



HAL
open science

Influence de la matière organique naturelle mobile sur la rétention de l'euporium sur l'argilite de Bure

Laurence Vu-Do

► To cite this version:

Laurence Vu-Do. Influence de la matière organique naturelle mobile sur la rétention de l'euporium sur l'argilite de Bure. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112022 . tel-00876889

HAL Id: tel-00876889

<https://theses.hal.science/tel-00876889>

Submitted on 25 Oct 2013

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.

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : Modélisation et Instrumentation en Physique,
Energies, Géosciences et Environnement (ED 534 MIPEGE)

Laboratoire Subatech

DISCIPLINE : Chimie

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 22 février 2013

par

Laurence VU-DO

Influence de la matière organique naturelle
mobile sur la rétention de l'euprotium sur
l'argilite de Bure

Composition du jury :

Directeur de thèse :

Rapporteurs :

Examineurs :

Membres invités :

Bernd GRAMBOW

Nicolas MARMIER

Florence MERCIER-BION

Eric SIMONI

Grégory LEFEVRE

Carine MANSOUR

Sandrine HUCLIER

Catherine LANDESMAN

François FOCT

Professeur, Directeur du Laboratoire Subatech

Professeur des Universités (ECOMERS)

Chargée de Recherche (LAPA)

Directeur de Recherche (IPNO)

Chargé de Recherche (LECIME)

Ingénieur chercheur (EDF R&D)

Maître de Conférences (Subatech)

Ingénieur de Recherche (Subatech)

Ingénieur chercheur (EDF R&D)

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie les deux rapporteurs de cette thèse, M. Nicolas Marmier et Mme Florence Mercier-Bion, ainsi que les examinateurs, M. Eric Simoni et M. Grégory Lefèvre, d'avoir accepté de lire ce manuscrit et de porter un jugement sur ce travail.

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre EDF R&D Renardières et le Laboratoire Subatech (Ecole des Mines de Nantes).

Je souhaite remercier Christophe Varé et Philippe Ollar de m'avoir accueillie dans le Département Matériaux et Mécanique des Composants (MMC) d'EDF R&D. Je tiens aussi à remercier les deux chefs successifs du Groupe Chimie-Corrosion (T29), Hubert Catalette pour m'avoir recrutée en stage de fin d'études et Ellen-Mary Pavageau pour m'avoir suivie pendant ma thèse et conseillée sur mon orientation professionnelle.

Je remercie François Foct, chef du Projet Stockage dans lequel s'inscrit cette thèse. Merci d'avoir financé l'équipement nécessaire à mes expériences et de m'avoir associée aux réunions du Projet ; une mention spéciale pour son grand sens de l'humour.

J'adresse toute ma reconnaissance à Carine Mansour qui m'a encadrée au jour le jour à EDF R&D. Un énorme merci pour tout, pour sa disponibilité, ses encouragements, sa confiance, sa patience et son soutien indéfectible.

Le Laboratoire Chimie-Corrosion (MMC/T29/Labo CC) a apporté une contribution importante à cette thèse. Plus particulièrement, un grand merci à Régis, Alexandre, Patricia, Laurent, Cécile, Claire et Audrey pour les conseils, les analyses, le montage des expériences, les commandes, les micropipettes et autres services en tout genre que vous m'avez rendus. De plus, la diversité des compétences du Département m'a permis de travailler avec des personnes de différents horizons : merci à Philippe Le Bec, Michel Mahé, Benoît Morel, Eric Mancion, Joël Savary, Michel Duhoux et les gars de Cegelec. Merci à Justin Pageot pour ses travaux de stage qui m'ont été très utiles.

Du côté du Laboratoire Subatech, je remercie mon Directeur de thèse Bernd Grambow de m'avoir confié ce sujet ainsi que mes encadrantes scientifiques Catherine Landesman et Sandrine Huclier pour les échanges que nous avons eus. Je remercie également Myriam, Ludivine, Delphine, Céline et toutes les autres personnes que j'ai croisées à Nantes, merci pour les services rendus, les attentions, les discussions, les bières et leur présence.

Un grand merci à Eric Simoni qui m'a permis de réaliser mes expériences de SLRT à l'IPNO, merci à Romuald Drot, à Yu Jia Zhao et surtout à Nicole Barré pour son aide précieuse et son extrême sympathie. Je remercie également Michel Fédoroff, aujourd'hui consultant pour EDF, pour ses nombreux conseils sur les réactions à l'interface solide-solution.

Enfin, je remercie ma nouvelle hiérarchie de m'avoir laissée gérer mon temps pour concilier nouveau poste et finalisation de la thèse. Merci aussi à mes nouveaux collègues pour l'excellente ambiance qui règne dans notre service.

J'en viens maintenant à des remerciements plus personnels puisqu'une thèse est surtout une aventure humaine, digne de Koh Lanta. Je prie donc le lecteur de tolérer dans la suite de mes remerciements une touche de familiarité.

Merci à tous mes collègues des Renardières, thésards, ingénieurs, assistantes et techniciens, parmi lesquels je compte de nouveaux amis. Merci pour les AC, les pauses, les prestations de taxi, les jeux de mots, les contrepèteries, les petites blagues, les grosses blagues, les franches rigolades, les taquineries auditives, les maltraitances consenties mais aussi pour les discussions, les encouragements, le soutien et la bonne humeur, toutes ces choses qui vous font garder le sourire même quand on a l'impression que tout va mal. Merci à Claire, Cécile, Nico, Alex, Biquet, Steph, Kéké, Xav, Christophe T., Alain, Clovis, Manu, Laurent, Laurence, Patricia V., Patricia L., Philippe the beek, Pat Le Mig, Dominique la Touz, Christian, Thomas B., Thierry, Sonia, Emeric, Emilien, Audrey, Clémence, Cécile L., Régis, Willy, Jérôme, Didier Leroy, Thomas Caribou, Arnaud, Bruna, Antoine H., Aurélie, Alexandre V., Christophe G., Mickaël, Lisa, Nina, Cécile J., Didier Leclair, Solène, Guillaume, Fred, Lucie et tous ceux que je ne citerai pas pour ne pas dépasser les cinq lignes de noms en vrac... J'ai vraiment apprécié d'évoluer pendant plus de trois ans avec vous tous. Parmi toutes les personnes formidables qui gravitent autour de la table ovale, j'avoue un merci spécial à mes trois mousquetaires : mon Fnifni, mon Paddy et mon Andouillette.

Enfin, je remercie tous mes amis et ma famille de m'avoir accompagnée et soutenue pendant tout mon parcours.

On n'est riche que de ses amis...

Merci aux Magnoludoviens, notamment Delphine (merci pour la crevette et le homard qui m'ont bien changé les idées durant cette thèse), Gaëlle (Top à la vachette !), Nanie et Antoine, mon double intellectuel en mieux (109>104). Merci aux Chaptaliens avec une spéciale dédicace à Adrian pour son utilisation atypique des effaceurs et des agrafeuses. Merci aux Normaliens dont les chimistes, le Gurvan crew pour les afterwork et la Syndicalist. Merci aux CPéens de m'avoir intégrée, même si *c'est pas vraiment mon Ecole*, merci à Clara et Polo pour cette team légendaire du secteur nuke.

Merci à mes chers associés de Vermot, Dr Mickaël Caux, (bientôt Dr) Pierre-Yves Chaux, (bientôt mais dans plus longtemps Dr) Théodora Dupont-Courtade, Dr Anthony Guiot, Dr Ouardane (Gurvan) Jouannot, Dr Andréa Loyer, Dr Florent Mathieu, Dr Anne Maynadier, Dr Mathieu Sassolas et (Mlle la Directrice des docteurs) Florence Baguet. A chacun de vous, *tu es de ma famille...* Merci à vous, à Juliette, à Noémie, à Ryo et aux autres Syndicalistes pour la démolition de cloisons, le coulage de dalles, le cacaillou, la plomberie, l'électricité, l'isolation, le placo, les bandes, la peinture, la pose de la cuisine, la salle de bain, le carrelage, le Space Yves, la Kokarde, le trou dans le plancher et surtout merci pour les repas gargantuesques (Sasso's lasagnes forever !). Mention spéciale à Floflo, à mon troupe Michel-Théa et à mes pull-overs

préférées Florence et Anne, merci de m'avoir supportée dans les moments difficiles de cette thèse.

Merci à mon Yoshi pour son amitié exubérante et ses talents de mac. Merci à Brice (et Sam) pour l'hébergement intempestif. Merci à Marion et Noëlle pour leur écoute patiente, leur présence permanente, leur amitié constante, leur soutien à toute épreuve mais aussi pour les mails de pomponnage, les fous rires et les discussions improbables devant Benoît. Merci à ma Kiki pour tous ces week-ends de galère à thèser sans conviction, pour toutes ces années de folie ensemble et pour la diversité de tes recettes de pâtes.

