel-03541691 https://pastel.hal.science/tel-03541691

Submitted on 24 Jan 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Chimie ParisTech

Transport diffusif de l'uranium dans la roche argileuse du Callovo-Oxfordien, mécanismes et sensibilité aux perturbations chimiques.

Soutenance le 14/12/2020 Par Lizaveta FRALOVA

Ecole doctorale n° 388 Chimie physique et chimie analytique de Paris centre

Spécialité Chimie Physique



Composition du jury :

Gilles, MONTAVON Directeur de recherche CNRS, Subatech, IMT Atlantique

Mélanie, DAVRANCHE Professeur, Géosciences Rennes

Rémi, BARILLON Professeur, IPHC

Virginie, MARRY Professeur, Sorbonne Université

Grégory, LEFÈVRE Directeur de recherche CNRS, Chimie ParisTech, PSL

Benoit, MADÉ Ingénieur, Andra

Romain, DAGNELIE Ingénieur de recherche, CEA Président du jury

Rapporteur

Examinateur

Examinateur

Directeur de thèse

Invité

Invité



Transport diffusif de l'uranium dans la roche argileuse du Callovo-Oxfordien : mécanismes et sensibilité aux perturbations chimiques.

Par

Lizaveta Fralova

CEA SACLAY DIRECTION DES ÉNERGIES INSTITUT DES SCIENCES APPLIQUÉES ET DE LA SIMULATION POUR LES ÉNERGIES BAS CARBONE DÉPARTEMENT DE PHYSICO-CHIMIE SERVICE D'ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES RADIONUCLÉIDES

SOMMAIRE

ABREVIATIONS ET NOTATIONS :	3
	10
	10
CHAPITRE L' CONTEXTE ET DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES	1/
	+۲۱
1. DESCRIPTION DU STSTEME ETODIE	14 1 /
1.1. Roche argineuse (arginite) du Canovo-Oxfordien	14 1.4
1.1.2. Composition de l'agu porale	1414 1c
1.1.2. Composition de l'uranium (VI) en solution	LT10 10
1.2. Comportement de l'dramdin (VI) en solution	10 10
1.2.1. Uranium en milieu complexant	19 20
1.2.2. Sensibilité à l'avydoréduction	20
2 ADSORPTION D'U(VI) SUR LES PHASES MINÉRALES	23
2.1 Adsorption sur les phases pures	
2.2 Adsorption d'uranium sur les sédiments	2, 28
3 MODÉLISATION DE L'ADSORPTION	30
3.1. Modèles disponibles dans la littérature	
3.1.1. Le modèle 2SPNE SC/CE	
3.1.2. Modèle SCM Spillover	
3.1.3. Modèle d'échange d'ions multi-site (MSIE)	
3.2. Modèles SCM d'adsorption de l'uranium (VI) sur les minéraux argileux	
3.2.1. Système en absence de carbonates	
3.2.2. Système en présence de carbonates	38
4. SYNTHÈSE ET POSITIONNEMENT DE L'ÉTUDE	40
4.1. Positionnement du problème	40
4.2. Programme expérimental	42
	16
1. PREPARATION DE LA ROCHE ARGILEUSE ET DES SOLUTIONS	
1.1. Conditionmement de la roche	
2. EXPERIENCES DE RETENTION SUR ROCHE BROTEE	
2.1. Expériences de rétention en « balch »	ברדר בס
2.2. Experiences de l'elendor <i>III situ</i> en speciroscopie ATR-I TR	JZ
2.3. Specifoscopie de indolescence laser resolde en temps (SERT)	
3.1 Diffusion entrante et dimensionnement	
3.2 Diffusion contante et analyse post-mortem	
CHAPITRE III : RÉTENTION DE L'URANIUM SUR LA ROCHE ARGILEUSE	DU
CALLOVO-OXFORDIEN	

1. EXPÉRIENCES DE RÉTENTION	
1.1. Rétention sur le Cox	
1.2. Rétention sur la roche décarbonatée	63
1.2.1. Mesures en absence de carbonates	
1.2.2. Mesures en présence de CIT	65

1.2.3. Mesures en présence de Ca et CIT	66
1.3. Rétention en présence de panache organique	
1.4. Rétention en présence de perturbation rédox	
1.4.1. Sorption et désorption en présence de Fe(II) et S(II)	
2. MODÉLISATION ET SENSIBILITÉ AUX PERTURBATIO	NS74
2.1. Sensibilité aux carbonates	
2.2. Sensibilité aux perturbations organiques	
3. SYNTHESE SUR LES DONNEES DE RETENTION	

2.	RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	. 98
2.1.	Résultats en diffusion et l'ajustement paramétrique	. 98
2.2.	Interprétation des paramètres de transport	102
3.	SYNTHESE SUR LES DONNEES DE DIFFUSION	108

CHAPITRE V : MÉCANISMES MICROSCOPIQUES DE RÉTENTION DE

1. RETENTION SUIVIE IN-SITU EN SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A	
TRANSFORMEE DE FOURRIER (ATR-FTIR)	113
1.1. Conditions expérimentales	113
1.2. Résultats expérimentaux et interprétation microscopique	115
2. CARACTÉRISATION EN SPECTROSCOPIE LASER RÉSOLUE EN TEMP	S (SLRT) 118
2.1. Conditions et résultats expérimentaux	118
2.2. Interprétation des données expérimentales	120
3. SYNTHÈSE SUR LES MÉCANISMES MICROSCOPIQUES	122

CONCLUSION GENERALE12	26	6
-----------------------	----	---

Abréviations et Notations :

Andra : Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs ATR-FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion totale atténuée BDT: Base de Données Thermodynamiques BAG : Boite à gants CA : Approche par additivité des composantes (Component additivity approach) CE : Capacité d'échange CEA : Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives CEC : Capacité d'échange cationique Cit: Citrate Cox : Callovo-Oxfordien CIT : Carbone inorganique total COT : Carbone organique total CT : Carbone total DH : Debye-Hückel EDTA : Acide ethylènediamine tétraacétique FI : Force ionique GC : Approche généralisée, « Generalized Composite » Kd : Constante d'équilibre de rétention, supposée réversible et instantané (adsorption) MOD : Matière organique dissoute MON : Matière organique naturelle MSIE : Modèle d'échange d'ion multi-site NEA : Nuclear Energy Agency ONDRAF/NIRAS : Organisme national des déchets radioactifs et des matières fissiles enrichies o-phtal. : acide ortho-phtalique ou ortho-phtalate à pH 7 en solution R_d : Coefficient de distribution solide liquide RWM : Radioactive Waste Management (UK) SIT : Modèle d'interaction ionique spécifique (Specific ion interaction theory)

XAS : Spectroscopique d'absorption des rayons X

2SPNE CE/SC : 2 site protolysis non-electrostatic, cation exchange, surface complexation model SCM : Modèle de complexation de surface (Surface complexation model)

Liste des figures :

Figure	1:	Spéciation	de	l'uranium	U(VI),	[U]TOT=10 ⁻⁷	Μ,	[NaCl] =	0,1	М;	Eh	=	+160	mV
(BDT «	Ther	moChimie-v	10 »)										19

Figure 2: Spéciation de l'uranium U(VI), $[U]_{TOT}=10^{-7}$ M, [NaCI] = 0,1 M, [CIT] =3,34 mM (BDT « ThermoChimie-v10 »).

Figure 3 : Diagramme de prédominance de l'uranium (U(VI)) en solution dans le système U-CO₃-Ca (ThermoChimie-v10a).([U] = 10^{-7} mol.L⁻¹, [CIT] = $3 \ 10^{-3}$ mol.L⁻¹, Ca = $7 \ 10^{-3}$ mol.L⁻¹ Eh = 0, 2 V). 22

Figure 4 : Spéciation d'uranium dans l'eau porale du Cox à l'équilibre avec la calcite avec les constantes de stabilité $log_{10}\beta^{\circ}(Ca_2UO_2(CO_3)_3)$ et $log_{10}\beta^{\circ}(CaUO_2(CO_3)_3^{2-})$ de a) Travail présent (Shang et Reiller, 2020), b)ThermoChimie-v10, c) Marques Fernandes et al., 2015, d) Maia, 2018......24

Figure 14 : Schéma de principe du suivi d'expériences de rétention en ATR-FTIR. (Chimie F	ParisTech,
Lefèvre, 2004)	52

Figure 16 : (Gauche haute) Découpe de l'échantillon avec une scie à fil (Droite haute) Ajustement de la taille de l'échantillon au tour, réalisé en boîte à gants. (Gauche basse) Boite plastique avec le papier abrasif pour l'abrasion d'échantillon (Droite basse) préparation des échantillons par l'abrasion....... 56

Figure 17 : Adsorption d'uranium dans l'eau synthétique poral du Cox sur la roche saine ; pH ~ 7,2. 62

Figure 20 : Isotherme d'adsorption d'uranium sur le Cox décarbonaté en fonction de [CIT]......65

Figure 22 : Ensemble des résultats d'adsorption d'U(VI) en fonction de [Ca] et [CIT]......66

Figure 23 : Isotherme de sorption d'uranium en fonction de [CIT] en présence de Ca. 67

Figure 25 : Perturbation de la chimie en solution aqueuse. Lignes pleines : valeurs de référence pour le Cox. Symboles : données expérimentales (CIT, Ca, Mg) en présence de composés organiques...... 69

Figure 32 : C.I.D. en fonction du pH dans les expériences de sorption d'U(VI). Comparaison aux valeurs calculées pour différentes p(CO₂). (Tournassat et al., 2018)......80

Figure 33 : Isothermes d'adsorption d'uranium sur le Cox décarbonaté, [U] ~ 1×10^{-7} mol.L⁻¹. A) [CIT] < 2×10^{-4} mol.L⁻¹ ; B) [CIT] ~ $3,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹C) [Ca] ~ $1,4 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, [CIT] ~ $0,5 - 1 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹

Figure 35 : Comparaison des données entre les échantillons de Cox et Cox décarbonatés (noté Cox*). (32a) Chimie du système Cox / Citrate. (32b) Sorption en absence ou présence de citrate, ou α -ISA. Modèle [1]: paramètre ajusté log₁₀K₂°(illité_sOUO₂+) Modèle [2]: paramètre ajusté log₁₀K₁°(illite_sOUO₂ (CO₃)-) Modèle [3]: paramètre ajusté log₁₀K₂°(illité_sOUO₂ (CO₃)-) Modèle [3]: paramètre ajusté log₁₀K₂°(illité_sOUO₂ (CO₃)-) Modèle [3]: paramètre ajusté log₁₀K₂°(illité_sOUO₂ (CO₃)-)

Figure 36 : Schéma de principe A) de cellule de diffusion B) de modèle 1D – homogène des expériences de diffusion. 93

Figure 41 : Résultats préliminaires de l'expérience de diffusion sortante (en cours jusque fin 2020).101

Figure 42 : (a) Profil de diffusion du Sélénium (IV) dans la roche argileuse du Cox. Cartographie correspondante mesurée en μ-XAS. (Savoye et al., 2012) (b) Profil diffusion d'U mesuré dans ce travail. 105

Figure 46 : Evolution des bandes observées	avec l'augmentation de [U(VI)] (gauche) et [HCO3-] (droite).

Figure 48 : Spectres de fluorescence (SLRT) mesurés sur les solutions $[U(VI)]_{eq} \sim 1.8 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$; [CIT] ~ 8.3 × 10⁻⁴ mol.L⁻¹; [Ca] ~ 1.4 × 10⁻³ mol.L⁻¹ pH=8......120

Figure 49 : Ajustement tri-exponentiel du déclin de fluorescence d'U(VI) en solution...... 121

Liste des Tableaux :

Tableau 1 : Composition minéralogique de la couche argileuse du Callovo-Oxfordien (Cox, Gaucher et
al., 2004). Teneur massique et variabilité minéralogique observée dans le forage EST205 15
Tableau 2 : Composition chimique moyenne, pH et EESH de l'eau porale du Callovo-Oxfordien 16
Tableau 3 : Données de complexation d'U(VI) en solution Guillaumont et al.2003ª, base de donnéesthermodynamiques (B.D.T) « Thermochimie version 10a »
Tableau 4 : Valeurs des constantes de stabilité des complexes aqueux ternaires
Tableau 5 : Fractions des espèces aqueuses prédominantes d'uranium dans l'eau porale synthétique
du Cox à pH= 7,2 avec les constantes de stabilité associées
Tableau 6 : Coefficients de distribution solide / solution de l'U(VI) (L.kg ⁻¹) sur certaines phases minérales selon différentes conditions expérimentales. 27
Tableau 7 : Composition minérale des roches argileuses avec la composition de l'eau porale associé. [a] Lauber et al., 2000 ; [b] Breitner et al., 2015 ; [c] Gaucher et al., 2004 ; [d] Andra, 2020
Tableau 8 : Constantes de complexation de surface de l'uranium U(VI) sur l'illite utilisées dans le modèle 2SPNE-SC/CE.a) Baeyens et Bradbury, 2005a ; b) Baeyens et Bradbury, 2009b ; c) Jospeh et al. 2013 ; d) Marques Fernandes et al., 2015 ; e) Maia, 2018 ; f)Baeyens et Bradbury, 2005b ; g) Marques Fernandes et al. 2012 ; h) Schmeide et al. 2016 ; i) Maia, 2018
Tableau 9 : Données de transport mesurées pour l'uranium dans l'argilite du Callovo-Oxfordien, analogues naturels ou minéraux modèles
Tableau 10 : Synthèse des échantillons préparés et des expériences présentées dans ce travail 42
Tableau 11 : Composition chimique de l'eau porale synthétique représentative de l'argilite du Cox 48
Tableau 12 : Mesures des carbonates dissous dans l'eau porale du Cox par spectrophotométrie UV- Visible et analyse élémentaire
Tableau 13 : Propriétés des essais de diffusion et dimensions des échantillons solides
Tableau 14 : Paramètres expérimentaux des séries de batch. CT(MON) < 10 ⁻³ mol(C).L ⁻¹ 61
Tableau 15 Données comparatives des modèles de sorption a) Shang et Reiller, 2020 ; b) Maia, 2018 ;
Tableau 40 a l an manufacture d'arantica a factor la Oración de la Oraci
Tableau To : Les mesures d'uranium naturel dans le Cox 100
Tableau 17 : Les paramètres ajustées du transport d'uranium dans le Cox 102

 Tableau 20 : Spéciation de l'uranium avec des conditions différentes. Les calculs ont été effectués à

 l'aide de PHREEQC v.3 (Parkhurst et Appelo, 1999, 2013) avec la base de données THERMOCHIMIE

 (Giffaut et al., 2014).

Tableau 21 :	Fréquences de vibration	des complexes	d'uranium en	solution	a) Muller et al.,	2008 ; b)
Bargar et al	.,1999					115

Introduction générale

Ce travail de thèse a été mené au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA, université Paris-Saclay), en collaboration avec Chimie ParisTech (Université Paris-Sciences & Lettres) et cofinancé par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra). L'Andra évalue la faisabilité d'un centre industriel de stockage géologique des déchets radioactifs : le projet Cigéo. Dans ce contexte, l'Andra souhaite renforcer les connaissances sur la mobilité de certains éléments, dont les actinides et les éléments sensibles à l'oxydoréduction, *e.g.* uranium, sélénium, iode. Le transport de ces éléments est quantifié dans différentes barrières ouvragées (verres, matériaux cimentaires), ou barrières géologiques (roches sédimentaires, sols). Ainsi, la migration des éléments a été particulièrement étudiée dans la roche argileuse du Callovo-Oxfordien (Cox), à l'est du bassin parisien (Meuse, Haute-Marne). C'est dans ce cadre, que **ce travail de thèse se focalise sur la caractérisation du transport diffusif de l'uranium dans la roche argileuse du Cox.** Les enjeux sont de quantifier le retard à la diffusion de l'uranium dans la roche et de décrire les mécanismes microscopiques sous-jacents.

De nombreuses études décrivent les mécanismes d'adsorption des cations, dont l'uranium, à la surface de phases modèles (minéraux argileux, oxydes, sulfures), en considérant la spéciation des espèces chimiques en solution et à la surface des minéraux. Des modèles de transport réactif sont développés à partir de ces données et généralement d'une hypothèses d'additivité de la contribution des phases minérales participant à la rétention. Cependant, la description détaillée des mécanismes dans les milieux naturels reste parfois délicate. Dans le scénario envisagé ici, la diffusion de l'uranium en champ proche du stockage, sous forme U(VI), est pilotée par les phénomènes d'adsorption réversible à la surface des minéraux argileux. En champ lointain, une réduction-précipitation de l'uranium en U(IV) est possible, en particulier à la surface des minéraux riches en Fe(II) (sulfures, minéraux argileux). Ce second mécanisme, largement étudié à des échelles géologiques (e.g. gisements de type « rollsfronts ») demeure moins documenté dans le cas d'un transport purement diffusif et sur des échelles de temps courtes. Certains aspects sur ce transport diffusif sont donc intéressants, comme l'influence des micro compartiments géochimiques, ou la réponse transitoire de ces systèmes à des phénomènes de perturbations chimiques. Il reste donc utile d'évaluer la robustesse et le caractère prédictif des modèles opérationnels disponibles, décrivant le système naturel à l'équilibre mais aussi dans d'autres conditions physico-chimiques dites de « perturbations ».

Dans ce travail, les paramètres de rétention et de diffusion de l'uranium, ainsi que leur sensibilité en fonction des conditions physico-chimiques, ont été évalués en laboratoire. L'effet de perturbations chimiques, telles que celles attendues en champ proche du stockage, a également été caractérisé. Malgré les études préexistantes, il est apparu en première partie de thèse que des incertitudes subsistent sur le transport des espèces d'U(VI) et U(IV), et en particulier la contribution des complexes ternaires d'uranyle [CaxUO₂(CO₃)₃]^{2(x-2)} à la rétention de l'uranium. Ce travail, discuté dans le chapitre l (Bibliographie), requiert un contrôle des conditions expérimentales qui peut s'avérer délicat sur des systèmes naturels, d'une sensibilité extrême et remarquable aux paramètres tels que le pH ou la

concentration en carbonates. Afin de discriminer l'influence de ces paramètres, une approche multiéchelle couplant différents essais expérimentaux a donc été mise en place. Des essais de rétention en suspensions, préparées à partir de roche broyée, et des essais de diffusion à travers la roche intacte ont fourni des données de transport à l'échelle macroscopique. Ces essais sont détaillés respectivement dans les **Chapitres III (Rétention) et le Chapitre IV (Transport)**. En parallèle, des techniques spectroscopiques ont permis l'acquisition de données complémentaires à l'échelle microscopique, présentées dans le **Chapitre V (Mécanismes microscopiques)**. Les résultats expérimentaux sont confrontés aux modèles de complexation de surface disponibles et permettent de discuter du choix de certaines hypothèses. Les modélisations mécanistiques de rétention, ou de transport « non réactif », sont discutées dans les chapitres correspondants, et plus particulièrement dans le **Chapitre III**.

L'ensemble des résultats vise à améliorer la modélisation prédictive du transport réactif d'U dans le contexte d'un stockage géologique. L'implémentation des résultats dans des modèles de chimietransport n'est pas inclus dans ce manuscrit. Néanmoins cette approche a débuté, et est testée en particulier via les expériences de transport sur les systèmes soumis à des perturbations chimiques. Par ailleurs, certaines expériences, décalées du fait du contexte sanitaire en 2020, ont été poursuives par la suite et ne sont pas détaillées ici (perturbations rédox, caractérisations sur échantillons solides après diffusion sortante).

CHAPITRE I : CONTEXTE ET DONNÉES

BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I : CONTEXTE ET DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES

1. DESCRIPTION DU SYSTEME ÉTUDIÉ

La gestion des déchets radioactifs de haute et moyenne activité à vie longue (HA et MA-VL) est un défi technique et sociétal pour l'industrie nucléaire (Ahearne, 1997). Le stockage géologique est une option étudiée pour le confinement des déchets radioactifs, visant à minimiser l'impact sur l'environnement (Alexander & McKinley, 2001). Les couches argileuses des formations géologiques sont de bons candidats comme roches hôtes d'un stockage, principalement en raison de leur faible perméabilité limitant ainsi le transfert des substances radioactives jusqu'aux exutoires. Ces roches présentent également des capacités de rétention retardant la migration des radiocontaminants (Melkior *et al.*, 2007 ; Charlet *et al.*, 2017). En France, la formation argileuse du Callovo-Oxfordien (Cox), située dans l'Est du bassin parisien (Meuse, Haute-Marne) est étudiée par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs : l'Andra (Andra, 2005). Des recherches menées depuis 30 ans ont permis d'identifier une zone du bassin de Paris géologiquement favorable à l'implantation d'un stockage en couche géologique profonde (projet Cigéo). Dans le concept du projet Cigéo, les déchets radioactifs de haute et moyenne activité à vie longue seraient stockés dans cette couche argileuse. Ce travail se focalise sur les propriétés de ce matériau naturel (Cox) dans les conditions opérationnelles du stockage de déchets radioactifs.

1.1. Roche argileuse (argilite) du Callovo-Oxfordien

1.1.1. Propriétés minéralogiques

La roche argileuse (argilite) du Cox est une formation sédimentaire déposée il y a environ 160 millions d'années et située à une profondeur de 400 à 600 m. La composition minéralogique moyenne de la couche argileuse comprise entre 472 et 508 m est présentée dans le **Tableau 1** (Gaucher *et al.*, 2004). Ces valeurs présentent une variabilité spatiale significative. La composition minéralogique diversifiée de l'argilite du Cox présente essentiellement (95%) un mélange de carbonates, de silicates et d'une quantité majoritaire de minéraux argileux (Illite, intertratifiés I/S), associé à des minéraux accessoires (5%) tels que la pyrite, la célestine, l'apatite, ainsi que de la matière organique naturelle (MON).

Tableau 1 : Co	omposition	minéralogiqu	e de la co	ouche argile	use du	Callovo	-Oxfordien (Cox,	Gaucher et
al., 2004	1). Teneur r	nassique et i	/ariabilité	minéralogio	que obs	ervée da	ans le forag	e EST	205.

Minéral	Formule	Moyenne %	Min %	Max %
Illite	(Na _{0,044} K _{0,762})(Si _{.,387} Al _{0,613}) (Al _{1,427} Fe _{0,292} Fe _{0,084} Mg _{0,241})O ₁₀ [(OH) ₂ ,(H ₂ O)]	16	9	21
Interstratifié Illite- smectite désordonnée I/S _{R0}	(K,H ₃ O)(AI,Mg,Fe) ₂ (Si,AI) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ ,(H ₂ O)]	16	0	33
Ordonnée I/S _{R1}	$(K,H_{3}O)(AI,Mg,Fe)_{2}(Si,AI)_{4}O_{10}[(OH)_{2},(H_{2}O)]$	10	0	24
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	3	1,4	5
Chlorite	(Mg _{2,964} Fe _{1,712} Fe _{0,215} Al _{1,116} Ca _{0,011}) (Si _{2,633} Al _{1,367})O ₁₀ (OH) ₈	2.2	1,9	2,7
Quartz	SiO ₂	22	17	27
Calcite	CaCO ₃	21	17	24
Dolomite/ankérite	CaMg(CO ₃) ₂ /(Fe)Ca(CO ₃) ₂	3	2	6
feldspath potassique	KAISi ₃ O ₈	2	1,9	2,1
Plagioclases (Albite / Anorthite)	NaAlSi ₃ O ₈ / CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1	0,9	1,1
Pyrite	FeS ₂	0,7	0,5	0,9
Sidérite	FeCO ₃	1,9	1,4	2,7
Oxydes de titane (anatase) Ilménite	TiO ₂ FeTiO ₃	0,3	0.1	0,4
Phosphates Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	0,3	0,2	0,6

L'argilite du Cox contient une fraction importante de minéraux carbonatés, 15 à 35%, composée principalement de calcite et de dolomite. Le quartz est une phase peu réactive qui représente 20 à 35% de la roche. La pyrite est une phase minoritaire importante car elle peut participer à imposer un potentiel réducteur dans le système *via* une concentration en Fe(II) élevée en particulier en conditions biotiques, ~5 10⁻⁶ mol.L⁻¹ (Grenthe *et al.*, 1992 ; Beaucaire *et al.*, 2000 ; Gaucher *et al.*, 2006). Enfin, une faible quantité de matière organique, ~0,6%, est présente et composée en majorité d'acides fulviques (> 80%) (Grasset *et al.*, 2010 ; Cumberlant *et al.*, 2016). La teneur massique en minéraux argileux représente de 25 à 50% de l'argilite. Les principaux minéraux argileux sont : l'illite, des interstratifiés illite-smectite (I/S), formé par la superposition de feuillets d'illite et de smectite, dans des rapports compris entre 30/70 à 70/30, mais également la chlorite (de type ripidolite) et la kaolinite.

1.1.2. Composition de l'eau porale

La connaissance de la composition chimique de l'eau interstitielle d'une roche est essentielle pour modéliser le transport réactif des éléments (Appelo *et al.*, 2008). Une caractérisation classique utilise la compression de carottes solides (Reeder *et al.*, 1997 ; Andra, 2005). Des échantillons complémentaires extraits *in situ* ont permis le développement de modèles représentatifs de la composition chimique de l'eau porale (Gaucher *et al.*, 2006 ; Appelo *et al.*, 2008 ; Vinsot *et al.*, 2008). La teneur en ions majeurs dans l'eau porale est généralement contrainte par la solubilité de certaines phases minérales ainsi que par les réactions d'échanges aux surfaces des minéraux. Le **Tableau 2** présente différentes compositions chimiques de l'eau porale de l'argilite du Cox mesurées ou calculées (Andra, 2020 ; Beaucaire *et al.*, 2012 ; Tournassat *et al.*, 2008 ; Gaucher *et al.*, 2006 & 2009 ; Descostes et Tevissen, 2004). La variabilité des valeurs est principalement issue des différences entre les hypothèses sur les phases minérales en jeu.

Paramètres	Vinsot et al., 2008	Gaucher et al., 2009	Beaucaire et al., 2012	Andra, 2020	Eau synthétique (ANDRA DS- TR 07-0017)
Profondeur de l'échantillon (m)	475	490	475	490	
Origine	Mesuré	Calculé	Calculé	Calculé	
pН	7,2	7,1	7,3	7,2	7,2
Force ionique (eq.L ⁻¹)	0,12	0,16	0,098	0,08	0,1
E _{ESH} (mV)	-199	-163	-170	-177	0-200
pCO ₂	10 ^{-2,5}	10 ^{-2,1}	10 ^{-2,5}	-	10 ^{-2,0}
C (mmol.L ⁻¹)					
[Na+]	56,0	32,1	51,1	47,0	45,60
[K+]	0,9	0,7	1,0	1,0	1,03
[Ca ²⁺]	7,6	14,9	5,8	8,0	7,36
[Mg ²⁺]	5,9	14,1	4,0	5,0	6,67
[Sr ²⁺]	0,19	1,12	0,36	0,2	0,20
[Fe ²⁺]	-	0,21	0,02	0,002*	-
[Al ³⁺]	-	7,4 × 10 ⁻³	8 × 10 ⁻³	-	-
[SiO 2] (aq)	-	0,09	0,16	0,2	0,18
[СІТ]	4,2	2,4	2,7	2,1	3,34

Tableau 2 : Composition chimique moyenne, pH et E_{ESH} de l'eau porale du Callovo-Oxfordien.

[CI [.]]	41,0	30,1	40,0	37,0	41,00
[SO4 ²⁻]	19,0	33,9	15,0	12,8	15,60

*[Fe²⁺] +[Fe³⁺]

Les principales caractéristiques de l'eau interstitielle de l'argilite du Cox sont :

- Un pH neutre, 7,0 à 7,3, tamponné par la dissolution de minéraux carbonatés, l'équilibre avec les surfaces, et la phase gaz dissoute (pCO₂ ~ 10⁻²).
- Un potentiel redox réducteur, -180 à -200 mV, régulé par la présence de fer ferreux potentiellement en équilibre avec la pyrite et la magnétite ou la goethite (Fe(II)/Fe(III)) (Grenthe *et al.*, 1992 ; Beaucaire *et al.*, 2000 ; Gaucher *et al.*, 2006). Cependant, il est à noter que des conditions expérimentales suboxiques en boite à gants, [O_{2(g)}] << 10 ppm, sont insuffisantes pour maintenir ces conditions réductrices. Les valeurs de potentiel d'oxydoréduction mesurées expérimentalement sont de l'ordre de 0 à +200 mV (Schmeide *et al.*, 2014 ; Maia, 2018), du fait de traces de O_{2(g)} ou de produits d'oxydation de la pyrite (Descostes *et al.*, 2002).
- Une teneur élevée en calcium et en carbonates dissouts. La connaissance de la concentration de ces éléments est importante pour évaluer le comportement de l'uranium, notamment car sa solubilité augmente avec la formation des complexes aqueux ternaires d'U(VI) [Ca_xUO₂(CO₃)₃]^{2(1-x)}. Ces effets sont discutés dans les Chapitres I et III.

La concentration en uranium naturel dans la roche argileuse du Cox est environ $[U/Cox]_{(s)} \sim 2,25 \pm 0,15$ ppm (Gaucher *et al.*, 2004 ; Lerouge *et al.*, 2011). Les caractérisations gamma du log géologique à l'aplomb des couches sédimentaires, n'indiquent pas de corrélation entre les teneurs en minéraux argileux et en uranium (Serra, 1984). La présence d'uranium *in situ* semble corrélée à la présence d'environnements réducteurs, et donc aux quantités de Fe(II) et de matière organique naturelle (MON), sans toutefois connaître les liens de cause à effet, entre la présence de fer, la préservation de matière organique et l'accumulation d'uranium. La concentration d'uranium naturel en solution est pilotée par la solubilité de phases solides d'U(IV) et par la complexation aqueuse avec les ions carbonates de l'U(VI). Les valeurs mesurées en uranium dissout *in situ* dans l'eau porale de l'argilite du Cox sont comprises entre 8,5 × 10⁻⁹ et 5 × 10⁻¹⁰ mol.L⁻¹, dans des forages peu perturbés par l'oxygène (Vinsot *et al.*, 2015).

Dans le scénario d'évolution du stockage des variations du potentiel redox sont attendues avec l'oxygène introduit par le forage (De Craen *et al.*, 2004) ou la formation de peroxydes et radicaux créés par la radiolyse de l'eau (Noynaert *et al.*, 2000). Ces variations augmentent la mobilité de l'uranium (Charlet *et al.*, 2013 ; Eagling *et al.*, 2013 ; Couture *et al.*, 2015). L'oxydation de l'U(IV) en U(VI) est susceptible de former des complexes aqueux ternaires $[Ca_xUO_2(CO_3)_3]^{2(1-x)}$ qui demeurent stables, même dans des conditions réductrices (Tullborg *et al.*, 2017 ; Smellie *et al.*, 2008 ; Krall *et al.*, 2019). De ce fait, la réduction de l'uranium U(VI) en U(IV) reste difficile et la rétention de l'uranium ainsi que son transport peuvent être pilotés de manière transitoire par la sorption d'U(VI).

1.2. Comportement de l'uranium (VI) en solution

La spéciation de l'uranium en solution détermine son comportement dans l'environnement ainsi que sa mobilité (Davis *et al.*, 1998 ; Payne *et al.*, 1994 ; Waite *et al.*, 1994). Dans des conditions faiblement oxydantes, $E_{ESH} > 0mV$, l'uranium est principalement présent au degré d'oxydation (VI), sous forme d'ion uranyle $[UO_2]^{2+}$. Cet ion présente une forte affinité avec différents ligands comme les carbonates, sulfates, phosphates et peut également s'hydrolyser avec la formation d'espèces hydroxylées. Le **Tableau 3** rassemble quelques réactions responsables de la spéciation d'U(VI) en solution. La spéciation des espèces d'U(IV), calculée à partir de ces données est présentée dans les deux parties suivantes : en milieu aqueux simplifié, puis en présence des complexants principaux de l'eau porale du Cox : $[CO_3]^{2-}$ et $[Ca]^{2+}$.

Tableau 3 : Données de complexation d'U(VI) en solution Guillaumont et al.2003^a, base de données thermodynamiques (B.D.T) « Thermochimie version 10a » <u>https://www.thermochimie-tdb.com/</u> (consortium Andra-O/N-RWM); Shang et Reiller, 2019^b.

Réaction	Log K _c
UO₂ ²⁺ + H₂O ≒ UO₂OH⁺ + H⁺	-5,25ª
UO2 ²⁺ + 2 H2O 与 UO2 (OH)2 + 2H⁺	-12,15ª
UO₂ ²⁺ + 3 H₂O ≒ UO₂ (OH)₃ ⁻ + 3H⁺	-20,25ª
UO₂²++ 4 H₂O 与UO₂ (OH)₄²- + 4 H⁺	-32,40ª
2 UO₂ ²⁺ + 2 H₂O 与(UO₂)₂(OH)₂ ²⁺ + 2 H⁺	-5,62ª
3 UO₂ ²⁺ + 4 H₂O 与 (UO₂)₃(OH)₄ ²⁺ + 4 H⁺	-11,90ª
3 UO₂²+ + 5 H₂O 与 (UO₂)₃(OH)₅⁺+ 5 H⁺	-15,55ª
4 UO₂ ²⁺ + 7 H₂O 与 (UO₂)₄(OH) ₇ + 7 H⁺	-21,90ª
UO₂ ²⁺ + CI ⁻ ≒ UO₂CI ⁺	0,17ª
$UO_2^{2+} + 2 CI^- \leftrightarrows UO_2CI_2$	-1,10ª
$UO_2^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrows UO_2SO_4$	3,15ª
UO ₂ ²⁺ + 2 SO ₄ ²⁻ ≒ UO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻	4,14ª
UO2 ²⁺ + 3 SO4 ²⁻ ≒ UO2(SO4)3 ⁴⁻	3,02ª
UO₂ ²⁺ + CO₃ ²⁻ ≒ UO₂CO₃	9,94ª
UO ₂ ²⁺ + 2 CO ₃ ²⁻ ≒ UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	16,61ª
UO ₂ ²⁺ + 3 CO ₃ ²⁻ ≒ UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	21,84ª
UO₂ ²⁺ + Ca ²⁺ + 3 CO₃ ²⁻ ≒ CaUO₂(CO₃)₃ ²⁻	27,18 ^b
UO₂ ²⁺ + 2 Ca ²⁺ + 3 CO₃ ²⁻ ≒ Ca₂UO₂(CO₃)₃	30,49 ^b

1.2.1. Uranium en milieu aqueux sans carbonates

Pour les études en milieu peu complexant, le chlorure de sodium est utilisé comme l'électrolyte pour fixer une force ionique, *I*, proche de celle de l'eau porale : *I*(Cox) ~ 0,1 M. Bien que plus complexants que les ions perchlorates, ClO₄⁻ (Guillaumont *et al.*, 2003), les ions chlorures sont représentatifs des conditions physico-chimiques *in situ*. Le potentiel d'oxydoréduction appliqué pour les calculs de spéciation est le potentiel observé expérimentalement sans perturbation redox ($E_{ESH} = +160$ mV). La **Figure 1** illustre la spéciation de l'U(VI) dans une solution de NaCl (0,1 mol.L⁻¹) en absence de carbonates. A pH < 5,5 le cation uranyle [UO₂]²⁺ est l'espèce prédominante. Le premier produit d'hydrolyse [UO₂(OH)]⁺ prédomine à pH = 6. Dans les conditions d'intérêt, pH voisin de 7, les espèces prédominantes sont les formes cationique et neutre : [UO₂(OH)]⁺, [(UO₂)₃(OH)₅]⁺ et [UO₂(OH)₂]. A partir de pH 8, le complexe anionique [UO₂(OH)₃]⁻ devient majoritaire. L'utilisation de l'électrolyte NaCl comme sel de fond a donc peu d'influence sur la spéciation de l'uranium U(VI) dans les conditions d'intérêt.



Figure 1 : Spéciation de l'uranium U(VI), $[U]_{TOT}=10^7 M$, [NaCI] = 0,1 M; Eh = +160 mV(BDT« ThermoChimie-v10 »).