La famille c'est une richesse incroyable, ça donne des outils pour pouvoir affronter les moments extraordinaires, les moments plus difficiles, les hauts, les bas...

Merci à toute ma famille de Paris et de Reims. Merci à William pour la pancarte de NYC (qui résume assez bien l'essence de nos échanges) et à Tata, ma deuxième maman. Merci à Mémé Reims pour qui je nourris une profonde admiration d'avoir mené son bateau-panier contre vents et marées. Je dédie cette thèse à l'autre docteur de la famille, Pépé Paris aka Dr Pham, Roi d'Asia Palace.

Merci aux Lapinous ! Merci à Romain à qui je promets solennellement une partie de Buzz, une partie de Livequizz, une partie de Police Party, une partie de Scrabble et trois parties de Monopoly. Merci à my personal shopper, ma roeus Judith dont je suis extrêmement fière, dont j'adore corriger les mistakes et dont la future maison me motive à travailler dur depuis ma plus tendre enfance ; merci de me faire rire autant et merci d'avoir toujours été là pour moi.

Merci à mes parents sans qui je n'en serais pas là, par définition. Merci pour toute la logistique (taxi, pressing, traiteur, hôtel, banque et autres services à la personne) que vous avez assurée pendant mes longues études. Merci de m'avoir guidée, merci de m'avoir toujours soutenue et accompagnée dans mes choix, merci d'avoir toujours cru en moi, merci de m'avoir transmis votre combativité et votre humour. Merci d'être les meilleurs parents du monde !

Table des matières

Introduction Générale	13
1 Chapitre 1 : Contexte et objectifs de la thèse	15
1.1 La gestion des déchets radioactifs en France.....	17
1.1.1 Les différents types de déchets et leur gestion	17
1.1.2 La gestion des déchets MA-VL et des déchets HA.....	18
1.1.3 Le stockage géologique profond : le projet Cigéo	19
1.1.3.1 L'architecture du stockage	19
1.1.3.2 Le concept multi-barrière appliqué aux déchets HA-VL.....	20
1.1.3.3 La barrière géologique : l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx)	22
1.2 Objectifs de la thèse.....	24
1.2.1 La mobilité des radionucléides dans l'argilite	24
1.2.2 Influence de la matière organique sur la rétention des radionucléides.....	25
1.2.2.1 Exemple de la rétention du plutonium en présence d'ISA	25
1.2.2.2 Les matières organiques présentes dans le stockage.....	26
1.3 Choix des systèmes d'études	28
1.4 Démarche adoptée.....	29
2 Chapitre 2 : Revue bibliographique	31
2.1 Généralités sur la réactivité solide-solution.....	33
2.1.1 Précipitation et sorption	33
2.1.2 La sorption à l'échelle microscopique.....	33
2.1.2.1 Hydratation de la surface d'un solide	33
2.1.2.2 Charge de surface et interactions associées	34
2.1.3 Méthodologie de mesure et de modélisation de la sorption des radionucléides ...	36
2.1.3.1 Isothermes de sorption et coefficient de distribution R_d	36
2.1.3.2 Démarche de caractérisation de la sorption d'un élément.....	37
2.1.4 Modélisation de la sorption.....	38
2.1.4.1 Généralités.....	38
2.1.4.2 Les modèles de complexation de surface	38
2.1.4.3 Le modèle d'échangeurs d'ions à sites multiples	41
2.1.4.4 Les modèles empiriques.....	41
2.1.4.5 Les domaines d'application des modèles.....	44
2.2 L'argilite du Callovo-Oxfordien.....	45
2.2.1 Composition minéralogique de l'argilite	45

2.2.1.1	Les différents constituants du COx.....	45
2.2.1.2	Variabilité spatiale de la minéralogie de la couche géologique.....	46
2.2.1.3	Structure microscopique des argiles.....	48
2.2.1.4	Les sites réactionnels des argiles	50
2.2.2	Composition de l'eau porale.....	51
2.2.3	Propriétés acido-basiques de l'argilite	52
2.2.3.1	Définition du PZNPC et du PIE	52
2.2.3.2	Valeurs du PZNPC et du PIE des composants de l'argilite.....	53
2.3	Complexation de l'euporium par la matière organique.....	54
2.3.1	Concentration et spéciation de Eu et de MO dans l'eau de COx.....	54
2.3.2	Constantes de complexation de l'euporium par des acides organiques	55
2.4	Sorption de l'euporium sur l'argilite.....	57
2.4.1	Valeurs de Kd	57
2.4.2	Modélisation et mécanismes de sorption	57
2.5	Sorption de la matière organique sur l'argilite	60
2.5.1	Sorption d'acides organiques sur les argiles.....	60
2.5.2	Sorption d'acides organiques sur l'argilite du COx.....	61
2.6	Sorption de l'euporium en présence d'acides organiques.....	63
2.6.1	Influence de la matière organique sur la sorption des RN	63
2.6.2	Influence des acides organiques sur la sorption de Eu sur des argilites	64
3	Chapitre 3 : Matériels et méthodes.....	67
3.1	Préparation et caractérisation de la poudre	69
3.1.1	Obtention de la poudre d'argilite.....	69
3.1.2	Caractérisation de la poudre d'argilite	69
3.1.2.1	Granulométrie laser.....	69
3.1.2.2	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	69
3.1.2.3	Méthode BET.....	70
3.1.2.4	Détermination de la minéralogie.....	70
3.2	Caractérisation des propriétés de surface de l'argilite	72
3.2.1	Mesure du pH.....	72
3.2.2	Titration de masse.....	72
3.2.3	Titration acide-base	72
3.2.3.1	Principe du titration acide-base.....	72
3.2.3.2	Soustraction du blanc.....	73

3.2.3.3	Exploitation des titrages acido-basiques : détermination du PZNPC et de la densité de sites.....	73
3.2.3.4	Matériel utilisé	74
3.3	Protocole des expériences de sorption.....	76
3.3.1	Préparation de l'eau porale synthétique.....	76
3.3.2	Préparation des suspensions d'argilite.....	76
3.3.3	Préparation des solutions d'injection d'europium et de matière organique.....	77
3.3.3.1	Solutions d'europium.....	77
3.3.3.2	Solutions de MO	78
3.3.4	Préparation d'un batch de sorption.....	78
3.4	Techniques d'analyse.....	80
3.4.1	Analyse du précipité d'europium par DRX.....	80
3.4.2	Dosage de l'europium en solution	80
3.4.2.1	Méthode de dosage de l'europium par ICP-MS.....	80
3.4.2.2	Dosage de ¹⁵² Eu par scintillation liquide	81
3.4.3	Dosage des acides organiques par électrophorèse capillaire.....	83
3.4.3.1	Principe de l'électrophorèse capillaire.....	83
3.4.3.2	Appareillage	85
3.4.4	Analyse multi-élémentaire par ICP-AES.....	85
3.5	Calcul des incertitudes sur les isothermes de sorption.....	86
3.6	Approche microscopique par Spectrofluorimétrie Laser Résolue en Temps (SLRT).....	88
3.6.1	Principe général	88
3.6.2	Informations extraites.....	89
3.6.3	Conditions expérimentales	90
4	Chapitre 4 : Résultats et discussion.....	91
4.1	Caractérisation et propriétés acido-basiques de surface de l'argilite.....	93
4.1.1	Caractérisation de la poudre.....	93
4.1.1.1	Granulométrie	93
4.1.1.2	Minéralogie.....	93
4.1.1.3	Morphologie de la poudre	96
4.1.1.4	Surface spécifique	98
4.1.2	Détermination du PZNPC par titrage de masse.....	99
4.1.3	Analyse du titrage acide-base de l'argilite	100
4.1.3.1	Titration basique.....	100
4.1.3.2	Titration acide	101

4.1.3.3	Titration acide avec un blanc « eau de CO _x + calcite »	103
4.1.3.4	Conclusion sur le titration acide-base.....	104
4.2	Influence de la matière organique sur la spéciation de l'Europium dans l'eau de CO _x	106
4.2.1	Spéciation de l'europium dans l'eau de CO _x	106
4.2.2	Spéciation de l'europium dans l'eau de CO _x en présence de subérates.....	110
4.3	Sorption de l'europium sur l'argilite.....	113
4.3.1	Choix du domaine de concentrations de Eu total.....	113
4.3.2	Cinétique du système Eu-Arg.....	113
4.3.3	Isotherme de sorption du système Eu-Arg.....	114
4.3.3.1	Reproductibilité.....	114
4.3.3.2	Phénomènes associés.....	116
4.3.3.3	Influence de l'argilite sur la solubilité de Eu dans l'eau de CO _x	117
4.3.4	Modélisation de l'isotherme.....	118
4.3.5	Détermination du K _d de l'europium sur l'argilite	120
4.3.6	Conclusion sur le système Eu-Arg.....	122
4.4	Sorption des acides organiques sur l'argilite.....	123
4.4.1	Choix du domaine de concentrations de MO.....	123
4.4.2	Cinétique des systèmes MO-Arg.....	123
4.4.3	Isotherme de sorption des systèmes MO-Arg.....	125
4.5	Sorption de l'europium sur l'argilite en présence de matière organique.....	127
4.5.1	Isothermes de sorption des systèmes ternaires.....	127
4.5.2	Modélisation des isothermes	129
4.5.3	Conclusion sur les systèmes ternaires.....	131
4.6	Approche microscopique par Spectrofluorimétrie Laser Résolue en Temps (SLRT)..	132
4.6.1	Choix des concentrations étudiées et de la longueur d'onde d'excitation.....	132
4.6.2	Premiers résultats	133
4.6.3	Etude de l'échantillon Eu-Arg de concentration sorbée 10 ⁻⁴ mol/g.....	134
4.6.4	Etude des échantillons Eu-Sub-Arg à C _S = 10 ⁻⁴ mol/g.....	136
4.6.5	Etude du précipité d'europium dans l'eau de CO _x	137
4.6.6	Conclusion de l'étude par SLRT.....	138
	Conclusion générale et perspectives	141
	Annexes.....	143
	Annexe A : Principe et appareillage de l'ICP-MS.....	145
	Annexe B : Rapport de caractérisation minéralogique de l'argilite.....	147

Annexe C : Comparaison de spectres d'émission en SLRT	163
Références bibliographiques.....	165
Liste des figures.....	173
Liste des tableaux.....	176

INTRODUCTION GENERALE

Avec 80% de l'énergie électrique d'origine nucléaire, le mix énergétique français est intimement lié à l'industrie électronucléaire. Un des aspects incontournables lorsqu'il s'agit du nucléaire est incontestablement la gestion des déchets radioactifs.

En France, environ 2 kg de déchets radioactifs sont produits par habitant et par an. Parmi ces déchets, une grande partie est de très faible, faible ou moyenne activité avec une période radioactive courte (TFA et FMAVC). Ces déchets sont stockés dans des sites de surface. Pour les déchets les plus radioactifs, de moyenne et haute activité à vie longue (M-HAVL), l'option privilégiée pour leur gestion à long terme est le stockage profond dans une couche géologique argileuse. Dans le Dossier Argile 2005, l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) a démontré la faisabilité d'un tel stockage. Le but du stockage est d'assurer le confinement des matières radioactives pendant le temps nécessaire à leur décroissance. Pour démontrer la sûreté à long terme, la rétention des radionucléides sur les argiles est étudiée depuis plusieurs décennies. Une fois passée dans l'eau porale de la roche, la très grande majorité des radionucléides présents dans les déchets est sous forme de cations. La couche argileuse constitue une barrière géologique pertinente notamment car les argiles retiennent efficacement les cations grâce à leur charge permanente négative. Les radionucléides cationiques les plus radiotoxiques seront donc retenus en champ proche du stockage.

La rétention sur les phases argileuses étant relativement bien connue, il est aujourd'hui nécessaire d'étudier la rétention des radionucléides sur la roche naturelle réelle : l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx), roche argileuse du laboratoire souterrain de l'ANDRA à Bure. La rétention sur l'argilite est un pilier de la sûreté à long terme du stockage. Il est donc nécessaire d'évaluer tous les paramètres qui pourraient influencer cette rétention. Plusieurs paramètres ont été étudiés dans la littérature : en premier lieu, les paramètres qui ont une influence évidente très forte comme le pH et la force ionique, puis plus récemment les paramètres qui ont une influence moins forte mais qu'il est nécessaire de quantifier et de caractériser, comme la température, l'effet compétiteur d'ions de l'eau porale, la présence de bactéries ou encore la présence de matière organique. Dans ce dernier cas, la matière organique peut avoir une influence sur la spéciation des radionucléides et donc sur leur capacité à être retenus par l'argilite. En effet, une influence attendue serait un effet compétiteur par des réactions de complexation des radionucléides par la matière organique.

Le but de cette thèse est d'étudier la rétention des radionucléides sur l'argilite du COx et d'évaluer l'influence de la matière organique naturelle présente dans la roche. Pour ce faire, nous avons focalisé notre étude sur un système particulier. Comme modèle de radionucléides cationique, nous avons choisi d'étudier l'euprotactinium, élément métallique trivalent en solution. Pour représenter la matière organique, trois molécules organiques naturelles ont été sélectionnées : l'acide subérique, l'acide sorbique et l'acide tiglique. L'explication de ces choix est détaillée dans le Chapitre 1 de ce manuscrit.

Dans le cadre de notre système d'étude, l'objectif de nos travaux est donc d'étudier l'influence de ces trois acides organiques sur la rétention de l'euprotactinium sur l'argilite du COx. A priori, cette influence peut être bénéfique ou néfaste pour la rétention de l'euprotactinium sur

l'argilite. D'une part, la matière organique est connue pour complexer les cations métalliques : un tel phénomène de complexation pourrait entrer en compétition avec la rétention sur l'argilite, ce qui aurait pour conséquence d'augmenter la concentration d'europlum en solution et donc de favoriser la mobilité de l'europlum dans la couche argileuse. D'autre part, la matière organique peut également favoriser la rétention de l'europlum, par exemple en stabilisant l'europlum sorbé à la surface de l'argilite comme dans le cas du calcium qui forme un pont cationique entre la matière organique et l'argilite (*Durce, 2011*).

Dans cette thèse, nous avons privilégié une démarche macroscopique comparative entre la rétention de l'europlum en l'absence de matière organique (étude du système binaire europlum – argilite) et en présence de matière organique (étude du système ternaire europlum – matière organique – argilite). Le but de cette démarche est d'examiner s'il y a une différence au niveau de la rétention de l'europlum et de dégager des tendances éventuelles.

De plus, l'étude du système ternaire (europlum – matière organique – argilite) étant complexe, nous avons choisi d'adopter une démarche par étape, en décomposant toutes les interactions du système ternaire.

Afin d'expliquer au mieux les résultats scientifiques obtenus durant cette thèse, ce manuscrit est organisé en quatre parties.

La première partie présente le contexte du stockage profond, les objectifs de la thèse, le choix du système d'étude et la démarche adoptée pour répondre aux objectifs.

La deuxième partie traite de l'état des connaissances sur le sujet : sont abordées la réactivité à l'interface solide-liquide, la composition et les propriétés de surface de l'argilite du CO_x ainsi que les différentes interactions étudiées entre l'europlum, la matière organique et l'argilite.

Dans la troisième partie, sont présentées les méthodes utilisées pour les différentes expériences réalisées au cours de cette thèse. Le matériel et les techniques ayant servi à caractériser la poudre d'argilite, ses propriétés acido-basiques de surface, ses propriétés de rétention ainsi que les techniques d'analyse mises en œuvre pour doser les différentes espèces en solution, sont détaillées.

Dans la quatrième partie, les résultats obtenus sont examinés et interprétés successivement, toujours dans l'optique d'une démarche de décomposition des interactions. Sont traités successivement la caractérisation de l'argilite, l'étude du système europlum – matière organique en solution, la sorption de l'europlum sur l'argilite, celle de la matière organique et enfin la sorption de l'europlum sur l'argilite en présence de matière organique.

Chapitre 1

Contexte et objectifs

Ce chapitre présente le contexte industriel du stockage des déchets radioactifs en France, les objectifs de la thèse dans ce contexte, le choix des systèmes d'étude et la démarche adoptée pour répondre aux objectifs.

1.1 LA GESTION DES DECHETS RADIOACTIFS EN FRANCE

1.1.1 LES DIFFERENTS TYPES DE DECHETS ET LEUR GESTION

En France, environ 2 kg de déchets radioactifs sont produits par habitant et par an. Avec 80% de l'énergie électrique française d'origine nucléaire, l'industrie électronucléaire génère 62% du volume des déchets radioactifs (ANDRA a). La gestion des déchets radioactifs est donc un point crucial pour la pérennité du nucléaire français dont les 58 réacteurs en exploitation déchargent 1000 tonnes de combustibles usés par an. Le retraitement du combustible usé permet de réduire la quantité de déchets ultimes en réutilisant les matières valorisables notamment pour faire du combustible MOX (combustible nucléaire constitué d'un mélange d'oxydes de plutonium et d'uranium, issu du retraitement des combustibles usés). De façon générale, chaque étape du cycle du combustible (Figure 1-1) génère des déchets radioactifs de différentes natures.