1.2.2. Uranium en milieu complexant

En présence de carbonates

L'uranium présente une forte affinité avec les ions carbonates (Grenthe *et al.*,1992b ; Shang et Reiller, 2020). D'autres complexants inorganiques, en particulier les phosphates, les silicates, modifient la spéciation de l'uranium dans l'environnement. Cependant, le travail présenté se focalisera sur les ligands carbonates, dont l'influence est prédominante dans l'eau porale du Cox.

La **Figure 2** illustre la spéciation de l'uranium U(VI) en présence de $[CIT] = 3,34 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ correspondant à la quantité dans l'eau synthétique du Cox. L'ion $[UO_2]^{2+}$ prédomine à pH < 5. Dans les conditions d'intérêt (pH ~ 7) les espèces prédominantes sont des complexes anioniques $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ et $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. Ainsi seuls les complexes $[UO_2(CO_3)_x]^{2(1-x)}$ sont les espèces prédominantes à pH > 6. Les espèces aqueuses carbonatées de l'uranium sous forme anionique ou neutre ont moins d'affinité avec les surfaces des minéraux argileux que les espèces cationiques comme UO_2^{2+} .



Figure 2 : Spéciation de l'uranium U(VI), $[U]_{TOT}=10^7 M$, [NaCI] = 0,1 M, [CIT] = 3,34 mM (BDT « ThermoChimie-v10 »).

En présence de calcium et carbonates

Malgré la découverte dès le XIXème siècle de la liébigite : $(Ca_2(UO_2)(CO_3)_3 \cdot 11(H_2O)_{(s)})$, les complexes ternaires $[Ca_xUO_2(CO_3)_3]^{2(1-x)}$ n'ont été étudiés en solution qu'assez récemment. L'existence de ces complexes est démontrée par Bernhard *et al.* (1996) par spectroscopie Laser Résolue en Temps (SLRT). Depuis, l'identification des constantes de stabilité est étudiée (Kalmykov et Choppin, 2000 ; Bernhard *et al.*, 2001; Dong et Brooks, 2006; Dong et Brooks, 2008 ; Lee et Yun, 2013; Endrizzi et Rao, 2014; Jo et Yun, 2017 ; Maia *et al.*, 2020 ; Shang et Reiller, 2020). Les données actuellement disponibles sont résumées dans le **Tableau 4**.

Etant donnée l'extrême sensibilité de la spéciation de l'uranium à ces constantes, la sélection des valeurs est cruciale. Jusqu'à présent, aucune valeur n'avait été retenue dans la revue critique publiée par la NEA (Guillaumont, *et al.*, 2003) malgré les données disponibles (Kalmykov et Choppin, 2000 ; Bernhard *et al.*, 2001). Malgré l'importance de ces réactions, certaines lacunes des travaux expérimentaux ont fait que Guillaumont *et al.* (2003) ne validaient pas les constantes de formation des complexes $[Ca_2UO_2(CO_3)_3]$ et $[CaUO_2(CO_3)_3]^{2-}$. Étonnement, la valeur $log_{10}\beta^{\circ}(CaUO_2(CO_3)_3^{2-}) = 29,20 \pm 0,25$ de Kalmykov et Choppin (2000) et reprise par Guillaumont *et al.* (2003) semble être en désaccord avec la référence originale : $log_{10}\beta^{\circ}(CaUO_2(CO_3)_3^{2-}) = 29,80 \pm 0,70$.

Dans notre travail, les constantes utilisées sont reprises de Shang et Reiller, (2020) : $log_{10}\beta^{\circ}$ (Ca₂UO₂(CO₃)₃) = 27,2 ± 0,04 et $log_{10}\beta^{\circ}$ (CaUO₂ (CO₃)₃²⁻) = 30,49 ± 0,05. Ces valeurs sont en accord avec les données de Dong et Brooks, (2006), utilisées dans la BDT «ThermoChimie», développée par le consortium Andra-RWM-Ondraf/NIRAS (Giffaut *et al.*, 2014, www.thermochimie-tdb.com). L'étude de Shang et Reiller (2020) fournit également les paramètres d'interactions ioniques spécifiques (SIT) audelà de la validité de la théorie de Debye-Hückel : ϵ (CaUO₂(CO₃)₃²⁻, Na⁺) = (0,29 ± 0,11) kgw.mol⁻¹ et ϵ (Ca₂UO₂(CO₃)_{3(aq)}, NaCl) = (0,66 ± 0,12) kgw.mol⁻¹.

Tableau 4	: Valeurs	des consta	ntes de	stabilité	des (complexes	aqueux	ternaires
	[CaxUO ₂	$(CO_3)_3 J^{2(1-x)}$	disponil	bles dans	s la li	ittérature, à	a 25°C.	

Reference	Log ₁₀ β° (CaUO₂(CO₃)₃²-)	Log ₁₀ β° (Ca₂UO₂(CO₃)₃)	Technique
Shang et Reiller, 2020	27,2 ± 0,04	$30,49 \pm 0,05$	SLRT
Maia, 2018	27,3 ±0,2	29,7 ±0,3	Résine échange anionique
Jo et Yun, 2017	26,13 ± 0,20	$30,64 \pm 0,20$	SLRT
Endrizzi et Rao ,2014	26,99 ± 0,72	$30,84 \pm 0,72$	Electrode selective et UV- visible
Lee et Yun, 2013	27,27 ± 0,14	29,81 ± 0,19	SLRT
Dong et Brooks, 2006	27,18 ± 0,06	$30,70 \pm 0,05$	Résine échange anionique
Bernhard et al., 2001	$25,40 \pm 0,25$	$30,45 \pm 0,35$	SLRT
Kalmykov et Choppin, 2000	-	$29,80 \pm 0,70$	Fluorescence
Bernhard et al., 1999	-	$29,20 \pm 0,30$	SLRT
Bernhard et al., 1996	-	26,80±0,70 (I=0,1)	SLRT





Sur la **Figure 3**, la spéciation d'U(VI) est présentée dans un système contenant calcium et carbonates. A pH < 5 U(VI) se présente sous forme d'uranyle. A partir de pH 5, le complexe neutre $[UO_2(CO_3)]$ devient majoritaire. A pH entre 6 et 9, les complexes ternaires $[Ca_2UO_2(CO_3)_3]$ et $[CaUO_2(CO_3)_3]^{2-}$ prédominent en solution. Les données correspondantes sur Mg_xUO₂(CO₃)₃^{2(1-x)} sont absentes de la BDT ThermoChimie-V10 et ne sont pas incluses dans notre travail. Cependant, cela affecte peu les résultats, étant donné les faibles valeurs de constantes de complexation avec Mg²⁺, (**Tableau 4**).

En milieu des eaux porales du Callovo-Oxfordien

Etant donné les remarques précédentes, il est apparu utile d'évaluer la sensibilité des calculs de spéciation de l'uranium dans l'eau porale du Cox, vis-à-vis des données disponibles. Ces calculs sont regroupés avec les diverses valeurs de $log_{10}\beta^{\circ}(Ca_2UO_2(CO_3)_3)$ et $log_{10}\beta^{\circ}(CaUO_2(CO_3)_3^{2-})$ dans le **Tableau 5.** La variation des données de $log_{10}\beta^{\circ}(Ca_2UO_2(CO_3)_3)$ induit un désaccord majeur dans les calculs de spéciation de l'uranium en milieu carbonaté calcique. La fraction de complexe anionique $[CaUO_2(CO_3)_3]^{2-}$ varie de ~25% (ThermoChimie-V10) à ~90% (Marques Fernandes *et al.*, 2015). Ainsi que la fraction de complexe neutre $[Ca_2UO_2(CO_3)_3]$ varie de ~8% (Marques Fernandes *et al.*, 2015) à ~72% (ThermoChimie-V10).

La **Figure 4** illustre les calculs correspondants dans l'eau porale du Cox, en fonction des jeux de constantes précédentes. Tous les calculs indiquent que les complexes ternaires dominent la spéciation. Cependant, selon les constantes de formation utilisées, c'est le complexe neutre $[Ca_2UO_2(CO_3)_3]$ (ce travail, Thermochimie-V10) ou bien le complexe anionique $[CaUO_2(CO_3)_3]^2$ - (Marques Fernandes *et al.*, 2015 ; Maia, 2018) qui prédomine. Dans un milieu carbonaté comme l'eau porale de l'argilite du Cox, les constantes de stabilité $log_{10}\beta^{\circ}(Ca_2UO_2(CO_3)_3)$ et $log_{10}\beta^{\circ}(CaUO_2(CO_3)_3^{2-})$ sont des paramètres sensibles pour la modélisation du comportement de l'uranium. La détermination précise de cette spéciation est importante afin de mieux prédire le transport de l'élément.

Jeux de données	CaUO ₂ (CO ₃) ₃ ²⁻ (%)	Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ (%)	Log ₁₀ β° (CaUO ₂ (CO ₃) ₃ ²⁻)	Log ₁₀ β° (Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃)	Référence
Ce travail	38,1	60,0	27,2	30,49	Shang et Reiller, 2020
ThermoChimie-V10	27,0	71,7	27,18	30,7	Dong et Brooks, 2006
Marques Fernandes <i>et</i> <i>al.,</i> 2015	88,0	7,8	27,18	29,22*	Thoenen <i>et al.,</i> 2014
Maia, 2018	80,8	16,3	27,3	29,7	Maia, 2018

Tableau 5 : Fractions des espèces aqueuses prédominantes d'uranium dans l'eau porale synthétique du Cox à pH= 7,2 avec les constantes de stabilité associées.

*valeur non conseillée



Figure 4 : Spéciation d'uranium dans l'eau porale du Cox à l'équilibre avec la calcite avec les constantes de stabilité $\log_{10}\beta^{\circ}(Ca_2UO_2(CO_3)_3)$ et $\log_{10}\beta^{\circ}(CaUO_2(CO_3)_3^{2^-})$ de a) Travail présent (Shang et Reiller, 2020), b)ThermoChimie-v10, c) Marques Fernandes et al., 2015, d) Maia, 2018.





Figure 5 : Diagramme de prédominance de l'uranium ($a(U) = 10^{-7}$) en solution dans le système a) U-NaCl (0,1 M) b) U-CO₃ (3,3 mM) c) U-Ca-CO₃²⁻ ([Ca]=[TIC]= 7 mM, Descostes, 2017) (d) composition de l'eau porale de l'argilite du Cox (ThermoChimie-v10).

Dans l'argilite du Cox, le potentiel d'oxydoréduction est de l'ordre de -180 mV (Grenthe *et al.*, 1992 ; Beaucaire *et al.*, 2000 ; Gaucher *et al.*, 2006). L'uranium est un élément sensible au potentiel redox, de par ses propriétés (spéciation, solubilité et rétention) et donc sa mobilité varie en fonction des conditions d'oxydo-réduction.

Les diagrammes de prédominance de l'uranium en solution sont présentés sur la **Figure 5** (diagramme de Pourbaix, Eh/pH). Pour tous les systèmes calculés, en milieu oxydant, pour des pH acides ($E_{ESH} > 0,1 \text{ V}$; pH < 5) l'uranium existe sous valence (VI) sous forme d'ion uranyle ([UO₂]²⁺). Sous cette valence, l'uranium U(VI), est bien plus soluble que sous la valence U(IV) avec des concentrations à l'équilibre de l'ordre de 10⁻⁶ à 10⁻⁵ mol.L⁻¹ à pH neutre.

A pH neutre et basique ($E_{ESH} > 0,1 \text{ V}$; pH > 6) la spéciation varie fortement. En absence de complexants, les espèces prédominantes sont les produits d'hydrolyse. La présence de carbonates

induit la formation de complexes binaires $[UO_2(CO_3)_x]^{2(1-x)}$. La présence de calcium en plus des ions carbonates induit la formation des complexes ternaires $[Ca_xUO_2(CO_3)_3]^{2(1-x)}$. La formation de tels complexes augmente la solubilité des phases solides correspondantes : schoepite, $(UO_2)_8O_2(OH)_{12}, 12(H_2O)_{(s)}$ ou rutherfordine, $UO_2CO_{3(s)}$ (Giffaut *et al.*, 2014). Dans l'eau porale du Cox, le complexe ternaire neutre $[Ca_2UO_2(CO_3)_3]^0$ occupe un large domaine de prédominance aussi bien dans des conditions réductrices qu'oxydantes, du fait de sa stabilité.

La phase solide d'uranium stable en conditions réductrices est majoritairement le dioxyde d'uranyle appelée l'uraninite (UO_{2(s)}). Dans ce minéral, l'uranium sous forme U(IV) est peu soluble, $s(UO_{2(s)}/Cox) \sim 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette solubilité est cohérente avec les concentrations observées expérimentalement (10^{-7} à 10^{-9} mol.L⁻¹) (Gaucher at al., 2004 ; Casas *et al.*, 1998). Il est important à noter que la constante de stabilité de l'espèce U(OH)₄⁰ détermine le rapport U(IV)/U(VI). Dans la littérature, il y a une grande variabilité sur la valeur K_f(U(OH)₄⁰)_(s) entre $10^{-4.5}$ et 10^{-10} , ce qui complique la modélisation de ces systèmes U/Cox (Grenthe *et al.*, 1995 ; Vitorge et Capdevilla, 2003).

Il est important de discriminer les différents mécanismes impliqués dans le phénomène de rétention de l'uranium, comme l'adsorption et la précipitation. Une des différences notables entre ces deux mécanismes est la réversibilité. Dans un premier temps, notre travail s'est focalisé sur le mécanisme réversible et les cinétiques aux temps « courts », i.e. l'adsorption.

2. ADSORPTION D'U(VI) SUR LES PHASES MINÉRALES

Dans la littérature, deux approches principales sont utilisées pour décrire l'adsorption des radionucléides sur les systèmes naturels.

- La première approche repose sur l'additivité des composants, « Component Additivity » (CA), qui considère l'échantillon comme un mélange de phases pures et indépendantes (Peynet, 2003). Dans ce cas, la caractérisation de chaque phase et de sa teneur dans le milieu est nécessaire. Étant donné que les matériaux naturels sont souvent des assemblages hétérogènes et complexes, seules phases les plus réactives sont considérées. Il n'est pas rare qu'un unique minéral ait une contribution prépondérante vis-à-vis du phénomène de sorption.

- La seconde approche, dite généralisée, « Generalized Composite » (GC), considère que la surface de l'échantillon est trop complexe pour être définie par additivité. Contrairement à la méthode CA, la méthode GC considère une surface intégrale avec des groupes fonctionnels génériques. Ainsi, l'adsorption est décrite avec la stœchiométrie et les constantes de formation déterminées en ajustant les données expérimentales pour l'assemblage minéral dans son ensemble.

Dans notre travail, l'approche CA est utilisée notamment pour ses capacités prédictives et son caractère mécanistique. Ainsi, pour décrire la migration de l'uranium dans le milieu géologique, il est nécessaire d'étudier la réactivité des principales phases sorbantes vis-à-vis de l'uranium.

2.1. Adsorption sur les phases pures

Phase	R₀(U(VI)) (L.kg⁻¹)	Conditions	Référence
Oxy-hydroxydes de fer	~1 × 10 ⁶	[NaNO ₃] ~ 0,1 M	Hsi et Langmuir, 1985
	~1 × 10 ⁶	[NaNO ₃] ~ 0,1 M , p(CO ₂) _{atm.} ~ 10 ^{-3,5}	Payne <i>et al</i> ., 1999
Minéraux argileux : Illite	~2 × 10 ⁵	[NaClO ₄] ~ 0,1 M	Bradbury et Baeyens, 2009b
	~2 × 10 ³	[NaNO ₃] ~ 0,1 M, p(CO ₂) ~ 1 %	Maia, 2018
Montmorillonite	~10 ²	[CIT] ~ 3 mM, [Ca] ~ 8 mM	
	~2 × 10 ⁵	[NaClO ₄] ~ 0,1 M	Bradbury et Baeyens, 2005b
	~ 1 – 1 × 10 ³	[CIT] ~ 1- 3 mM	Marques Fernandes <i>et</i> <i>al</i> ., 2012
Kaolinite	~5 × 10 ³	[KClO4] ~ 0,005 M	
	-5 × 104		Reinoso-Maset et Ly, 2014 ; 2016
Quartz	~1	Eau Milli-Q®	Huber et Lützenkirchen, 2009 Jung <i>et al</i> ., 1999
Carbonates	< 2 × 10 ⁻²	Eau de mer	Curti, 1999 Kelly <i>et al</i> ., 2003

Tableau 6 : Coefficients de distribution solide / solution de l'U(VI) (L.kg⁻¹) sur certaines phases minérales selon différentes conditions expérimentales.

Le Tableau 6 regroupe des coefficients de distribution solide / solution, Rd (L.kg⁻¹) mesurés pour U(VI) sur diverses phases minérales. Les phases les plus réactives sont les minéraux argileux et les oxy-hydroxydes de fer. Les surfaces des minéraux argileux ont une charge négative qui favorise l'adsorption non chimio-sélective des espèces cationiques. Les minéraux argileux présentent également des sites spécifiques d'adsorption, dits de bordure (Tournassat et al., 2015). Ces sites induisent une forte adsorption par liaisons iono-covalentes et donc chimio-sélective, ou « complexes de surfaces ». Compte tenu la composition de l'argilite du Cox (Tableau 1) seuls les minéraux argileux sont considérés pour l'adsorption. L'illite et l'interstratifié "illite-smectite" (I/S) étant majoritaires on considèrera en première approche l'adsorption de l'uranium sur l'illite. Dans les travaux de Hartmann et al., (2008) et Maia (2018) sur la montmorillonite est considérée comme la phase de référence pour l'interstratifié ''illitesmectite" (I/S). Dans Bradbury et Baeyens, (2011), il est noté que les couches mixtes "illite" et "smectite" de l'interstratifié I/S peuvent difficilement se traiter séparément. Ces minéraux interstratifiés ont des caractéristiques de sorption similaires à celles de l'illite. Cette hypothèse est importante et peut conduire à un décalage entre modèles et expériences. Toutefois, des systèmes similaires à l'argilite du Cox ont déjà été étudiés avec des simplifications analogues à celles proposées ici (Tournassat et al., 2009 ; Bradbury et al., 2011; Marques Fernandes et al., 2015), et avec des modélisations et résultats expérimentaux cohérents.

2.2. Adsorption d'uranium sur les sédiments

L'utilisation de modèles de complexation de surface est parfois difficile à transposer aux roches argileuses. Les roches sont des assemblages contenant des minéraux secondaires (Coston et al., 1995 ; Mermut et Padmanabhan, 1996; Penn et al., 2001; Jove-Colon et al., 2004). Dans certains cas, des minéraux mineurs et difficilement quantifiables, comme par exemple la ferrihydrite, peuvent dominer la sorption de l'uranium dans une roche naturelle (Arnold et al., 1998, 2001). L'hypothèse est généralement faite que la teneur massique permet de quantifier la quantité de sites de sorption. Il est donc utile d'éprouver les modèles développés sur différents matériaux naturels, représentant des assemblages minéralogiques variables. Diverses roches argileuses ont été étudiées comme roches hôtes potentielles pour les dépôts de déchets nucléaires profonds. Par exemple, l'argile à Opalinus en Suisse (Nagra, 2002 ; Hartmann et al., 2008 ; Pekala et al., 2009 ; Bradbury et Baeyens, 2011), l'argile de Boda en Hongrie (Lázár et Máthé, 2012 ; Marques Fernandes et al., 2015), l'argile de Boom en Belgique (Gens et al., 2003) et l'argilite du Callovo-Oxfordien en France (Andra, 2005). Les minéraux argileux sont considérés comme les contributeurs majoritaires à la sorption des espèces cationiques, ces minéraux possédants une capacité d'échange cationique CEC élevée. Il est important de souligner que ce n'est pas la CEC qui contrôle la sorption des métaux à l'échelle des traces. Cette valeur est simplement utilisée pour estimer la capacité adsorbante d'une phase.

Minéral	Opalinus	Boda	Cox
	(%) ^[a]	(%) ^[b]	(%) ^[c]
Illite	~ 22	~ 50	~16
Interstratifié Illite- smectite	~ 18	-	~ 26
Kaolinite	~ 20	-	~ 3
Quartz	~ 12	~ 8	~ 22
Calcite	~ 9	~ 8	~ 21
Dolomite/ankérite	~ 2	-	~ 3
Pyrite	-	-	~ 0,7
Concentration	(10 ⁻³ mol.L ⁻¹) ^[a]	(10 ⁻³ mol.L ⁻¹) ^[b]	(10 ⁻³ mol.L ⁻¹) ^[d]
[CIT]	0,18 - 17	0,61	2-3
[Ca]	18 - 29	3,1	8
[Si]	0,18-0,28	0,18	0,2
Paramètre			
рН	6,3 - 8	8	7,2
FI (eq.L ⁻¹)	0,3-0,39	0,033	0,1

Tableau 7 : Composition minérale des roches argileuses avec la composition de l'eau porale associé.[a] Lauber et al., 2000 ; [b] Breitner et al., 2015 ; [c] Gaucher et al., 2004 ; [d] Andra, 2020.

Les isothermes de sorption de l'uranium sur les roches argileuses du Cox, Boda et à Opalinus sont présentées dans la **Figure 6**. Pour les formations géologiques avec des quantités relativement basses en calcium et carbonates, i.e., Boda, "Opalinus Clay", les résultats des modélisations représentent bien les données expérimentales. Cependant, pour la roche argileuse du Cox un écart important entre les résultats du modèle et les données expérimentales est observé, en particulier à pH neutre.



Figure 6 : Isothermes de sorption de UO₂ a) sur argile Boda et b) Argile Opalinus. Symboles : résultats expérimentaux. Lignes pointillées sorption échelonnée à une teneur en argile de 2: 1 dans NaClO₄ 0,1 M. Lignes pleines : prédiction (Marques Fernandes et al., 2015) ; c) Isotherme de sorption d'U(VI) sur COx et modélisation en fonction du pH (Hartmann et al., 2008) ; d) Isotherme de sorption de'U(VI) sur le Cox brut dans l'eau synthétique du COx en équilibre avec CO₂ 1%. Modélisation (ligne pleine) (Maia, 2018).

La **Figure 6d** illustre l'isotherme de sorption de l'uranium U(VI) sur des échantillons de la fraction argileuse de l'argilite du Cox (Maia, 2018). Le modèle opérationnel de complexation de surface développé reproduit bien les données expérimentales, grâce notamment à l'ajustement des constantes de complexation de surface pour les complexes ternaires Site-UO₂-(CO₃)_x. Ainsi, des expériences supplémentaires, d'adsorption et/ou de migration, restent pertinentes afin d'améliorer à la fois la précision des données expérimentales et l'estimation des paramètres des modèles, ainsi que la compréhension des mécanismes de rétention de l'uranium.

3. MODÉLISATION DE l'ADSORPTION

3.1. Modèles disponibles dans la littérature

3.1.1. Le modèle 2SPNE SC/CE

Le modèle de complexation de surface sans terme de correction électrostatique à 2 sites de protolyse et d'échange de cations (2SPNE SC/CE) est un modèle microscopique mixte couplant deux processus de rétention : l'échange cationique et la complexation de surface. Ce modèle initialement développé sur les oxydes cristallins, a été adapté sur les minéraux argileux par Bradbury et Baeyens (1993). Ce modèle décrit des données expérimentales d'adsorption par une combinaison de :

- liaisons électrostatiques non chimio-sélectives, dites « par échange de cations », sur les surfaces basales des feuillets argileux,

- et de complexation de surface chimio-sélective, en bordure des minéraux argileux.

La réaction d'échange de cations est décrite comme suit :

 $zNa^+-clay + Me^z \implies Me^z-clay + zNa + Equation 1$

Échange de cations :

La charge négative à la surface des minéraux est compensée par un excès de cations, retenus par attraction électrostatique. Les cations peuvent s'échanger avec d'autres cations en solution suivant des réactions rapides et réversibles. La capacité d'échange d'ions dépend de la permittivité du milieu, et donc de la force ionique de la solution, mais dépend peu du pH. Ce mécanisme prédomine à faible force ionique et la concentration des sites peut être estimée à partir de la capacité d'échange cationique (CEC).

Complexation de surface :

Le phénomène de complexation de surface dépend fortement du pH. La non-linéarité des isothermes de sorption, démontre l'existence *a minima* de deux types de groupes hydroxyles de surface. L'introduction du deuxième site est basée sur les arguments de Yariv et Cross, (1980), Sposito *et al.*, (1984). Les résultats expérimentaux publiés par Bradbury et Baeyens (1997a) sont interprétés par la présence de sites dits « forts », caractérisés par une affinité élevée et une faible densité de sites, et par celle de sites dits «faibles », de faible affinité et avec une densité de sites élevée. Les données spectroscopiques montrent que les sites forts sont principalement situés en bordure des feuillets argileux (Tournassat *et al.*, 2015). La densité des sites de complexation représente 10% de la valeur totale et elle est ajustée à partir de données de titrage.

La réaction de complexation de surface représentant la sorption d'un métal, Me, de valence, z, sur site fort (=Ss) ou faible (=SW) se représente comme une équation d'équilibre :

$$\equiv S^{S/W}OH + Me^{z} + nH_{2}O \Leftrightarrow \equiv S^{S/W}OMe(OH)_{n}^{z-n} + nH^{+}$$
 Equation 2

La constante de complexation de surface correspondante s'exprime comme :

$$^{S/W}K_{Me} = \frac{(\equiv S^{S/W}OMe(OH)_{n}^{(z-1)})}{(\equiv S^{S/W}OH)} \cdot \frac{\{H\}^{(n+1)}}{\{Me^{z}\}}$$
Equation 3

où (X) représente la concentration (molarité) et {X} représente l'activité aqueuse pour l'espèce X (Bradbury et Baeyens, 2009a). Le modèle 2SPNE SC/CE a été appliqué avec succès sur la montmorillonite ou l'illite pour décrire la sorption de nombreux éléments : Am, Zn, Np, U, Th, Pa, Eu, Sn, Co, Ni, Sr (Bradbury et Baeyens, 2009b).

Ce modèle conceptuel est construit à partir d'études réalisées sur les oxydes de fer et d'aluminium (Schindler *et al.*, 1987, Goldberg *et al.*, 1984). Par conséquence, l'application du modèle au-delà des systèmes d'origine introduit certains inconvénients qu'il est nécessaire de garder à l'esprit :

- Dans le cas des minéraux argileux, les études expérimentales sont le plus souvent réalisées sur des échantillons naturels dont la structure des faces cristallines reste difficile à caractériser même après purification.

- La réactivité de surface est associée au modèle à 2pK. Par conséquent, la nature et la densité des sites de surface ne sont pas dérivées des calculs basés sur la cristallographie du minéral, mais d'un ajustement du modèle macroscopique (distribution d'ions, R_d, titrage acide/base).

- La formation de complexes de surface d'ions majeurs n'est pas prise en compte. L'approche n'est donc pas parfaitement cohérente, en ce sens que toutes les espèces ne peuvent pas être adsorbées sur tous les sites.

- Enfin, l'absence de terme électrostatique est physiquement irréaliste. Initialement, un modèle à double couche diffusive (Stumm *et al.*, 1970) a été choisi. Bradbury et Baeyens (1997b) ont suggéré que le terme électrostatique n'est pas nécessaire à cause de la nature des différents types de sites contribuant à la charge globale de la surface. Par conséquent, le potentiel global est une combinaison de deux types de sites de surface dont l'un dépendant du pH. S'il est démontré qu'aucun terme électrostatique n'est nécessaire d'un point de vue mathématique, le caractère négligeable ou non du terme électrostatique reste sujet à caution (Tournassat *et al.*, 2013).

Malgré ces limitations, les modèles de complexation de surface sont largement répandus dans le domaine de la géochimie. Le modèle 2SPNE SC/CE affiche un ensemble important de données disponibles. Ce modèle, développé dans le cadre des activités scientifiques de l'Andra, sera également utilisé dans le cadre du travail de thèse pour modéliser l'adsorption de l'uranium sur l'argilite du Cox. Quelques-uns des modèles alternatifs sont succinctement décrits dans les sections suivantes.

3.1.2. Modèle SCM Spillover

Un autre modèle de complexation de surface (SCM « Surface Complexation Modèle ») a été proposé par Tournassat *et al.* (2016). Ce modèle électrostatique prend en compte l'effet de débordement électrique de la double couche sur les réactions de surface. Les minéraux argileux ont
deux types de sites différents : les sites de bordure et les sites de surface basale. Globalement, le potentiel de surface créé sur les surfaces basales avec une charge négative constante, interagit avec le potentiel de surface sur les sites de bordure dépendant du pH. (Secor et Radke, 1985 ; Chang et Sposito, 1994 ; Bourg *et al.*, 2007 ; Tournassat *et al.*, 2013, 2015, 2016). Ce phénomène, appelé « spillover effect », est pris en compte afin d'améliorer les modèles non-électrostatiques. Ce modèle considère que l'adsorption de l'uranium se produit sur un seul type de sites de surface, se différenciant ainsi d'autres études (Bradbury et Baeyens 1997, 2009a). Cette hypothèse simplificatrice demeure légitime en absence de jeux de données expérimentales permettant de démontrer l'existence de plusieurs sites réactifs, et donc de contraindre les paramètres de sorption correspondants.

3.1.3. Modèle d'échange d'ions multi-site (MSIE)

L'utilisation d'approches microscopiques dans la modélisation exige une description des interactions électrostatiques proches de l'interface solide-solution avec ajustement de nombreux paramètres. Une alternative est l'utilisation d'une approche macroscopique, qui ne nécessite pas de déterminer la nature des interactions chimiques et électrostatiques. Le modèle d'échange d'ions multisite, MSIE, considère l'ensemble des minéraux avec des ions compensateurs à leur surface comme un échangeur d'ions macroscopique et électriquement neutre. La caractérisation de l'échangeur est réalisée à l'aide d'isothermes d'adsorption d'ions majeurs en fonction du pH et de la concentration, et sans hypothèses supplémentaires sur les mécanismes microscopiques ou le nombre de sites prérequis. Ce modèle MSIE a été appliqué avec succès à l'adsorption de contaminants métalliques et RN, dont U(VI) (Melkior *et al.*, 2007 ; Tertre *et al.*, 2009 ; Reinoso-Maset et Ly, 2014, 2016 ; Savoye *et al.*, 2015). L'effet du pH et de la compétition avec les ions majeurs sont bien décrits lors de la migration dans les milieux riches en minéraux argileux. Des paramètres complémentaires pour les ions majeurs ont été récemment acquis sur des minéraux tels que l'illite et la montmorillonite (Wissocq *et al.*, 2017, 2018 ; Martin *et al.*, 2018). Malheureusement, les données spécifiques au système "U/illite" ou "U/smectite" n'étant pas encore disponibles, ils n'ont pas été testés lors de ce travail.

Conclusion sur les modèles disponibles

Différents modèles décrivent l'adsorption de l'uranium sur les roches argileuses. Chaque modèle introduit des hypothèses et simplifications pour reproduire les données expérimentales. La prise en compte des interactions électrostatiques est un aspect complexe, qui explique le grand nombre de modèles développés. Le terme électrostatique a été abandonné dans le modèle 2SPNE-SC/CE car il est admis qu'il peut être négligé. Le modèle spillover vise à tenir compte de l'effet de débordement électrique des surfaces basales sur les réactions de surface. Enfin, le modèle MSIE est macroscopique et ne nécessite pas de détermination des interactions électrostatiques. Les modèles microscopiques nécessitent une vision juste des mécanismes. Cependant, la stœchiométrie des complexes de surface n'est pas toujours accessible et varie selon les modèles. Dans ce travail, le modèle 2SPNE SC/CE a été préféré. Cependant, les limitations mentionnées induisent une incertitude sur la rétention d'U(VI) et une grande variabilité des paramètres disponibles. La partie suivante présente une revue critique de ces paramètres et de leur sensibilité sur les résultats obtenus.

3.2. Modèles SCM d'adsorption de l'uranium (VI) sur les minéraux argileux

3.2.1. Système en absence de carbonates

De nombreuses études rapportent l'adsorption de l'uranium sur l'illite (Baeyens et Bradbury, 2005b; Baeyens et Bradbury, 2009b ; Marques Fernandes *et al.*, 2015 ; Gao *et al.*, 2015 ; Du *et al.*, 2015 ; Maia, 2018), ou la montmorillonite (McKinley *et al.*, 1995; Pabalan and Turner, 1996; Turner *et al.*, 1996; Bradbury and Baeyens, 2005a,b ; Marques Fernandes *et al.*, 2012; Troyer *et al.*, 2016; Schmeide *et al.*, 2016; Tournassat *et al.*, 2018) en absence de carbonates (système isolé du CO₂ atmosphérique).



Figure 7 : a) Sorption sur sites de bordure de l'U(VI) sur la montmorillonite [U]=10⁻⁷ mol/L Les lignes continues représentent le meilleur ajustement paramétrique obtenu avec un modèle 2SPNE-SC/CE.
(Bradbury et Baeyens, 2005b). b) Sorption de l'U(VI) sur Na-illite conditionné dans NaClO₄ 0,1 M. Données expérimentales (symboles) et modèle (lignes). Les contributions à la sorption sont détaillées pour chaque espèce de surface: (1) UO₂²⁺ échange cationique; (2)> SSOUO₂⁺; (3)> SSOUO₂OH⁰; (4)> SSOUO₂(OH)₂⁻; (5)> SSOUO₂(OH)₃²⁻ (Baeyens et Bradbury, 2009b).

La **Figure 7** illustre des isothermes pH d'adsorption d'uranium sur l'illite et la montmorillonite. Une augmentation progressive de l'adsorption est observée entre pH = 3 et 7. Elle est suivie par une diminution, puis un plateau au-delà de pH 9. Le **Tableau 8** compile les données disponibles pour les constantes de complexation de surface dans le cadre de l'utilisation du modèle 2SPNE-SC/CE.

Chapitre I. Contexte et données bibliographiques

Tableau 8 : Constantes de complexation de surface de l'uranium U(VI) sur l'illite utilisées dans le modèle 2SPNE-SC/CE.a) Baeyens et Bradbury, 2005a ; b) Baeyens et Bradbury, 2009b ; c) Jospeh et al. 2013 ; d) Marques Fernandes et al., 2015 ; e) Maia, 2018 ; f)Baeyens et Bradbury, 2005b ; g) Marques Fernandes et al. 2012 ; h) Schmeide et al. 2016 ; i) Maia, 2018.