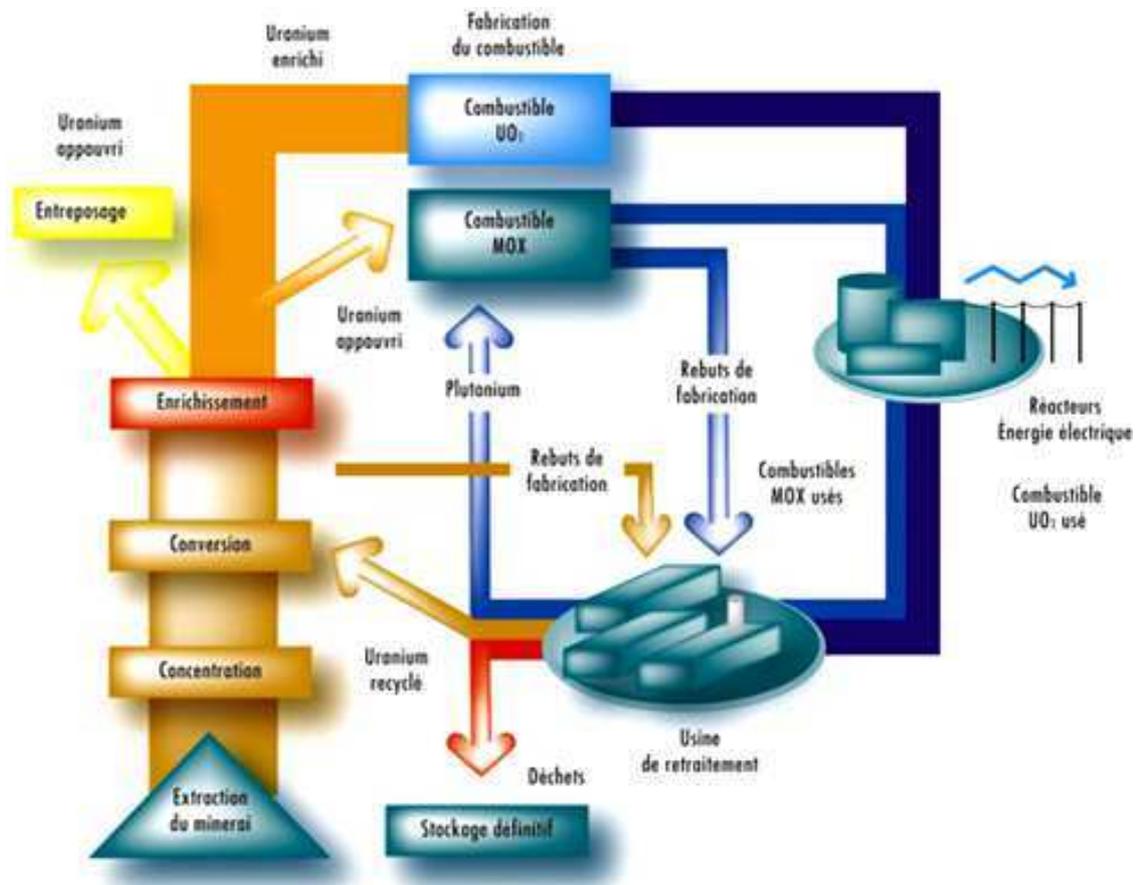


Figure 1-1 : Cycle du combustible nucléaire (IRSN)

En France, les déchets radioactifs sont classés en plusieurs catégories selon deux critères : le niveau de radioactivité et la période radioactive. Le niveau de radioactivité, ou plus simplement appelé activité, est exprimé en becquerels par gramme (Bq/g). On distingue 4 niveaux d'activités différents : haute activité (HA), moyenne activité (MA), faible activité (FA) et très faible activité (TFA). La période radioactive, aussi appelée demi-vie, est le temps nécessaire à la désintégration de la moitié des noyaux radioactifs, c'est-à-dire à la division par deux de

l'activité. On distingue 3 catégories : les déchets à vie très courte (VTC) pour les radionucléides de période inférieure à 100 jours, les déchets à vie courte (VC) pour les périodes inférieures à 31 ans et les radionucléides à vie longue (VL) de période supérieure à 31 ans (Figure 1-2).

		PÉRIODE		
		Vie très courte (Période < 100 jours)	Vie courte (Période ≤ 31 ans)	Vie longue (Période > 31 ans)
ACTIVITÉ	Très faible activité (TFA)	Gestion par décroissance radioactive sur le site de production puis évacuation dans les filières conventionnelles	Stockage de surface (Centre de stockage des déchets de très faible activité de l'Aube)	
	Faible activité (FA)		Stockage de surface (Centre de stockage des déchets de faible et moyenne activité de l'Aube)	Stockage à faible profondeur (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)
	Moyenne activité (MA)			
	Haute activité (HA)		Stockage réversible profond (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)	

Figure 1-2 : Classification des déchets radioactifs français et leur mode de gestion (ANDRA a)

Différents modes de gestion sont envisagés selon chacune des catégories de déchets. Ainsi, les déchets VTC sont gérés par décroissance radioactive sur leur lieu de production et sont ensuite gérés comme des déchets industriels classiques. Les déchets TFA et FMA-VC sont stockés dans des centres de stockage de surface dédiés. Pour les déchets FA-VL, un centre de stockage à faible profondeur (entre 15 et 200 mètres) est à l'étude (ANDRA a). Enfin, les déchets MA-VL et HA qui concentrent 99% de la radioactivité font l'objet de nombreux travaux de recherche organisés autour de trois axes complémentaires présentés ci-dessous.

1.1.2 LA GESTION DES DECHETS MA-VL ET DES DECHETS HA

Les orientations de recherche sur la gestion des déchets radioactifs sont données par la loi Bataille de 1991 et la loi programme du 28 juin 2006 (MEDDE a, MEDDE b). Elles comportent trois axes :

- la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue ;
- l'entreposage de longue durée ;
- le stockage réversible en couche géologique profonde.

La séparation/transmutation consiste à étudier la possibilité de réduire le volume et la nocivité des déchets, en séparant les éléments à vie longue et en les transformant en éléments radioactifs de plus faible activité ou de durée de vie plus courte.

L'entreposage, contrairement au stockage, est provisoire et offre une solution d'attente pour placer les déchets en sécurité à l'échelle de quelques décennies (solution actuellement mise

en œuvre dans l'attente du stockage géologique des colis) voire de siècles (entreposage de longue durée, si un autre mode de gestion était envisagé).

Les recherches sur le troisième axe sont coordonnées par l'Agence Nationale pour la gestion des déchets radioactifs, l'ANDRA. Elles ont pour but de démontrer l'aptitude de formations géologiques à stocker, dans des conditions de sûreté optimales, les déchets de haute activité et à durée de vie longue. Cette démonstration est menée en s'appuyant sur des résultats expérimentaux obtenus en laboratoire souterrain et de surface, et en caractérisant les roches sur le plan mécanique, chimique, hydrogéologique et thermique. Depuis le début des années 2000, l'ANDRA mène des recherches dans le laboratoire souterrain de Bure situé à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne.

S'appuyant sur le Dossier ANDRA 2005 qui démontre la faisabilité d'un stockage géologique, la loi de 2006 définit le stockage souterrain profond comme étant la solution de référence pour la gestion à long terme des déchets de haute activité et à vie longue. La mise en service d'un centre de stockage est prévue en 2025, sous réserve de son autorisation par le gouvernement et l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) en 2015.

1.1.3 LE STOCKAGE GEOLOGIQUE PROFOND : LE PROJET CIGEO

1.1.3.1 L'architecture du stockage

Le projet Cigéo (Centre industriel de stockage géologique) prévoit des installations de surface, des infrastructures de liaison surface-fond et des installations souterraines (Figure 1-3).

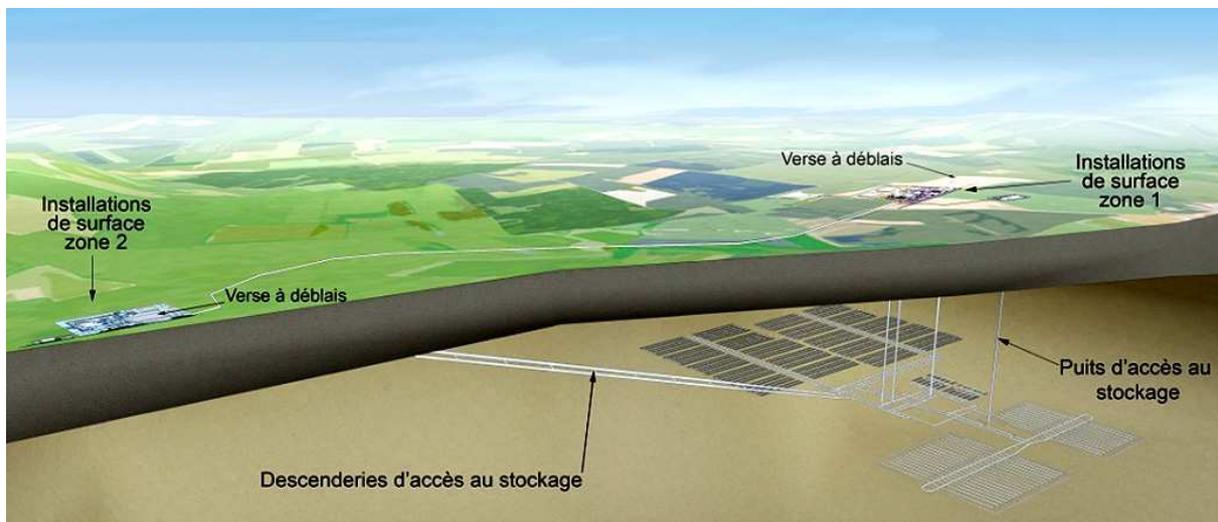


Figure 1-3 : Schéma de principe du projet Cigéo (ANDRA b)

Les installations souterraines situées à environ 500 mètres de profondeur se développeront au fur et à mesure de l'exploitation pour atteindre une emprise d'environ 15 km². Elles se composent de différentes zones de stockage reliées par des galeries (Figure 1-4), afin de séparer les différents types de déchets : HA, MA-VL, C0 (premiers déchets HA produits qui dégagent moins de chaleur) et CU (combustibles usés). Pour chaque type de déchets, les colis et

les galeries seront conçus pour optimiser la manutention des colis et leur durée de vie, et pour minimiser le relâchement des radionucléides dans la couche géologique.

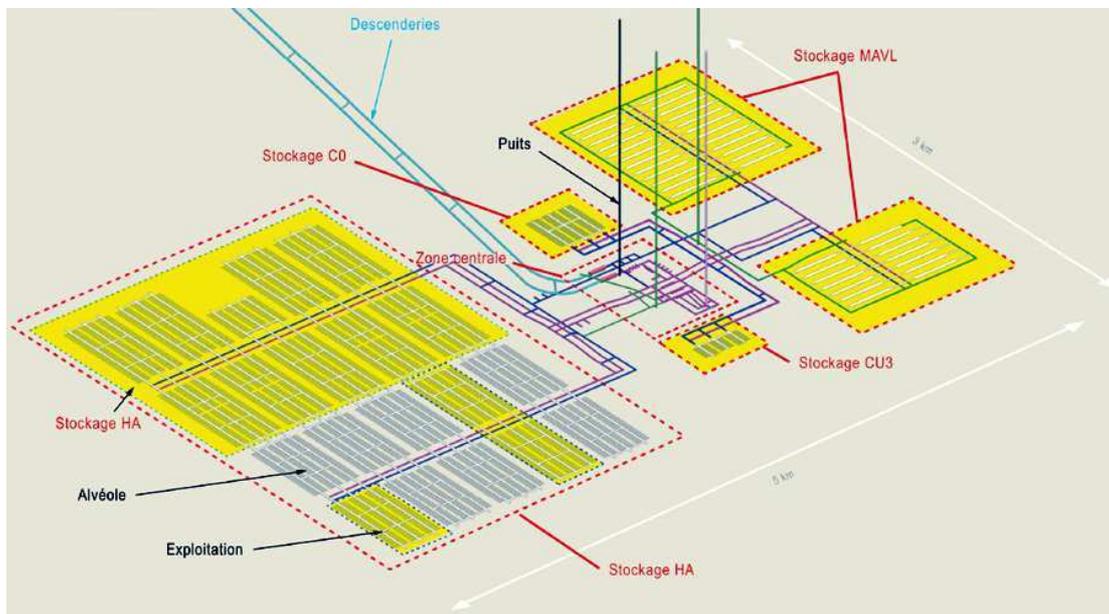


Figure 1-4 : Schéma de principe des installations souterraines (ANDRA b)

1.1.3.2 Le concept multi-barrière appliqué aux déchets HA-VL

L'objectif de la gestion à long terme des déchets radioactifs est de protéger l'homme et l'environnement contre toute dissémination de matières radioactives. Le stockage est donc conçu dans le but d'isoler celles-ci de l'environnement pendant le temps nécessaire à leur décroissance radioactive. Il repose sur le concept multi-barrière : pour les déchets HA, la première barrière est la matrice verre, la deuxième est le surconteneur en acier non allié et la troisième est la barrière géologique.

Le colis vitrifié est la première barrière au relâchement des matières radioactives. Il est issu du retraitement du combustible usé déchargé des centrales. Ce retraitement effectué à l'usine Areva de La Hague, permet de séparer les matières valorisables des déchets ultimes. L'uranium et le plutonium sont récupérés afin de pouvoir en faire de nouveaux combustibles nucléaires tandis que les produits de fission et les actinides mineurs sont des déchets ultimes. Ces déchets ultimes qui concentrent la radioactivité sont vitrifiés : ils sont incorporés dans un verre borosilicaté (R7T7) coulé dans le colis primaire en acier inoxydable (Figure 1-5). L'emprisonnement des radionucléides dans une matrice verre est en effet très important pour retarder le relâchement car les radionucléides ne sont pas simplement enrobés, ils sont intimement liés dans la matière. Le verre est un matériau amorphe, on peut donc y incorporer une grande diversité d'éléments chimiques et il résiste bien à la chaleur et aux rayonnements.

Le surconteneur en acier au carbone (acier non allié) constitue la deuxième barrière. Il entoure le colis primaire en inox (Figure 1-5) et est glissé dans le chemisage en acier des alvéoles HA, creusées dans la roche (Figure 1-6). Dans le Dossier 2005 de l'ANDRA, la durée de vie du surconteneur est estimée à environ 4000 ans en scénario d'évolution normale. Ensuite, on

considère donc que les radionucléides peuvent être au contact de l'eau porale et de la roche, leur relâchement étant piloté par l'altération du verre qui se poursuit jusqu'à dissolution totale du verre au bout d'environ 400 000 ans (ANDRA c).

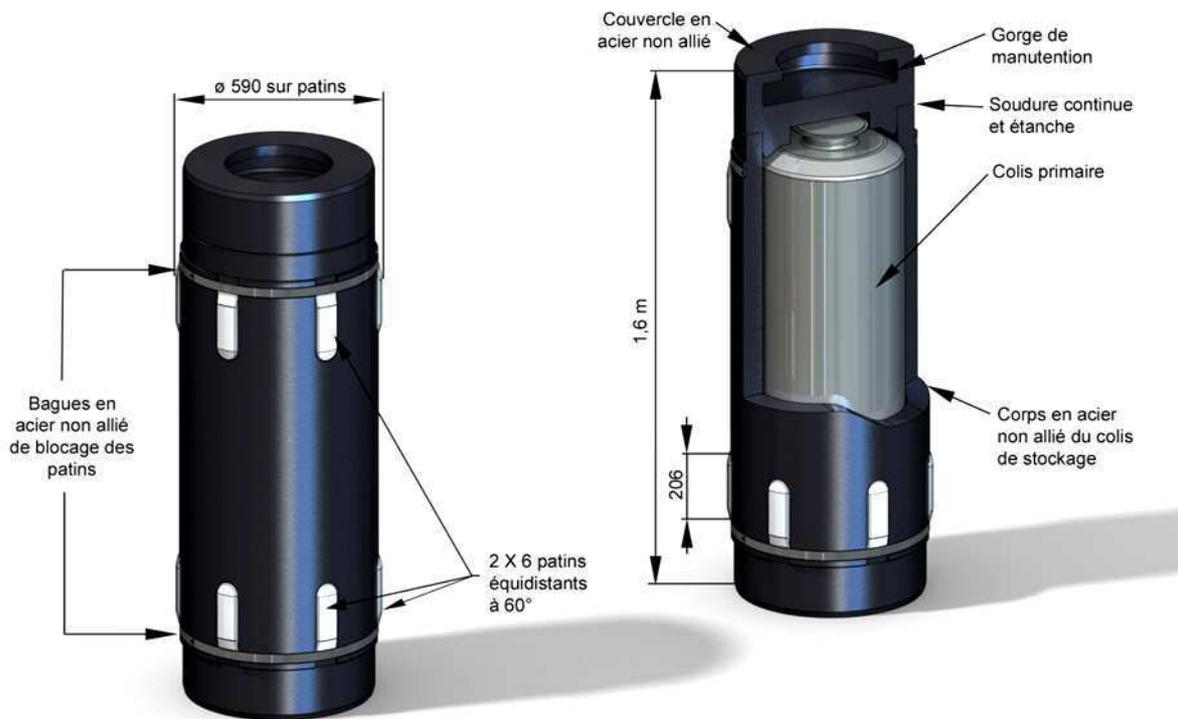


Figure 1-5 : Surconteneur en acier non allié et schéma en coupe avec le colis primaire (ANDRA c)