	Illite	Montmorillonite			
	Q (mol.kg ⁻¹)	Q (mol.kg ⁻¹)			
≡S ^s OH	2,0 × 10 ^{-3 a,b,c,d,e}	2,0 × 10 ^{-3 f,g, h, i}			
≡S ^{w1} OH	4,5 × 10 ^{-2 a} 4 0 × 10 ^{-2 b,c, d, e}	$4,0 \times 10^{-2 f.g.h,i}$			
≡S ^{w2} OH	4,5 × 10 ^{-2 a} 4,5 × 10 ^{-2 b} , d, e Non pris en compte °	4,0 × 10 ^{-2 f,g,h,i}			
CEC (eq·kg ⁻¹)	0,225 ª.b.¢ 0,20 d 0,25 °	0,87 ^{f.g.h,i}			
	Log ₁₀ K°	Log ₁₀ K°			
2 Na-illite + $UO_2^{2+} \Rightarrow UO_2$ -illite + 2 Na ⁺	0,65 ^{a,b,c,d,e}	0,7 ^{f,h} 0,45 ^g 0,15 ⁱ			
$\equiv S^{S}OH + H^{+} \leftrightarrows \equiv S^{S}OH_{2}^{+}$	5,5 ^a 4,0 ^{b.d.e} 4.9 ^c	4,5 ^{f.g.h.i}			
≡S ^s OH	-6,2 ^{a,b,d,e} -6.8 ^c	-7,9 ^{f,g,h,i}			
$\equiv S^{w1}OH + H^* \leftrightarrows \equiv S^{w1}OH_2^+$	5,5ª 4,0 ^{b,d,e} 4,59°	4,5 ^{f.g.h,i}			
≡S ^{w1} OH 与 ≡S ^{w1} O ⁻ + H ⁺	-6,2 ^{a,b,d,e}	-7,9 ^{f,g,h,i}			
$\equiv S^{w2}OH + H^* \leftrightarrows \equiv S^{w1}OH_2^+$	9,0° 8,5 ^{b,d,e} Non prise en compte °	6,0 ^{f,g,h,i}			
≡S ^{w2} OH <i>≒</i> ≡S ^{w2} O ⁻ + H*	-10,5 ^{a,b,d,e}	-10,5 ^{f,g,h,i}			
$\equiv S^{S}OH + UO_{2}^{2+} \leftrightarrows \equiv S^{S}OUO_{2}^{+} + H^{+}$	2,6ª 2,0 ^{b,c,d,e}	3,1 ^{f.g.i} 2,24 ^h			
$\equiv S^{S}OH + UO_{2}^{2+} + H_{2}O \leftrightarrows \equiv S^{S}OUO_{2}OH^{0} + 2 H^{+}$	-3,6ª -3,5 ^{b,d,e} -4,2°	-3,4 ^{f,i} -4,6 ⁹ -3,84 ^h			
$ = S^{S}OH + UO_{2}^{2+} + 2 H_{2}O \implies $ $ = S^{S}OUO_{2}(OH)_{2} + 3 H^{+} $	-10,3ª -10,6 ^{b.d,e} -10,9°	-11,0 ^{f,i} -12,6 ^g Non prise en compte ^h			
$ = S^{S}OH + UO_{2}^{+2+} + 3 H_{2}O \implies $ = S^{S}OUO_{2}(OH)_{3}^{2+} + 4 H^{+}	-17,5ª -19,0 ^{b,d,e} -18,1°	-20,5 ^{r,i} -20,9 ^g -20,4 ^h			
$\equiv S^{W1}OH + UO_2^{2+} \leftrightarrows \equiv S^{W1}OUO_2^{+} + H^{+}$	0,1 ^{a,d,e} Non prise en compte ^{b,c}	0,7 ^{f,i} 0,5 ^g Non prise en compte ^h			
$ = S^{W1}OH + UO_2^{2+} + H_2O \leftrightarrows = S^{W1}OUO_2OH^0 + 2 H^+ $	-5,3 ^{a,d,e} Non prise en compte ^{b,c}	-5,7 ^{f.g.i} Non prise en compte ^h			
$\equiv S^{s}OH + UO_{2}^{2+} + CO_{3}^{2-} = \equiv S^{s}OUO_{2}CO_{3}^{-} + 2H^{+}$	Non prise en compte a,b,c,d,e	Non prise en compte ^{f,h} 9,8 ^{g,i}			
$ = S^{s}OH + UO_{2}^{2+} + 2CO_{3}^{2-} \implies $ = $S^{s}OUO_{2}(CO_{3})_{2}^{3-} + H^{+} $	Non prise en compte ^{a,b,c,d} 17,5 ^e	Non prise en compte ^f 15,5 ^{g,i} 19,4 ^h			
$\equiv S^{w1}OH + UO_2^{2+} + CO_3^{2-} \Rightarrow \equiv S^{w1}OUO_2CO_3^{-} + 2H^+$	Non prise en compte ^{a,b,c,d,e}	Non prise en compte ^{f,h} 9,3 ^{9,i}			

Les constantes de complexation sont déterminées en ajustant les isothermes de sorption. Les incertitudes expérimentales ainsi que sur les données thermodynamiques en solution, peuvent affecter les paramètres ajustés, dont les constantes de complexation de surface. Le **Tableau 8** met en évidence cette variabilité importante pour le modèle 2SPNE-SC/CE appliqué à l'uranium U(VI) pour l'illite et la montmorillonite. En effet, en comparant les études de Baeyens et Bradbury, 2005a et 2009b, deux jeux différents de constantes de sorption sur l'illite sont proposés. Premièrement, l'étude de 2009 dispose d'une quantité de données expérimentales plus importante, ce qui améliore l'ajustement des constantes. Par ailleurs, dans ces deux études, les constantes de stabilité en solution proviennent de sources différentes ; de Neck et Kim (2001) pour Baeyens et Bradbury en 2005 et de Guillaumont *et al.* (2003) pour Baeyens et Bradbury en 2009. Les constantes de sorption de Baeyens et Bradbury proposées en 2009 peuvent être considérées comme les plus précises, en particulier du fait du choix de données en solutions validées dans la revue bibliographique de Guillaumont *et al.*, (2003).

Il est toutefois à noter que Tournassat *et al.*, (2018) a mis en évidence, dans le cas spécifique de l'uranium, la possibilité d'un biais expérimental sur les constantes d'adsorption en absence de CO₂ atmosphérique. Les expériences d'acquisition d'isothermes de sorption doivent être effectuées dans un environnement non complexant afin d'éliminer les réactions secondaires. Cependant, le carbone inorganique est un élément ubiquiste, qu'il est difficile d'éviter sans traitement altérant les matériaux. Des facteurs tels que les micro-fuites en boîte à gants, le niveau de carbonates dans l'eau Milli-Q®, dans les solution d'équilibration (NaOH), la décarbonatation incomplète de l'argile, sont autant de sources possibles de contamination. Pour illustrer ce dernier effet, la spéciation d'U(VI) en présence de traces de carbonates est représentée sur la **Figure 8**.



Figure 8 : Spéciation de l'uranium en présence de carbonates en concentration faible ($[U(VI)]= 3 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹; $[CIT] = 3 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹; $[NaCI] = 1 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹).

Même avec une faible teneur, $[CIT] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, représentative de la quantité résiduelle dans l'eau Mili-Q® après bullage à N_{2(g)}, la spéciation d'U(VI) est significativement modifiée (**Figure 8**), par rapport à une solution de NaCl pure (**Figure 1**). Dans la gamme de pH 6-9 les complexes binaires $[UO_2(CO_3)_x]^{2(1-x)}$ deviennent prédominants. Ces espèces peu sorbées, diminuent significativement la rétention de l'élément U(VI). La **Figure 9** présente la sensibilité de l'adsorption d'U(VI) sur l'illite à diverses concentrations en CIT. A partir de pH 5, une variation entre les valeurs de R_d est observée, et cet écart ne cesse d'augmenter avec le pH.



Figure 9 : Modélisation de l'adsorption de U sur l'illite ($[U] = 10^{-7}$ M). Effet de différentes concentrations de CIT sur l'isotherme pH d'adsorption d'U(VI) sur l'illite.

Dans les études réalisées en absence de CO_2 les concentrations résiduelles de CIT sont rarement quantifiées. Schlegel et Descostes (2009) ont rapporté l'adsorption d'U(VI) sur la montmorillonite en l'absence de CO_2 (**Figure 10**). Les valeurs de $R_d(U(VI))$ dans la gamme de pH supérieure à 6 sont sous-estimées, traduisant probablement la présence de carbonates en solution. Cette dérive entre valeurs de [CIT] supposées et mesurées **soulève la question de la justesse des constants de sorption ajustées en conditions dites sans CO₂**.



Figure 10 : Effet de la pCO₂ sur l'adsorption d'U(VI) sur la montmorillonite. $m/V = 0.5 \text{ gL}^{-1}$, [NaCI] = 0,1 M, [U(VI)]_{tot} = 10⁻⁷ M. Schlegel et Descostes (2009).





Figure 11 : a) Isothermes de sorption en pH d'U(VI)sur Na-SWy-1 en l'absence de carbonate (▲, △) et en équilibre avec la pCO₂ atmosphérique (Marques Fernandes et al., 2012) ;
b)Isotherme de sorption de U (VI) sur illite dans 0,1 M de NaNO₃, en absence (cercles vides) et présence (cercles bleus) de carbonates en équilibre avec le CO₂ atmosphérique (Maia, 2018).

De nombreuses études d'adsorption de l'uranium ont été réalisées en présence de carbonates sur la montmorillonite (Pabalan et Turner, 1996 ; Bradbury et Baeyens, 2005 ; Marques Fernandes *et al.*, 2012 ; Schmeide *et al.*, 2016 ; Tournassat *et al.*, 2018). Comparativement, peu d'études sont disponibles sur l'illite (Maia, 2018). L'adsorption de l'uranium U(VI) en présence d'ions carbonates diminue significativement à partir d'un pH supérieur à 7 (**Figure 11**). Ce phénomène est lié au changement de spéciation de l'uranium U(VI), qui forme des complexes aqueux avec les carbonates, plus faiblement sorbés que l'ion uranyle [UO₂]²⁺. Une controverse liée à l'adsorption de complexes binaires [UO₂(CO₃)_x]^{2(1-x)}, sur les surfaces argileuses demeure et cette hypothèse n'est pas toujours prise en compte, faute de preuves microscopiques.

Dans le travail de Marques Fernandes *et al.*, (2012) la sorption de l'uranium sur la montmorillonite est modélisée sous différentes teneurs en CIT avec les constantes issues de Baeyens et Bradbury (2005b) (**Figure 12a**). L'hypothèse de formation de complexes ternaires a été émise pour permettre l'ajustement des résultats expérimentaux. Trois réactions sont ainsi introduites dans ce modèle avec un ajustement des constantes correspondantes. Cependant, même après ajustement, le modèle ne reproduit pas de manière satisfaisante les données expérimentales pour une concentration de 1 mM en carbonates. Vu le nombre important de paramètres ajustés, la question de la justesse de ces données demeure.



Figure 12 : Isothermes de sorption en fonction du pH de l'uranium U(VI) sur la montmorillonite en l'absence de carbonates (triangles noirs) et en présence de NaHCO₃ 1, 3 et 5 mM. Lignes pointillées : a) (Figure de gauche) courbes modélisées en supposant que les complexes de carbonate de U(VI) ne s'adsorbent pas. b) (Figure de droite) les courbes modélisées incluent des complexes de surface d'uranyle ternaires sur les sites forts. (Marques Fernandes et al., 2012).

Les constantes d'adsorption des complexes binaires $[UO_2(CO_3)_x]^{2(1-x)}$ sur l'illite sont absents de la littérature (Marques Fernandes *et al.*, 2015). Dans les travaux de Maia (2018) une analogie entre l'illite et la montmorillonite a été supposée, avec l'utilisation des constantes $K_s(UO_2(CO_3)_x^{2(1-x)})$ obtenues pour la montmorillonite (Marques Fernandes *et al.*, 2012) pour modéliser les données sur l'illite. L'application des trois constantes des complexes binaires $[UO_2(CO_3)_x]^{2(1-x)}$, issues des études sur montmorillonite n'a pas donné de résultats satisfaisants sur l'illite. Ainsi, un seul complexe a été pris en compte (\equiv SsOUO₂(CO₃)₂³⁻). La valeur de la constante Ks(\equiv SsOUO₂(CO₃)₂³⁻) a été ajustée à une valeur supérieure +2 (en échelle log₁₀) permettant d'obtenir une cohérence avec des données pour les pH basiques.

Actuellement, il n'y a pas de consensus clair sur les types de complexes d'U(VI) sorbés en surface des minéraux argileux. Aucun ensemble de données n'est donc pas intrinsèquement « fiable » ou exhaustif, bien que ces données soient primordiales pour modéliser le transport réactif en milieu naturel. Le programme de ce travail et les choix expérimentaux ont été développés au regard de ce constat et des incertitudes sur les modèles de sorption.

4. SYNTHÈSE ET POSITIONNEMENT DE L'ÉTUDE

4.1. Positionnement du problème

De nombreuses données existent dans la littérature sur le transport de l'uranium dans l'environnement, ou le rôle des minéraux argileux sur sa rétention (Marques Fernandes *et al.*, 2015 ; Cumberland *et al.*, 2016 ; Descostes 2017 ; Beaucaire, 2017). Une vision simplifiée suppose qu'en milieu oxydant ($E_{ESH} > 0 \text{ mV}$) l'uranium est sous forme U(VI) et son transport diffusif est piloté par la complexation. Dans les milieux environnementaux plus réducteurs, l'apparition de composés à valence mixte U(V) / U(IV) diminue la solubilité de l'uranium. Son transport est alors retardé par les phénomènes de précipitation. Cependant, de nombreuses études sur site s'écartent de ce schéma simpliste. Par exemple, la précipitation d'U(VI) en d'U(IV), peut conduire à la formation de colloïdes, potentiellement mobiles (Descostes, 2017). A contrario, U(VI) peut être immobilisé en conditions biotiques, dans la matière organique, ou précipiter dans des phases mixtes carbonato-calciques.

Dans cette étude sur la roche argileuse du Callovo-Oxfordien, le matériau est riche en minéraux argileux (Illite, interstratifié illite-smectite), en carbonates (calcite, dolomite), et présente des conditions *in-situ* réductrices (pyrite, sidérite, $E_{ESH} \sim -0.2$ V). Peu de données de transport sont disponibles sur l'uranium, et quasiment aucune donnée n'existe ni sur la sorption, ni sur le rôle des faibles degrés d'oxydation, U(IV), U(V) sur le transport.

Le tableau suivant compile quelques données récentes sur le sujet (**Tableau 9**). La vision actuelle est la suivante :

- La solubilité de l'élément est pilotée par U(IV), et par la complexation d'U(VI) par les carbonates,
- La diffusion des complexes induit une exclusion de taille et/ou de charge, D_e(U/Cox) << D_e(HTO/Cox),
- La rétention totale de l'élément U est plus forte en conditions *in-situ*, K_d^{IN-SITU}(U/Cox)>> 100
 L.kg⁻¹.
- La rétention (globale) est pilotée par la présence de pyrite ou de Fe(II) électro-accessible dans les minéraux argileux, et la partie adsorption (réversible) est pilotée par les minéraux argileux,
- La sorption de l'U(VI) diminue fortement avec la complexation dans l'eau porale, Kd(U(VI)/Cox)
 < 10 L.kg⁻¹,

Cette vision reste limitée, faute de données expérimentales sur les mécanismes microscopiques. Certains points critiques subsistent, comme le rôle des complexes de surface mixtes d'U(VI) sur la sorption, et le rôle des micro-compartiments géochimiques sur le transport réactif. Aucune preuve expérimentale sur échantillon naturel ne permet de démontrer la rétention sous forme d'U(IV) ni le rôle de précipités de surface. Les modèles opérationnels utilisent donc une analogie entre les espèces U(IV) et Th(IV).

	Conditions	Paramètres	Référence
	(pH ~ 7, FI ~ 0,1 M)	R _d (L.kg ⁻¹) D _e (m ² .s ⁻¹)	
	Batch sur illite	R _d (U(VI)) > 10 ⁵ L.kg ⁻¹	Bradbury et al.,
eux			2005
argil	Batch sur montmorillonite	R _d (U(VI)) > 10 ⁵ L.kg ⁻¹	Marques
e xn	Batch sur montmorillonite (avec	$R_d(U(VI)) > 10^3 - 10^4 L.kg^{-1}$	Fernandes <i>et</i>
néra	carbonates)		<i>al</i> ., 2012
Mi	Batch sur l'illite	R _d (U(VI)) ~ 10 ⁴ L.kg ⁻¹	Tournassat et
	Batch sur l'illite (avec carbonates)	R _d (U(VI)) ~ 10 ³ -10 ⁴ L.kg ⁻¹	<i>al</i> ., 2018
les	Précipitation sur la pyrite	$R_{d}(U(IV)) \sim 8 \times 10^{7} L.kg^{-1}$	Eglizaud 2006
xyc	Rétention sur micro-compartiment de	R _d (U(IV)) < 10 ² L.kg ⁻¹ (galena)	Wersin <i>et al</i> .,
fures / c	sulfures oxydés	$R_d(U(IV)) < 10^2 L.kg^{-1}$ (pyrite)	1994
	Réduction d'U à la valence IV	R _d (U(IV)) < 10 L.kg ⁻¹	Kerleguer,2019
Sul	en présence de Cox	R _d (U(VI)) < 10 L.kg⁻¹	
	Batch sur Cox	$R_d(U(IV)) > 10^4 L.kg^{-1}$	Maia,
	Batch sur Cox (avec carbonates)	R _d (U(IV)) ~ 1 L.kg ⁻¹	2018
	Batch sur OPA	R _d (U(VI)) ~ 2 L.kg ⁻¹	Joseph <i>et al</i> .,
			2011
nses	Manuscrit de thèse (CEA en préparation	Kerleguer, 2020
gile	Batch	R _d (U(VI)) ~ 6 L.kg ⁻¹	Montavon et al.,
oches ar	Extrapolation in-situ et	R _d ^{IN-SITU} (U) > 10 ³ L.kg ⁻¹ (?)	2019
	ou analogie Th(IV)		
Rc	Essais maquette n°4	R _d (U(VI)) ~ 5 L.kg ⁻¹	Dagnelie <i>et al.</i> ,
		D _e ~ 2,3 × 10 ⁻¹² m ² .s ⁻¹	2014
	Batchs et micro-cellules	R _d (U(VI)) ~ 5-10 L.kg⁻¹	Dagnelie <i>et al</i> .,
			2018

Tableau 9 : Données de transport mesurées pour l'uranium dans l'argilite du Callovo-Oxfordien,analogues naturels ou minéraux modèles.

Chapitre I. Contexte et données bibliographiques

4.2. Programme expérimental

Les échantillons et techniques présentées dans ce travail sont regroupés dans le tableau suivant. La démarche expérimentale et les objectifs des techniques sont résumés ci-dessous.

Echantillon	Technique	Chapitre
Cox broyé	Rétention (batch)	III
	Adsorption / désorption / perturbation	
Cox décarbonaté	Rétention (batch)	III
	XAS (synchrotron)	V
	SLRT	V
Illite purifiée	ATR-FTIR	V
Fraction argileuse du Cox	ATR-FTIR	V
Cox solide	Diffusion entrante, abrasion,	IV
	Diffusion sortante (désorption)	IV

Tableau 10 : Synthèse des échantillons préparés et des expériences présentées dans ce travail.

Adsorption sur le système U(VI)/Cox sain ou perturbé (Chapitre III):

Dans un premier temps, il est apparu un manque de précision des données de la littérature sur le système U(VI)/illite. De nombreuses données sont mesurées avec ajustement du pH et de la pCO₂ par bullage, sans vérification du bilan en CIT. Les données de pH et CIT sont rarement fournies ou mesurées en début d'expérience et non à l'équilibre. Un premier travail a donc consisté à optimiser les procédures de préparation de la roche décarbonatée, la mesure des carbonates en concentration faible, et sa prise en compte dans la modélisation. Des données expérimentales précises ont été acquises dans la gamme des faibles concentrations ($10^{-5} < [CIT] < 10^{-4}$ M), et fortes concentrations en carbonates (1 < [CIT] < 3 mM). Ces données, complémentaires de celles obtenues par Maia (2018) sur la fraction argileuse et l'illite, doivent permettre de tester les modèles de sorption et contraindre les paramètres correspondants (Bradbury et Baeyens, 2005b ; Bradbury et Baeyens, 2009b ; Marques Fernandes *et al.*, 2012 ; Tournassat *et al.*, 2018 ; Maia, 2018 ; Wissocq *et al.*, 2017).

L'utilisation de conditions perturbées chimiquement, par la présence d'un tampon rédox ou d'un panache organique permet de tester la robustesse des hypothèses et paramètres disponibles. Sur le système U(V), U(IV), peu de données directes sont disponibles, et la plupart utilisent des minéraux modèles préservés dans des conditions drastiques (pH, présence de réducteurs forts). Des données pertinentes sont disponibles sur l'adsorption de l'uranium U(IV) pointant le rôle des micro-compartiments

géochimiques (Wersin *et al.*, 1994). L'étude des perturbations rédox est donc un second point abordé expérimentalement *via* différents essais (désorption, modification des conditions rédox).

Transport diffusif de l'uranium dans la roche argileuse (Chapitre IV) :

Un second objectif de ce travail est d'obtenir des paramètres diffusifs précis sur le système (U/Cox). Un travail a donc débuté avec la mise au point de cellules de diffusion. Ces essais présentent différents intérêts, dont :

- la validation des résultats de rétention sur roche broyée,
- la mesure des paramètres de diffusion et leur interprétation mécanistique,
- l'utilisation d'essais sur roche compacte, plus représentatifs des conditions in situ.

Etudes spectroscopiques et mécanismes microscopiques (Chapitre V) :

En compléments des expériences de rétention et de transport, des techniques microscopiques complémentaires ont été testées. L'objectif est d'acquérir des données complémentaires, permettant d'étayer ou de réfuter certaines hypothèses mécanistiques. La technique développée en particulier, est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATR-FTIR). L'objectif de cette technique est de fournir des données microscopiques sur la forme chimique des complexes de surface U/argilite du Cox. Cette technique permet l'étude de l'hypothèse controversée de la présence de complexes ternaires mixtes U(VI)/CO₃²⁻ à la surface des minéraux. Les spécificités de cette technique sont décrites dans le chapitre II, et l'ensemble du développement présenté dans le **Chapitre V**. D'autres techniques, comme la spectroscopie d'absorption X (XAS) en rayonnement synchrotron ou la spectroscopie de fluorescence laser résolue en temps (SLRT) ont été testées. Les résultats de cette dernière technique sont également présentés dans le **Chapitre V**.

Chapitre I. Contexte et données bibliographiques

CHAPITRE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES

CHAPITRE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES

1. PRÉPARATION DE LA ROCHE ARGILEUSE ET DES SOLUTIONS

Différents échantillons pour trois types d'expériences ont été préparés :

- Des échantillons broyés de roche argileuse, à partir du matériau sain ou décarbonaté, principalement pour les essais de rétention, ainsi que pour certains essais en spectroscopie,

- La fraction argileuse du matériau sain, pour les essais de rétention suivis *in-situ* par spectroscopie ATR-FTIR,

- La roche saine intacte, découpée en échantillons centimétriques pour les essais de diffusion.

1.1. Conditionnement de la roche

Les échantillons proviennent de la formation sédimentaire argileuse du Callovo-Oxfordien (Est du Bassin de Paris, Meuse/Haute-Marne, France). Ils proviennent des carottes de roche : EST51764 (476,89 – 476,59 m), et EST51775 (471,39 – 471,09 m), issues du forage vertical descendant OHZ6126 (à 501 - 498 m de profondeur). Après forage, les carottes sont préservées de l'oxygène sous azote, puis préparées en milieu sub-oxique en boîte à gants ($pO_2 < 10$ ppm). Ces conditions visent à préserver au mieux l'échantillon, notamment à protéger les minéraux sensibles à l'oxydation, comme la pyrite. Les carottes de roche sont tranchées en disques de 10 mm d'épaisseur à l'aide d'une scie à fil. Une partie des disques est utilisée pour la préparation des essais de diffusion. Les chutes de carottes de roche sont broyées avec un mortier et tamisées à 125 µm pour les expériences de rétention. Préalablement aux expériences en batch, les échantillons broyés sont équilibrés pendant au moins une semaine avec de l'eau porale synthétique. La composition chimique de l'eau interstitielle synthétique est détaillée dans le **Tableau 11**.

Méthodes de décarbonatation et optimisation du procédé

La décarbonatation d'échantillons d'argilite du Cox est réalisée afin de permettre de caractériser l'influence des ions carbonate et calcium en solution sur la rétention de l'uranium. Une quantification préliminaire des minéraux carbonatés est effectuée par la calcimétrie, i.e. mesure volumétrique du $CO_{2(g)}$ libéré par acidification. L'utilisation d'un large excès d'acide fort, type HCl (1 M), permet une estimation quantitative des carbonates mais peut dégrader la surface des minéraux. Cette technique est donc considérée comme destructive. Les mesures réalisées indiquent des teneurs en carbonates dans la roche de 31 ± 2%. Des essais de décarbonatation ont également été réalisés avec mesure des carbonates dissouts par suivi du pH. Une valeur initiale du pH autour de 8 est observée à l'équilibre avec les échantillons d'argilite du Cox en contact avec l'atmosphère. Avec l'ajout d'acide, la diminution du pH en dessous de 5 indique la fin de dissolution des phases carbonates en solution :

 $\begin{array}{l} \text{CO}_{3^{2^{-}}(\text{aq.})} + \ 2 \ \text{H}^{+} \rightarrow \text{HCO}_{3^{-}} + \text{H}^{+} \rightarrow \text{H}_{2}\text{CO}_{3(\text{aq})} = \text{H}_{2}\text{O}, \text{CO}_{2(\text{d})} \\ \\ \text{CO}_{2(\text{d})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} \text{ (constante de Henry)} \end{array}$

Une première méthode de décarbonatation « classique », avec un acide faible, l'acide acétique (CH₃COOH), a été testée. L'addition d'une solution de CH₃COOH (1 M) est effectuée avec un rapport solide/solution de 0,1 kg.L⁻¹ au maximum. L'utilisation d'un acide faible (pK_a(CH₃COOH) = 4,76, Rumble *et al.*, 2017) permet d'éviter une diminution trop importante du pH (pH visé > 4), et ainsi d'éviter l'endommagement des surfaces minérales. Après 8 heures de mélange, trois lavages successifs sont réalisés avec de l'eau Milli-Q® (18 MΩ), centrifugation (80 000 g, 60 min) et renouvellement du surnageant. Le solide récupéré est ensuite conditionné par une solution de NaCl 0,1 M pendant 24 heures et deux nouvelles étapes de renouvellement. Un rinçage à l'éthanol permet d'enlever l'excès de sels et facilite le séchage du solide, effectué sous flux de N_{2(g)} pendant 12 heures.

Un second protocole alternatif a été développé afin d'améliorer l'efficacité de la décarbonatation. Dans ce second cas, un acide fort (HCI) est utilisé, tout en limitant l'acidité du milieu afin de préserver les surfaces minérales. L'addition lente et en deux étapes de solutions de HCI concentrée (1 M), puis diluée (0,1 M), est effectuée durant 8 heures avec un rapport solide / solution maximum de 0,1 kg.L⁻¹. Le pH de la solution est suivi tout au long du protocole, afin d'optimiser la vitesse d'addition de l'acide et éviter un pH < 4. La suite du protocole et les étapes de lavage sont identiques à la méthode précédente.

Les quantités de carbonates relâchés par les solides ont été quantifiées par analyse élémentaire en carbone (CT & CIT) et dosage acide base par spectroscopie UV-visible. Des échantillons de la roche décarbonatée sont mis en suspension dans L'eau Milli-Q® et agités pendant 48h. Après la centrifugation (80 000 g durant 60 min), la fraction liquide est recueillie et analysée. La valeur mesurée de [CIT] pour les échantillons issus du protocole 1 (acide faible, CH₃COOH 1M) est comprise entre 0,5 et 2×10^{-3} M, trop élevée pour la réalisation des études supposées exemptes de carbonates. La valeur mesurée de [CIT] pour les échantillons issus du protocole 2 (acide fort) est inférieure à [CIT] ~ 1×10^{-4} M. Cette valeur représente des conditions satisfaisantes pour les études expérimentales.

1.2. Préparation de l'eau porale synthétique

La composition de l'eau synthétique représentative de l'eau porale de la roche argileuse du Cox, proposée par l'Andra (ref. 07-02 note technique Andra DS-TR 07-0017), est présentée dans le **Tableau 11**. Cette eau est préparée par dissolution de sels des différents constituants dans 5 litres l'eau déionisée (Milli-Q®, ρ ~18 M Ω cm⁻¹). La solution est bullée avec un mélange gazeux N₂/CO₂ (99%/1%) pendant une heure environ (débit ~ 1 L.min⁻¹). Une masse de 50 à 100 g de roche broyée sacrificielle est mélangée avec 5 L de l'eau synthétique. Cette étape permet d'équilibrer l'eau synthétique en éléments mineurs (Si, Al, Fe²⁺, S²⁻, MOD, etc.). Après agitation pendant 48h, la suspension est filtrée à 0,8 µm pour séparer les particules issues de la roche broyée, puis à 0,22 µm pour limiter la présence de bactéries. Enfin, avant son utilisation dans les expériences, l'eau synthétique est à nouveau bullée avec un mélange gazeux N₂/CO₂ (99%/1%) avec un contrôle du pH qui peut éventuellement être ajusté en solution par ajout d'acide (HCl, 1 M).

Les concentrations en ions sont contrôlées par chromatographie ionique en phase liquide à haute pression (HPLC, Metrohm 850 Anions/Cations, MCS). La concentration en carbonates et en matière organique dissoute est mesurée par l'analyse élémentaire en carbone (CIT-CT). La composition typiquement obtenue est présentée dans le **Tableau 11**.

		-											
Toblogu	11 .	Compo	aitian	ohimiaur	da	Poor	norolo	ovethátia	uno ro	précontativa	40	l'argilita d	LU COV
rableau	11.	COMDO	SILIOH	CHIIIIIUUE	: UE	i eau	DUIAIE	sviiliellu	uere	DIESEIIIdlive	ue	i aluille u	$U \cup U X$.

Solutés	Sels	Composition théorique ref. 07-02 Andra DS- TR 07-0017 (mmol.L ⁻¹)	Valeurs expérimentales (mmol.L ⁻¹)
Na⁺	NaCl	45,6	60,38
K⁺	K ₂ SO ₄	1,03	0,94
Ca ²⁺	CaCl ₂ , 2H ₂ O	7,36	7,53
Mg²+	MgCl ₂ , 6H ₂ O	6,67	6,54
Sr ²⁺	SrCl ₂ , 6H ₂ O	0,20	0,09
Fe ²⁺	*Cox	-	-
Al ³⁺	*Cox	-	Al _(aq.) colloïdal
SiO _{2(aq)}	*Cox	0,18	-
CIT	NaHCO ₃	3,34	2,34
CI	CaCl ₂ , 2H ₂ O MgCl ₂ , 6H ₂ O SrCl ₂ , 6H ₂ O	41,0	42,05
SO4 ²⁻	Na ₂ SO ₄	15,6	12,95
рН		7,2	7,2

Mesure de l'élément uranium

Les concentrations de l'uranium sont quantifiées par spectroscopie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS 810-MS, VARIAN/AGILENT). Les échantillons sont dilués une première fois avec de l'eau MilliQ® lors de leur prélèvement. Ensuite, ces échantillons sont dilués une à deux fois supplémentaires pour les mesures ICP-MS dans une solution à 2% de HNO₃ et avec ajout de Tl²⁰⁸ (~1 × 10⁻¹⁰ M) comme étalon interne. Les volumes prélevés sont supérieurs à 250 µL et mesurés avec une précision $\sigma_m^{PESÉE} < 1$ mg. Cela assure que chaque étape de dilution ait une précision bien inférieure à 1% : $\sigma^{DILUTION} \sim \sigma_m/m < 0,4\%$. La limite de quantification (Q.L. = 3 × σ) pour l'uranium est de ~ 2 × 10⁻¹² M, et l'incertitude (répétabilité) de l'ordre de 0,5 à 2% pour les échantillons dans la gamme de concentrations standards (1 × 10⁻¹¹ – 1 × 10⁻⁹ M).

Analyse élémentaire en carbone (CIT-CT)

Les mesures des carbonates et de la matière organique sont effectuées avec un appareil « Watson Vario TOC cube » de chez ELEMENTAR. La mesure s'effectue par mesure du $CO_{2(g)}$ formé lors de l'acidification d'échantillon avec H₃PO₄ 5% pour le CIT et de la combustion catalytique à haute température (850 ° - 950 ° C) pour le carbone total (CT). Le CO₂ formé est purifié à travers un piège à halogène avec un système de séchage. La détection est effectuée avec un capteur infrarouge (photomètre NDIR). La gamme des concentrations mesurables par cette technique est de 0,1 à 500 ppm du carbone avec une précision de 1% en milieu de gamme. La limite de détection est de 6 ppb de carbone. Le [COT] est calculé par la différence entre les deux données mesurées, soit : [COT] = [CT] - [CIT]. Un avantage de cette méthode est qu'elle permet la mesure sans biais même pour des solutions contenant des composés particulaires. Par ailleurs, en absence de matière organique, l'appareil permet d'estimer le CIT par deux méthodes physiques distinctes.

Mesure de l'alcalinité par spectrophotométrie UV-visible

Le dosage acide-base de l'alcalinité est effectué pour quantifier les carbonates dissouts. La quantification est réalisée par dosage acide-base avec l'acide formique (HCOOH). Ce dosage quantifie donc toutes les espèces dont le pK_a est supérieur à pK_a(HCOOH) ~ 3,75. Le suivi est réalisé par spectrophotométrie UV-Visible en présence d'un indicateur coloré, le bleu de bromophénol (BBP). La solution titrante est composée de HCOOH ~ 5 10^{-3} M et de BBP ~ 10^{-4} M. L'absorbance mesurée à 591 nm est directement proportionnelle à l'alcalinité de l'échantillon. La sensibilité de la méthode est améliorée en moyennant l'absorbance sur [575-605] nm et après soustraction du point isobestique à 496 nm. Les étalons sont préparés à partir de mélange des solutions de carbonate de sodium (Na₂CO₃) avec la solution titrante en proportion 1:1. La même procédure est appliquée pour les échantillons, préalablement filtrés avec une membrane en acétate de cellulose à 0,2 µm. Des essais complémentaires non présentés ici ont montré que la méthode est sensible à la FI de l'échantillon. Une variation de [CIT] jusqu'a 20-30 % entre les échantillons de forte force ionique (0,1 M) et dilués (FI < 1 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹) a place. Ce biais a été minimisé en diluant les échantillons une solution avec [NaCI] = 1 M.

Chapitre III. Rétention de l'uranium sur la roche argileuse du Callovo-Oxfordien

Mesure des carbonates dissouts

Les carbonates dissouts sont ainsi mesurés indirectement par les trois méthodes décrites cidessus:

- le dosage acide/base par un acide faible (HCOOH) et suivi par spectrophotométrie UV-Visible,

- l'analyse élémentaire en carbone total (TC) par pyrolyse et suivi analyse infra-rouge,

- l'analyse élémentaire en carbone inorganique total (TIC) par acidification et suivi analyse infra-rouge ou acidification.

L'intercomparaison de ces méthodes a montré que l'analyse élémentaire en carbone total est plus adaptée pour les mesures des carbonates dissouts. Le résultat de l'intercomparaison sur la composition chimique de l'eau porale du Cox est présenté dans le tableau suivant :

Tableau 12 : Mesures des carbonates dissouts dans l'eau porale du Cox par spectrophotométrie UV-Visible et analyse élémentaire.

		UV-Vis			CIT – CT	
	C (mol.L ⁻¹)	2δ (mol.L ⁻¹)	2δ (%)	C (mol.L ⁻¹)	2δ (mol.L ⁻¹)	2δ (%)
Eau du Cox	3,05 10 ⁻³	1,88 10 ⁻⁴	6,16	2,19 10 ⁻³	5,06 10 ⁻⁵	2,58

Une surestimation de la concentration en carbonates de 28% par le dosage acide - base en comparaison avec l'analyse élémentaire est observée. Cette différence est due à la nature des espèces chimiques mesurées. Le dosage acide-base par l'UV-Visible mesure l'alcalinité totale de l'échantillon, incluant : CO_{2(dissout)}, [HCO₃]⁻, [CO₃]²⁻, [S]²⁻, [SiO₄]²⁻, ainsi que les acides organiques. Au contraire, l'analyse élémentaire en carbone peut quantifier uniquement le carbone inorganique : CO_{2(d)}, [HCO₃]⁻(d), [CO₃]²⁻(d). De plus, la limite de quantification par l'analyse élémentaire (Q. L. = 0,15 ppm (C)) est inférieure à la technique de dosage acide-base par l'UV-visible (Q. L. = 0,25 ppm (alcalinité)). Ainsi l'analyse élémentaire en carbone est préférée pour la quantification des carbonates.

2. EXPÉRIENCES DE RÉTENTION SUR ROCHE BROYÉE

Deux types d'expériences de rétention sont menés sur échantillon broyé. Des expériences de rétention « classiques » sur des suspensions, et des expériences de suivi *in situ* en spectroscopie infrarouge sur dépôt solide (ATR-FTIR). De plus, une caractérisation complémentaire de la spéciation de l'uranium sorbé ou en solution est effectuée par spectroscopie laser résolue en temps (SLRT).