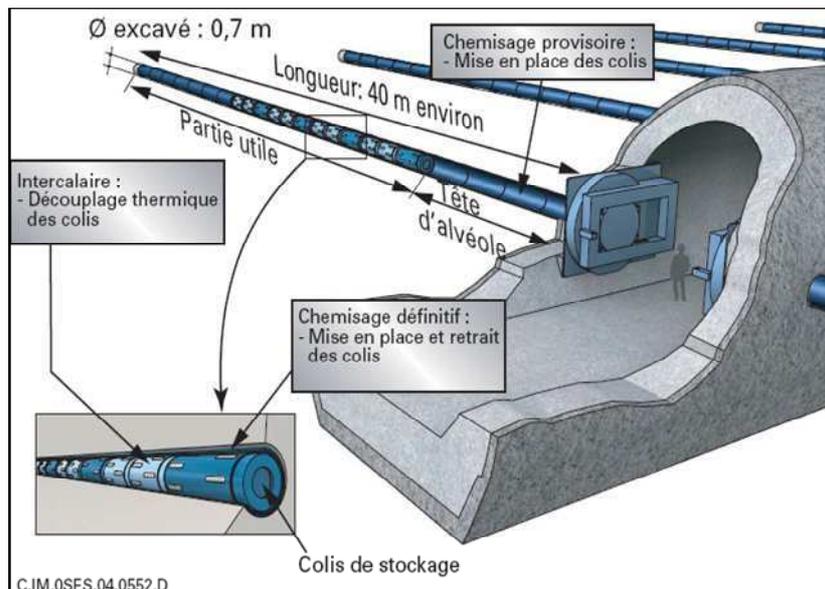


Figure 1-6 : Schéma d'une alvéole HA (ANDRA c)

La troisième barrière, la couche géologique, joue un rôle majeur car elle freine la migration des radionucléides sur des échelles de temps très longues. Ainsi, les simulations actuelles montrent qu'en scénario d'évolution normale, le pic de dose à l'exutoire a lieu après environ 300 000 ans. Ce pic, dû principalement aux anions iodures et chlorures, est environ 1000 fois inférieur à la limite imposée par l'ASN de 0,25 mSv/an, limite elle-même fixée à un dixième de la radioactivité naturelle (ANDRA d).

1.1.3.3 La barrière géologique : l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx)

Le site de Bure est un site de choix pour un stockage de déchets radioactifs (ANDRA d). En effet, la formation géologique du site présente des caractéristiques favorables :

- l'environnement géologique est stable et l'éventualité d'un séisme est très faible ;
- la couche argileuse est régulière, épaisse et homogène sur une grande surface et ne présente pas de faille ;
- la perméabilité de la roche est faible, donc les circulations d'eau sont lentes, très réduites et contrôlées par des phénomènes de diffusion ;
- l'argile présente des propriétés favorables pour piéger et retenir la plupart des substances radioactives sur de longues durées (au moins une centaine de milliers d'années) ;
- la roche supporte le creusement minier d'ouvrages de plusieurs mètres de diamètre et est compatible avec la réversibilité du stockage ;
- l'impact des matériaux apportés (ciment, béton, métal...) est très faible et limité au voisinage immédiat des ouvrages ;
- on ne trouve pas de ressources naturelles exploitables présentant un caractère exceptionnel (pétrole, nappes phréatiques, minerais...) à proximité.

Le site fait partie du domaine géologiquement bien connu du Bassin Parisien, avec une succession de couches quasi-horizontales de calcaires, de marnes et de roches argileuses qui, pour ces dernières, se sont déposées au fond d'anciens océans, il y a environ 160 millions d'années. La couche d'intérêt pour le stockage est une couche de roche argileuse stable et homogène, située entre 420 et 550 mètres de profondeur : le Callovo-Oxfordien (Figure 1-7).

Le Callovo-Oxfordien (COx) est entouré de l'Oxfordien au dessus et du Dogger en dessous. Ces deux formations encaissantes de type calcaire sont des aquifères : elles contiennent des nappes d'eau souterraine. La profondeur du stockage choisie est proche de 500 mètres, c'est-à-dire au milieu de la couche du COx. A cette profondeur, le stockage est conçu pour se développer horizontalement. En effet, dans ces conditions, l'épaisseur de la barrière géologique du COx est maximale entre le stockage et chacun des deux aquifères, ce qui permet de retarder au maximum le passage de radionucléides dans les eaux souterraines. Un laboratoire souterrain a été construit à Bure à 490 mètres de profondeur afin d'étudier les propriétés de la roche.

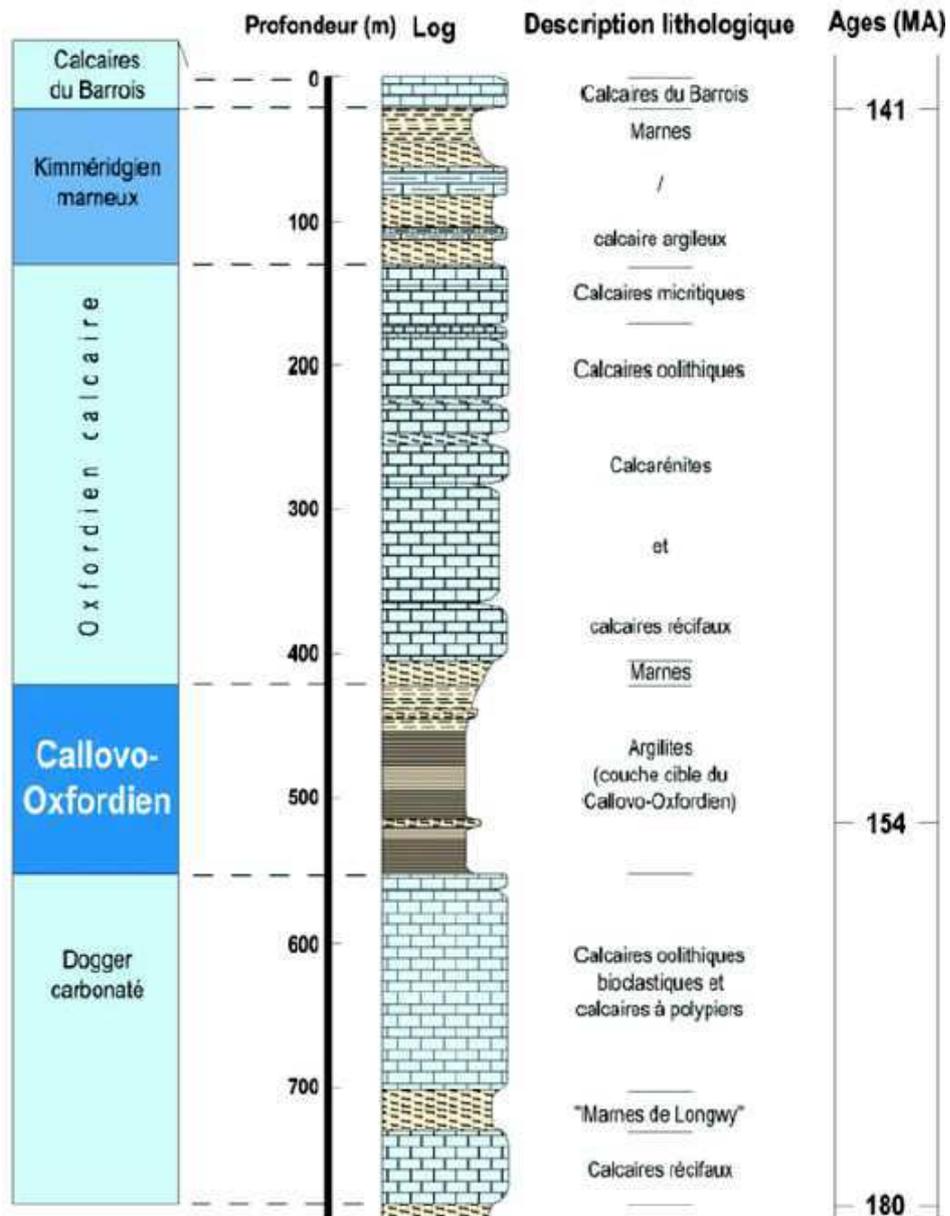


Figure 1-7 : Les couches géologiques du site de Bure (ANDRA d)

Dans le COx, la roche argileuse ou argilite est constituée principalement d'argiles, de carbonates et de tectosilicates (quartz). Les minéraux argileux confèrent à la roche des propriétés de rétention chimique, une certaine déformabilité (cicatrisation grâce aux argiles gonflantes) et une aptitude au fluage. Les carbonates participent à la régulation du pH du milieu, assurant un milieu chimique stable ; leur proportion et leur distribution induit aussi une bonne résistance mécanique face aux endommagements. Enfin, les tectosilicates comme le quartz, minéral résistant et bon conducteur de chaleur, expliquent la solidité de la roche et sa capacité à évacuer la puissance thermique des déchets.