2.1. Expériences de rétention en « batch »

Les expériences d'adsorption et de désorption (**Figure 13**) sont réalisées dans des tubes de centrifugation de 10, 30 et 50 mL, de marque NalgèneTM en polycarbonate avec joint en silicone. Les manipulations sont effectuées à température ambiante contrôlée, $T = 21 \pm 1 \degree C$ en boîte à gants anoxique (N₂, O₂ << 10 ppm) avec p(CO₂) contrôlé ~ 0 à 1%. Une masse entre 100 mg et 200 mg de solide est pesée puis mélangée pour équilibration avec l'eau synthétique, avec un rapport solution/solide : V/m = 5 à 200 L kg⁻¹. Le pH est ajusté par ajout de solution de NaOH (0,1 M) fraîchement préparée, ou HCl (0,1 M), et une équilibration pendant 24h. L'adsorption débute lors de l'ajout d'un volume entre 100 et 500 µL de solution de nitrate d'uranyle UO₂(NO₃)₂ dissouts. La concentration cible en uranium est [U(VI)]₀ ~ 3 à 10 × 10⁻⁷ M, soit supérieure à la solubilité théorique : s(U(VI)) ~ 2 × 10⁻⁶ M. Le système expérimental est agité entre 24 h et 30 jours. Pour chaque échantillonnage, les tubes sont ultra-centrifugés à ~ 80 000 g pendant 1 heure. Un volume de surnageant de 100 µL à 200 µL est prélevé. Autant que possible, le pH est mesuré de nouveau au moment du prélèvement de l'uranium. Les concentrations en [Ca] et [CIT] sont mesurées sur ces prélèvements, afin d'obtenir les valeurs à l'équilibre et vérifier toute dérive pendant la période d'agitation.

Les expériences de désorption sont effectuées en renouvelant le surnagent par une solution sans traceur à la fin de l'expérience d'adsorption (**Figure 13**). Le système est agité de 24 h à 30 jours, puis ultra-centrifugé à 80 000 g durant 1 heure. Le prélèvement et la mesure de pH sont effectués suivant le même protocole que pour l'adsorption.



Figure 13 : Schéma des protocoles d'adsorption et désorption en "batch".

La rétention est quantifiée par un coefficient de distribution entre liquide et solide, noté R_d (L.kg⁻¹), défini par

$$R_d = \frac{C_{ads}}{C_e} = \frac{n_0 - n_e}{m} \frac{V}{n_e}$$

où Cads (mol.kg-1) est la concentration en espèces sorbées par masse de sorbant,

Ce (mol.L⁻¹), la concentration des espèces en solution à l'équilibre,

Ce coefficient R_d est estimé indirectement par différence entre la quantité initiale en traceur, n_0 (moles), et la quantité résiduelle mesurée en fin d'expérience, n_e (moles). Dans le cas d'une mesure par différence de concentrations, les mesures sont optimales pour un rapport solution/solide, V/m, égal à la valeur de R_d . L'incertitude théorique est calculée à partir de la méthode de propagation d'erreur sur la formule précédente. L'incertitude sur le paramètre R_d , $\sigma(R_d)$, est évaluée par l'équation suivante :

$$\sigma^{2}(R_{d}) = \left(\frac{1}{n_{e}}\frac{V}{m}\right)^{2}\sigma^{2}(n_{0}) + \left(\frac{-n_{0}}{n_{e}^{2}}\frac{V}{m}\right)^{2}\sigma^{2}(n_{e}) + \left(\frac{R_{d}}{m}\right)^{2}\sigma^{2}(m) + \left(\frac{R_{d}}{V}\right)^{2}\sigma^{2}(V)$$

L'accord entre l'incertitude théorique et l'écart-type expérimental sur les séries de réplicas, valide le calcul et les hypothèses sur les biais, i.e. $\sigma_m > 1mg$, $\sigma_V > 10 \ \mu$ L, etc.

2.2. Expériences de rétention in situ en spectroscopie ATR-FTIR

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) équipée d'un système de réflexion totale atténuée (ATR) est une méthode semi-quantitative qui fournit des informations sur la spéciation des espèces sorbées. L'équipement utilisé est un dispositif expérimental développé à l'Institut de Recherche Chimie ParisTech (Lefèvre, 2004) et présenté sur la **Figure 14.** Les spectres sont mesurés *in situ*, à l'interface solide/solution, et acquis en direct pendant l'expérience de rétention. L'appareil est un spectromètre Thermo Fisher Scientific 6700 équipé d'un détecteur à tellurure de mercure-cadmium et le support est un cristal de diamant / ZnSe d'angle d'incidence de 45°.



Figure 14 : Schéma de principe du suivi d'expériences de rétention en ATR-FTIR. (Chimie ParisTech, Lefèvre, 2004).

Les matériaux utilisés pour les expériences de rétention sont d'une part de l'illite purifiée (illite du puy, conditionnée sous forme sodique) et d'autre part la fraction argileuse de l'argilite du Cox isolée par filtration des suspensions selon le protocole décrit dans Rasamimanana (2017). Ces matériaux sont conditionnés sous forme sodique puis séchés sous azote. La phase solide est remise en suspension

avec un rapport solide/solution de 1 g.L⁻¹, puis passée au bain à ultrasons pendant deux minutes. Trois dépôts successifs de 1 μ L de la suspension sont effectués sur le cristal, avec séchage sous azote, entre chaque dépôt. La vérification de la quantité de solide déposée est faite en mesurant l'intensité de la bande à ~ 1023 cm⁻¹ qui correspond à la bande d'adsorption du solide. La solution de circulation est une eau contenant du chlorure de sodium, 0,1 M, afin de maintenir une force ionique constante identique à celle de l'eau porale de l'argilite du Cox. Cette solution est bullée à l'azote et mise en circulation pendant environ une heure pour réhydrater le solide. Le pH de la solution est suivi en permanence. Un ciel d'azote est assuré avec un flux constant pour éviter la contamination de la solution par le CO_{2(g)} atmosphérique. La rétention débute avec l'ajout d'aliquotes de solution d'uranyle ou bien de complexants. Le suivi et l'interprétation des différentes bandes d'absorption I.R. sont détaillés dans le chapitre correspondant (**Chapitre V**).

2.3. Spectroscopie de fluorescence laser résolue en temps (SLRT)

Les mesures en SLRT sont réalisées sur deux bancs développés au CEA/LANIE. Les mesures sur poudres ne sont pas décrites ici car ces expériences n'ont donné aucun signal probant. Dans le cas des mesures sur solution et suspension, une solution de 2 mL est placée dans une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique (QS101, Suprasil, Hellma Analytics). Avant l'acquisition des données, la cuvette est pré-équilibrée thermiquement dans un porte-échantillon connecté à un thermostat (Peter Huber Kältemaschinenbau AG, Allemagne). Un laser Nd: YAG triplé à 355 nm (Surelite, Continiuum, USA) délivrant environ 170 mJ d'énergie est utilisé comme un source d'excitation laser, pulsée à 10 Hz avec une durée d'impulsion de 5 ns. Un système d'oscillateur paramétrique optique (Horizon, Continiuum, USA) fixe la longueur d'on excitation : $\lambda_{ex} \sim 450$ nm. Le signal de fluorescence est focalisé dans un spectromètre monochromateur (Acton) en utilisant un réseau de 300 lignes par mm. Le spectre est ainsi acquis sur une gamme large de [416 - 634] nm. Une caméra d'intensification, CCD (Andor, UK) refroidie par effet Peltier (-10 °C) est utilisée pour détecter le signal de fluorescence. Les spectres d'émission sont enregistrés en fonction du délai, supérieur à 25 ns, afin de minimiser le pic de diffusion Raman de l'eau. Le signal est accumulé durant 1 µs. Les spectres collectés sont intégrés sur la même plage de longueur d'onde pour déduire l'intensité de fluorescence à différents temps de retard. Ces données renseignent à la fois sur la quantité d'uranium au degré d'oxydation U(VI) (intensité des bandes), et sur la spéciation de l'uranium U(VI) en solution (temps de vie de fluorescence). Le traitement des données est détaillé dans le chapitre correspondant (Chapitre V).

Chapitre III. Rétention de l'uranium sur la roche argileuse du Callovo-Oxfordien

3. EXPÉRIENCES DE DIFFUSION SUR ROCHE INTACTE

3.1. Diffusion entrante et dimensionnement

Les expériences de diffusion utilisent les échantillons décrits plus haut. Les caractéristiques des cellules et des propriétés des échantillons utilisés dans les expériences sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 13 : Propriétés des essais de diffusion et dimensions des échantillons solides.

Cellule	Expérience	2 ^{ème} étape	Volume	Echantillons		
			initial			
			(mL)	m (g)	$\Delta L (mm)$	Ø (mm)
n°1	Diffusion entrante	Abrasion	61,9	~ 7	10,55	19,0
n°2	Diffusion entrante	Diffusion sortante	61,2	~ 7	10,60	19,1
n°3	Diffusion entrante	Diffusion sortante	17,6	~ 7	1,065	19,0
		+ abrasion				





Figure 15 : Expériences de diffusion entrante (Gauche) Schéma de principe des différentes phases de diffusion puis d'analyse post-mortem. (Droite) Photo des cellules de diffusion n°1 et n°2 dans la boite à gants correspondante.

Trois cellules, n°1, 2, 3, ont été initialement utilisées pour quantifier la diffusion de l'uranium U(VI) en conditions « non perturbées ». Malgré une stabilité relative de l'U(VI) observée dans les expériences en batch (E_{ESH} (Cox broyé) ~ +100 mV), il a semblé pertinent d'évaluer le profil de diffusion dans la roche brute, imposant des conditions plus réductrices. Etant donnée la difficulté d'imposer un potentiel réducteur sur roche broyée sans perturbation du système, ce type d'approche a semblé pertinent pour regarder si la réduction de l'uranium pouvait avoir lieu dans la gamme de distance et de durées correspondantes aux essais.

Pour la préparation des essais de diffusion, des disques d'argilite sont découpés et dimensionnés à l'aide d'un tour en boite à gants sous azote (pO₂ << 10 ppm, **Figure 16).** Chaque disque est inséré dans une microcellule et entre deux frittés en PEEK, afin d'éviter toute déformation

géométrique lors de la réhydratation (**Figure 15**). Les frittés ont une épaisseur de 2 mm et un diamètre de 1,9 cm. L'adsorption de l'uranium sur les flacons et sur les frittés a été quantifiée au préalable lors d'essais à blanc, i.e. sans roche, et est largement inférieur à 5 % pour une concentration faible [U] ~ 10^{-9} M. La réhydratation des échantillons solides dans leurs cellules est réalisée durant plusieurs semaines dans une eau porale synthétique bullée au préalable avec un mélange gazeux N₂/CO₂ (99/1%). Le gonflement des échantillons, bien que faible lors de cette phase, suffit à assurer l'étanchéité du système expérimental.

L'uranium est injecté sous forme de nitrate d'uranyle à une concentration initiale d'environ 10⁻⁶ mol.L⁻¹. Les cellules n°1 et n°2 sont illustrées dans la **Figure 15**. Elles présentent un rapport solution/solide V/m ~ 10 L.kg⁻¹. Ce rapport est diminué à ~2 à 3 L.kg⁻¹ dans les cellules n°3 à 5. Cette diminution du volume de solution, à géométrie constante, permet d'augmenter la décroissance de la concentration en [U] mesurée en solution. Cela améliore la précision lors du suivi dans la phase liquide. Par ailleurs, l'utilisation de deux rapports solide/solution permet une vérification du modèle et une meilleure contrainte des paramètres diffusifs. Ces effets sont expliqués dans le chapitre IV, qui détaille la partie « modélisation » des expériences de diffusion.

Lors de la phase de suivi « liquide », des prélèvements de 250 µL de solution sont réalisés ponctuellement durant la période de diffusion, allant de 100 à 300 jours pour la mesure de l'uranium en ICP-MS et éventuellement contrôle de la chimie en solution. Ces prélèvements ne sont pas renouvelés, ce qui provoque une variation faible mais non négligeable du volume total. La sensibilité à ce paramètre est également estimée dans la partie modélisation correspondante (**Chapitre IV**).



Figure 16 : (Gauche haute) Découpe de l'échantillon avec une scie à fil (Droite haute) Ajustement de la taille de l'échantillon au tour, réalisé en boîte à gants. (Gauche basse) Boite plastique avec le papier abrasif pour l'abrasion d'échantillon (Droite basse) préparation des échantillons par l'abrasion.

3.2. Diffusion sortante et analyse post-mortem

Après la phase de suivi « liquide », l'expérience de diffusion entrante se poursuit avec : - une mesure du profil de diffusion dans la roche (cellule n°1 et n°4),

- ou une mesure de la diffusion sortante (cellule n°2 et n°4).

Le suivi par diffusion sortante consiste à renouveler la solution à la fin de la phase de suivi « liquide » pour une solution fraîche sans uranium. On mesure alors la concentration en uranium lors de sa diffusion de la roche vers la solution. La modélisation peut se faire sur le cumul amont (Q(t)), prenant en compte la quantité de matière mesurée à un instant t_i (n(t_i)), corrigée des aliquotes prélevés et non renouvelés auparavant : Q(t_i) = n(t_i) + $j\Sigma\delta n(t_j < t_i)$.

Le profil diffusif est obtenu par abrasion de l'échantillon, réalisé en fin de suivi « liquide » pour la diffusion (**Figure 16**). L'abrasion peut être réalisée en fin de diffusion entrante, et permet de mesurer

le profil diffusif « classique ». Elle peut également être réalisée en fin de diffusion sortante et permet alors d'estimer d'éventuels phénomènes de rétention irréversibles, e.g. la précipitation. Pour ce faire, les échantillons sont frottés manuellement sur papier de verre de granulométrie variable (20 – 200 μm) dans des cristallisoirs. La métrologie de l'échantillon est réalisée entre chaque prélèvement solide. Les échantillons de poudre, obtenue par abrasion, sont récupérés et lixiviés pour la mesure de l'uranium total, i.e. retenu sur phase solide. Une première étape consiste à dissoudre les carbonates présents dans l'échantillon avec de l'acide nitrique concentré puis à finaliser, par un second ajout d'acide plus dilué (< 5 %), la dissolution des carbonates et la désorption de l'uranium à pH << 5. Des échantillons sains, prélevés en milieu de profil, permettent l'estimation de la fraction d'uranium naturel relâchée par ce procédé et ainsi de corriger le profil de diffusion. Pour améliorer ces données, certains échantillons ont fait l'objet d'un protocole modifié utilisant une première lixiviation en milieu salin (CaCO₃; [Ca²⁺] >> 100 mM) suivi d'une dissolution des carbonates en deux étapes. Ce protocole vise à discriminer la fraction d'uranium du fond géochimique adsorbé sur les minéraux argileux, d'une éventuelle fraction libérée par la dissolution des carbonates solides. L'ensemble des échantillons récupéré est filtré et les prélèvements de surnageant analysés en ICP-MS. Le traitement et l'interprétation de ces résultats sont discutés dans le Chapitre IV.

Chapitre III. Rétention de l'uranium sur la roche argileuse du Callovo-Oxfordien

CHAPITRE III : RÉTENTION DE l'URANIUM SUR LA ROCHE ARGILEUSE DU CALLOVO-OXFORDIEN

CHAPITRE III : RÉTENTION DE l'URANIUM SUR LA ROCHE ARGILEUSE DU CALLOVO-OXFORDIEN

Le travail proposé vise à quantifier des données macroscopiques de rétention d'uranium sur l'argilite du Cox. Les coefficients de distribution solide-solution, R_d, quantifient la sorption, et permettent d'évaluer le retard à la migration des radionucléides. La rétention des éléments est très sensible aux conditions physico-chimiques (pH, Eh, salinité, etc.) car la sorption dépendant des espèces spécifiques en solution. La sensibilité de la valeur R_d(U(VI)) à divers effets est donc évaluée dans ce chapitre. Des conditions physico-chimiques ont été choisies afin d'isoler les effets spécifiques dus aux différentes espèces, en particulier les carbonates, les molécules organiques, et d'éventuelles perturbations en oxydo-réduction. Les résultats sont interprétés à l'aide des modèles de complexation de surface disponibles dans la littérature. La comparaison entre les résultats expérimentaux et les modèles permet d'évaluer les hypothèses mécanistiques ainsi que les données thermodynamiques de spéciation en solution et en surface. L'objectif principal de cette partie est ainsi d'améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeux, et de tester la robustesse des modèles de rétention d'uranium sur l'argilite du Cox et plus généralement dans les roches sédimentaires.

1. EXPÉRIENCES DE RÉTENTION

Cette partie se focalise sur la sensibilité de l'uranium à la complexation en solution. En champ proche du stockage, les barrières géologiques subissent des perturbations avec la libération de panaches chimiques, organiques ou salins. Il est nécessaire d'étudier ces perturbations chimiques sur les milieux naturels. L'utilisation d'échantillons sains comprenant plusieurs phases mineures, *e.g.* des carbonates ou de la matière organique naturelle, met en évidence les mécanismes secondaires qui apparaissent en conditions environnementales.

Des essais en batch ont été réalisées sur le matériau (Cox) « sain » et décarbonaté. L'avantage d'essais en batch est la cinétique de sorption rapide, < 24h. Le choix du rapport V / m contribue à la précision des mesures : les conditions les plus précises étant pour une valeur V / m proche de la valeur R_d.

Les séries de batch suivantes ont été réalisées (Tableau 14):

Tableau 14 : Paramètres expérimentaux des séries de batch. CT(MON) < 10-3 mol(C).L-1

	Materiel	[Na⁺,Cl⁻/ClO₄⁻]	[HCO₃ ⁻]	[Ca ²⁺]	[U] _{eq}	[Orga] _{eq}	FI	V/m
		(10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	(10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	(10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	(mol.L ⁻¹)	(mol.L⁻¹)	(Eq.)	(L.kg ⁻¹)
Isotherme U	Brut	L'eau	synthétique du	Сох	2,5 ×10⁻ ⁹	MON	0,1	10-35
	&				- 5 ×10⁻ ⁶			
	Décarbo-				2,5 ×10⁻ ⁹	MON	0,1	25
	naté	100	0	0	- 5 ×10 ⁻⁶			
Isotherme	Décarbo-	0-100	0	0,1-10	5 ×10 ⁻⁹	MON	0,1	25
Са	naté							
Isotherme	Décarbo-	0-100	0,1-10	0	1,5 ×10 ⁻⁷	MON	0,1	150
Carbonates	naté							
Isotherme	Décarbo-	0 -100	0,5-1	1,5 – 6,5	1,7 × 10 ⁻⁶	MON	0,1	150
carbonates	naté							
Organiques	Brut &						0.1-	
(CIL, ISA)	Décarbo-	0-100	3 - 5	6-10	1,5 × 10 ⁻⁷	10 ⁻⁵ - 10- ¹	0.35	10
	naté						-,	
Redox	Brut	L'eau synthéti	que du Cox + [Fe	eS] 10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁵	2,5 × 10 ⁻⁷	MON	0,1	35
			(mol.L ⁻¹)					

1.1. Rétention sur le Cox



Figure 17 : Adsorption d'uranium dans l'eau synthétique poral du Cox sur la roche saine ; pH ~ 7,2.

La **Figure 17** illustre les mesures de la rétention d'uranium sur l'argilite du Cox brut. Le temps d'expérience, fixé à 24 heures, minimise d'éventuels biais (dérive de pH, dissolution d'éléments traces, etc.). La solution utilisée correspond à la composition de l'eau porale du Cox (**Tableau 2**), avec un pH ~ 7,2. Le coefficient de distribution mesuré vaut $R_d(U(VI)/Cox) \sim 7,5 L.kg^{-1}$ avec une variabilité de $2\sigma \sim 1,6 L.kg^{-1}$. L'effet de la concentration d'uranium à l'équilibre n'est pas significatif. Les valeurs mesurées sont relativement en accord relatif avec celles obtenues par Maia (2018), $R_d(U(VI)/Cox) \sim 1,2 \pm 0.1 L.kg^{-1}$ (Tableau C.52, [CIT]~ 3,3 mM, pH = 7.4). Comme discuté précédemment dans la partie **1.2.2 Uranium en milieu complexant**, l'espèce prédominante est le complexe ternaire [Ca₂UO₂(CO₃)₃]⁰. Ainsi la formation de ce complexe peu sorbé, diminue le $R_d(U(VI))$ de 4 ordres de grandeur par rapport au milieu non-complexant. Ces données complètent les données de la rétention d'U(VI) sur le Cox existantes dans la littérature et en améliorent la précision.

1.2. Rétention sur la roche décarbonatée

Malgré diverses études existantes, des données manquent concernant l'adsorption des complexes mixtes [Ca_xUO₂(CO₃)₃]^{2(1-x)}. Un point critique des études est la difficulté de maitriser simultanément le pH, [CIT], et [Ca]. Ces valeurs sont essentielles pour la modélisation, étant donnée la sensibilité extrême d'U(VI) à la complexation par le calcium et les carbonates, et donc indirectement à l'effet du pH. Ces difficultés expérimentales expliquent le développement de divers modèles opérationnels, utilisant des hypothèses parfois contradictoires. Dans la plupart des études, les valeurs de pH et [CIT] utilisées pour l'interprétation sont mesurées avant l'ajout du traceur au système. Cependant, une dérive de ces paramètres est potentiellement observée sur ces systèmes naturels. Une dérive du pH peut être liée à cause des propriétés tampons de l'argile et des carbonates. Ainsi il convient de mesurer autant que possible les valeurs de [CIT], [Ca] et pH à l'équilibre, afin de contraindre la modélisation des résultats expérimentaux.

Des expériences d'adsorption en batch ont été réalisées sur la fraction décarbonatée du Cox, conditionnée sous forme sodique. Les mesures en absence ou en présence de carbonates et / ou de calcium forment deux jeux de données distincts:

- en fonction de la concentration de carbonates ou / et le calcium à force ionique constante,

- et en fonction de la concentration en uranium à pH et force ionique constante.



1.2.1. Mesures en absence de carbonates

Figure 18 : Isotherme d'adsorption d'uranium sur la roche du Cox décarbonatée.

La **Figure 18** montre l'adsorption d'U(VI) sur la fraction décarbonatée du Cox en fonction de sa concentration à l'équilibre. Les mesures ont été effectuées dans 3 conditions différentes : dans une solution de [NaClO₄] ~ 0,1 M à pH ~ 5, dans [NaClO₄] ~ 0,1 M à pH ~ 7 et dans [NaCl] ~ 0,1 M à pH ~ 7,2. Pour la première condition ([NaClO₄] ~ 0,1 M, pH 5, triangles verts) la valeur moyenne est $R_d(U(VI)/Cox^{dec}) = 5,12 \times 10^3 L.kg^{-1}$. La dispersion des valeurs est liée au contrôle du pH et à l'effet de

tampon de la roche lors de son équilibration. A pH 7 (carrés bleus) la valeur moyenne augmente à R_d $(U(VI)/Cox^{dec}) = 1,17 \times 10^4 \text{ L.kg}^{-1}$. Le dernier point (carré jaune) a été obtenu à pH ~ 7,2 sur un matériau décarbonaté avec un protocole amélioré, conduisant à R_d $(U(VI)/Cox^{dec}) = 4,36 \times 10^4 \text{ L.kg}^{-1}$. Cette valeur 4 fois plus élevé est obtenue grâce à la minimisation du CIT dissout résiduel.

Le rapport de distribution solide / solution reste constant en fonction de la concentration en uranium et augmente avec le pH. Les valeurs mesurées sont inférieures aux données de la littérature sur illite pure, à pH neutre, R_d (U(VI)/illite) ~ 2-5 × 10⁵ L.kg⁻¹ (Bradbury and Baeyens, 2009b ; Maia 2018 ; Tournassat *et al.*, 2018). Avec un taux d'illite ~ 50 % dans le Cox décarbonaté la valeur mesurée R_d (U(VI)/Cox^{dec}) est ainsi 2-4 fois inférieure à la valeur attendue. Cette diminution est certainement due à la nature du matériau utilisé. Les échantillons, après décarbonatation non « agressive » pour les surfaces, contiennent des résidus de minéraux calciques. Ces derniers minéraux en quantité faible relâchent des carbonates dissouts qui diminuent l'adsorption de l'uranium.

Dans la littérature les données sur la compétition de la complexation de surface entre l'uranium et les éléments majeurs sont absentes. Ces données présentent uniquement pour l'échange ionique, qui est négligeable à FI élevée (0,1 M). La compétition avec le calcium, un des éléments majeurs dans l'eau porale du Cox, est mesurée à pH 5 et 7.



Figure 19 : Isotherme d'adsorption d'uranium – compétition avec Ca ; $[U]_{eq} \sim 3 \times 10^{-9} \text{ mol.}L^{-1}$; $[CIT]_{eq} < 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol.}L^{-1}$.

La **Figure 19** présente l'isotherme d'adsorption de l'uranium en fonction de la concentration de Ca en solution à pH 5 et 7. Les résultats ne montrent aucune compétition entre les ions étudiés. La valeur moyenne du rapport de distribution solide / solution est $R_d(U(VI)/Cox^{dec}) \sim 7,0 \times 10^3 \text{ L.kg}^{-1}$. La répétabilité des mesures permet de déterminer un écart-type : $2\sigma = R_d(U(VI)/Cox^{dec}) \sim 1,6 \times 10^3 \text{ L.kg}^{-1}$, soit $\sigma R_d/R_d \sim 11$ %, qui confirme la répétabilité de ces mesures.

1.2.2. Mesures en présence de CIT



Figure 20 : Isotherme d'adsorption d'uranium sur le Cox décarbonaté en fonction de [CIT].

La **Figure 20** résume les résultats de l'adsorption d'U(VI) en fonction de la concentration en CIT sans ajout de calcium. L'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration de carbonates en solution. A partir de [CIT] ~ 3×10^{-3} mol.L⁻¹, R_d(U(VI) diminue de 2 ordres de grandeur, suivi d'une quasiabsence d'adsorption à une concentration de carbonates égale à 5×10^{-3} mol.L⁻¹.

La **Figure 21** représente l'isotherme de rétention en fonction de pH, à [CIT] constant. L'effet du pH observé est relativement du second ordre par rapport à la teneur en carbonates. Ainsi les valeurs de R_d sont extrêmement sensibles à la présence des carbonates dissouts et diminuent rapidement avec l'augmentation du [CIT].



Figure 21 : Isotherme pH d'adsorption de l'uranium sur le Cox décarbonaté ; $[U]_{eq} \sim 1.5 \times 10^{-7} \text{ mol.}L^{-1}$; $[CIT]_{eq} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol.}L^{-1}$.



1.2.3. Mesures en présence de Ca et CIT

Figure 22 : Ensemble des résultats d'adsorption d'U(VI) en fonction de [Ca] et [CIT].

La **Figure 22** montre le jeu de données obtenu à partir de mesures du rapport de $R_d(U(VI))$ en fonction de la concentration de [CaCO₃] en solution. Une diminution de la valeur $R_d(U(VI))$ est observée avec l'augmentation de [CaCO₃]. Elle est causée par la formation de complexes mixtes $[Ca_xUO_2(CO_3)_3]^{2(1-x)}$. Cette hypothèse est conforme aux données de spéciation de l'uranium dans les conditions correspondantes, présentées sur la **Figure 3**. En présence de Ca et sans carbonates, aucun effet de [Ca] sur $R_d(U(VI)/Cox)$ n'est observé. Par contre, une légère augmentation de [CIT] entraine une diminution de $R_d(U(VI))$ d'un facteur deux. Ainsi des mesures à [Ca] fixe avec variation de [CIT] ont été menées (**Figure 23**).



Figure 23 : Isotherme de sorption d'uranium en fonction de [CIT] en présence de Ca.

- A [CIT] fixe, l'augmentation de [Ca] entraine une diminution significative de R_d(U(VI)) de ~ 100 à 10 L.kg⁻¹. Une décroissance de R_d(U(VI)) est également observé dans les deux cas de [Ca] fixe avec augmentation de [CIT].
- Pour [Ca] = 6,4 mM fixé, la valeur de $R_d(U(VI)/Cox^{dec})$ est de ~ 30 L.kg⁻¹ à [CIT] = 0,1 mM, diminuant jusqu'à $R_d(U(VI)/Cox^{dec})$ ~ 10 L.kg⁻¹ à [CIT] = 1 mM.
- Pour [Ca] = 1,4 mM fixé, le $R_d(U(VI)/Cox^{dec})$ est de ~ 100 L.kg⁻¹ à [CIT] = 0,5 mM, diminuant jusqu'à $R_d(U(VI)/Cox^{dec})$ ~ 70 L.kg⁻¹ à [CIT] = 1 mM.

Ainsi la présence simultanée de Ca et des carbonates affecte la rétention d'uranium. Le calcium présente un impact majoritaire sur ce mécanisme, mais à la condition que les carbonates soient présents.
1.3. Rétention en présence de panache organique

L'effet des composés organiques est généralement étudié pour leur capacité de complexer les RN. Cependant, d'autres effets ont été observés dans le cas d'U(VI) motivant l'étude décrite dans cette section.

L'effet du citrate et l'acide isosaccharinique (α -ISA) sur la rétention d'uranium sont décrits ici. L' α -ISA est un produit de dégradation majeur de la cellulose (Shaw, 2013), et le citrate un composé représentatif des molécules fortement complexantes (Hummel *et al.*, 2005). L'utilisation de concentrations élevées en composés organiques, éventuellement au-delà du contexte opérationnel du stockage des déchets radioactifs, vise la compréhension des mécanismes sous-jacents.



Figure 24 : Données expérimentales d'adsorption d'uranium sur le Cox sain en présence de la matière organique dissoute naturelle (MON), de citrate ou d'α-ISA.

La **Figure 24** montre l'isotherme d'adsorption d'U(VI) sur la roche saine en fonction des concentrations de [α -ISA] et [citrate]. Le coefficient de distribution solide / solution mesuré en l'absence de composés organiques est R_d(U(VI)/Cox) = 7,5 L.kg⁻¹ avec une variabilité σ = 1,6 L.kg⁻¹. Une diminution continue de R_d(U(VI)/Cox) est observée au-dessus de concentration 10⁻³ M des composés organiques. Cependant, les seuils de concentrations ne dépendent pas du type de molécules organiques, i.e. la diminution de R_d(U(VI)/Cox) commence à une concentration similaire indépendamment du type du composé organique. Une hypothèse de perturbation de la chimie de l'eau interstitielle par les composés organiques a donc été émise.

Comme de nombreux milieux naturels, la roche argileuse Cox présente des minéraux carbonatés : calcite (CaCO_{3(s)}); dolomite (MgCa(CO₃)_{2(s)}); sidérite (FeCO_{3(s)}). Ces minéraux fournissent un stock

important de carbonates solubles et de calcium. Ces derniers peuvent « amortir » la perturbation causée par le panache organique (Geoffroy *et al.*, 1999). En présence des acides carboxyliques, la dissolution des phases calciques induit une augmentation du [Ca] et des carbonates aqueux, [CO₃²⁻], conduisant à une dérive du pH. Afin de quantifier une telle perturbation, la composition de l'eau interstitielle en présence de citrate et d'α-ISA a été mesurée.



Figure 25 : Perturbation de la chimie en solution aqueuse. Lignes pleines : valeurs de référence pour le Cox. Symboles : données expérimentales (CIT, Ca, Mg) en présence de composés organiques.

La **Figure 25** présente l'évolution de la chimie de la solution aqueuse en fonction de la concentration en molécules organiques. Les données expérimentales mettent en évidence une perturbation du système en deux étapes. Un premier stock de cations, qui agit comme un tampon, provient des surfaces des minéraux argileux. Au cours de la première étape, les cations sont désorbés des surfaces par déplacement des équilibres chimiques (complexation des ions libres). Cette phase est illustrée par l'augmentation de [Ca] et [Mg], sans modification de [CIT]. La seconde étape aux concentrations plus élevées, correspond à la dissolution des carbonates. Cette seconde phase conduit à une augmentation simultanée de [Ca + Mg] et de [CIT]. Ainsi, **la diminution de la sorption de l'uranyle est indirectement due à la dissolution des minéraux carbonates par les carboxylates,** plus qu'à une complexation directe de l'uranyle par les ligands organiques. La modélisation de ce mécanisme spécifique et les implications en conditions environnementales sont discutés dans la section modélisation (**2.2**).

Afin d'évaluer la perturbation des composés organiques à d'autres milieux environnementaux, des expériences complémentaires ont été réalisées sur le matériau décarbonaté. L'objectif initial était d'étudier la complexation directe par les organiques sans perturbation des minéraux carbonatés.



Figure 26 : A) Données expérimentales d'adsorption d'uranium sur le Cox décarbonaté en présence de la matière organique dissoute naturelle (MON), de citrate ou α-ISA sur la roche décarbonatée B) Données expérimentales de la chimie du système Cox décarbonaté / Citrate.

La **Figure 26** A illustre les données de sorption en présence de citrate et d' α -ISA sur la roche décarbonatée. Une valeur R_d(U(VI)/Cox^{dec}) = 12,2 ± 0,6 L.kg⁻¹ est mesurée pour l'échantillon décarbonaté en absence de panache organique, supérieure à la valeur sur la roche brute. Cette augmentation correspond à la perte de masse d'échantillon, après élimination de 30 à 35% des carbonates. En effet, la teneur massique en minéraux argileux augmentant d'un facteur ~ [1/(1-0,30)], la valeur R_d(U(VI)) augmente d'un facteur équivalent. Par ailleurs, les mesures sur roche saine et décarbonatée sont similaires en présence de panache organique. Des mesures complémentaires de la composition de l'eau interstitielle de surnagent ont donc été réalisées.

La **Figure 26B** montre la perturbation de CIT et pH en présence de citrate et d'ISA sur un matériau décarbonaté. Les données expérimentales indiquent un équilibre avec une faible quantité de calcite (<0,5%). Ces résultats montrent que les échantillons décarbonatés après traitement avec acide fort peuvent être encore réactifs au panache organique, même avec moins de 0,3% de carbonates restant sur 30% initialement.

Chapitre III. Rétention de l'uranium sur la roche argileuse du Callovo-Oxfordien

1.4. Rétention en présence de perturbation rédox

Une réduction pendant l'essai de rétention a été effectuée pour étudier l'effet de perturbation redox sur la rétention d'uranium.

Cette approche consiste en l'ajout des composés réducteurs pour imposer un potentiel d'oxydoréduction plus proche des conditions *in situ*. Le choix de [Fe]²⁺ et [S]²⁻ a été basé sur la spéciation de l'eau poral du Cox. Les mesures sont effectuées à 24 heures, 7 jours et 3 mois pour suivre la cinétique des réactions.





Figure 27 : Isotherme d'adsorption de l'uranium sur le Cox brut en fonction de [Fe²⁺] et [S²⁻]. Croix violettes – adsorption à 24 heures, croix rouges – adsorption à 1 semaine.

La **Figure 27** illustre l'isotherme d'adsorption d'uranium sur le Cox brut en fonction des concentrations $[Fe]^{2+}$ et $[S]^{2-}$. Les mesures ont été effectués après 24h et 7 jours d'interaction (point après 3 mois en prévision). Le potentiel mesuré dans les batch reste supérieur à ~ + 80 mV malgré la présence de de $[Fe]^{2+}$ et $[S]^{2-}$. Aucun effet d'augmentation de $[Fe^{2+}]$ et $[S^{2-}]$ sur la rétention d'uranium n'est observé. Cependant, le temps d''expérience augmente significativement l'adsorption. Les moyennes de coefficient de distribution sont $R_d(U(VI)/Cox) \sim 8.4 \pm 2 \text{ L.kg}^{-1}$ à 24 heures et 38,1 L.kg⁻¹ à 7 jours. Ainsi un mécanisme autre que l'adsorption (réduction d'uranium ou incorporation) se produit dans l'eau du Cox, par un processus de cinétique lente.



Figure 28 : Isotherme de désorption de l'uranium sur le Cox brut en fonction de [Fe²⁺] et [S²⁻]. Triangles violets – adsorption à 24 heures, triangles rouges – adsorption à 1 semaine.

Les résultats expérimentaux en désorption sont présentés sur la **Figure 28**. Comme pour l'adsorption, l'effet de [Fe²⁺] et [S²⁻] n'est pas significatif. Cependant la rétention d'uranium augmente avec le temps d'interaction. La valeur moyenne des mesures en désorption est de $R_d(U(VI)/Cox) \sim 14,4 \pm 3,5 L.kg^{-1} à 24$ heures et 19,1 L.kg⁻¹ à 7 jours. Cet effet cinétique peut indiquer une légère réduction d'U(VI) aux temps longs. Par ailleurs les données de sorption et de désorption sont assez proches étant donnés les écart-types élevés associés.