1.2 OBJECTIFS DE LA THESE

1.2.1 LA MOBILITE DES RADIONUCLEIDES DANS L'ARGILITE

Les lentes circulations d'eau dans le COx imposent un état chimique proche de l'équilibre avec une eau de composition globalement homogène dans toute la couche. De manière générale, l'eau porale est réductrice, carbonatées et de pH proche de la neutralité ou légèrement basique (ANDRA c). Cette eau porale induit une faible solubilité de la plupart des radionucléides présents dans les déchets (Tableau 1-1).

De plus, l'argilite a de bonnes propriétés de sorption : elle est capable de fixer à sa surface des espèces venant de la solution. On désigne par K_d le coefficient de distribution, c'est le rapport entre la concentration retenue sur le solide et celle en solution. Une sorption favorisée se traduit par un K_d élevé. Les minéraux argileux du COx possèdent une charge de surface permanente négative, ce qui explique la sorption élevée des espèces cationiques et la faible rétention des espèces anioniques sur la roche (Tableau 1-1). Ainsi, les radionucléides comme l'iode 129 ou le chlore 36, présents dans le milieu sous forme d'anions I⁻ et Cl⁻, sont les principaux contributeurs du pic de dose à l'exutoire. Cependant, les circulations d'eau étant très lentes, les anions ne sont pas transportés par convection mais par un transport diffusif lent, ce qui permet la décroissance radioactive d'une grande partie de l'inventaire avant d'atteindre l'exutoire. Le pic de dose a une faible amplitude et apparaît tardivement (300 000 ans).

Tableau 1-1 : Synthèse des valeurs de solubilité et de K_d de certains éléments d'intérêt dans les argilites du Callovo-Oxfordien (ANDRA c)

Elément	Solubilité (mol.L ⁻¹)	K_d (m ³ .kg ⁻¹)
Cl ⁻	infinie	0
B ^{III}	infinie	~ 4·10 ⁻³
I ⁻	infinie	0
Cs ^I	infinie	$Kd_{equivalent} = \frac{A}{B + C_{sol}}$ Pour [Cs ⁺] ≤ 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ : A=1,8462·10 ⁻⁷ et B=4,7552·10 ⁻⁷ Pour [Cs ⁺] ≥ 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ : A=0,00012 et B=0,00492
Tc ^{IV}	~ 4·10 ⁻⁹	~ 10
C ^{IV}	~ 5·10 ⁻⁵	10 ⁻³ – 10 ⁻²
Ni ^{II}	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁶	~ 2·10 ⁻¹
Se ^{-II}	5·10 ⁻¹⁰ – 10 ⁻¹⁴	0*
Zr ^{IV}	10 ⁻¹¹ – 3·10 ⁻⁶	qq 10
Nb ^V	~ 2·10 ⁻⁷	~ 1,2
U ^{IV}	~ 10 ⁻⁷	~ 10
Sm ^{III}	~ 10 ⁻¹²	~ 50
Eu ^{III}	~ 10 ⁻¹²	~ 50
Tb ^{III}	~ 10 ⁻¹²	~ 50
Ho ^{III}	~ 10 ⁻¹²	~ 50
Th ^{IV}	~ 10 ⁻⁹	~ 60
Np ^{IV}	~ 4·10 ⁻⁹	~ 1
Pu ^{III} / Pu ^{IV}	2·10 ⁻⁷ - 4·10 ⁻⁹	~ 1 – ~ 50
Am ^{III}	~ 10 ⁻¹⁰	~ 50 - ~ 110

*Valeur prise nulle par manque de données

Les 144 radionucléides d'intérêt retenus par l'ANDRA se répartissent en trois grandes familles d'éléments en termes de solubilité et de sorption en milieu argileux :

- les radionucléides « mobiles » dont la solubilité est élevée et la sorption est faible ou nulle (ex : ^{129}I ou ^{36}Cl) ;
- les radionucléides « moyennement mobiles » dont la solubilité est élevée et la sorption forte comme Cs ;
- les radionucléides « très peu mobiles » dont la solubilité est faible et la sorption forte comme les actinides (U, Pu, Am, Cm par exemple) ou les lanthanides (Sm ou Eu).

L'inventaire radiologique des colis de déchets comporte surtout des éléments des deux dernières familles pour lesquels les phénomènes de rétention sont déterminants pour garantir leur confinement dans la roche, en champ proche du stockage. Or, certains paramètres pourraient avoir une influence sur la rétention, c'est le cas de la présence de matière organique.

1.2.2 INFLUENCE DE LA MATIERE ORGANIQUE SUR LA RETENTION DES RADIONUCLEIDES

1.2.2.1 Exemple de la rétention du plutonium en présence d'ISA

La présence de matière organique peut modifier la rétention des radionucléides dans la couche géologique. Ainsi, la migration du plutonium en milieu argileux a été étudiée en présence d'acide iso-saccharinique (ISA) (Cochevin, 2008). L'ISA est un bon complexant, issu de la dégradation de la cellulose contenue dans des déchets papiers de certains colis MA-VL. Si l'on considère que la totalité de l'ISA des colis arrive jusqu'à l'argilite, la concentration d'ISA dans l'eau porale est de 7.10^{-2} mol/L (concentration conservative). Cependant, l'ISA devrait être retenu par les phases cimentaires avant d'atteindre l'argilite, la concentration d'ISA dans l'eau porale serait alors de 7.10^{-5} mol/L (concentration réaliste).

Sur la Figure 1-8, on observe qu'après 100 000 ans, en présence d'une concentration réaliste d'ISA, le plutonium parcourt une distance de 3 m, ce qui confirme bien qu'il reste en champ proche du stockage. Cependant, en présence d'une concentration majorante d'ISA, le plutonium peut parcourir une distance plus élevée. En effet, sur la Figure 1-9, on voit qu'au bout de 100 000 ans, la distance parcourue peut aller jusqu'à 25 m. Bien que très majorants (plusieurs phénomènes susceptibles de limiter les effets de la complexation ne sont pas pris en compte), ces calculs mettent en évidence que la présence de matière organique peut influencer la migration des radionucléides dans la couche géologique.

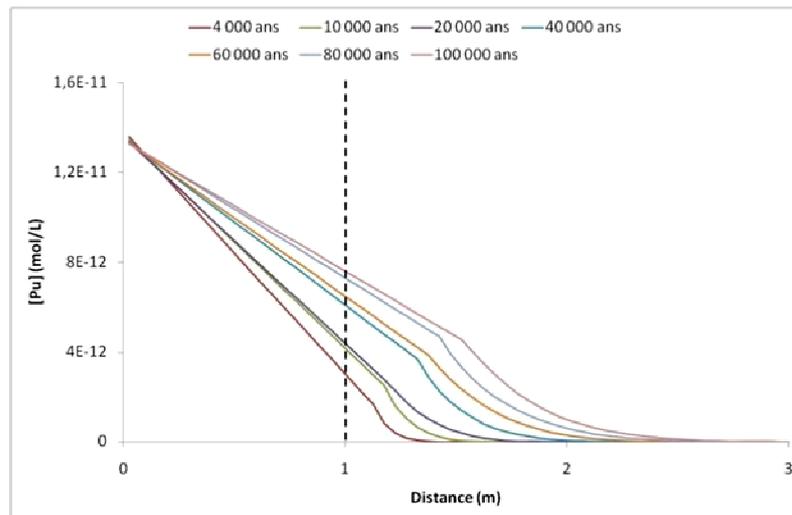


Figure 1-8 : Concentration en Pu en fonction de la distance à l'alvéole et de la durée après stockage, en présence d'une concentration réaliste d'ISA (Cochevin, 2008)

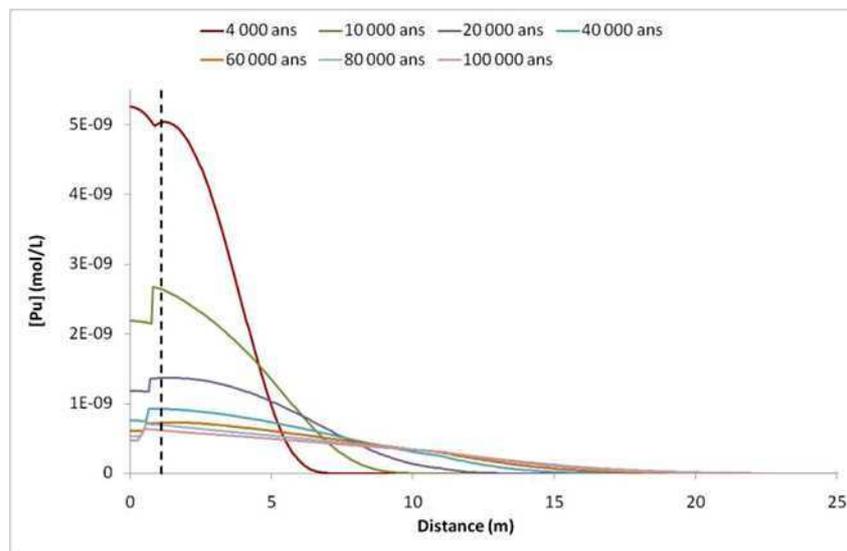


Figure 1-9 : Concentration en Pu en fonction de la distance à l'alvéole et de la durée après stockage, en présence d'une concentration majorante d'ISA (Cochevin, 2008)

L'ISA n'est pas la seule molécule organique susceptible de se retrouver dans le stockage. D'autres molécules organiques peuvent avoir une influence sur la migration des radionucléides.