2. MODÉLISATION ET SENSIBILITÉ AUX PERTURBATIONS

La modélisation prédictive de la sorption d'U(VI) sur la roche argileuse du Cox peut être dérivée de plusieurs modèles développés sur les minéraux argileux purs (Pabalan et Turner, 1996 ; Bradbury et Bayens, 2005b, 2009b ; Reinoso-Maset *et al.*, 2014). Lorsqu'elle est appliquée sur des échantillons naturels, les valeurs modélisées peuvent être affectées par le choix des phases de sorption (Joseph *et al.*, 2013), des mécanismes de sorption (Marques Fernandes *et al.*, 2015 ; Maia 2018) ou des constantes de complexation de surface (Tournassat *et al.*, 2017).

La **Figure 29** montre l'adsorption d'U(VI) sur le Cox en présence de citrate, et compare les données expérimentales avec des modèles de complexation de surface de la littérature. La précision du modèle est vérifiée à l'aide de données en l'absence de composés organiques. La modélisation a été réalisée avec le logiciel PHREEQC (Phreeqc Interactive, Version 3.4; Parkhurst et Appelo, 2013). La base de données thermodynamique «ThermoChimie» (Giffaut *et al.*, 2014) a été utilisée pour modéliser la spéciation en solution («PhreeqC_eDH_electron.dat» et «PhreeqC_SIT_electron.dat» v10a, https://www.thermochimie-tdb.com). Différents modèles non électrostatiques de complexation de surface sont testés pour ce qui est de la spéciation de surface (rétention). Etant donné la faible rétention dans ces systèmes, on considère en première approche les sites de sorption dits « forts ». Tous les modèles prédisent une faible rétention d'uranium avec $R_d(U(VI)/Cox) << 10^2 L.kg^{-1}$. Pourtant, des écarts importants subsistent entre les modèles. Avant d'évaluer la perturbation par les composés variées, la section suivante détaille le choix et l'ajustement effectués dans ce travail sur le modèle de sorption pour l'U(VI).



Figure 29 : Effet de la concentration de citrate sur l'adsorption de l'U (VI) la sur roche argileuse Cox à l'équilibre avec de la calcite (pH = 7,2 en dessous de [Cit] = 10-3 M). Signes: résultats expérimentaux. Lignes: modélisation prédictive basée sur les données de, Bradbury & Baeyens, 2009b [c], Joseph et al., 2013 [b], Maia, 2018 [a].

Plusieurs paramètres des modèles affectent significativement la valeur de R_d(U(VI)/Cox). Une étude de sensibilité non détaillée ici a permis d'identifier les paramètres sensibles suivants :

- Les constantes de complexation des complexes ternaires d'uranium en solution log₁₀β°(CaUO₂(CO₃)₃²⁻), log₁₀β°(Ca₂UO₂(CO₃)₃)
- Les constantes d'acidité des sites de sorption : log₁₀K°(illite_sOH₂+)
- Les constantes de complexation des sites de sorption : log₁₀K°(illite _sOUO₂+)
- L'adsorption des complexes ternaires : $log_{10}K^{\circ}(illite _ sOUO_2(CO_3)^{-})$ and $log_{10}K^{\circ}(illite _ sOUO_2(CO_3)_2^{-})$

Constantes de complexation [Ca_xUO₂(CO₃)₃]^{2(1-x)}

Les constantes de complexation d'U(VI) par le calcium et les carbonates en solution affectent particulièrement la modélisation en milieux calcaire. Cette importance est due à la spéciation de l'uranium, dominée par des complexes ternaires $[Ca_xUO_2(CO_3)_3]^{2(1-x)}$. Cette question est discutée dans la section **1.2 Comportement de l'uranium (VI) en solution**, précisant que les constantes utilisées dans la littérature causent des désaccords entre les calculs de spéciation (**Figure 4, Tableau 5**). Les valeurs sélectionnées dans ce travail sont $log_{10}\beta^{\circ}(CaUO_2(CO_3)_3^{2-}) = 27,2 \pm 0,04$ et $log_{10}\beta^{\circ}(Ca_2UO_2(CO_3)_3) = 30,49 \pm 0,05$ (Shang et Reiller, 2020). Les données correspondantes sur les complexes [Mg_xUO₂(CO₃)_y]^{2(1-x)} sont absentes de «Thermochimie» et ne sont pas incluses dans ce travail. Cela n'affecte pas les résultats, étant donné les constantes de complexation plus faibles entre [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ et Mg²⁺.

Acidité de la roche

Les constantes « d'acidité » des sites de sorption fortes, log₁₀K°(illite_sOH²⁺), varient entre 4,0 et 5,5 (**Tableau 8**). Or, ce paramètre affecte fortement les résultats du modèle. **Le choix d'une valeur** 4,9 a été contraint, avec une précision d'environ ± 0,3 grâce à d'autres données expérimentales (Eu(III) et Th(IV)). Ces résultats non présentés ici sont détaillés dans l'article correspondant (Fralova *et al.*, 2021).

Complexes de surface et constantes de sorption

Les incertitudes majeures sur la modélisation de la sorption U(VI) proviennent des constantes de complexation de surface. Les écarts entre les jeux de paramètres disponibles sont notamment liés à deux limitations (Tournassat *et al.*, 2017) :

- le choix d'hypothèses mécanistiques spécifiques, issu de l'ajustement mathématique de données macroscopiques, parfois sans que des preuves microscopiques soient disponibles,
- les incertitudes sur les données expérimentales « sensibles », induisant un possible biais sur les paramètres ajustés. (Cf. section 3.2 Modèles SCM d'adsorption de l'uranium (VI) sur les minéraux argileux)

Adsorption des complexes ternaires

L'existence et le nombre de complexes de surface Site-U(VI)-CO₃ varient d'une étude à l'autre (**Tableau 8**). Joseph *et al.* (2013) et Bradbury et Baeyens (2009b) ne prennent pas en compte ces complexes de surface. Des preuves ont été observées par la suite sur la montmorillonite (Marques Fernandes *et al.*2012) ou sur l' γ -alumine (Jo *et al.*, 2018). Récemment, Maia (2018) a interprété des données expérimentales sur la roche argileuse du Cox, en considérant ces espèces. Cependant, la prise en compte des complexes ternaires de surface fait encore l'objet de débat, en absence de preuves spectroscopiques en conditions environnementales.

Pour résumer, les données sélectionnées pour le travail de modélisation sont ainsi :

- Les constantes de complexation en solution $[Ca_xUO_2(CO_3)_3]^{2(1-x)}$: $log_{10}\beta^{\circ}(Ca_2UO_2(CO_3)_3) = 30,49 \pm 0,05$ et $log_{10}\beta^{\circ}(CaUO_2(CO_3)_3^{2-}) = 27,2 \pm 0,04$ (Shang et Reiller, 2020)
- L'acidité de la roche : log₁₀K°(illite_sOH²⁺) = 4,9
- Les constantes de sorption, log₁₀K°(illite_sOUO₂⁺) évaluées en fonction des biais potentiels,
- La formation des complexes ternaires de surface : illite_sOUO₂(CO₃)⁻ et illite_sOUO₂(CO₃)^{2³⁻ et les constantes de formation sont également discutées.}

Les modèles sur le système U(VI)/illite dérivés de Joseph *et al.* (2013) et Bradbury et Baeyens (2009b) sous-estiment les valeurs expérimentales de $R_d(U(VI)/Cox)$ d'un ordre de grandeur (**Figure 29**). Cela peut être lié au potentiel biais sur les constantes des sites de sorption (contamination par les carbonates) ou à la non prise en compte des complexes de surface mixtes.

Le modèle de Maia (2018) reproduit plus fidèlement les données expérimentales en l'absence de citrate. Cependant, l'utilisation directe de ces paramètres dans ce travail s'avère délicat. En effet, certaines valeurs du jeu de paramètres, $log_{10}\beta^{\circ}(CaUO_2(CO_3)_3^{2-}) = 29,7$ et $log_{10}K(illite_sOUO_2(CO_3)_2^{3-}) = 17,5$ diffèrent significativement des valeurs sélectionnées dans ce travail. Les paramètres correspondantes sont regroupées dans le **Tableau 15**.

Ainsi **trois modèles de complexation simplifiés sont évalués ci-dessous.** Chacun inclut les données sélectionnées selon trois hypothèses :

- Modèle [I] Pas de complexes de surface ternaires, constantes des sites de sorption ajustées,
- Modèle [II] Formation de complexe illite_sOUO₂(CO₃)⁻,
- Modèle [III] Formation de complexe illite_sOUO₂(CO₃)₂³⁻.

Les constantes pour les trois hypothèses ont été ajustées afin de reproduire la valeur du plateau, $R_d(U(VI)/Cox) = 7.5 \pm 1.6 L.kg^{-1}$ aux faibles concentrations, [citrate] <10⁻³ M (**Figure 29**). La modélisation du meilleur ajustement est illustrée sur la **Figure 30** et les paramètres correspondants sont détaillés dans le **Tableau 15**. L'apparition de pics pour certaines courbes modélisées est expliquée dans une partie suivante : **2.2 Sensibilité aux perturbations organiques**. Pour le modèle [I] les constantes des sites de sorption (en échelle log) sont augmentées de 1,3 unités par rapport aux données de Joseph *et al.* (2013). Pour les modèles [II] et [III] deux valeurs des complexes ternaires de surface sont ajustées.

Chapitre III. Rétention de l'uranium sur la roche argileuse du Callovo-Oxfordien

Ces valeurs sont proches des paramètres ajustés par Marques Fernandes *et al.* (2012) sur la montmorillonite et Maia (2018) sur l'illite, à partir des mesures sur la roche argileuse Cox. Cependant, le bon accord de ces données ne permet pas de démontrer l'existence de l'un ou l'autre de ces complexes de surface. Cette hypothèse fait encore débat (Tournassat *et al.*, 2017), et est discutée plus en détail dans les parties suivantes.



Figure 30 : Effet de [Citrate] sur l'adsorption d'U (VI) la sur roche argileuse du Cox à l'équilibre avec de la calcite (pH = 7,2 pour [Cit] < 10-3 M). Symboles : résultats expérimentaux. Lignes : Modèles [I], [II] et [III] (ce travail).

Tableau 15 Données comparatives des modèles de sorption a) Shang et Reiller, 2020 ; b) Maia, 2018 ; c) Thoenen et al., 2014 ; d) Joseph et al., 2013 ; e) Bradbury et Baeyens 2009b

Modèle	Complexation en solution		Acidité des site de sorptio n	Adsorptio n des complexe s ternaires	Complexation de surface						Sites faibles	Phases sorbantes
	log10β° (CaUO2(C O3)3 ²⁻)	log10β° (Ca2UO2(CO3)3)	log₁₀K° (≡illite ^s OH₂⁺)		log₁₀K (≡Ilite ^s OUO₂C O₃ ⁻)	log₁₀K (≡Ilite ^s OUO ₂(CO₃)₂³-)	log₁₀K (≡Ilite ^S OUO₂*)	log₁₀K (≡Ilite ^S OUO₂O H ⁰)	log₁₀K (≡Ilite ^s OUO ₂(OH)₂⁻)	log₁₀K (≡Ilite ^S OUO₂(O H)₃²⁻)		
Modèle I	27,2 ± 0,04ª	30,49 ± 0,05ª	4,9 ^d	Non	-	-	3,3*	-2,2*	-9,3*	-16,9*	Non	Illite
Modèle II				Oui	11,2*	-	2,0 ^e	-4,2 ^d	-10,9	-18,21	Non	
Modèle III				Oui	-	16,95*	2,0 ^e		-10,9	-18,21	Non	
Maia, 2018	27,3 ^b	29,7 ^b	4,0 ^e	Oui	_	17,5 ^b	2,0 ^e	-3,5 ^e	-10,6 ^e	-19,0 ^e		Illite/mont- morillonite
Bradbury et Baeyens	27,18 ^c	29,22 ^c	4,0 ^e	Non	-	-	2,0 ^e	-3,5 ^e	-10,6 ^e	-19,0 ^e	Oui	illite
Joseph			4,9 ^d	Non	-	-	2,0 ^e	-4,2 ^d	-10,9 ^d	-18,21 ^d		lllite, FeOOH

Chapitre III. Rétention de l'uranium sur la roche argileuse du Callovo-Oxfordien

2.1. Sensibilité aux carbonates

Comme expliqué précédemment, les mesures de CIT sont essentielles pour l'interprétation des données de rétention d'U(VI). Sur la **Figure 31**, la concentration de CIT d'une eau Milli-Q® préalablement purgée à l'azote est illustrée. Une valeur en CIT de 5 ×10⁻⁵ M est le seuil expérimental minimum atteignable sans contrôle complémentaire.



Figure 31 : Concentrations du CIT mesuré en fonction du pH dans les expériences de sorption d'U(VI). Comparaison aux valeurs calculées pour diverses p(CO₂). (Tournassat et al. 2017).

Dans la plupart des études, l'ajustement de la concentration en CIT est réalisé par une équilibration des solutions avec une phase gazeuse contenant du CO₂. Pabalan et Turner (1996) ont rapporté que, dans certaines conditions, une période d'équilibrage de dix jours avec l'atmosphère était nécessaire pour atteindre l'équilibre. Par conséquent, un temps d'équilibrage insuffisant peut conduire à une différence significative entre les concentrations de CIT calculées et réelles. Tournassat *et al.*, 2018 ont quantifié de possibles différences entre les valeurs CIT calculées et réelles (**Figure 32**). Ces différences persistent sous des valeurs de pCO₂ élevées (1 à 2%) analogues aux conditions imposées dans le contexte des études pour le projet de Cigéo.



Figure 32 : C.I.D. en fonction du pH dans les expériences de sorption d'U(VI). Comparaison aux valeurs calculées pour différentes p(CO₂). (Tournassat et al., 2018).

Dans notre étude, le dosage de [CIT] a donc été assuré en même temps que le prélèvement pour mesure d'U(VI). Les données obtenues, ainsi que celles sur la phase décarbonatée ou avec des perturbations variées, permettent d'évaluer les modèles développés. La Figure 33 compare les résultats expérimentaux avec des modèles de la littérature et les 3 modèles proposés préalablement (notés [I] [II] [III]). Un écart majeur est observé entre les modèles. Le modèle développé par Bradbury et Baeyens 2009b, ne prenant pas en compte l'adsorption des complexes ternaires, sous-estime les valeurs de Rd d'un facteur 100 avec [CIT] ~ 3,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹ (Figure 33B,D). Avec la diminution de [CIT], l'écart diminue (Figure 33C), jusqu'à que le modèle corresponde alors aux valeurs expérimentales à [CIT] < 2 × 10⁻⁴ mol.L⁻¹ (Figure 33A). Le modèle [I] avec ajustement des constantes de sorption surestime largement l'adsorption d'uranium à faible quantité de carbonates dissouts ([CIT] < 1.0×10^{-3} mol.L⁻¹) (Figure 33A,C). En revanche, aux concentrations plus élevées (Figure 33B,D) le modèle décrit bien les données expérimentales. Le modèle de Maia 2018, prenant en compte un complexe ternaire de surface illite sOUO₂(CO₃)₂³⁻, est cohérent avec les valeurs expérimentales dans la plupart des conditions, mis à part aux pH > 9 (Figure 33B). Il en est de même du modèle [III], qui prends également en compte un complexe illite sOUO₂(CO₃)₂³⁻. Le modèle [II], prenant en compte le complexe illite_sOUO₂(CO₃)⁻ concorde avec les données expérimentales dans les conditions à l'équilibre du Cox. Cependant il surestime d'un facteur deux la rétention aux faibles quantités de [CIT] < 2 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹, et sous-estime d'un ordre de grandeur la sorption à [CIT] ~ 3,0 × 10⁻³ mol.L⁻¹ et sans calcium. .



Figure 33 : Isothermes d'adsorption d'uranium sur le Cox décarbonaté, $[U] \sim 1 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹. A) $[CIT] < 2 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ ; B) $[CIT] \sim 3,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹C) [Ca] ~ 1,4 × 10⁻³ mol.L⁻¹, $[CIT] \sim 0,5 - 1 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ D) eau synthétique du Cox. Modèles [a] Bradbury et Baeyens ; [b] Maia, 2018. [I], [II], [II], ce travail avec une constante de formation ajustée I : $log_{10}K^{\circ}(illite_sOUO_2^+)$, II : $log_{10}K^{\circ}(illite_sOUO_2(CO_3)^-)$, III : $log_{10}K^{\circ}(illite_sOUO_2(CO_3)^{-2})$.

Les formes des isothermes peuvent également renseigner sur la validité des hypothèses des modèles. A faible quantité de carbonates dissouts ou dans les conditions du Cox, aucune différence de forme n'est observée entre les courbes modélisées. Par contre, dans l'isotherme pH à [CIT] fixe (**Figure 33B**) les modèles se différencient au travers des formes des isothermes. Pour les modèles prenant en compte l'adsorption de complexe ternaire illite_sOUO₂(CO₃)₂³⁻ (Maia 2018, modèle [III]), l'isotherme R_d = f(pH) est décroissante. Pour les modèles sans complexe ternaire de surface (Bradbury et Baeyens 2009b, modèle [I]) ou avec complexe illite_sOUO₂(CO₃)⁻ l'isotherme est quasi constante, conformément aux mesures expérimentales. Cette différence de forme entre les modèles semble indiquer la présence d'un complexe mono carbonaté illite_sOUO₂(CO₃)⁻ ou bien une absence de complexe ternaire.

Pour conclure : le modèle de Bradbury et Baeyens 2009b fonctionne essentiellement à [CIT] faible (< 2×10^{-4} mol.L⁻¹). Le modèle [I], en revanche, ne fonctionne qu'à [CIT] élevé (~ $3,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹). Les modèles [II], [III] ainsi que le modèle opérationnel développé par Maia 2018 donnent des corrélations correctes dans une large gamme de conditions. Toutefois, la forme des isothermes ne permet pas de conclure entre la présence de complexe illite_sOUO₂(CO₃)⁻, ou l'absence de complexes ternaires, et donc de valider un modèle en particulier. Ainsi ces modèles ont également été testés en conditions perturbées, en présence de molécules organiques.

2.2. Sensibilité aux perturbations organiques

Remarque : Certaines données de cette section font l'objet d'un article publié (Fralova *et al.*, 2021). Les résultats principaux concernant l'uranium sont détaillés ici. D'autres données concernant les radionucléides Eu(III) et Th(IV) sont antérieures à ce travail et ne sont donc pas détaillés ici. Toutefois, ces résultats demeurent pertinents pour cette étude, en particulier étant donnée l'analogie entre les éléments U(IV) et Th(IV).

Une diminution de la rétention d'U(VI) est observée en présence de molécules organiques (**Figure 24**). Plusieurs phénomènes se produisent simultanément, dont la modification de la spéciation en solution, la dissolution de la phase calcique, et la dérive du pH. Afin d'étudier en détail les mécanismes liés aux composées organiques, la spéciation de Ca et U(VI) dans l'eau du Cox a été calculé avec et sans équilibre avec la calcite.



Figure 34 : Spéciation du calcium (a, c) et de l'uranium (b, d) dans l'eau interstitielle du Cox. Evolution en fonction de la concentration en citrate. En haut (a, b) sans équilibre avec la calcite. En bas (c, d) équilibre à 30% de calcite. V / m = 20 L.kg⁻¹; [U(VI)]_{éq.} = 3 × 10⁻⁷ mol.L⁻¹.

La **Figure 34 a** illustre la spéciation du calcium dans l'eau porale du Cox, en fonction de la concentration en citrate. Ca²⁺ est l'espèce prédominante dans une large gamme de concentrations. Le calcium est progressivement complexé avec l'ajout de citrate, et le complexe $[Ca(Cit)]^-$ devient l'espèce prédominante lorsque $[Cit]_{éq.} > 5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹. La **Figure 34 b** montre la spéciation correspondante d'U(VI). Les complexes $[Ca_2UO_2(CO_3)_3]$ et $[CaUO_2(CO_3)_3]^{2-}$ sont prédominants dans l'eau porale du Cox. L'ajout de citrate induit premièrement, la diminution de $[Ca^{2+}]$ et le décalage de la spéciation de $[Ca_2UO_2(CO_3)_3]^2$. Puis, à des concentrations élevées, $[Cit]^{eq.} > 10^{-1}$ mol.L⁻¹, $[UO_2(Cit)]^-$ devient prédominant.

Le calcul de spéciation en équilibre avec de la calcite a été effectué afin de tenir compte des interactions entre anions carboxylates et les minéraux calcaires (**Figure 34 c, d**). L'augmentation de $[Ca]_{éq.}$ en équilibre avec de la calcite atteint $[Ca]_{éq.} \sim 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'acides carboxyliques (**Figure 34 c**). De manière identique au système sans calcite, une complexation graduelle du $[Ca]^{2+}$ par le citrate est observée. La **Figure 34 d** montre la spéciation d'U(VI) en fonction de la concentration de citrate en présence de calcite. Dans ce cas, le complexe de $[UO_2(Cit.)]^-$ ne se forme pas. En effet, $[Ca^{2+}]$

et [CO₃²⁻] augmentent avec la dissolution de la calcite, limitant la formation des complexes U-organiques au profit d'une « sur-complexation » de l'uranyle par [Ca]²⁺ et [CO₃]²⁻.

Concernant les expériences sur le Cox décarbonaté, deux effets antagonistes sont attendus dans les systèmes sans calcite : d'une part la décomplexation des complexes $[Ca_xUO2(CO_3)_3]^{2(1-x)}$ (ce qui augmenterait $R_d(U)$), et d'autre part, la formation des complexes U(VI)/organiques (ce qui diminuerait $R_d(U)$). Des effets analogues ont été mis en évidence en modélisation moléculaire sur des matériaux cimentaires (Androniuk & Kalinichev, 2020). Le gluconate (molécule analogue à l' α -ISA) forme ainsi des complexes stables avec du Ca²⁺, favorisant ainsi la substitution de $[Ca]^{2+}$ par des complexes $[Ca_xUO2(CO_3)_3]^{2(1-x)}$.

La modélisation des deux systèmes (sans et avec calcite) avec des mesures expérimentales est présentée dans la **Figure 35 a**. L'isotherme modélisée avec de la calcite présente un plateau avec une valeur de $R_d(U(VI)/Cox.) \sim 8 L.kg^{-1}$. Dans ce domaine, les complexes ternaires $[Ca_xUO2(CO_3)_3]^{2(1-x)}$ sont prédominants, induisant une faible sorption par rapport à l'uranyle libre. Ce plateau est suivi par une diminution continue de R_d , due à l'augmentation de $[Ca]^{2+}_{eq}$. et $[CO_3]^{2-}_{éq.}$. L'isotherme modélisée sur la roche décarbonatée, présente trois caractéristiques distinctes.

- Premièrement, l'isotherme débute en absence de composés organiques par un plateau de valeur $R_d(U(VI)/Cox^{DEC})$ ~ 12 L.kg⁻¹. La différence des valeurs des plateaux entre le matériau sain et décarbonaté correspond à l'augmentation de la fraction massique d'argile d'un facteur [1/(1-0,3)] ~ 1,42.

- Deuxièmement, en présence de molécules organiques, la concentration en calcium libre diminue, conduisant à la décomplexation des complexes [U(VI)/Ca/CO₃]. La sorption augmente alors légèrement jusqu'à une valeur maximale $R_d(U(VI)/Cox^{DEC}) \sim 15$ à 20 L.kg⁻¹.

- Enfin, à une concentration [citrate]_{éq.} ~ 1 × 10⁻² mol.L⁻¹, la formation de [UO₂(Cit.)]⁻ diminue la sorption d'U(VI).

La Figure 35 b montre la perturbation du CIT et du pH en présence de citrate sur échantillon sain et décarbonaté. Une perturbation de la chimie est observée au-dessus de [Cit]_{ég.} > 1 x 10² mol.L⁻¹ pour les deux matériaux. Les données expérimentales sont en accord avec un modèle intégrant l'équilibre avec une faible quantité de calcite (<0,5%), même pour le matériau décarbonate. Les données de sorption sur échantillons décarbonatés (Figure 35 a) présentent une caractéristique intéressante, qui concerne la forme de l'isotherme de sorption. L'impact des hypothèses [I], [II] et [III] sur la modélisation est illustré dans la Figure 35 a. La forme de l'isotherme de sorption dépend de l'hypothèse liée au mécanisme de sorption. En ne considérant aucune formation des complexes de surface ternaires ou la formation de complexe décarbonaté, illite_sOUO₂(CO₃)₂³⁻, une augmentation de la valeur $R_d(U(VI))$ est attendue autour de [citrate] ~ 10⁻² M, ce qui n'est pas observé expérimentalement (Figure 35 a, [I], [III]). En considérant le complexe de surface monocarbonato-uranyle (Figure 35 a, [II]), une diminution continue de R_d(U(VI)) est attendue en fonction de [citrate]. Les données expérimentales s'accordent mieux avec cette dernière hypothèse. Ce résultat semble également indépendant du matériau utilisé (échantillon brut ou décarbonaté), ou du composé organique (citrate, α -ISA). Néanmoins, cette hypothèse mécanistique nécessite des investigations complémentaires (spectroscopies SLRT, FTIR), afin d'en établir des preuves microscopiques.



Figure 35 : Comparaison des données entre les échantillons de Cox et Cox décarbonatés (noté Cox*). (32a) Chimie du système Cox / Citrate. (32b) Sorption en absence ou présence de citrate, ou α-ISA. Modèle [1]: paramètre ajusté log₁₀K₂°(illité_sOUO₂+) Modèle [2]: paramètre ajusté log₁₀K₁°(illite_sOUO2 (CO₃)⁻) Modèle [3]: paramètre ajusté log₁₀K₂°(illité_sOUO2 (CO₃)²-).

3. SYNTHESE SUR LES DONNEES DE RETENTION

De nombreuses données expérimentales ont été acquises sur la rétention d'U(VI) sur la roche argileuse du COx et présentées dans ce chapitre III. Les expériences de rétention sur échantillon naturel broyé sont délicates pour diverses raisons. Premièrement, de par la difficulté de reproduire les conditions du milieu géologique en laboratoire, en particulier le potentiel réducteur. D'autre part, à cause de la sensibilité extrême du système U/Ca/CO₃ à certains paramètres physico-chimiques pH, CIT, p(CO₂). Toutefois, l'étude sur divers échantillons (sain et décarbonaté), en conditions perturbées, et la comparaison aux données de la littérature, permettent une évaluation critique des modèles de rétention et de leurs hypothèses mécanistiques.

Les expériences de rétention ont permis de mesurer un coefficient de distribution solution / solide, $R_d(U(VI)/Cox) = 7,5 \pm 1,6 L.kg^{-1}$ en conditions similaires aux conditions *in situ*. Cette valeur, plus faible que celle d'U(IV), résulte principalement de la formation de complexes ternaires d'uranyle $[Ca_xUO_2(CO_3)_3]^{2(x-2)+}$. L'effet de perturbations de l'équilibre chimique a été quantifié, en particulier en présence de molécules organiques. Cela a permis de démontrer une singularité de U(VI) par rapport à d'autres espèces comme Eu(III), ou Th(IV). La présence de complexants organiques diminue la sorption d'U(VI) par effet indirect de perturbations des équilibres carbonato-calciques. L'utilisation de perturbations chimiques s'est ainsi avérée utile afin d'étudier ces phénomènes et les hypothèses mécanistiques sous-jacentes.

Afin d'interpréter les données expérimentales, un modèle simplifié, non électrostatique, de complexation de surface a été utilisé. La comparaison des résultats aux modélisations a permis de vérifier le caractère prédictif des modèles opérationnels disponibles. La robustesse des données de complexation de surface (modèle de sorption) et des données de complexation en solution (base de données « Thermochimie ») a également été discutée. On pourra noter que le choix des sites forts de l'illite comme phase sorbante, est une hypothèse « simpliste » mais qui demeure robuste dans la gamme des conditions étudiées.

Concernant la spéciation en solution, la prédominance de complexes ternaires [Ca_xUO2(CO₃)₃]^{2(1-x)} en solution est vérifiée, mais une revue attentive des données thermodynamiques est nécessaire afin de d'assurer la description des espèces prédominantes. Concernant la spéciation de surface, une limitation des modèles subsiste, et concerne la présence de complexes de surfaces mixtes, illite_sUO₂(CO₃)_x, qui reste sujette à débat. Si certains modèles discutés semblent plus pertinents, aucun jeu de données ne permet de confirmer ou non la formation de ces complexes. Des études spectroscopiques complémentaires semblent nécessaires afin de trancher cette controverse mais nécessite un développement spécifique adapté aux échantillons naturels. Certains essais réalisés dans ce sens sont présentés dans le Chapitre V « Mécanismes microscopiques de rétention de l'Uranium ».

Concernant les équilibres rédox entre U(IV) et U(VI), des essais sont en cours et ne sont pas inclus dans ce manuscrit (Quinhydrone, argile traitée au dithionite). Les essais préliminaires sur roche broyée n'ont pas permis d'observer de contribution d'U(IV) dans des conditions « douces » ou dans les

gammes de durées mises en jeu (< 3 mois). Ce résultat n'est pas surprenant, au vu du retour d'expériences sur d'autres éléments sensibles aux conditions d'oxydoréduction (Se(VI)). Ainsi, la mise en place d'essais de diffusion, sur roche saine, et sur des durées supérieures (100 - 200 jours), vise le double objectif de déterminer les paramètres de transport d'U(VI) mais également de tester une possible contribution d'U(IV) au transport diffusif, dans un milieu plus proche des conditions *in situ*. Ce travail spécifique a été mise en œuvre et est détaillé dans le chapitre suivant : « Transport diffusif de l'uranium dans l'argilite du Callovo-Oxfordien ».

Chapitre IV. Transport diffusif de l'uranium dans la roche argileuse du Callovo-Oxfordien

CHAPITRE IV : TRANSPORT DIFFUSIF DE L'URANIUM DANS LA ROCHE ARGILEUSE DU CALLOVO-

OXFORDIEN

CHAPITRE IV : TRANSPORT DIFFUSIF DE L'URANIUM DANS LA ROCHE ARGILEUSE DU CALLOVO-OXFORDIEN

Des données manquent encore afin de représenter complètement le transport d'uranium dans la roche argileuse du Cox. La description précise des propriétés diffusives de l'élément, i.e. diffusion effective et retard, nécessite de connaitre en détail les espèces (complexes, degrés d'oxydation, porosité accessible) contribuant majoritairement au transport. Les expériences de diffusion, présentées dans ce chapitre, présentent le double objectif d'améliorer la confiance sur les paramètres diffusifs du système U/Cox, et d'apporter des éléments d'interprétation sur les mécanismes de rétention. Le travail expérimental a débuté par un exercice de modélisation « prédictive » afin de dimensionner des expériences de diffusion entrante. Après réalisation des essais de diffusion, les résultats expérimentaux ont été interprétés par modélisation, avec ajustement de différents paramètres : diffusion effective et retard à la diffusion. La caractérisation de profils diffusifs permet de contraindre les paramètres et d'évaluer l'éventuelle présence de micro-compartiments géochimiques. Ces données macroscopiques sont interprétées au regard des modèles de transport-réactif mais aussi en terme de mécanisme microscopique. Des essais complémentaires de diffusion sortante sont en cours afin de vérifier la réversibilité des mécanismes de rétention.

Chapitre IV. Transport diffusif de l'uranium dans la roche argileuse du Callovo-Oxfordien

1. MODÉLISATION ET DIMENSIONNEMENT

1.1. Modèle d'interprétation (MIED)

Le transport des solutés dans les milieux poreux est principalement contrôlé par deux processus physiques principaux :

- l'écoulement du fluide par advection, gouverné par le gradient de charge hydraulique proportionnel au coefficient de conduction hydraulique (loi de Darcy),

- le transport diffusif gouverné par les gradients d'activité chimique (*e.g.* concentration), et proportionnel au coefficient de diffusion (loi de Fick).

Dans ce travail, les échantillons sont à pression ambiante, mais en état de saturation hydrique et en conditions isobares. Supposés ainsi à l'équilibre mécanique, les termes autres que diffusifs sont négligés. La loi de Fick, décrivant la diffusion dans des phases liquides homogènes, est alors exprimée dans l'**Équation 1**:

$$j = -D_0 \frac{\partial C_{solution}}{\partial x}$$
 Équation

1

2

avec, j – le flux diffusif (mol.m⁻².s⁻¹), D₀ - le coefficient de diffusion moléculaire du traceur en solution porale (m².s⁻¹) (ou dans l'eau libre), C_{solution} – la concentration en solution (mol.m⁻³), et x – la longueur de diffusion (m)

Définition de la diffusion effective en milieu poreux :

En milieux poreux, le coefficient de diffusion effectif, D_e, qui est de nature macroscopique est utilisé. Pour ce faire, trois termes sont introduits :

- la porosité du milieu, (θ), la fraction du volume de « vide » (gaz ou solution) sur le volume total de roche,

- la constrictivité (δ), paramètre qui considère par exemple la variation de section des pores au sens de Van Brakel et Heertjes (1974),

- la tortuosité (τ), paramètre qui considère par exemple l'interconnexion des pores en réseau (Van Brakel et Heertjes, 1974).

Ainsi, le coefficient de diffusion effectif de transport à travers les pores, D_e , est estimé selon l'Équation 2 :

$$D_e = \theta \times \frac{\delta}{\tau^2} \times D_0 = \theta \times D_p$$
 Équation

avec, D_e – coefficient de diffusion effectif (m².s⁻¹), D_p - coefficient de diffusion de pore (m².s⁻¹)

Rétention et introduction du facteur retard :

Dans les roches sédimentaires le transport est modifié par les processus physico-chimiques comme l'adsorption. La porosité apparente, α , est ainsi introduite et définie à partir d'un coefficient de retard diffusif, R, calculé par l'équation suivante (**Équation 3**) :

$$\alpha = R\theta = \theta_a + (1 - \theta)\rho_g R_d$$
 Equation 3

avec, ρ_g – densité de grain du milieu ~ 2.7 kg.L⁻¹ pour le Cox (Andra, 2005), R_d - coefficient de distribution solide liquide (L.kg⁻¹).

Il est à noter que dans le cas de certains composés et matériaux, une porosité accessible θ_a est introduite. Par exemple pour les couches argileuses de l'argile du Cox (< -450m), la porosité accessible aux anions mesurée est inférieure à la porosité « totale » mesurée avec l'eau (Descostes *et al.*, 2008 ; Dagnelie *et al.*, 2018).

Le transport, prenant en compte l'adsorption, est donc quantifié par le coefficient de diffusion apparent, D_a (m².s⁻¹), défini par l'**Équation 4**.

$$D_a = \frac{D_e}{\alpha} = \frac{D_e}{\theta_a + (1 - \theta)\rho_g R_d}$$
 Équation 4

Dimensionnement des essais :

Afin d'optimiser les conditions expérimentales, une modélisation préliminaire de transport nonréactif en 1D est réalisée. Le montage expérimental, qui présente une symétrie radiale, est schématisé par un modèle 1D. Le modèle de transport est ensuite basé sur les solutions semi-analytiques d'équations de diffusion avec conditions limites variables (Crank, 1975). Le passage du modèle 1D avec ses notations, aux grandeurs expérimentales mesurées en 3D, est décrit ci-dessous.



Figure 36 : Schéma de principe A) de cellule de diffusion B) de modèle 1D – homogène des expériences de diffusion.

L'échantillon de roche est considéré comme un milieu poreux homogène de longueur 2L (m), qui représente la longueur réelle d'échantillon, centré sur l'axe des abscisse x. L'échantillon est immergé dans une « solution », représentée en 1D par un milieu de longueur 2a (m)(**Figure 36**). Cette longueur est alors fixée par l'**Équation 5** :

$$\frac{V_{solution}}{S_{roche}} = 2 \times a$$
 Équation 5

avec, V_{solution} – volume de solution (m³) ; S_{roche} – surface du milieux poreux (m²).

Ainsi, le rapport L/a est égal au rapport des volumes réels de la solution et du milieu poreux : $V_{solution}/V_{roche}$. Un flux nul est considéré aux conditions limites x = ± a. Des conditions limites uniformes et un échange avec un volume de solution fini sont supposés.

Le système réel est donc représenté par un milieu homogène avec des concentrations identiques de chaque côté des interfaces solide/solution. Pour un solide poreux avec une concentration C_{poral} en phase aqueuse, un coefficient de partage solide/solution K est introduit pour différencier les deux milieux (Équation 6).

$$C_{poral} = K \times C_{solution}$$
 Équation 6

Cette équation peut être exprimée en fonction du coefficient de distribution solide/solution, R_d , et de la densité de grain de la roche (**Équation 7**).

Chapitre IV. Transport diffusif de l'uranium dans la roche argileuse du Callovo-Oxfordien

$$KC_{solution} = \theta \left(1 + \frac{(1-\theta)}{\theta} \rho_g R_d \right) C_{solution} = \theta RC_{solution}$$
 Équation 7

Le paramètre K est intégré dans le modèle en utilisant le changement de variable alpha (α) pour les milieux solides (**Équation 8**)

$$\alpha = \frac{a}{K \times L}$$
 Équation 8

Calcul de la concentration en solution :

Pour cette géométrie simple d'expérience de diffusion entrante, le rapport entre les quantités de soluté échangée à un temps t (Mt, (mol)), et échangé au temps infini (M_{∞} , (mol)), peut ainsi être calculé par l'**Équation 9**, (Crank, 1975)

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = \frac{n_{ads.}(t)}{n_0 - n_{eq}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha + \alpha^2 q_n^2} \times \exp\left(-\frac{D_a q_n^2 t}{L^2}\right)$$
 Équation 9

$$\frac{C(t)}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{V}{m \times R_d}} \times \frac{M(t)}{M_{\infty}}$$
 Équation 10

Où q_n - sont les racines strictement positives des équations $tan(q_n) = \alpha \times q_n$, t (s) - la durée de diffusion.

L'équation 10, permet ensuite de ramener l'expression précédente à la concentration en solution. Elle permet de calculer l'évolution de la concentration en solution au cours du temps, comparable aux résultats expérimentaux. Ces deux équations sont utilisées avec les dimensions des expériences (m, V, a, L) comme données d'entrée, et (D_a, α) comme paramètres « variables ».

Calcul des profils solides :

Il est également possible de calculer la concentration d'un élément dans le solide, à n'importe quelle distance de l'interface solide/solution. La concentration à une abscisse x, notée C(x) (mol.kg⁻¹), est exprimée en fonction de la concentration finale en tout point, dite concentration à « l'équilibre » C_{∞} , selon l'**Équation 11** (Crank, 1975).

$$\frac{C(x,t)}{C_{\infty}} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \times \exp\left(-\frac{D_a q_n^2 t}{L^2}\right) \times \frac{\cos\left(q_n \frac{x}{L}\right)}{\cos(q_n)}$$
 Équation 11

$$\frac{C_{ads}(x,t)}{C_{solution}(x=L,t_{\infty})} = \frac{C(x,t)}{C_{\infty}} \times R_d \times \frac{1}{\left(1 + R_d \frac{m}{V}\right) - \left(R_d \frac{m}{V}\right) \left(\frac{M(t)}{M_{\infty}}\right)}$$
 Équation 12

où x (m) - est la distance dans le milieu défini.

Afin de représenter le profil de traceur dans le solide, avec une grandeur homogène à un coefficient de distribution solide / solution (L.kg⁻¹), la concentration adsorbée le long du profil C(x) (**Équation 11**) est divisée par la concentration finale à l'interface solide solution (**Équation 9**), ce qui mène à **l'Équation 12**. Cette équation est utilisée avec les dimensions de l'expérience (m, V, a, L, t) en données d'entrée, et (D_a, α) comme paramètres variables. Elle permet de calculer la concentration dans le solide à n'importe quel temps, comparable aux résultats expérimentaux (profil abrasé à t_f).

1.2. Dimensionnement et suivi liquide

La modélisation suivante a permis, dans un premier temps, d'optimiser l'effet des paramètres expérimentaux, comme la durée de diffusion, la concentration initiale en uranium, les dimensions de l'échantillon (surface, épaisseur) et le volume de la solution. La **Figure 37** illustre la diffusion attendue pour différents solutés, dont l'eau (HDO), les ions chlorures, le césium et l'U(VI). Pour ce dimensionnement les coefficients utilisés pour U(VI) sont $D_e(U/Cox) = 2,14 \times 10^{-12} (m^2.s^{-1})$ et R(U/Cox) = 65, issus d'expériences antérieures sur échantillon pluridécimétrique (Dagnelie et Giffaut, 2015). Chaque espèce présente une décroissance de concentration en solution et un profil diffusif différents.

La **Figure 37a** représente la diminution de la concentration en solution, rapportée à la concentration initiale. Les différences entre les courbes dépendent essentiellement de la valeur de R_d, *i.e.* les espèces fortement sorbées présentent une décroissance significative et rapide. Le [Cs]⁺ avec un R_d(Cs⁺/Cox) ~ 500 L.kg⁻¹, présente une décroissance > 98 %, avec une durée transitoire de l'ordre de 20 jours. Au contraire, U(VI), ayant un R_d plus faible, < 10 L.kg⁻¹, présente une décroissance faible et plus lente, de l'ordre de 20 %, même à 300 jours. Avec le design expérimental choisi, les espèces non sorbées, *e.g.* HDO ou Cl⁻ présentent une décroissance amont non significative, le volume poral restant faible devant le volume de solution.

La **Figure 37b** représente le rapport de la concentration porale dans le solide vis-à-vis la concentration initiale en solution. Cette représentation, à la place de la concentration adsorbée définie par **l'Équation 12** (utilisée plus tard), permet d'inclure les traceurs non sorbés. L'effet des paramètres D_e et R_d est illustré sur les profils de diffusion. Les éléments avec un coefficient D_e élevé, *e.g.* HDO, Cl⁻

traversent l'échantillon intégralement à t = 200 jours. Pour le cas des espèces sorbées, la porosité apparente augmente, traduisant un facteur retard élevé. Ainsi, pour une durée 200 jours, le profil d'uranium est loin de l'équilibre. Dans le cas du césium également, l'état d'équilibre n'est pas non plus atteint malgré un coefficient D_e élevé. Ainsi le profil diffusif des espèces dépend des paramètres D_e, alpha, Δt_{diff} , ce qui a permis le dimensionnement des essais.





Figure 37 : Effet des paramètres D_e et R_d dans une cellule de diffusion (V = 60 mL) a) Évolution des concentration en amont au cours du temps b) Profils de diffusion à t=200 jours.

La modélisation prédictive des essais de diffusion dimensionnés est présentée dans la **Figure 38**. La durée des essais est maximisée au regard d'un planning de thèse, et fixée à t ~ 100-150 jours. La concentration initiale en uranium est fixée à $[U]_0 ~ 1 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹, qui est légèrement inférieure à la solubilité d'U(VI) dans l'eau porale du Cox. Cette valeur maximise le flux et donc les quantités mesurées dans le profil solide. Le volume initial de solution a été fixé à V_{solution} ~ 60 mL en fonction de la surface du flacon en verre utilisé. Par la suite, un second type de flaconnage a été utilisé, afin de minimiser le volume de solution à ~ 17,5 mL. Ce volume plus faible permet d'augmenter la décroissance relative de la concentration dans le compartiment amont. Cela améliore la précision des mesures et permet de comparer l'effet de deux volumes différents. La **Figure 38a** illustre l'avantage de cette minimisation du volume amont. Dans les conditions de la première géométrie, une faible diminution de la concentration amont est attendue : de -10 à -20% seulement en 130 jours. Avec un volume amont réduit, une diminution de ~40% est attendue, plus facilement quantifiable, étant donnée les incertitudes expérimentales.





Figure 38 : a) Décroissance de la concentration de l'uranium en solution b) ainsi que son profil de diffusion.

2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Trois expériences de diffusion entrante ont été effectuées avec des échantillons centimétriques de roche brute. Deux expériences seront suivies d'une mesure de profil diffusif par abrasion indispensables à la validation et l'ajustement des modèles. Des essais précédents (Dagnelie et Giffaut, 2015) ont permis une première mesure de paramètres diffusifs après perturbation thermique, dont l'anisotropie de diffusion. Ce travail se focalise sur les conditions à l'équilibre, et l'obtention d'un jeu de données plus précis, permettant de mieux valider les modèles et contraindre leurs paramètres.

2.1. Résultats en diffusion et l'ajustement paramétrique



Décroissance amont :

Figure 39 : Evolution de la concentration en U(VI) pendant l'expérience de de diffusion entrante. Signes : données expérimentale, lignes : Meilleur ajustement du modèle.

Les résultats expérimentaux de la décroissance de [U(VI)] dans la solution sont présentés dans la **Figure 39**. La concentration d'uranium est normée par la concentration initiale et représentée en fonction du temps. Une diminution lente et continue est observée conformément au dimensionnement préalable. Cette décroissance atteint environ -17 % au bout de 131 jours pour cellules 1,2 et - 28 % au bout de 72 jours pour la cellule 3. Les cellules 1, 2, et 3 ont la même surface et la même [U(VI)]₀, leur flux diffusif initial est donc quasi identique. Cependant la 3^{ème} cellule présente un volume fois plus faible que les cellules n°1 et 2. L'appauvrissement similaire mais pour un volume plus faible dans la cellule 3, induit donc une décroissance relative plus rapide.





Figure 40 : Profil diffusif de l'uranium dans l'échantillon de la cellule de diffusion n°1. Signes : données expérimentale, lignes : Meilleur ajustement du modèle.

Pour la cellule n°1, le profil diffusif a été mesuré par abrasion de l'échantillon, réalisé en fin de diffusion, à t = 131 jours. Les poudres obtenues par abrasion sont lixiviées avec l'acide nitrique pour mesurer l'uranium retenu sur la phase solide. La **Figure 40** illustre le double profil diffusif mesuré des deux côtés de la cellule. Les valeurs d'uranium adsorbé sont normalisées par la concentration finale en solution. Cela permet d'obtenir des valeurs homogènes à un coefficient de distribution solide-solution, R_d. L'estimation visuelle de R_d(U(VI)) est possible aux interfaces solide / solution, où la roche est en contact direct avec la solution. La valeur de R_d, illustrée ainsi aux interfaces, en x = 0 et 10 mm. La valeur correspondante du modèle est supposée constante le long du profil en x, qui représente le gradient de concentration en uranium à l'intérieur de la roche.

La fraction de l'uranium naturel « lixiviable » a été mesurée dans des échantillons « sains », i.e. $x \in [3-7]mm$. Ces mesures sont utilisées pour soustraire la quantité d'uranium initialement présente dans la roche, et éviter de surestimer l'uranium ayant diffusé. Ces échantillons font l'objet d'un protocole modifié qui vise à estimer d'un côté la fraction d'uranium adsorbé sur les minéraux argileux et d'autre la fraction libérée avec la dissolution des carbonates solides. Pour ce faire, une première lixiviation en milieu salin (Ca²⁺ >> 100 mM) est réalisée, suivie d'une dissolution des carbonates en milieu acide. Les résultats de mesures sur 8 échantillons montrent la présence d'environ 0,29 ± 0,04 ppm d'uranium naturel « lixiviable », dont ~20% sont relâchés lors de lixiviation en milieu salin, ce qui permet d'estimer l'U(VI) adsorbé sur les argiles. Les données obtenues sont en accord avec les données de la littérature (**Tableau 16**). Les valeurs d'uranium soluble mesurées *in-situ* dans l'eau porale sont de l'ordre de 1-3 × 10⁻⁹ mol.L⁻¹ dans les forages non perturbés par l'oxygène (Descostes, 2017). En considérant la solubilité d'uranium et cette **fraction échangeable d'uranium, on peut calculer une valeur R_dI^{N-}** s^{SITU}(U/Cox) ~ 87 ± 15 L.kg⁻¹, soit 350 à 850 L.kg(argiles)⁻¹ selon la variabilité de teneur en minéraux

argileux (25 à 40%). Cette valeur est bien plus élevée que celle mesurée pour U(VI) et laisse supposer une contribution d'U(IV). Cependant, cette valeur < 10^3 L.kg⁻¹ est bien plus faible que la valeur estimée à partir R_d(Th(IV)/Cox), ce qui laisse également présumer un caractère « irréversible » de la rétention d'U(IV).

U _{nat} lixiviable	U _{nat} échangeable	U _{nat} total	Echantillon	Référence
ppm	ppm	ppm		
0,29 ± 0,04	$0,06 \pm 0,02$	-	EST51764	Ce travail
0,25 ± 0,14	-	-	EST27325	Dagnelie et Giffaut, 2015
$0,33 \pm 0,4$	-	2,0 ± 0,5	EST5738,	Lerouge et al., 2017
			EST26536	
-	-	$2,05 \pm 0,52$	C2b	Gaucher et al., 2004

Tableau 16 : Les mesures d'uranium naturel dans le Cox.

L'uranium « lixiviable », *i.e.* adsorbé sur les surfaces des argiles et incorporé dans des carbonates solides, ne présent que 10% de la quantité totale d'uranium naturel. La totalité d'U_{nat} peut être mesurée par une digestion dans une solution (HNO₃, HF) sous pression et vaut environ 2,0 \pm 0,5 ppm (**Tableau 16**). Toutefois, il n'y a pas de corrélation forte entre l'uranium naturel et la fraction argileuse. Comme discuté dans **Propriétés minéralogiques** la présence d'uranium semble être corrélée à la présence d'environnement réducteurs, sans toutefois que les liens de cause à effet soient établis, entre la présence de Fe(II), de matière organique et l'accumulation d'uranium.

Diffusion sortante :

La poursuite de l'expérience de diffusion sortante, après purge de la solution dans la cellule n°3, est en cours jusque Novembre 2020. La solution a été renouvelée après l'essai de la diffusion entrante, avec une solution sans uranium. On quantifie alors la diffusion d'U sortant de roche de manière analogue à la diffusion entrante, par le prélèvement ponctuel sur la solution, et mesure en ICP-MS. Il sera intéressant d'effectuer la modélisation afin d'améliorer l'ajustement des paramètres et confirmer la réversibilité de la rétention. Les résultats préliminaires à 80 jours montrent que le plateau de désorption semble d'être atteint avec le taux d'uranium sortant ~ 80 % (Figure 41). Cela résultat indique une quasi-réversibilité de la rétention dans le profil entrant. Cependant une modélisation est nécessaire pour l'interprétation complète des données.



Figure 41 : Résultats préliminaires de l'expérience de diffusion sortante (en cours jusque fin 2020).

Ajustement des paramètres de transport :

Comme discuté précédemment, le profil diffusif dépend des paramètres D_e et R_d. Le paramètre R_d est intégré dans le modèle en utilisant le changement de variable alpha (α). Ce sont donc les paramètres D_e et α qui sont ajustés. L'ajustement paramétrique est effectué par minimisation de la fonction d'erreur calculée par la somme des carrés des différences, Δ , entre les valeurs modélisées et expérimentales (Équation 13).

$$Fonction_{ERREUR} = \sum_{i \text{ courbes}}^{j \text{ mesures}} \frac{1}{j_{max}(i)} \frac{\Delta_{ij}(exp.-mod.)^2}{\sigma_{ij}(exp.)^2}$$
 Équation 13

L'ensemble des courbes (décroissance en solution ou profil solide), i, est minimisée simultanément avec un seul jeu de paramètres : i.e. trois courbes de décroissance en amont et un profil de diffusion double. La division de ∆ij, par les incertitudes expérimentales, σij, permet d'avoir un poids statistique semblable pour différents types de mesures (C_{solution} en mol.L⁻¹, ou C_{ads} en mol.kg⁻¹) et également de forcer le passage par les données les plus précises. Enfin la normalisation par le nombre de point 1/j_{max} permet de ne pas surestimer un « profil » ou une courbe à cause de la fréquence des prélèvements. Les détails sur les conditions expérimentales sont précisés dans la CHAPITRE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES (Tableau 13). Les valeurs des paramètres ajustés sont présentées dans

le **Tableau 17**. Ces données ainsi que les études analogues sont discutées dans la partie suivante, qui traite des différentes formes d'uranium dans la roche.

Système	De	R	R _d
	10 ⁻¹² m ² .s ⁻¹		L.kg ⁻¹
U/Cox	0,67	59,8	5,4

Tableau 17 : Les paramètres ajustées du transport d'uranium dans le Cox.

Les courbes de modélisation, calculées à partir des paramètres ajustés avec les résultats expérimentaux, sont présentées dans les **Figure 41** et **Figure 42**. Le bon accord entre les courbes expérimentales et modélisées, pour un jeu de paramètres unique et « sur-contraint », confirme à la fois la fiabilité du modèle 1D non réactif et aussi des paramètres ajustés.

2.2. Interprétation des paramètres de transport

Les valeurs ajustée de coefficient de diffusion effectif et de rétention l'uranium dans le Cox sont en accord avec les données obtenues précédemment (**Tableau 18**).

Rétention de l'uranium, R_d(U(VI)/Cox) :

Le coefficient de distribution solide / solution obtenu est $R_d(U(VI)) = 5,4$ L.kg⁻¹. Cette valeur est en excellent accord avec les résultats des essais en batch sur la roche broyée obtenus dans ce travail et présentes dans la littérature (**Tableau 18**). Ce résultat montre que la diffusion d'uranium est « faiblement » retardée par la rétention d'U(VI) sur le Cox dans l'eau porale synthétique. La forte rétention d'U(IV) n'est pas mise en évidence dans la gamme de temps, de profondeur et de concentration mise en jeu dans cet essai. Cette valeur est faible en comparaison d'autres radionucléides mesurés sur des échantillons analogues, *e.g.* U(IV), Th(IV), Eu(III). Cette différence est essentiellement due à la présence de complexes ternaires neutres et négatifs [Ca_xUO₂(CO₃)₃]^{2(x-2)} non ou peu sorbés (Cf. Chapitre III).

Diffusion de l'uranium, D_e(U(VI)/Cox) :

Le coefficient de diffusion effectif mesuré, $D_e(U(VI)/Cox) = 0,66 \times 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ est faible mais cohérent avec les mesures antérieures sur le Cox brut (**Tableau 18**). Cette valeur de $D_e(U(VI)$ est 1 à 2 ordres de grandeur plus basse que la valeur mesurée pour l'eau, $D_e(HDO/Cox) \sim 2,1-2,6 \ 10^{-11} \ \text{m}^2.\text{s}^{-1}$, et trois ordres de grandeur plus basse que les valeurs pour les cations plus fortement sorbés : e.g. $(D_e(Na/Cox) = 4,5 \times 10^{-11} \ \text{m}^2.\text{s}^{-1}, D_e(Cs/Cox) = 4,5 \times 10^{-11} \ \text{m}^2.\text{s}^{-1}$ (**Tableau 18**). Le rapport $D_e(U(VI))/D_e(HTO) \sim 0,04$ inférieur à 1 indique une diminution de la diffusivité, suggérant une exclusion de taille ou anionique des espèces chimiques diffusantes (De Haan,1964). La diffusion d'U(VI) peut être comparée à celle d'un anion, comme l'ion chlorure, [CI]⁻, caractérisé par une exclusion anionique dans certaines couches de roche argileuse (Descostes *et al.*, 2008). Le coefficient de diffusion effectif D_e est donc rapporté à celui de l'eau $D_e(HDO)$, afin de quantifier l'exclusion par rapport à un traceur

inerte (non sorbé). Ce rapport $D_e(Anion)/D_e(HDO)$ est à son tour normalisé par les coefficients de diffusion correspondants dans l'eau $D_0(anion)/D_0(HDO)$. Cela permet de soustraire les effets de diffusion dans l'eau (libre ou porale), et ainsi d'isoler les effets de tortuosité de de constrictivité du milieu poreux. On utilise donc la grandeur Π , caractéristique de l'exclusion dans le milieu poreux (Descostes *et al.*, 2008 ; Dagnelie *et al.*, 2018), et définie par l'équation suivante :

 $\Pi = \frac{\frac{D_e(anion)}{D_e(HDO)}}{\frac{D_0(anion)}{D_0(HDO)}}$

La diffusion de Cl⁻ dans le Cox est caractérisée par une exclusion anionique, Π (Cl⁻/Cox) ~ 0,32 (Descostes *et al.*, 2008) et une absence de rétention (R_d ~ 0 L.kg⁻¹), contrairement à certaines roches argileuses (Guo et al., 2021). Il est probable qu'un effet de taille contribue à ce facteur, bien que le chlore ait un faible rayon ionique. La valeur mesurée dans ce travail vaut Π (U(VI)/Cox) ~ 0,13 pour l'espèce diffusante de l'uranium. Cette valeur traduit un effet d'exclusion supérieur à celui du chlore. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle mesurée pour des anions organiques de « grande » taille, *e.g.* Π (CaEDTA²⁻/Cox) = 0,12 ; Π (o-phtalate²⁻/Cox) = 0,10 (Dagnelie *et al.*, 2018). Il donc est probable que l'espèce d'uranium diffusante présente un effet de charge et de taille similaire à ces anions organiques volumineux. Ce résultat est également cohérent avec les calculs de spéciation indiquant les complexes [Ca_xUO₂(CO₃)₃]^{2(x-2)} comme majoritaires. A partir des paramètres D_e et R_d, le coefficient de diffusion apparent de l'uranium peut être calculé : D_{app}(U(VI)/Cox) = 6,2 × 10⁻¹⁴ m².s⁻¹. Cette valeur représente une diffusivité « totale » assez faible de l'espèce, du fait d'une part du faible coefficient de diffusion effectif et dans une moindre mesure, de la rétention.

Des essais complémentaires de diffusion sortante sont encore en cours afin de démontrer une éventuelle rétention irréversible, comme la réduction à la surface de sulfures (Descostes, 2001). Il serait intéressant de pouvoir quantifier la présence d'U(IV) ou U(IV) sorbés par des essais spectroscopiques sur solide. Cependant, la résolution spatiale nécessaire pour ce type d'échantillon (< µm) et la sensibilité vis-à-vis d'U(IV ou VI) rend cette caractérisation difficile. En attendant, la forme des profils diffusifs fournit de premières informations, ce qui est évoqué dans la section suivante.
Tableau 18 : Paramètres de transport t dans le Cox et des coefficients de diffusion normalisés dans l'eau et de l'exclusion dans le milieu poreux a) Dagnelie et Giffaut, 2015 ; b) Savoye et al., 2012 ; c) Maia, 2018 ; d) Savoye et. al., 2011b ; e) Dagnelie et al., 2014 f) Kerisit et al., 2010 g) Melkior et al., 2007 ; h) Dagnelie et al., 2018 ; *) ce travail.

Système	Expérience	De	R	Dapp	R _d	Do	D _e (x))/D _e (HDO)	П
		10 ⁻¹² m ² .s ⁻¹		10 ⁻¹² m ² .s ⁻¹	L.kg ⁻¹	10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹		
U(VI)/Cox	Diffusion entrante (cellule)	0,67*	59,8*	0,062*	5,4*	0,537 ^f	0,03	0,13
U(VI)/Cox	Diffusion entrante Maquette 4	2,1-2,3ª	57 ^a	0,2ª	5,2ª	0,537 ^f	0,09	0,43
U(VI))/Cox		1-10 ^b		0,12 - 0,25 ^b	3-15 [⊳]	0,537 ^f	0,21	0,95
U(VI)/Cox brut	Batch	-	-	-	1,15 ^c	-	-	-
U(VI)/Cox brut	Batch	-	-	-	7,6*	-	-	-
HDO/Cox	Diffusion Maquette 4	21-26ª	1 ª	80-120ª	inerte	2,44 ^e	1	1
Na⁺/Cox	Diffusion entrante Maquette 2	33 ^d 45 ^a	3,2 ^d	32,3 ^d 83,3 ^a	0,33 ^d 0,15ª	1,33 ^g	1,4	10,1
Cs⁺/Cox	Diffusion entrante Maguette 2	190 ^d 200 ^a	=f[Cs]	3,5 ^d 2,8-3,7 ^a	20 ^d 15-52 ^a	2,06 ^g	8,09 8,51	9,58 10,08
CaEDTA/Cox	Diffusion entrante Maquette 3	3,9ª	64 ^a	0,4 ^a	3,8ª	0,519 ª	0,04	0,12
Cl ⁻ /Cox	Diffusion entrante (Cellule)	6,52 ^h	1 ^h	100 ^h	0 ^h	2,03 ^h	0,28	0,32

Forme du profil de diffusion & mécanisme de rétention :

Le profil de diffusion d'uranium (**Figure 42 b**) atteint une profondeur d'environ 2 mm dans l'échantillon pour une durée de 131 jours. On peut noter qu'une irrégularité dans le profil apparait vers 1 mm de profondeur, indiquant une possible accumulation d'élément à cette profondeur. Ce genre d'observations peut indiquer une réaction de réduction, comme dans le cas analogue du sélénium (IV) (**Figure 42a**, Frasca, 2011 ; Savoye *et al.*, 2012).



Figure 42 : (a) Profil de diffusion du Sélénium (IV) dans la roche argileuse du Cox.
 Cartographie correspondante mesurée en μ-XAS. (Savoye et al., 2012)
 (b) Profil diffusion d'U mesuré dans ce travail.

L'hypothèse expliquant ces profils « discontinus » est la suivante. Les conditions sub-oxiques en BAG ne suffisent pas à imposer des conditions « réductrices » pour les systèmes broyés. Certaines espèces, Se(IV), U(VI), uranium, sont ainsi métastables en batch. Cependant, des conditions plus réductrices s'imposent à partir d'une certaine profondeur dans les échantillons solides, par exemple grâce à la présence de minéraux réduits non perturbés (pyrite, Fe(II) des minéraux argileux). Ces conditions induisent alors la réduction de Se(IV). La question se pose donc d'une possible réduction

d'U(VI) de manière analogue, et d'un éventuel front de précipitation lié à la faible solubilité d'U(IV). La présence d'hétérogénéités dans les profils de diffusion laisse envisager ce type de mécanisme. Des essais complémentaires restent néanmoins nécessaires pour démontrer cette hypothèse. Il est par exemple prévu de tester fin 2020 deux techniques en parallèle : l'abrasion du profil de diffusion sortante et cartographie en XPS d'une face correspondante.

Implications pour le transport d'uranium en milieu géologique :

Aucune étude ne décrit le retard diffusif de l'élément U dans la roche du Cox, en prenant en compte les différents degrés rédox (IV, V, VI). Des données partielles sont disponibles sur le rôle de l'adsorption d'U(IV), par exemple sur les sulfures (Eglizaud, 2006 ; Wersin *et al.*, 1994). Différents effets liés à la précipitation sont observés sur le transport d'U, comme la réduction-précipitation d'U(VI), ou encore le transport colloïdal d'U(IV) (Descostes, 2017). Concernant l'adsorption d'U(IV), des points d'oxydation peuvent apparaitre sur la pyrite, pilotant ainsi la sorption d'U(IV) (Wersin *et al.*, 1994). Un autre mécanisme connu est la réduction biotique (Phrommavanh, 2008) ou abiotique (Descostes, 2017) d'U(VI) en composé à valence mixte U(IV, V, VI). Dans le cas du Cox, et en absence de données « directes », on peut utiliser l'analogie entre les espèce d'U(IV) et le Th(IV) de charge et de taille analogue, et d'adsorption réversible supposée semblable.

L'U(IV) est peu soluble en conditions réductrices car majoritairement présent sous forme d'uraninite (UO_{2(s)}) ou coffinite (U(SiO₄)_{1-x}(OH)_{4x}). Les concentrations d'uranium mesurées à l'équilibre sont de l'ordre de 1 à 3 x 10⁻⁹ mol.L⁻¹, et peuvent augmenter jusque 5 x 10⁻⁹ mol.L⁻¹ dans les forages ayant été soumis à des oxydations partielles (Descostes 2017; Données Andra-CEA non publiées). En comparaison d'U(VI), la rétention et la diffusion d'U(IV) sont élevées, avec R_d(Th(IV)/Cox) ~ R_d(U(IV)/Cox) ~ 1-3 × 10⁴ L.kg⁻¹ (Bradbury et Baeyens, 2015, Fralova *et al.*, 2021) et D_e(Th(IV)/Cox) ~ 2 x 10⁻¹⁰ m².s⁻¹ (Dagnelie, données non publiées). Cette différence de diffusivité vient du phénomène « d'accélération » en surface pour les cations, i.e. Π(cations) >1 (Melkior et al., 2007), tandis que les anions [Ca_xUO₂(CO₃)₃]^{2(x-2)} sont exclus (Π(anions) <1 (Dagnelie *et al.*, 2014). Ainsi la concentration d'U(VI) en solution peut être $\sim 10^3$ fois supérieure à celle d'U(IV), mais sa diffusion et sa rétention ~ 10³ fois plus faible. La contribution de ces espèces au transport de l'élément est donc à estimer. On pourra considérer en première approche que sur des temps « courts » (~années), l'équilibre entre U(IV) et U(VI) ne soit pas atteint. Aux temps plus longs, s'il un équilibre s'établit entre U(IV)(s), U(IV)(aq.) et U(VI)(aq.), les paramètres cinétiques de précipitation d'U(IV) ainsi que la quantité de phase réductrice (e.g. Fe^{II} électro accessible) deviennent primordiaux. Ce type de mécanisme de transport et de modélisation sort du cadre de cette étude. On pourra cependant se référer à d'autres études, par exemple sur les mécanismes de transport géologique d'uranium dans les milieux de type uranium « roll front deposit » (Brown et al., 2014).

La **Figure 43** illustre la modélisation des contributions respectives d'U(IV) et U(VI) avec la géométrie de l'essai expérimental. Les paramètres de transport de Th(IV) ont été utilisés pour la modélisation d'U(IV). La concentration d'U(IV) est fixé à 1×10^{-9} mol.L⁻¹ proche de la valeur de solubilité observée *insitu*. La concentration d'U(VI) varie de 10^{-9} à 10^{-6} mol.L⁻¹.



Figure 43 : Modélisation des expériences de diffusion entrante. Contributions d'U(IV) et U(VI) sur la décroissance en solution (en haut) et le profil solide à 130 jours (en bas).

A contrario d'U(VI), la décroissance de [U(IV)] en solution est immédiate et atteint 90% à 1 jour, du fait de la valeur élevée $R_d(U(IV)/Cox) \sim 2 \ 10^4 \ L.kg^{-1}$. La rétention d'U(IV) affecte peu les résultats tant que [U(VI)] > 10⁻⁸ mol.L⁻¹. Pour [U(VI)] $\leq 10^{-8} \ mol.L^{-1}$ la contribution d'U(IV) à la décroissance devient majoritaire. Concernant le profil de diffusion, la présence d'une seconde espèce modifie le profil diffusif. Le profil présente alors une discontinuité aux alentours d'une profondeur de 2 mm. Ce type de phénomène a été observé par exemple lors de la diffusion du cuivre dans l'argile à Opalinus (Altmann *et al.*, 2012), du fait de l'hétérogénéité du milieu.

La **Figure 43** montre la comparaison des données expérimentales avec la modélisation précédente. Dans les conditions expérimentales, *i.e.* $[U(VI)] \sim 10^{-6}$ mol.L⁻¹, la contribution d'U(VI) sur la forme du profil solide est prépondérante devant celle d'U(IV), ce qui est cohérent avec les modélisations. Les concentrations faibles attendues au centre du profil sont « difficilement » mesurables expérimentalement, du fait du bruit de fond en uranium naturel. L'utilisation d'isotopes spécifiques d'U ou de techniques complémentaires à l'abrasion fournissant une distribution spatiale permettrait de réaliser des essais complémentaires à concentrations plus faibles (U(VI) ~ 10^{-8} mol.L⁻¹) afin d'éprouver

les modèles correspondants. Un autre exercice intéressant serait la modélisation du transport réactif, prenant en compte l'équilibre entre U(VI)/U(IV) et la possible précipitation des produits formés. Un travail préliminaire de modélisation du transport réactif a ainsi débuté, mais concerne pour l'instant l'effet des perturbations chimiques, analogues à celles discutées dans le **Chapitre III**.

3. SYNTHESE SUR LES DONNEES DE DIFFUSION

Ce chapitre compile les résultats obtenus sur le transport diffusif d'U dans la roche argileuse du Cox. Des données complémentaires non détaillés ici sont disponibles sur Th(IV), et sont utilisées par analogie pour U(IV). Les paramètres de transport ajustés sont les coefficients de diffusion effectif, D_e, et la porosité apparente, $\alpha = R \epsilon$, qui peut être reliée à un facteur retard (R) et un coefficient de distribution solide / solution (R_d). Les données antérieures disponibles sur la diffusion pour le système U/COx sont peu précises du fait du manque de données (1 expérience unique) et de la mauvaise résolution spatiale des profils de diffusion. Dans ce travail, un développement spécifique a été effectué afin d'améliorer la justesse des mesures. Ainsi 3 expériences de diffusion entrantes ont été réalisées et la mesure de profils de diffusion améliorée avec une technique d'abrasion. L'ensemble des résultats expérimentaux, *i.e.* 3 suivis de décroissance amont à volumes variables, et 2 profils diffusifs, ont été ajustés simultanément afin d'optimiser un unique jeu de paramètres diffusifs. La bonne adéquation des données expérimentales à la modélisation confirme l'adéquation du modèle choisi, de transport non réactif en 1D. Par ailleurs, l'utilisation d'un jeu complet de données expérimentales a permis de contraindre les paramètres ajustés, améliorant ainsi la précision sur les données quantifiées : $D_e(U(VI)/Cox), \alpha(U(VI)/Cox))$ (et $D_e(Th(IV)/Cox), \alpha(Th(IV)/Cox)$ non détaillés ici).

Les coefficients de diffusion effectifs mesurés sont du même ordre de grandeur que les données antérieures et en améliorent la précision. Pour U(VI), le bon accord de la valeur ajustée avec les données antérieures est remarquable, au regard de la répétabilité de ce type d'expériences sur échantillon naturel (variabilité d'un facteur 3 sur $D_e(H_2O)$, et de 40 % sur $\alpha(H_2O)$), et de la différence de montage expérimental : V(solution)/m(roche) = 1,6 L.kg⁻¹ dans ce travail, contre V(solution)/m(roche) = 3 10⁻³ L.kg⁻¹ pour les travaux antérieurs (Essai sur maquette, Dagnelie et Giffaut, 2015). Par ailleurs, ces données sont également en accord avec les hypothèses faites au chapitre précédent sur les espèces diffusantes. Pour Th(IV), et par analogie pour U(IV), la valeur De(Th(IV)/Cox) ~ 2 × 10⁻¹⁰ m².s⁻¹, supérieure à De(H2O), traduit le phénomène d'accélération des cations fortement sorbés à proximité des surfaces. Pour U(VI), la valeur mesurée $D_e(U(VI)/Cox) \sim 0.67 \times 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, inférieure à $D_e(H_2O)$, traduit un phénomène d'exclusion de taille et de charge (négative) de l'espèce diffusante, en accord avec une spéciation aqueuse dominée par [Ca_xUO₂(CO₃)₃]^{2(2-x)-}. Les espèces diffusantes anioniques et de grande taille ont affecté en effet par une tortuosité et une constrictivité supérieure, jusqu'un ordre de grandeur, aux traceurs inertes. Ce phénomène est quantifié par un facteur d'exclusion Π(U/Cox) ~ 0,13, analogue aux mesures effectuées sur certain complexes anioniques, e.g. Π([Ca-EDTA]²/Cox) ~ 0,12, ou encore Ca-Oxalate.

Les coefficients de porosité apparente permettent de calculer un coefficient de distribution solide solution. Les valeurs quantifiées, $R_d(U/diffusion/Cox) \sim 5.4 \pm 0.4 L.kg^{-1}$, sont bien contraintes et en accord avec les données antérieures. Par ailleurs, ces valeurs sont en excellent accord avec les données mesurées au chapitre précédent (Chapitre III), avec U(VI) en suspension : $R_d(U(VI)/batch/Cox) \sim 7.5 \pm 1.6 L.kg^{-1}$. Ce résultat confirme que le retard à la diffusion, est piloté par l'adsorption des espèces d'U(VI) dans la gamme de concentration utilisée (>10⁻⁷ M), et dans les conditions expérimentales : i.e. distance de diffusion ~ 1-3 mm et durée de diffusion < 150 jours.

Aucun front de réduction de U(VI) en U(IV) n'a pu être clairement établi dans ces conditions, contrairement aux observations faites pour Se(IV), mais à des concentrations bien plus élevées ([Se] ~10⁻³ M). Toutefois, une hétérogénéité remarquable des profils de diffusion est observée pour des distances de 1 à 2 mm de diffusion, profondeur à partir de laquelle les conditions réductrices de la roche, sont mieux imposées qu'en suspension. Ce résultat est encourageant et plusieurs expériences sont proposées pour focaliser l'étude sur les équilibres U(IV)/U(VI) dans les échantillons solides. Une expérience de diffusion sortante est actuellement en cours de finalisation (suivi liquide présenté ici, profil d'abrasion à venir). Ces données seront utiles pour évaluer la réversibilité ou non du phénomène de rétention, ainsi que la possible accumulation locale dans des micro compartiments géochimiques.

D'autres essais seraient nécessaires afin de focaliser les résultats sur la répartition d'U dans la zone d'intérêt mise en évidence. Un exercice de modélisation a donc permis d'évaluer les contributions respectives de U(IV) et U(VI) attendues en fonction des différentes concentrations utilisées. Ce travail permettra de dimensionner au mieux les gammes de concentrations à utiliser en solution et la sensibilité nécessaire afin d'identifier la contribution d'U(IV) au transport diffusif.

Chapitre V. Mécanismes microscopiques de rétention de l'uranium

CHAPITRE V : MÉCANISMES MICROSCOPIQUES DE RÉTENTION DE L'URANIUM

CHAPITRE V : MÉCANISMES MICROSCOPIQUES DE RÉTENTION DE L'URANIUM

La spéciation de l'uranium en solution, et sa rétention à la surface des minéraux, déterminent sa mobilité dans l'environnement. De nombreux cas démontrent l'importance des ligands inorganiques sur la spéciation de l'uranium : présence de silicates, de phosphates ou de carbonates. Dans le cadre de cette étude, avec les conditions géologiques imposées par la roche argileuse du Callovo-Oxfordien, ce sont les concentrations en carbonates dissouts, CO_3^{2-} , et la concentration des alcalino-terreux, Ca^{2+} et Mg^{2+} qui pilotent la spéciation d'uranium (et donc indirectement le pH et la pression partielle en $CO_{2(g)}$). Comme nous venons de le voir dans les chapitres l, et III, le système uranium / roche argileuse présente une sensibilité extrême et remarquable à ces paramètres physico-chimiques. Au vue de cette sensibilité, la variabilité des constantes de formation des complexes ternaires [$Ca_xUO_2(CO_3)_3$]^{2(x-2)} dans la littérature, rend délicate l'évaluation rigoureuse de la spéciation aqueuse d'U(VI) en conditions *in situ* (% des espèces avec x = 0, 1, 2). Une vérification microscopique est donc proposée afin de conforter la prédominance de l'espèce [$Ca_2UO_2(CO_3)_3$]⁰ proposée dans cette étude à partir de la revue critique des modèles. Pour ce faire, des essais de spectroscopie laser résolue en temps (SLRT) ont été effectués sur différents matériaux récupérés à la fin d'essais de rétention dédiés : solide avec de l'uranium sorbé, suspension, et solution surnageant.

Par ailleurs, l'hypothèse de formation des complexes ternaires de surface fait encore l'objet de controverses. Ce sujet est d'autant plus important que les modèles sont particulièrement sensibles à ces hypothèses. Ainsi, une caractérisation microscopique de la nature des complexes d'uranium adsorbés permettrait de valider le caractère mécanistique des modèles opérationnels disponibles, et ainsi d'en assurer une meilleure robustesse dans des conditions différentes de celles utilisées pour leur ajustement. Des preuves spectroscopiques sont disponibles sur certains systèmes, en particulier à des concentrations élevées ou sur des phases modèles purifiées (montmorillonite, etc.). Cependant, les discussions précédentes montrent que les assemblages de minéraux peuvent présenter des spécificités. Des preuves spectroscopiques sur les matériaux naturels paraissent ainsi nécessaires. Des essais de spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourrier, par réflectance totale atténuée (ATR-FTIR), ont été développées en ce sens, en solution et sur le solide en milieu calcaire. La difficulté des essais développés dans ce chapitre est l'évaluation de la spéciation d'uranium à partir d'échantillons solides naturels et dans des conditions les plus proches des conditions *in situ.* L'objectif étant d'évaluer la contribution et la nature des espèces d'uranium en surface des minéraux argileux.

1. RÉTENTION SUIVIE IN-SITU EN SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER (ATR-FTIR)

La spectroscopie ATR-FTIR permet d'étudier la spéciation de l'uranium en solution aqueuse et à la surface minérale. Alors que de nombreuses données sont disponibles dans la littérature sur matériaux purs (oxydes, etc.) et de forte surfaces spécifiques, **les mesures sur les échantillons naturels sont délicates et plus rares (**Schmeide *et al.*, 2014). Les données d'ATR-FTIR sur l'adsorption d'uranium rapportées dans la littérature concernent principalement les oxydes simples, tels que Al₂O₃ (Lefèvre *et al.*, 2004 ; Muller, 2008; Jo *et al.*, 2018) ou les silicates, SiO₂ (Troyer *et al.*, 2016). Cependant, les études sur les aluminosilicates sont encore limitées. Faute de données sur l'illite, les données de littérature sur la montmorillonite sont prises en référence, ce minéral possédant la structure la plus proche de l'illite et d'autres phase argileuses présentes dans l'argilite du Cox (sous forme d'interstratifié, illite / smectite).

1.1. Conditions expérimentales

Le technique d'ATR-FTIR a été testé pour l'adsorption d'U(VI) sur des échantillons d'illite purifiée et sur la fraction argileuse du Cox, i.e. inférieure à 2 µm (préparation décrite dans Rasamimanana, 2016). L'utilisation de ces deux matériaux permet entres autres de vérifier l'hypothèse selon laquelle l'illite est la phase majeure adsorbant l'uranium dans l'argilite du Cox.

L'appareil est réglé avec le solide déposé sur le cristal d'ATR et l'acquisition du signal lancée après réhydratation du solide mis sous circulation de solution (NaCl, 0,1 M sous $N_{2(g)}$). Après avoir obtenu une ligne de base constante, des aliquotes d'une solution mère d'uranium ([UO₂(NO₃)₂] ~ 1 × 10⁻⁴ mol.L⁻¹) sont injectés dans le système. Au besoin, de la soude fraîche 0,1 M est ajoutée pour neutraliser le pH acide dû à l'hydrolyse de UO₂(NO₃)₂. L'ajout successif des aliquotes d'uranium en plusieurs étapes permet d'étudier l'effet d'augmentation de [U(VI)] sur sa rétention. Par la suite, l'ajout en plusieurs étapes de solution d'hydrogénocarbonate ([NaHCO₃] ~ 5 × 10⁻² mol.L⁻¹) permet d'évaluer l'effet des carbonates sur la rétention de l'uranium. Enfin, la réversibilité de la rétention est vérifiée par acidification avec HCI (1 mol.L⁻¹). L'acidification, qui doit permettre la désorption totale, renseigne sur une éventuelle rétention par précipitation de surface. Les concentrations finales avec les valeurs pH sont présentées dans le **Tableau 19**.

Etape	[NaCl] ^{theor} (mol.L ⁻¹)	[U] ^{theor} (mol.L ⁻¹)	[CIT] ^{exp} (mol.L ⁻¹)	рН ^{ехр} (± 0.2)
0*	0,1	0	< 4 × 10 ⁻⁵	~ 7
1	0,1	~ 2 × 10 ⁻⁵	< 4 × 10 ⁻⁵	~ 7
2	0,1	~ 4 × 10 ⁻⁵	< 4 × 10 ⁻⁵	~ 7
3	0,1	~ 6 × 10 ⁻⁵	< 4 × 10 ⁻⁵	~ 7

Tableau 19 : Conditions des expériences ATR-FTIR.

Chapitre V. Mécanismes microscopiques de rétention de l'uranium

4	0,1	~ 6×10^{-5}	~ 5 × 10 ⁻⁴	~ 8,5
5	0,1	~ 6 × 10 ⁻⁵	~ 1,5 × 10 ⁻³	~ 8,5
6		[HCI] 1 × 10 ⁻⁴	~ 4	

Etant donné la sensibilité du système vis-à-vis de la concentration en carbonates, les valeurs de [CIT] ont été vérifiées expérimentalement après prélèvement. Les mesures en conditions « sans carbonates » (étapes 0-3) confirment les valeurs basses de [CIT] < 4 × 10⁻⁵ moL.L⁻¹, de l'ordre de la quantité résiduelle dans l'eau Mili-Q® après bullage à $N_{2(g)}$ (**Figure 31**). On pourra noter toutefois que l'acquisition de signal a nécessité des concentrations sur-saturées en uranium, [U] ~ 2 × 10⁻⁵ – 6 × 10⁻⁵ M. Les phénomènes de précipitation sont limités devant les phénomène d'adsorption, grâce à la faible durée de manipulation (< 12h). Cependant, ces concentrations focalisent l'étude sur les sites majeurs de sorption (sites faibles), avec une saturation probable dans cette gamme de concentration (Bradbury et Baeyens, 2005a). Des calculs de spéciation d'uranium, associés aux compositions des solutions à chaque étape sont présentés dans le **Tableau 20.**

Tableau 20 : Spéciation de l'uranium avec des conditions différentes. Les calculs ont été effectués à l'aide de PHREEQC v.3 (Parkhurst et Appelo, 1999, 2013) avec la base de données THERMOCHIMIE (Giffaut et al., 2014).

% espèce	Etapes 1-3	Etape 4	Etape 4	
en solution% dans la	[CIT] < 4 × 10 ⁻⁵	[C.I.T] ~ 5 × 10 ⁻⁴	[C.I.T] ~ 1,5 × 10 ⁻³	
solution	(mol.L ⁻¹)	(mol.L ⁻¹)	(mol.L ⁻¹)	
UO ₂ ²⁺	0,1	0	0	
$\rm{UO}_2(OH)^+$	4	0	0	
UO ₂ (OH) ₂	4	0	0	
UO ₂ (OH) ₃	0,6	0	0	
(UO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺	0,3	0	0	
UO ₂ (CO ₃)	5	0	0	
(UO ₂) ₂ (CO ₃)(OH) ₃	<u>86</u>	0	0	
UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	0,8	10	5	
UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	0	<u>90</u>	<u>95</u>	

1.2. Résultats expérimentaux et interprétation microscopique

En solution aqueuse, l'ion uranyl, $[UO_2]^{2+}$, présente une bande d'absorption du mode v₃ à 961 cm⁻¹ (Quilès et Burneau, 2000). Si une complexation en solution ou aux interfaces minéral/solution a lieu, la fréquence de bande d'absorption du mode v₃ diminue en raison d'une diminution de la constante de force U-O. Si le décalage représente plus de 10 cm⁻¹ par rapport aux espèces en solution, la formation de complexe uranyl de sphère interne à la surface de la montmorillonite est considérée. Une coordination $[UO_2]^{2+}$ par échange ionique (attraction électrostatique) ne devrait pas déplacer la fréquence de vibration d'une telle ampleur (Lefèvre, 2004). Les valeurs de v₃ des espèces aqueuses d'uranium sont présentées dans le **Tableau 21**.

Complexe	v ₃ (U/C-O) cm ⁻¹
UO2 ²⁺	961 ª,964ª
UO₂(OH)⁺	941 ^a
UO ₂ (OH) ₂ ⁰	918 ª,922 ª
UO ₂ (OH) ₃ ⁻	895 ^a
UO ₂ (OH) ₄ ²⁻	872 ª,870 ª
(UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺	941 ª,943 ª
(UO ₂) ₃ (OH) ₅ +	926 ^a ,925 ^a
UO ₂ (CO ₃) ₃ -4	1345 ^b ,1530 ^b

Tableau 21 : Fréquences de vibration des complexes d'uranium en solution a) Muller et al., 2008 ; b) Bargar et al .,1999.

Les résultats des mesures ATR-FTIR effectuées sur l'illite et la fraction argileuse du Cox sont illustrées dans la **Figure 44.** Le spectre montre uniquement des espèces à la surface et pour obtenir les spectres des espèces en solution il est nécessaire d'utiliser des concentrations plus élevés. Cela reste délicat, au regard de la solubilité d'U(VI) dans ces conditions. Dans ces graphiques, deux parties du spectre peuvent être distinguées. Une partie est représentative de l'ion uranyle $v_3(U(VI)) \in 850-1000$ cm⁻¹, avec trois bandes à 913 cm⁻¹; 942 cm⁻¹; 986 cm⁻¹. L'autre partie est représentative de l'ion carbonate $v_3(CO_3^{2-}) \in 1300-1500$ cm⁻¹, avec deux bandes à 1385 cm⁻¹, 1526 cm⁻¹.

Chapitre V. Mécanismes microscopiques de rétention de l'uranium



Figure 44 : Spectre ATR-FTIR d'adsorption d'uranium sur a) l'illite conditionnée sous forme sodique b) la fraction argileuse du Cox conditionnée sous forme sodique.

Adsorption de l'uranyle :

La **Figure 45** regroupe les résultats obtenus sur la phase argileuse du Cox et sur l'illite purifiée pour v₃[U(VI)] \in 850-1000 cm⁻¹. La figure montre l'évolution des intensités des trois bandes à 913 cm⁻¹; 942 cm⁻¹; 986 cm⁻¹ avec le changement des conditions expérimentales. Le signal de ces trois bandes augmente avec la concentration en uranium, confirmant la correspondance à l'adsorption d'uranium. Au contraire, la présence des carbonates dans la solution diminue l'intensité du signal. Ainsi la désorption d'uranium est observée, car les carbonates forment des complexes binaires [UO₂(CO₃)_x]^{2(1-x)} peu sorbés sur l'argile. La désorption totale de l'uranium est vérifiée et immédiate, avec l'ajout de HCl, ce qui confirme la réversibilité du processus observé (adsorption et non précipitation de surface). Ainsi la conformité des mécanismes de rétention pour les deux matériaux étudiés (fraction argileuse du Cox et illite) est observée. Cela confirme également que **l'illite est une des phases absorbante prédominante d'U(VI) dans le Cox** pour ces conditions. Cette dernière observation, qui peut paraître évidente pour les système cation / roche argileuse mérite d'être soulignée. En effet, il est à noter que sur des temps géologiques, **les profils d'uranium naturel observés (précipités d'U(IV)) ne sont pas** corrélés avec les phases argileuses, mais plutôt avec les phases minoritaires en milieu réducteur (sulfures et matières organiques naturelle) (Serra, 1984).

Néanmoins, il est peu probable que la bande à 986 cm⁻¹ représente l'ion uranyle ou un de ses produits d'hydrolyse, car le décalage de valeur va dans le sens positif, ce qui contredit une diminution de force de la liaison U-O. La nature exacte de cette bande reste donc sujette à caution.



Figure 45 : Evolution des bandes observées avec l'augmentation de [U(VI)] (gauche) et [HCO₃-] (droite).

Adsorption des espèces carbonatés :

En général, la bande d'étirement de v_3 (C-O) apparaît dans la région comprise entre 1700 et 1200 cm⁻¹. Un carbonate libre de géométrie D3h présente un unique pic compris entre 1500 et 1300 cm⁻¹ car la bande v₃ (C-O) est doublement dégénérée. Dans le cas où le ligand anionique carbonate est déformé par des liaisons chimiques, la symétrie passe de D3h à C2v. Dans ce cas C2v, le pic IR est divisé en deux pics à environ 1500 cm⁻¹ (Lefèvre et al., 2004). La distance entre les bandes de vibration symétrique et asymétrique fournit donc des informations sur la configuration de complexation du carbonate avec l'U(VI). Cette information permet logiquement de distinguer adsorption de carbonates libres de complexes binaires [UO₂(CO₃)_x]^{2(1-x)}. Une étude in situ ATR-FTIR de la sorption d'U(VI) sur de la diorite naturelle (Aspö) suggère que les bandes à 1525 et 1356 cm⁻¹ ($\Delta v = 169$ cm⁻¹) proviennent de la sorption de tricarbonates d'uranyle sur la surface minérale (Schmeide et al., 2014). Selon les données spectroscopiques rapportées dans Jo et al., 2018, deux bandes à 1508 cm⁻¹ and 1377 cm⁻¹ suggèrent une formation de complexe ternaire de surface site-U(VI)-CO₃. La séparation entre les deux pics, $\Delta v \sim$ 131 cm⁻¹ est attribuée à l'état bidenté du carbonate lié aux complexes de surface U(VI) sur l' y-alumine. Néanmoins dans les spectres obtenus dans le cadre de ce travail, l'intensité des bandes autour de la valeur 1377 cm⁻¹ en présence d'uranium en solution reste comparable aux valeurs de bruit de fond. Cette valeur est trop faible pour quantifier un écart Δv entre deux bandes de carbonates. La répétition de ces expériences est nécessaire afin d'en améliorer le protocole expérimental, par exemple en minimisant le bruit de fond.

2. CARACTÉRISATION EN SPECTROSCOPIE LASER RÉSOLUE EN TEMPS (SLRT)

La spectroscopie de fluorescence laser, résolue en temps (SLRT) est une technique sensible, et dont la composante temporelle permet la détection sélective des espèces luminescentes. La complexation de l'uranyle par les carbonates a longtemps été considérée comme difficilement détectable par SLRT, du fait d'une faible luminescence de $[UO_2(CO_3)_x]^{2(1-x)}$ à température ambiante (Kato *et al.*, 1994). Néanmoins, l'application aux systèmes d'uranyle a démontré une pertinence pour l'analyse des traces d'uranium (Moulin *et al.*, 1990 ; Vercouter *et al.*, 2008). Les résultats sur l'hydrolyse d'U(VI) ont fourni des signatures spectroscopiques individuelles des principaux composants. Par ailleurs, un autre intérêt de cette technique est d'être expérimentalement réalisable sur support solide aussi bien qu'en solution. Des essais en SLRT ont donc été réalisés sur différents matériaux issus d'essais de rétention.

2.1. Conditions et résultats expérimentaux

Les mesures en SLRT ont été réalisées sur trois matériaux différents issus d'essais de rétention sur Cox décarbonaté :

- i. Sur le liquide surnageant, prélevé à l'équilibre (> 24h)
 Concentrations mesurées : [U(VI)]_{eq} ~ 1,8 × 10⁻⁶ mol.L⁻¹; [CIT] ~ 8,3 × 10⁻⁴ mol.L⁻¹;
 [Ca] ~ 1,4 × 10⁻³ mol.L⁻¹, pH ~ 8 (solution en contact à l'éair libre durant la mesure).
- ii. Sur le solide, récupéré et séché après centrifugation
 Cox décarbonaté, [U(VI)]_{ads} = 30,1 ± 4 ppm, R_d(U(VI)/Cox) ~ 80 L.kg⁻¹.
- iii. Sur la suspension (solution i. + solide ii.) mélangée avant mesure
 Rapport solution sur solide ~ 50 mL g⁻¹.

Les conditions de l'essai de rétention ont été choisies afin de maximiser la quantité d'uranium sorbé, tout en se rapprochant des conditions de l'eau porale du Cox. La spéciation associée est présentée dans la **Figure 46**. Le calcul de la spéciation est effectué avec des constantes $\log_{10}\beta^{\circ}(CaUO_2(CO_3)_3^{2-}) = 27,2 \pm 0,04$ et $\log_{10}\beta^{\circ}(Ca_2UO_2(CO_3)_3) = 30,49 \pm 0,05$ de Shang et Reiller, (2020), incluant les paramètres du modèle SIT. Les espèces prédominantes dans les conditions expérimentales à pH = 8 sont les $[CaUO_2(CO_3)_3]^{2-} \sim 64 \%$, $[Ca_2UO_2(CO_3)_3]^0 \sim 23\%$, et enfin $[UO_2(CO_3)_3]^{4-} \sim 13\%$.

Les mesures sur la suspension ne sont pas détaillées ici, mais donnent des résultats analogues aux mesures sur la solution décrites ci-dessous. Aucune fluorescence n'a pu être mesurée sur les échantillons solides. Pourtant ces mêmes échantillons solides testés en rayonnement synchrotron (spectres XAS non présentés ici) montrent la présence d'U(VI) sorbé. Cette absence de signal SLRT sur échantillon solide, est une possible indication de voies de désexcitation non radiatives. Cette absence de signal de fluorescence, est en soit une possible indication de la présence Fer à proximité de l'uranyl sorbé (minéraux ferreux, ou fer structural des minéraux argileux).

Les résultats expérimentaux sur le liquide sont présentés dans la **Figure 47**. Les intensités de fluorescence sont représentées pour des délais initiaux variés (D = 46 - 158 ns). Ces spectres sont

caractéristiques des complexes carbonatés d'uranyl. Les longueurs d'ondes des pics caractéristiques trouvées à 464,31 ± 0,38, 483,30 ± 0,30, 503,18 ± 0,29, 524,26 ± 0,76 et 546,96 ± 2,25 nm (moyenne pondérée de tous les maximas de pics avec des incertitudes de 2 σ) sont en accord avec les valeurs de la littérature (Lee *et al.*, 2013, Bernhard *et al.*, 2001, Kalmykov et Choppin 2000). Parmi les caractéristiques des spectres, la durée du déclin de fluorescence est le critère le plus spécifique à chaque complexe (plus que la forme ou l'intensité de fluorescence). En milieu NaCl 0,1 mol.kg⁻¹, [UO₂(CO₃)₃^{4–}] présente un temps de décroissance court, τ (UO₂(CO₃)₃^{4–}) = (11,04 ± 0,11) ns, comparé à τ (CaUO₂(CO₃)₃)^{2–}) = (28,30 ± 0,57) ns et τ (Ca₂UO₂(CO₃)₃⁰) = (46,7 ± 2,7) ns (Shang et Reiller, 2019). Ainsi, les spectres de fluorescence est réalisé afin de caractériser les espèces présentes en solution.



Figure 46 : Spéciation d'uranium dans les conditions d'expériences des essais TRLFS [U(VI)]_{eq} ~ 1,8 × 10⁻⁶ mol.L⁻¹ ; [CIT] ~ 8,3 × 10⁻⁴ mol.L⁻¹ ; [Ca] ~ 1,4 × 10⁻³ mol.L⁻¹.



Figure 47 : Spectres de fluorescence (SLRT) mesurés sur les solutions $[U(VI)]_{eq} \sim 1.8 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$; $[CIT] \sim 8.3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[Ca] \sim 1.4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ pH}=8$.

2.2. Interprétation des données expérimentales

Les temps de décroissance de la luminescence sont déterminés en ajustant l'intensité totale de luminescence, intégrée sur l'ensemble du spectre entre 416 et 616 nm (**Figure 48**). La décomposition du déclin d'intensité de fluorescence avec une approche bi-exponentielle est préférable. En plus de l'ajustement bi-exponentiel, un ajustement par approche tri-exponentielle a été effectué afin d'estimer la sensibilité des durées de vie à la méthode d'ajustement. Les deux méthodes fournissent des durées de vie de fluorescence similaires : $T_1 = 8,0$ ns, et $T_2 = 23,0$ ns, correspondant à deux espèces en solution. Une troisième valeur de durée de vie de fluorescence, de l'ordre de $T_3 = 55$ ns, peut être observée et correspond potentiellement aux composées organiques naturellement présentent dans la roche du Cox et relâchés en solution.



Figure 48 : Ajustement tri-exponentiel du déclin de fluorescence d'U(VI) en solution.

Les temps de décroissance ajustés à partir des mesures expérimentales aussi bien que les longueurs d'ondes des pics caractéristiques correspondent bien aux données des complexes $[Ca_xUO_2(CO_3)_3]^{2(1-x)}$ issue de la littérature. L'espèce prédominante avec un déclin de fluorescence $T_2 = 23,0$ ns. Cette valeur correspond à l'espèce mono-calcique, pour laquelle $T(CaUO_2(CO_3)_3)^{2^-}$ = (28,30 ± 0,57) ns (Shang et Reiller, 2019). L'espèce secondaire présente un déclin de fluorescence $T_2 = 8,0$ ns. Ce résultat correspond à l'espèce tri carbonatée de déclin de fluorescence $T(UO_2(CO_3)_3^{4^-}) = (11,04 \pm 0,11)$ ns. La légère différence de valeurs et l'absence d'espèce [Ca₂UO₂(CO₃)₃]⁰ peut être expliquée par la décarbonatation partielle de l'échantillon, en contact avec l'atmosphère, possiblement favorisant le déplacement vers le complexes [UO₂CO₃]⁰, avec un déclin de fluorescence plus court. Ainsi la spéciation avec l'espèce prédominante [CaUO₂(CO₃)₃]²⁻ calculée dans l'eau porale du Cox, après revue des valeurs log₁₀ β° (CaUO₂(CO₃)₃²⁻) = 27,2 et log₁₀ β° (Ca₂UO₂(CO₃)₃) = 30,49 semble confirmée. Cette caractérisation spectroscopique soutient les résultats discutés dans la section **1.2.2 Uranium en milieu complexant** sur la sensibilité des calculs de spéciation d'U(VI) en présence de calcium et carbonates.

3. SYNTHÈSE SUR LES MÉCANISMES MICROSCOPIQUES

Un certain nombre d'études, en particuliers en spectroscopies, visent à identifier la spéciation de l'uranium en solution et à la surface des minéraux. De nombreuses études se sont concentrées récemment sur l'uranium, en particulier pour les milieux environnementaux et en présence de carbonates. Néanmoins la sensibilité du système aux conditions chimiques est telle que les calculs de spéciation sont parfois insuffisants. La détermination récente de nouveaux complexes ternaires [UO₂(CO₃)_x]^{2(1-x)} et [Ca_xUO₂(CO₃)₃]^{2(x-2)} (Bernhard *et al.*, 2001) a montré que la réévaluation des modèles de complexation de surface existants est nécessaire, pour tenir compte de la formation éventuelle des complexes de surface U(VI)/CO₃. Par ailleurs, la preuve spectroscopique de la formation de complexes de surface ternaire U(VI)/CO₃ a été présentée par Bargar *et al.* (1999, 2000), et les études précédentes n'ont pas tenu compte de leur occurrence. Une attention particulière doit donc être portée aux études dans les milieux complexes, afin de vérifier les calculs de spéciation en solution et en surface, avec des techniques expérimentales adaptées, et autant que possible dans les conditions environnementales. C'est dans ce cadre que des expériences en ATR-FTIR, en SLRT, ainsi que d'autres techniques non présentées ici (XPS, XAS) ont été testées.

Concernant la spéciation en solution, les mesures en SLRT permettent de conforter les calculs de spéciation en caractérisant de manière univoque les complexes majoritaires d'U(VI) dans des échantillons « naturels » solides ou liquides. **Ainsi les complexes d'uranyle tricarbonatés et monocalcique ont été identifiés lors d'une première série expérimentale de rétention en suspension.** Une seconde série de mesures, planifiée en fin d'année sur un échantillon avec l'eau porale issue de forage *in situ*, devrait permettre de conforter les modélisations proposées dans le chapitre III. Il est cependant à noter que cette technique n'est pas adaptée aux espèces d'U(IV) et que la présence de Fer possiblement dans l'environnement chimique d'U(VI) sorbé atténue le signal de fluorescence issu des échantillons solides.

Concernant la spéciation en surface, la technique expérimentale développée en ATR-FTIR, bien que difficile à mettre en œuvre sur échantillon naturel, fournit des données microscopiques à l'interface solide solution. L'optimisation des conditions expérimentales, en particulier avec des solutions sursaturées a permis de quantifier et de suivre *in situ* la sorption d'U(VI) sur la fraction argileuse du COx et sur l'illite purifiée. La vérification de l'effet des carbonates et la réversibilité du mécanisme confortent l'idée d'un mécanisme d'adsorption réversible d'U(VI) à la surface de l'illite, même si l'identification du pic lié au complexe d'uranyle est incomplète. **Aucun pic observable n'a pu être attribué à des complexes mixtes de surface : illite_UO₂-(CO₃)_x. Toutefois, il est à souligner que ce résultat n'est pas totalement contradictoire avec les chapitres précédents (Chapitres I et III**). Les complexes ternaires de surface (mono-carbonaté) étant évoqués comme hypothèse sur les sites de forts de complexes ternaires sur les sites de complexation faibles. Des développements restent nécessaires, en commençant par une diminution de bruit de fond en ATR-FTIR, afin d'identifier les espèces en faibles quantités. Des essais en présence de perturbations rédox prévus initialement n'ont pas pu être réalisés,

Chapitre V. Mécanismes microscopiques de rétention de l'uranium

mais seraient intéressants pour déterminer si la réduction précipitation de surface d'U(VI) en U(IV) est possible dans les conditions *in situ*, et apporter des indications sur les contributions respectives des différentes phases réductrices : minéraux argileux, sulfures, matière organique naturelle (Hoving *et al.*, 2019).

Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Dans le contexte du stockage géologique des déchets radioactifs, l'étude des mécanismes de rétention et de transport d'éléments d'intérêt est nécessaire mais demeure une tâche complexe. D'une part, la maîtrise des conditions géologiques est délicate, aussi bien lors d'expériences in situ, qu'en essai en laboratoire sur des échantillons conditionnés en boites à gants. D'autre part, la variété des éléments et des conditions à étudier est importante du fait des nombreux scénarios envisagés, des barrières multiples, et des échelles de distance et de temps impliquées. Ce travail s'intéresse à la migration d'U par diffusion dans la roche argileuse du Callovo-Oxfordien. Différent mécanismes de transport de l'uranium sont observés en environnement profond, en fonction des milieux et des durées mises en jeu. Par exemple, la migration d'U sur des temps géologiques peut être pilotée par le transport convectif en régime forcé, et stoppé en front de précipitation (dépôts de type « roll fronts »). Dans d'autres roches sédimentaires, l'accumulation d'uranium est observée dans des micro-compartiments géochimiques avec des environnements réducteurs, éventuellement corrélées avec les sulfures et la matière organique, plutôt qu'aux minéraux argileux. Dans ce travail, le transport diffusif d'U est étudié dans la roche argileuse du Callovo-Oxfordien, et la rétention est principalement considérée via les phases argileuses de la roche. L'espèce diffusante U(VI) est essentiellement en solution, et sa diffusion est retardée dans la roche via la rétention d'U(VI) et d'U(IV). Ce scénario est étudié à des temps « courts » de l'ordre de l'année, à l'échelle du laboratoire, et dans des conditions supposées à l'équilibre (champ lointain) ou en présence de perturbations chimiques (champ proche).

Cette étude s'inscrit dans la suite des travaux de Maia (2018), qui décrit en détail la sorption d'U(VI) sur différents minéraux argileux modèles et sur la roche argileuse du Cox, en fonction de la température. Des objectifs complémentaires ont donc été définis sur les mécanismes de transport diffusif, et l'effet de perturbations chimiques, en particulier d'oxydoréduction via les équilibres entre U(VI) et U(IV). Cependant, la revue des données bibliographique et les tests de sensibilité des modèles ont mis en évidence des limitations dans les hypothèses mécanistiques des modèles opérationnels disponibles. Suite à ces observations, certains objectifs expérimentaux ont été modifiés, afin de fournir des informations supplémentaires sur les mécanismes microscopiques de rétention d'U(VI). Cela a également nécessité le développement d'essais spécifiques dans des conditions maîtrisées, étant donnée la sensibilité extrême et remarquable des systèmes aux conditions physico-chimiques, notamment aux concentration en [CO₃]²⁻ et [Ca]²⁺.

Ainsi trois types d'essais expérimentaux ont été définis :

- des essais de rétention en suspension sur échantillons naturels ou perturbés,

- des essais de transport diffusif en cellule sur des échantillons solides « sains », visant à conforter les données de transport macroscopiques,

- des essais avec différentes techniques spectroscopiques sur échantillons solides ou liquides, visant à obtenir des information microscopiques complémentaires.

Ce manuscrit dresse le bilan des données acquises dans ce cadre.

Les expériences de rétention ont permis de mesurer un coefficient de distribution solution / solide, $R_d(U(VI)/Cox) = 7.5 \pm 1.6 \text{ L.kg}^{-1}$ dans des conditions analogues aux conditions *in situ*. Cette valeur, plus faible que celle d'U(IV), résulte de la formation de complexes ternaires d'uranyle $[Ca_xUO_2(CO_3)_3]^{2(x-2)+}$. L'effet de perturbations de l'équilibre chimique a été quantifié, en particulier en présence de molécules organiques. Cette démarche a permis de mettre en évidence une spécificité du comportement de l'uranium U(VI) par rapport à d'autres radionucléides, dont la rétention en présence de complexants est modifiée indirectement par déplacement des équilibres carbonato-calciques. Ces données de rétention sont confortées par les essais de diffusion sur roche « saine ». Un faible coefficient de diffusion effectif, De(U(VI)/Cox) de l'ordre de 10⁻¹² m².s⁻¹ a été quantifié. Le facteur d'exclusion correspondent, $[D_e(U(VI))/D_e(HDO)]/[D_0(U(VI))/D_0(HDO)] \sim 0.12$ est faible, ce qui atteste d'une exclusion de taille et de charge de l'espèce diffusante. Les essais de perturbation du potentiel redox et la caractérisation des profils diffusifs, n'ont pas mis en évidence de précipitation ou d'effet sur la rétention de l'uranium dans les gammes de temps mises en jeu (< 150 jours). Cependant, ces derniers profils de diffusion présentent des hétérogénéités à des profondeurs supérieures à 1 à 2 mm, dans des conditions plus réductrices qu'en suspension et mises en évidence par la réduction de Se(IV) dans des expériences similaires. Ces essais méritent des développements complémentaires, afin de confirmer la possibilité d'une immobilisation par réduction d'U(VI), ou au contraire d'une métastabilité d'U(VI), potentiellement liée à la prédominance des complexes ternaires.

Les études microscopiques confirment la présence des espèces neutres et négatives en solution. L'existence de complexes ternaires de surface, Site-O-UO₂(CO₃)_x, n'a pu être démontrée en spectroscopie d'ATR-FTIR, mais à des gammes de concentrations relativement élevées, mettant en jeu les sites de sorption dits « faibles » [U(VI)]_{éq.} > 10⁻⁶ M. L'hypothèse, d'une sorption de complexes ternaires sur les site dits « forts » des minéraux argileux, reste envisagée au regard des résultats des rétention à des concentrations plus basses [U(VI)]_{éq.} << 10⁻⁹ M. Etant donnée les controverses sur ces mécanismes, un exercice de sensibilité des calculs de spéciation et des calculs de rétention a été effectué en fonction des hypothèses mécanistiques disponibles, i.e. présence ou non de complexes mixtes en surface. Ce dernier point mérite la poursuite d'études spectroscopiques, à développer préférentiellement sur échantillons naturels. Par ailleurs, un travail complémentaire sur le rôle des micro-compartiments géochimiques sur les équilibres U(IV)/U(VI) serait intéressant, bien que difficile à mettre en œuvre du fait des cinétiques lentes en conditions *in situ*.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ahearne, J. F. (1997). Radioactive waste: The size of the problem. Physics Today, 50(6), 24-29.

Alexander, W. R., & McKinley, L. (Eds.). (2011). Deep geological disposal of radioactive waste.

Altmann, S., Tournassat, C., Goutelard, F., Parneix, J. C., Gimmi, T., & Maes, N. (2012). Diffusiondriven transport in clayrock formations. *Applied Geochemistry*, 27(2), 463-478.

Andra, (2005). Dossier 2005 Argile : Référentiel du site de Meuse/Haute-Marne, Tome 1 : Histoire géologique et état actuel. Andra, France.

Andra, (2020). Le socle de connaissances scientifiques et techniques de Cigéo. Les référentiels de connaissances. Le comportement des radionucléides et des toxiques chimiques. Rapport Technique Andra, in press (Document DAC), 955 pages.

Appelo, C. A. J., Vinsot, A., Mettler, S., & Wechner, S. (2008). Obtaining the porewater composition of a clay rock by modeling the in-and out-diffusion of anions and cations from an in-situ experiment. *Journal of Contaminant Hydrology*, 101(1-4), 67-76.

Arnold, T., Zorn, T., Bernhard, G., & Nitsche, H. (1998). Sorption of uranium (VI) onto phyllite. *Chemical Geology*, *151*(1-4), 129-141.

Arnold, T., Zorn, T., Zänker, H., Bernhard, G., & Nitsche, H. (2001). Sorption behavior of U(VI) on phyllite: experiments and modeling. *Journal of contaminant hydrology*, *47*(2-4), 219-231.

Baeyens, B., & Bradbury, M. H. (1997). A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Namontmorillonite Part I: Titration and sorption measurements. *Journal of Contaminant Hydrology*, 27(3-4), 199-222.

Bargar, J. R., Reitmeyer, R., & Davis, J. A. (1999). Spectroscopic confirmation of uranium(VI)carbonato adsorption complexes on hematite. *Environmental Science & Technology*, 33(14), 2481-2484.

Bargar, J. R., Reitmeyer, R., Lenhart, J. J., & Davis, J. A. (2000). Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(16), 2737-2749.

Beaucaire, C., Pitsch, H., Toulhoat, P., Motellier, S., & Louvat, D. (2000). Regional fluid characterisation and modelling of water–rock equilibria in the Boom Clay Formation and in the Rupelian aquifer at Mol, Belgium. *Applied Geochemistry*, 15(5), 667-686.

Beaucaire, C., Tertre, E., Ferrage, E., Grenut, B., Pronier, S., & Madé, B. (2012). A thermodynamic model for the prediction of pore water composition of clayey rock at 25^o and 80^o C —Comparison with results from hydrothermal alteration experiments. *Chemical Geology*, 334, 62-76.

Bernhard, G., Geipel, G., Brendler, V., & Nitsche, H. (1996). Speciation of uranium in seepage waters of a mine tailing pile studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Radiochimica Acta*, 74, 87-92.

Bernhard, G., Geipel, G., Reich, T., Brendler, V., Amayri, S., & Nitsche, H. (2001). Uranyl (VI) carbonate complex formation: Validation of the Ca₂UO₂(CO₃)_{3(aq.)} species. *Radiochimica Acta*, 89(8), 511-518.

Bourg, I. C., Sposito, G., & Bourg, A. C. (2007). Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 312(2), 297-310.

Bradbury, M. H., & Baeyens, B. (1993). A general application of surface complexation to modeling radionuclide sorption in natural systems. *Journal of colloid and interface science*, 158(2), 364-371.

Bradbury, M. H., & Baeyens, B. (2005a). Experimental and modelling investigations on Na-illite: Acidbase behaviour and the sorption of strontium, nickel, europium and uranyl, PSI Bericht Nr. 05-02. *Paul Scherrer Institut, Villigen and NAGRA Technical Report NTB*, 04-02.

Bradbury, M. H., & Baeyens, B. (2005b). Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4), 875-892.

Bradbury, M. H., & Baeyens, B. (2009a). Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(4), 990-1003.

Bradbury, M. H., & Baeyens, B. (2009b). Sorption modelling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(4), 1004-1013.

Bradbury, M. H., & Baeyens, B. (2011). Predictive sorption modelling of Ni(II), Co(II), Eu(IIII), Th(IV) and U(VI) on MX-80 bentonite and Opalinus Clay: A "bottom-up" approach. *Applied Clay Science*, 52(1-2), 27-33.

Breitner, D., Osán, J., Fábián, M., Zagyvai, P., Szabó, C., Dähn, Marques Fernandes, M., Sajo, I.E., Mathe, Z., & Török, S. (2015). Characteristics of uranium uptake of Boda Claystone Formation as the candidate host rock of high level radioactive waste repository in Hungary. *Environmental Earth Sciences*, 73(1), 209-219.

Brown, S.T., Basu, A., Christensen, J.N., Reimus, P., Heikoop, J., Simmons, A., Woldegabriel, G., Maher, K., Weaver, K., Clay, J., & DePaolo, D.J. (2016). Isotopic evidence for reductive immobilization of uranium across a roll-front mineral deposit. *Environmental Science & Technology*, 50, 6189–6198.

Casas, I., de Pablo, J., Giménez, J., Torrero, M. E., Bruno, J., Cera, E., Finch, R., Ewing, R.C. (1998). The role of pE, pH, and carbonateon the solubility of UO₂ and uraninite under nominally reducing conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *6*2(13), 2223-2231.

Chang, F. R. C., & Sposito, G. (1994). The electrical double layer of a disk-shaped clay mineral particle: Effect of particle size. *Journal of Colloid and Interface Science*, 163(1), 19-27.

Charlet, L., Alt-Epping, P., Wersin, P., & Gilbert, B. (2017). Diffusive transport and reaction in clay rocks: A storage (nuclear waste, CO₂, H₂), energy (shale gas) and water quality issue. *Advances in Water Resources*, 106, 39-59.

Charlet, L., Markelova, E., Parsons, C., Couture, R. M., & Madé, B. (2013). Redox oscillation impact on natural and engineered biogeochemical systems: Chemical resilience and implications for contaminant mobility. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7, 135-138.

Coston, J. A., Fuller, C. C., & Davis, J. A. (1995). Pb²+ and Zn²⁺ adsorption by a natural aluminum-and iron-bearing surface coating on an aquifer sand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17), 3535-3547.

Couture, R. M., Charlet, L., Markelova, E., Madé, B., & Parsons, C. T. (2015). On-off mobilization of contaminants in soils during redox oscillations. *Environmental science & technology*, 49(5), 3015-3023.

Cumberland, S. A., Douglas, G., Grice, K., & Moreau, J. W. (2016). Uranium mobility in organic matterrich sediments: A review of geological and geochemical processes. *Earth-Science Reviews*, 159, 160-185.

Curti, E. (1999). Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data. *Applied geochemistry*, 14(4), 433-445.

Dagnelie, R. V. H., Arnoux, P., Enaux, J., Radwan, J., Nerfie, P., Page, J., Coelho, D., & Robinet, J.-C. (2017). Perturbation induced by a nitrate plume on diffusion of solutes in a large-scale clay rock sample. *Applied Clay Science*, 141, 219-226.

Dagnelie, R. V. H., Descostes, M., Pointeau, I., Klein, J., Grenut, B., Radwan, J., Lebeau, D., Georgin, D., & Giffaut, E. (2014). Sorption and diffusion of organic acids through clayrock: comparison with inorganic anions. *Journal of Hydrology*, 511, 619–627.

Dagnelie, R. V. H., Giffaut, E. (2015). Interest of large scale experiments to strengthen upscaling approach Context, *25th Goldschmidt conference*, Prague (Czech Republic).

Dagnelie, R. V. H., Rasamimanana, S., Blin, V., Radwan, J., Thory, E., Robinet, J.C., & Lefèvre, G. (2018). Diffusion of organic anions in clay-rich media: retardation and effect of anion exclusion. *Chemosphere* 213, 472–480

Davis, J. A., Coston, J. A., Kent, D. B., & Fuller, C. C. (1998). Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages. *Environmental Science & Technology*, 32(19), 2820-2828.

De Craen, M., Van Geet, M., Wang, L., & Put, M. (2004). High sulphate concentrations in squeezed Boom Clay pore water: evidence of oxidation of clay cores. *Physics and Chemistry of the Earth*, Parts A/B/C, 29(1), 91-103.

Delay, J., Vinsot, A., Krieguer, J. M., Rebours, H., & Armand, G. (2007). Making of the underground scientific experimental programme at the Meuse/Haute-Marne underground research laboratory, North Eastern France. *Physics and Chemistry of the Earth*, Parts A/B/C, 32(1-7), 2-18.

Descostes, M. & Tevissen, E. (2004). Definition of an equilibration protocol for batch experiments on Callovo-Oxfordian argillite. *Physics and Chemistry of the Earth*, 29. 79-90.

Descostes, M. (2017). Géochimie des milieux naturels anthropisés (HDR).

Descostes, M., Beaucaire, C., Mercier, F., Savoye, S., Sow, J., Zuddas, P. (2002). Effect of carbonate ions on pyrite (FeS2) dissolution. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 173, 265–270.

Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., & Tevissen, E. (2008). Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute–Marne, France). *Applied Geochemistry*, 23(4), 655-677.

Descostes, M., Mercier, F., Thromat, N., Beaucaire, C., & Gautier-Soyer, M. (2000). Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples: constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and applications to the evidence of surface species of an oxidized pyrite in a carbonate medium. *Applied Surface Science*, *165*(4), 288-302.

Dong, W., & Brooks, S. C. (2006). Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, and Ba²⁺) using anion exchange method. *Environmental science & technology*, 40(15), 4689-4695.

Dong, W., & Brooks, S. C. (2008). Formation of aqueous MgUO₂(CO₃)₃²⁻ complex and uranium anion exchange mechanism onto an exchange resin. *Environmental science & technology*, 42(6), 1979-1983.

Du, Y., Yin, Z., Wu, H., Li, P., Qi, W., & Wu, W. (2015). Sorption of U (VI) on magnetic illite: effects of pH, ions, humic substances and temperature. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 304(2), 793-804.

Eagling, J., Worsfold, P. J., Blake, W. H., & Keith-Roach, M. J. (2013). Influence of sediment redox conditions on uranium mobilisation during saline intrusion. *Chemical Geology*, 357, 158-163.

Eglizaud, N., Miserque, F., Simoni, E., Schlegel, M., & Descostes, M. (2006). Uranium (VI) interaction with pyrite (FeS₂): Chemical and spectroscopic studies. *Radiochimica Acta*, 94(9-11), 651-656.

Endrizzi, F., & Rao, L. (2014). Chemical speciation of uranium (VI) in marine environments: complexation of calcium and magnesium lons with $[(UO_2)(CO_3)_3]^{4-}$ and the effect on the extraction of uranium from seawater. *Chemistry–A European Journal*, 20(44), 14499-14506.

Frasca, B. (2011). Iodine and selenium migration through argillaceous rocks; Migration de l'iode et du selenium au travers de roches argileuses. Thèse de doctorat, Université Paris-sud, PXI.

Fralova, L., Lefèvre, G., Madé, B., Marsac, R., Thory, E., Dagnelie, R.V.H. (2021). Effect of organic compounds on the retention of radionuclides in clay rocks: Mechanisms and specificities of Eu(III), Th(IV), and U(VI). *Applied Geochemistry*, 104859.

Gao, Y., Shao, Z., & Xiao, Z. (2015). U (VI) sorption on illite: effect of pH, ionic strength, humic acid and temperature. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303(1), 867-876.

Gaucher, É. C., Blanc, P., Bardot, F., Braibant, G., Buschaert, S., Crouzet, C., & Negrel, G. (2006). Modelling the porewater chemistry of the Callovian–Oxfordian formation at a regional scale. *Comptes Rendus Geoscience*, 338(12-13), 917-930.

Gaucher, E. C., Tournassat, C., Pearson, F. J., Blanc, P., Crouzet, C., Lerouge, C., & Altmann, S. (2009). A robust model for pore-water chemistry of clayrock. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(21), 6470-6487.

Gaucher, E., Robelin, C., Matray, J. M., Negrel, G., Gros, Y., Heitz, J. F., Vinsot, A., Rebours, H., Cassgnère, A., Bouchet, A. (2004). ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian–Oxfordian formation by investigative drilling. *Physics and Chemistry of the Earth*, Parts A/B/C, 29(1), 55-77.

Geipel, G., Bernhard, G., & Nitsche, H. (1999). Validation of the complex formation between Ca^{2+} , UO_2^{2+} and CO_3^{2-} using EDTA to adjust the Ca^{2+} concentration. *Institute of Radiochemistry*, 1887

Gens, R., Lalieux, P., De Preter, P., Dierckx, A., Bel, J., Boyazis, J. P., & Cool, W. (2003). The Second Safety Assessment and Feasibility Interim Report (SAFIR 2 Report) on HLW Disposal in Boom Clay: Overview of the Belgian Programme. *MRS Online Proceedings Library Archive*, *807*.

Goldberg, S., & Glaubig, R. A. (1986). Boron Adsorption and Silicon Release by the Clay Minerals Kaolinite, Montmorillonite, and Illite 1. *Soil Science Society of America Journal*, 50(6), 1442-1448.

Goldberg, S., & Sposito, G. (1984). A chemical model of phosphate adsorption by soils: I. Reference oxide minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 48(4), 772-778.

Grasset, L., Brevet, J., Schäfer, T., Claret, F., Gaucher, E. C., Albrecht, A., & Amblès, A. (2010). Sequential extraction and spectroscopic characterisation of organic matter from the Callovo-Oxfordian formation. *Organic geochemistry*, 41(3), 221-233.

Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R. J., Lemire, R. J., Muller, A. B., Nguyen-Trung, C., & Wanner, H. (1992b). Chemical thermodynamics of uranium (Vol. 1). Amsterdam: North-Holland.

Grenthe, I., Sandino, M. A., & Puigdomenech, I. (1995). Corrections to the Uranium NEA-TDB review. In *Chemical Thermodynamics* (Vol. 2, pp. 347-374). Elsevier.

Grenthe, I., Stumm, W., Laaksuharju, M., Nilsson, A. C., & Wikberg, P. (1992). Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems. *Chemical Geology*, 98(1-2), 131-150.

Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D. A., & Rand, M. H. (2003). Update-t-on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Chemical Thermodynamics. *Nuclear Energy Agency, Elsevier Science Publisher*.

Guo, N., Disdier, Z., Thory, E., Robinet, J.-C., Dagnelie, R.V.H. (2021). Mobility of organic compounds in a soft clay-rich rock (Tégulines clay, France). Chemosphere, 275, 130048.

Hartmann, E., Geckeis, H., Rabung, T., Lützenkirchen, J., & Fanghänel, T. (2008). Sorption of radionuclides onto natural clay rocks. *Radiochimica Acta International journal for chemical aspects of nuclear science and technology*, 96(9-11), 699-707.

Hoving, A.L., Sander, M., Frederick, L., Duguland, A.I., Bruggeman, C., & Behrendsa, T. (2019). What does mediated electrochemistry reveal about regional differences in the redox properties of Boom Clay? *Applied Geochemistry*, 120, 104681.

Hsi, C. K. D., & Langmuir, D. (1985). Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(9), 1931-1941.

Huber, F., & Lützenkirchen, J. (2009). Uranyl retention on quartz—new experimental data and blind prediction using an existing surface complexation model. *Aquatic geochemistry*, *15*(3), 443-456.

Hummel, W. (2005). *Chemical thermodynamics of compounds and complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected organic ligands* (Vol. 9, pp. 1-1130). F. J. Mompean, M. Illemassène, & J. Perrone (Eds.). Amsterdam: Elsevier.

Jo, Y., & Yun, J. I. (2017). Spectroscopic properties and formation constants of ternary Ca-UO₂-CO₃ complexes at high temperatures. In 6th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (APSORC'17). APSORC-IC.

Jo, Y., Lee, J. Y., & Yun, J. I. (2018). Adsorption of uranyl tricarbonate and calcium uranyl carbonate onto γ-alumina. *Applied Geochemistry*, *94*, 28-34.

Joseph, C., Schmeide, K., Sachs, S., Brendler, V., Geipel, G., & Bernhard, G. (2011). Sorption of uranium (VI) onto Opalinus Clay in the absence and presence of humic acid in Opalinus Clay pore water. *Chemical Geology*, *284*(3-4), 240-250.

Joseph, C., Stockmann, M., Schmeide, K., Sachs, S., Brendler, V., & Bernhard, G. (2013). Sorption of U (VI) onto Opalinus Clay: Effects of pH and humic acid. *Applied geochemistry*, *36*, 104-117.

Jové Colón, C. F., Sanpawanitchakit, C., Xu, H., Cygan, R. T., Davis, J. A., Meece, D. M., & Hervig, R. L. (2006). A combined analytical study to characterize uranium soil and sediment contamination: The case of the Naturita UMTRA site and the role of grain coatings. *Division of Systems Analysis and Regulatory Effectiveness, Office of Nuclear Regulatory Research, US Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC.*

Jung, J., Hyun, S., Lee, J., Cho, Y., & Hahn, P. (1999). Adsorption of UO₂²⁺ on natural composite materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *242*(2), 405-412.

Kalmykov, S. N., & Choppin, G. R. (2000). Mixed Ca²⁺/UO₂²⁺/CO₃²⁻ complex formation at different ionic strengths. *Radiochimica Acta*, 88(9-11), 603-608.

Kaplan, U., Amayri, S., Drebert, J., Rossberg, A., Grolimund, D., & Reich, T. (2017) Geochemical Interactions of Plutonium with Opalinus Clay Studied by Spatially Resolved Synchrotron Radiation Techniques. *Environmental Science & Technology*, 51, 7892-7902.

Kato, Y., Meinrath, G., Kimura, T., & Yoshida, Z. (1994). A study of U (VI) hydrolysis and carbonate complexation by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Radiochimica Acta*, *64*(2), 107-112.

Kelly, S. D., Newville, M. G., Cheng, L., Kemner, K. M., Sutton, S. R., Fenter, P., Sturcio, N. C., Spötl, C. (2003). Uranyl incorporation in natural calcite. *Environmental Science & Technology*, *37*(7), 1284-1287.

Kerisit, S., & Liu, C. (2010). Molecular simulation of the diffusion of uranyl carbonate species in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *74*(17), 4937-4952.

Kerlegurer, V., Jégou, C., De Windt, L., Broudic, V., Marques, C, Martin, C, & Tocino, F. (2019). Effect of argillite on the oxidative dissolution of UO₂ doped with a radioactive alpha emitter synthetic clayey groundwater. *Migration congress*, Kyoto, Japan.

Krall, L., Evins, L. Z., Kooijman, E., Whitehouse, M., & Tullborg, E. L. (2019). Tracing the palaeoredox conditions at Forsmark, Sweden, using uranium mineral geochronology. *Chemical Geology*, 506, 68-78.

Lauber, M., Baeyens, B., & Bradbury, M. H. (2000). Sorption of Cs, Sr, Ni, Eu, Th, Sn and Se on Mont Terri Opalinus Clay: Physico-chemical characterisation and sorption measurements. PSI Bericht Nr. 00-10 and Nagra NTB 00-11.

Lázár, K., & Máthé, Z. (2012). Claystone as a potential host rock for nuclear waste storage. *Clay Minerals in Nature–Their Characterization, Modification and Application (InTech, 2012)*, 55-80.

Lee, J. Y., & Yun, J. I. (2013). Formation of ternary $CaUO_2(CO_3)_{3^{2^-}}$ and $Ca_2UO_2(CO_3)_{3(aq)}$ complexes under neutral to weakly alkaline conditions. *Dalton Transactions*, 42(27), 9862-9869.

Lefèvre, G. (2004). In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides. *Advances in Colloid and Interface Science*, *107*(2-3), 109-123.

Lerouge, C., Grangeon, S., Gaucher, E. C., Tournassat, C., Agrinier, P., Guerrot, C., Widory, D., Fléhoc, C., Wille, G., Ramboz, C., Vinsot, A., & Buschaert, S. (2011). Mineralogical and isotopic record of biotic and abiotic diagenesis of the Callovian–Oxfordian clayey formation of Bure (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(10), 2633-2663.

Maia *et al.*, (2020). Evaluation of thermodynamic data for aqueous Ca-U(VI)-CO₃ species under conditions characteristic of geological clay formation. *Applied Geochemistry*, in press.

Maia, F. M. S. (2018). Impact of increasing temperature up to 80° C on the behaviour of radionuclides in the Callovo-oxfordian formation: application to uranium. Doctoral dissertation, IMT ATLANTIQUE.

Marques Fernandes, M., Baeyens, B., Dähn, R., Scheinost, A. C., & Bradbury, M. H. (2012). U(VI) sorption on montmorillonite in the absence and presence of carbonate: a macroscopic and microscopic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 93, 262-277.

Marques Fernandes, M., Vér, N., & Baeyens, B. (2015). Predicting the uptake of Cs, Co, Ni, Eu, Th and U on argillaceous rocks using sorption models for illite. *Applied Geochemistry*, 59, 189-199.

Martin, L. A., Wissocq, A., Benedetti, M. F., & Latrille, C. (2018). Thallium (TI) sorption onto illite and smectite: Implications for TI mobility in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 230, 1-16.

McKinley, J. P., Zachara, J. M., Smith, S. C., & Turner, G. D. (1995). The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U(VI) to montmorillonite. *Clays and clay minerals*, *43*(5), 586-598.

Melkior, T., Yahiaoui, S., Thoby, D., Motellier, S., & Barthes, V. (2007). Diffusion coefficients of alkaline cations in Bure mudrock. *Physics and Chemistry of the Earth*, Parts A/B/C, 32(1-7), 453-462.

Mermut, A. R., Padmanabhan, E., Eswaran, H., & Dasog, G. S. (1996). Pedogenesis. *Developments in Soil Science*, 24, 43-61).

Montavon, G., Maia, F., Bailly, C., Ribet, S., Lerouge, C., David, K., Madé, B., Lundy, Y., Loni, H., Grivé, M.,& Grambow, B. (2019). Uranium behavior in callovo-oxfordian clay rock formation; from laboratoryderived models to in-situ K_d values. *Migration congress*, Kyoto, Japan.

Moulin, C., Beaucaire, C., Decambox, P., & Mauchien, P. (1990). Determination of uranium in solution at the ng 1⁻¹ level by time-resolved laser-induced spectrofluorimetry: application to geological samples. *Analytica chimica acta*, *238*, 291-296.

Muller, K., Brendler, V., & Foerstendorf, H. (2008). Aqueous uranium (VI) hydrolysis species characterized by attenuated total reflection Fourier-transform infrared spectroscopy. *Inorganic chemistry*, *47*(21), 10127-10134.

Nagra, Société coopérative nationale pour l'entreposage de déchets radioactifs (Suisse), & Johnson, L. (2002). Project Opalinus Clay: safety report: demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste (Entsorgungsnachweis).

Neck, V., & Kim, J. I. (2001). Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides. *Radiochimica Acta*, 89(1), 1-16.

Noynaert, L. (2000). Heat and radiation effects on the near field of a HLW or spent fuel repository in a clay formation (CERBERUS project). EUR(Luxembourg).

Pabalan, R. T., & Turner, D. R. (1996). Uranium (6+) sorption on montmorillonite: Experimental and surface complexation modeling study. *Aquatic Geochemistry*, 2(3), 203-226.

Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water-resources investigations report*, *99*(4259), 312.

Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (No. 6-A43). *US Geological Survey*.

Payne, T. E. (1999). Uranium (VI) interactions with mineral surfaces: controlling factors and surface complexation modelling (Doctoral dissertation, University of New South Wales).

Payne, T. E., Davis, J. A., & Waite, T. D. (1994). Uranium retention by weathered schists-the role of iron minerals. *Radiochimica acta*, 66(s1), 297-304.

Pękala, M., Kramers, J. D., Waber, H. N., Gimmi, T., & Alt-Epping, P. (2009). Transport of 234U in the Opalinus Clay on centimetre to decimetre scales. *Applied geochemistry*, *24*(1), 138-152.

Penn, R. L., Zhu, C., Xu, H., & Veblen, D. R. (2001). Iron oxide coatings on sand grains from the Atlantic coastal plain: High-resolution transmission electron microscopy characterization. *Geology*, *29*(9), 843-846.

Peynet, V. (2003). Rétention d'actinides et de produits de fission par des phases solides polyminérales Thèse de doctorat, Université Paris 6.

Phrommavanh, V. (2008). Etude de la migration de l'uranium en milieu naturel: approche expérimentale et modélisation géochimique. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I.

Quilès, F., & Burneau, A. (2000). Infrared and Raman spectra of uranyl (VI) oxo-hydroxo complexes in acid aqueous solutions: a chemometric study. *Vibrational Spectroscopy*, *23*(2), 231-241.

Rasamimanana, S. (2016). Rétention et transport diffusif d'anions organiques dans la roche argileuse du Callovo-Oxfordien. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.

Reeder, S., Cave, M. R., Metcalfe, R., Entwisle, D. C., Pearce, J. M., Trick, J. K., Blackwell, P. A. Wragg, J., & Burden, S. R. (1997). Clay pore water characterisation. Follow-up investigation at the Haute Marne/Meuse–Gard sites and new investigations at the EST104 site (Vol. 4, pp. 97-001). Technical Report WI/97.

Reinoso-Maset, E., & Ly, J. (2014). Study of major ions sorption equilibria to characterize the ion exchange properties of kaolinite. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(12), 4000-4009.

Reinoso-Maset, E., & Ly, J. (2016). Study of uranium (VI) and radium (II) sorption at trace level on kaolinite using a multisite ion exchange model. *Journal of environmental radioactivity*, 157, 136-148.

Rumble, J. R., Lide, D. R., & Bruno, T. J. (2017). CRC handbook of chemistry and physics.

Savoye, S., Beaucaire, C., Grenut, B., & Fayette, A. (2015). Impact of the solution ionic strength on strontium diffusion through the Callovo-Oxfordian clayrocks: An experimental and modeling study. *Applied Geochemistry*, *61*, 41-52.

Savoye, S., Schlegel, M., Frasca, B., Fayette, A., & Grenut, B. (2012). How mobile is selenite diffusing through the Callovo-Oxfordian Claystones? Insights given by radiochemistry and X-Ray absorption

spectroscopy. In: 4th Annual Workshop Proceedings of the Collaborative Project "Redox Phenomena Controlling Systems" (7th EC FP CP RECOSY) KIT Scientific, Report 7626.

Schindler, P. W., & Stumm, W. (1987). The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. IN: Aquatic Surface Chemistry: *Chemical Processes at the Particle-Water Interface*. John Wiley and Sons, New York. 1987. p 83-110, 13 fig, 7 tab, 49 ref.

Schlegel, M. L., & Descostes, M. (2009). Uranium uptake by hectorite and montmorillonite: a solution chemistry and polarized EXAFS study. *Environmental science & technology*, *43*(22), 8593-8598.

Schmeide, K., Fritsch, K., Lippold, H., Poetsch, M., Kulenkampff, J., Lippmann-Pipke, J., Jordan, N., Joseph, C., Moll; H., Cherkouk, A., Bader, M. (2016). Final Report (BMWi Project No.: 02 E 10971): Joint project: Retention of radionuclides relevant for final disposal in natural clay rock and saline systems-Subproject 2: Geochemical behavior and transport of radionuclides in saline systems in the prese (No. LLNL-TR-684420). Lawrence Livermore National Lab.(LLNL), Livermore, CA (United States).

Schmeide, K., Gürtler, S., Müller, K., Steudtner, R., Joseph, C., Bok, F., & Brendler, V. (2014). Interaction of U(VI) with Äspö diorite: A batch and in situ ATR FT-IR sorption study. *Applied geochemistry*, *49*, 116-125.

Secor, R. B., & Radke, C. J. (1985). Spillover of the diffuse double layer on montmorillonite particles. *Journal of colloid and Interface Science*, 103(1), 237-244.

Serra, O. (1984). The acquisition of logging data. Elsevier.

Shang, C., & Reiller, P. E. (2020). Determination of formation constants and specific ion interaction coefficients for $Ca_nUO_2(CO_3)_3^{(4-2n)-}$ complexes in NaCl solution by time-resolved laser-induced luminescence spectroscopy. *Dalton Transactions*, 49(2), 466-481.

Shaw, P. B. (2013). Studies of the Alkaline Degradation of Cellulose and the Isolation of Isosaccharinic Acids. Doctoral dissertation, University of Huddersfield.

Smellie, J., Tullborg, E. L., Nilsson, A. C., Sandstroem, B., Waber, N., Gimeno, M., & Gascoyne, M. (2008). Explorative analysis of major components and isotopes. SDM-Site Forsmark (No. SKB-R--08-84). Swedish Nuclear Fuel and Waste management Co..

Sposito, G. (1984). The surface chemistry of soils. Oxford university press.

Stumm, W., Huang, C. P., & Jenkins, S. R. (1970). Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croatica Chemica Acta*, 42(2), 223-245.

Tertre, E., Beaucaire, C., Coreau, N., & Juery, A. (2009). Modelling Zn (II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion-exchange model. *Applied geochemistry*, 24(10), 1852-1861.

Thoenen, T., Hummel, W., Berner, U., & Curti, E. (2014). The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07. PSI Bericht Nr. 14-04. Paul Scherrer Insitut, Villigen.

Tournassat, C., Blanc, P., & Gaucher, E. (2008). Estimation de la composition de l'eau porale du Callovo-Oxfordien à 50, 70, 80 et 90 C. Rapport final, BRGM report/RP-56171-FR, BRGM, Orléans, France.

Tournassat, C., Bourg, I. C., Steefel, C. I., & Bergaya, F. (2015). Surface properties of clay minerals. *Developments in clay science*, 6, 5-31.

Tournassat, C., Davis, J. A., Chiaberge, C., Grangeon, S., & Bourg, I. C. (2016). Modeling the acid– base properties of montmorillonite edge surfaces. *Environmental science & technology*, 50(24), 13436-13445.

Tournassat, C., Gaboreau, S., Robinet, J. C., Bourg, I. C., & Steefel, C. I. (2016). Impact of microstructure on anion exclusion in compacted clay media. In *CMS Workshop lecture series* (Vol. 21, pp. 137-149). Boulder, Colorado, USA: The Clay Minerals Society.

Tournassat, C., Gailhanou, H., Crouzet, C., Braibant, G., Gautier, A., & Gaucher, E. C. (2009). Cation exchange selectivity coefficient values on smectite and mixed-layer illite/smectite minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 73(3), 928-942.

Tournassat, C., Grangeon, S., Leroy, P., & Giffaut, E. (2013). Modeling specific pH dependent sorption of divalent metals on montmorillonite surfaces. A review of pitfalls, recent achievements and current challenges. *American Journal of Science*, 313(5), 395-451.

Tournassat, C., Tinnacher, R. M., Grangeon, S., & Davis, J. A. (2018). Modeling uranium (VI) adsorption onto montmorillonite under varying carbonate concentrations: a surface complexation model accounting for the spillover effect on surface potential. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220, 291-308.

Troyer, L. D., Maillot, F., Wang, Z., Wang, Z., Mehta, V. S., Giammar, D. E., & Catalano, J. G. (2016). Effect of phosphate on U (VI) sorption to montmorillonite: ternary complexation and precipitation barriers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *175*, 86-99.

Tullborg, E. L., Suksi, J., Geipel, G., Krall, L., Auqué, L., Gimeno, M., & Puigdomenech, I. (2017). The occurrences of Ca₂UO₂(CO₃)₃ complex in Fe (II) containing deep groundwater at Forsmark, eastern Sweden. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17, 440-443.

Turner, G. D., Zachara, J. M., McKinley, J. P., & Smith, S. C. (1996). Surface-charge properties and UO₂²⁺ adsorption of a subsurface smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *60*(18), 3399-3414.

Vercouter, T., Vitorge, P., Amekraz, B., & Moulin, C. (2008). Stoichiometries and thermodynamic stabilities for aqueous sulfate complexes of U(VI). *Inorganic chemistry*, *47*(6), 2180-2189.

Vinsot, A., Lundy, M., Linard, Y., Wechner, S., Trémosa, J., & Claret, F. (2015). In situ characterisation of the Callovian-Oxfordian seepage water composition while exposing the rock to oxygen gas. *Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*.

Vinsot, A., Mettler, S., & Wechner, S. (2008). In situ characterization of the Callovo-Oxfordian pore water composition. *Physics and Chemistry of the Earth*, Parts A/B/C, 33, S75-S86.

Vitorge, P., & Capdevila, H. (2003). Thermodynamic data for modelling actinide speciation in environmental waters. *Radiochimica Acta*, 91(11), 623-632.

Waite, T. D., Davis, J. A., Payne, T. E., Waychunas, G. A., & Xu, N. (1994). Uranium (VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(24), 5465-5478.

Wersin, P., Hochella Jr, M. F., Persson, P., Redden, G., Leckie, J. O., & Harris, D. W. (1994). Interaction between aqueous uranium (VI) and sulfide minerals: spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(13), 2829-2843.

Wissocq, A., Beaucaire, C., & Latrille, C. (2017). Ca and Sr sorption on Ca-illite: experimental study and modelling. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17, 662-665.

Wissocq, A., Beaucaire, C., & Latrille, C. (2018). Application of the multi-site ion exchanger model to the sorption of Sr and Cs on natural clayey sandstone. *Applied Geochemistry*, 93, 167-177.

Yariv, S., & Cross, H. (1980). Geochemistry of Colloid Systems for Earth Scientists. *Soil Science*, 130(1), 56.
L'agence nationale de gestion des déchets radioactifs souhaite renforcer les connaissances sur le transport diffusif de l'uranium dans la roche argileuse du Callovo-Oxfordien (Cox). Dans le scénario étudié, la diffusion d'U(VI) est pilotée par les phénomènes d'adsorption, avec une possible réduction d'U(IV) à la surface des minéraux. Certaines incertitudes demeurent sur la contribution au transport des complexes ternaires d'uranyle, [Ca_xUO₂(CO₃)₃]^{2(x-2)}, du fait de leur sensibilité extrême aux conditions physico-chimiques. Une approche multi-échelle a donc été utilisée, couplant différents essais expérimentaux, de rétention et de diffusion, ainsi qu'en modélisation. Ces résultats permettent de tester la robustesse des hypothèses mécanistiques de rétention et des données d'entrée des modèles : constantes de complexation en solution et de surface.

Un coefficient de distribution solide/solution, $R_d(U(VI)/Cox) = 7,5 \pm 1,6 L.kg^{-1}$ a été quantifié par expériences de rétention. Cette valeur, plus faible que celle d'U(IV), résulte de la prédominance de complexes ternaires d'uranyle [Ca_xUO₂(CO₃)₃]^{2(x-2)}. Une spécificité de la rétention d'U(VI) a été mise en évidence, comparativement à Eu(III) ou Th(IV). En particulier, la présence de molécules organiques diminue indirectement la rétention d'U(VI), par déplacement des équilibres carbonato-calciques. Ces données de rétention, à l'équilibre et en présence de perturbations, sont confortées par les essais de diffusion sur roche. Un faible coefficient de diffusion effectif est quantifié : D_e(U(VI)/Cox) ~ 10⁻¹² m².s⁻¹, attestant d'une exclusion de taille et de charge de l'espèce diffusante. La caractérisation des profils diffusifs, n'a pas mis en évidence de réduction, comme observée avec Se(IV). Ces résultats indiquent une métastabilité d'U(VI), potentiellement liée aux complexes ternaires de surface n'a pu être observée, ce qui invite à poursuivre des études spectroscopiques sur échantillons naturels. Par ailleurs, un travail complémentaire sur le rôle des micro-compartiments géochimiques sur la rétention d'uranium serait intéressant, bien que difficile à mettre en œuvre en conditions *in situ*.

MOTS CLÉS

Diffusion, rétention, complexation de surface, uranium, Callovo-Oxfordien, argile.

ABSTRACT

The French national radioactive waste management agency aims at strengthening the knowledge on the diffusive transport of uranium in the Callovo-Oxfordian clay rock (Cox). In the studied scenario, the diffusion of uranium is driven by the adsorption of U(VI), with a possible reduction of U(IV) at the surface of minerals. Several uncertainties remain, such as the contribution to migration of ternary uranyl complexes, $Ca_xUO_2(CO_3)_3^{2(x-2)}$, regarding the extreme sensitivity to physico-chemical conditions. A multiscale approach was used, by coupling retention and diffusion experiments, as well as migration modelling. These experimental results helped assessing the robustness of the hypotheses on retention mechanisms and of the corresponding data, *e.g.* complexation constants in solution and surface complexation constants.

A low solid/solution distribution coefficient, $R_d(U(VI)/Cox) = 7.5 \pm 1.6 L.kg^{-1}$ was measured by retention experiments. This value, lower than that of U(IV) or Th(IV), is related to the formation of ternary uranyl complexes $Ca_xUO_2(CO_3)_3^{2(x-2)}$. A specificity of U(VI) migration was evidenced, as compared to Eu(III) or Th(IV). Especially, the retention of U(VI) decreases in presence of organic compounds, due to the disturbance of carbonate-calcium equilibrium. Retention data, at equilibrium and under disturbance, is confirmed by diffusion experiments in the clay rock. A low effective diffusion coefficient was quantified: $D_e(U(VI)/Cox) \sim 10^{-12} m^2.s^{-1}$, indicating an exclusion of both size and charge of the diffusing species. The measure of diffusive profiles did not show any reduction process, unlike previous observations on Se(IV). These results indicate a possible metastability of U(VI), eventually related to ternary surface complexes could not be evidenced and this point deserves further spectroscopic investigations on natural samples. In addition, a work on the contribution of geochemical micro-compartments on uranium retention would be interesting, although experimentally challenging with *in situ* conditions.

KEYWORDS

Diffusion, retention, surface complexation, uranium, Callovian-Oxfordian, clay