1.2.2.2 Les matières organiques présentes dans le stockage

Les matières organiques du stockage ont plusieurs origines, elles peuvent provenir des colis de déchets, de la barrière ouvragée ou de la roche.

Concernant les colis de déchets, ce sont principalement les colis MA-VL qui contiennent de la matière organique. Certains colis MA-VL contiennent des déchets de laboratoire comme

des gants, du papier, des plastiques. Ils peuvent aussi contenir des résines échangeuses d'ions, des complexants organiques utilisés dans les étapes de retraitement des combustibles usés ou encore des bitumes utilisés comme matrice d'enrobage pour certains déchets.

Dans la barrière ouvragée, ce sont surtout les adjuvants des bétons qui contribuent au stock d'organiques.

Enfin, la barrière géologique contient aussi de la matière organique d'origine naturelle. Le carbone organique représente environ 1% de la roche en masse. On distingue trois principaux types de matière organique naturelle : le kérogène immobile lié à la roche, les acides fulviques et humiques présents sous forme de polymères colloïdaux et les petites molécules organiques mobiles dissoutes dans l'eau porale (*Huclier-Markai, 2010*). La matière organique naturelle est présente de façon homogène dans l'ensemble de la couche du COx si bien que contrairement aux matières organiques issues du stockage, sa concentration ne diminue pas en s'éloignant du stockage. La matière organique naturelle peut avoir une influence sur tout le trajet des radionucléides, des alvéoles de stockage jusqu'à l'exutoire, ce qui rend l'étude de cette influence cruciale.

L'influence du kérogène et des acides fulviques et humiques a déjà fait l'objet de nombreux travaux (*Murphy, 1995 ; Ticknor, 1996*). Dans cette thèse, nous avons choisi d'étudier les petites molécules organiques car il existe peu de travaux sur ce sujet et car il est pertinent de s'intéresser à ces molécules qui sont relativement mobiles dans la formation géologique.

L'objectif de la thèse est d'étudier l'influence de la matière organique naturelle dissoute sur la rétention des radionucléides sur l'argilite. Au vu de l'inventaire organique et de l'inventaire des radionucléides, nous avons dû faire des choix quant au radionucléide et à la matière organique étudiés. Ces choix sont expliqués dans le paragraphe suivant.

1.3 CHOIX DES SYSTEMES D'ETUDES

De nombreuses études ont concerné les phénomènes de rétention des radionucléides sur des phases argileuses. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de nous situer au plus près des conditions du futur stockage, donc le solide d'étude choisi est le matériau naturel, **l'argilite de Bure**. Toutes les conditions opératoires sont contrôlées afin de préserver au mieux l'état d'origine de l'échantillon prélevé au laboratoire souterrain de l'ANDRA.

Les actinides mineurs comme l'américium et le curium sont des déchets ultimes présents dans les colis vitrifiés HA (ANDRA c). Du fait de leur quantité notable et de leur radiotoxicité, il est primordial de prévoir leur migration et donc l'influence des organiques sur leur rétention. L'élément métallique choisi pour cette étude est **l'europlum**, analogue classique des actinides mineurs. En effet, l'europlum est pris comme analogue car son degré d'oxydation (III) dans l'eau porale, sa solubilité et ses facteurs de rétention sont similaires à ceux des actinides mineurs tels que l'américium et le curium. Par ailleurs, l'europlum présente l'avantage d'avoir des isotopes stables plus faciles à manipuler et plusieurs méthodes analytiques intéressantes comme la Spectroscopie de Luminescence Résolue en Temps (SLRT) qui permet d'étudier les phénomènes microscopiques.

L'eau porale naturelle de l'argilite a été étudiée et les molécules organiques naturelles mobiles ont été identifiées : la matière organique mobile est principalement constituée de petits acides, d'aldéhydes et d'acides-amino (*Huclier-Markai, 2010*). Parmi les différentes familles de molécules, les acides sont ceux qui devraient le plus influencer la sorption des radionucléides. En effet, leur fonction acide leur confère un fort pouvoir complexant sur les cations métalliques. Parmi les acides organiques identifiés dans l'eau porale, **l'acide subérique, l'acide sorbique et l'acide tiglique** (Figure 1-10) sont présents dans les plus grandes proportions. Ce sont donc ces trois molécules qui ont été choisies pour étudier l'influence des molécules organiques sur la rétention de l'europlum.

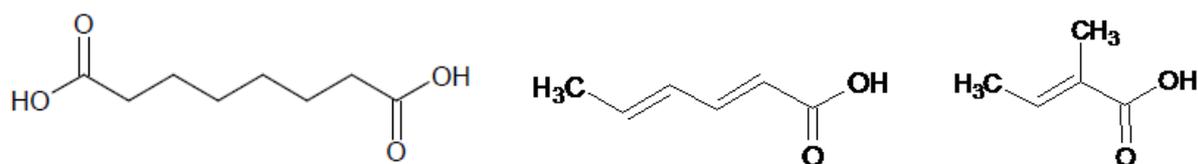


Figure 1-10 : Formules chimiques de l'acide subérique, l'acide sorbique et l'acide tiglique

1.4 DEMARCHE ADOPTEE

Dans cette étude, nous sommes en présence de trois principaux éléments :

- l'argilite de Bure,
- l'euporium,
- la matière organique, c'est-à-dire l'acide subérique, l'acide sorbique ou l'acide tiglique.

Pour ces trois éléments, le milieu considéré est l'eau porale du CO_x. En effet, c'est le milieu naturel dans lequel les espèces vont interagir dans le futur stockage, il est donc nécessaire d'étudier tous les phénomènes dans ce **milieu eau de CO_x**.

Les interactions entre ces trois éléments dans ce milieu sont multiples. Nous avons donc dû procéder par étapes, en décomposant les interactions.

Dans la perspective d'étudier des phénomènes de rétention sur l'argilite, la première chose entreprise a été de chercher à mieux connaître ce matériau naturel et complexe qu'est l'argilite. Pour ce faire, la **caractérisation de l'argilite** a été réalisée sur la poudre telle quelle et sur la poudre en suspension dans l'eau porale.

Ensuite, la démarche a consisté à étudier les **systèmes binaires puis ternaires**.

Nous sommes en présence de trois systèmes ternaires : europium-argilite-acide subérique, europium-argilite-acide sorbique, europium-argilite-acide tiglique. Afin de décomposer les phénomènes pour chacun de ces systèmes, les interactions deux à deux sont étudiées en premier lieu, avant d'étudier les systèmes ternaires. L'abréviation « Arg » désigne l'argilite broyée et l'abréviation « MO » désigne une molécule organique parmi les trois acides organiques étudiés.

L'étude du système Eu-MO permet d'évaluer l'influence de l'acide organique sur la spéciation aqueuse de l'euporium dans le milieu eau porale naturelle. La connaissance des constantes de complexation Eu-MO permet d'évaluer cette influence par des calculs de spéciation. Une forte complexation de l'euporium en solution pourrait diminuer la rétention si elle entre en compétition avec la sorption de l'euporium.

L'étude des systèmes Eu-Arg et MO-Arg permet de quantifier la rétention de chacun sur l'argilite. Grâce à l'étude du système Eu-Arg, nous pourrions par la suite comparer la rétention de Eu avec et sans MO. Grâce à l'étude des systèmes MO-Arg, nous pourrions évaluer l'occupation des sites de l'argilite par l'acide organique et ainsi mieux expliquer son effet bénéfique ou néfaste sur la rétention de Eu.

Enfin, les systèmes ternaires sont étudiés à la lumière des résultats obtenus pour les systèmes binaires. L'ordre d'ajout est aussi comparé afin de savoir s'il y a une différence de rétention selon que la matière organique est préalablement sorbée sur l'argilite ou si elle est préalablement complexée avec Eu.

La Figure 1-11 représente schématiquement la démarche de décomposition des interactions que nous avons adoptée, le tout en se plaçant dans le milieu eau de CO_x :

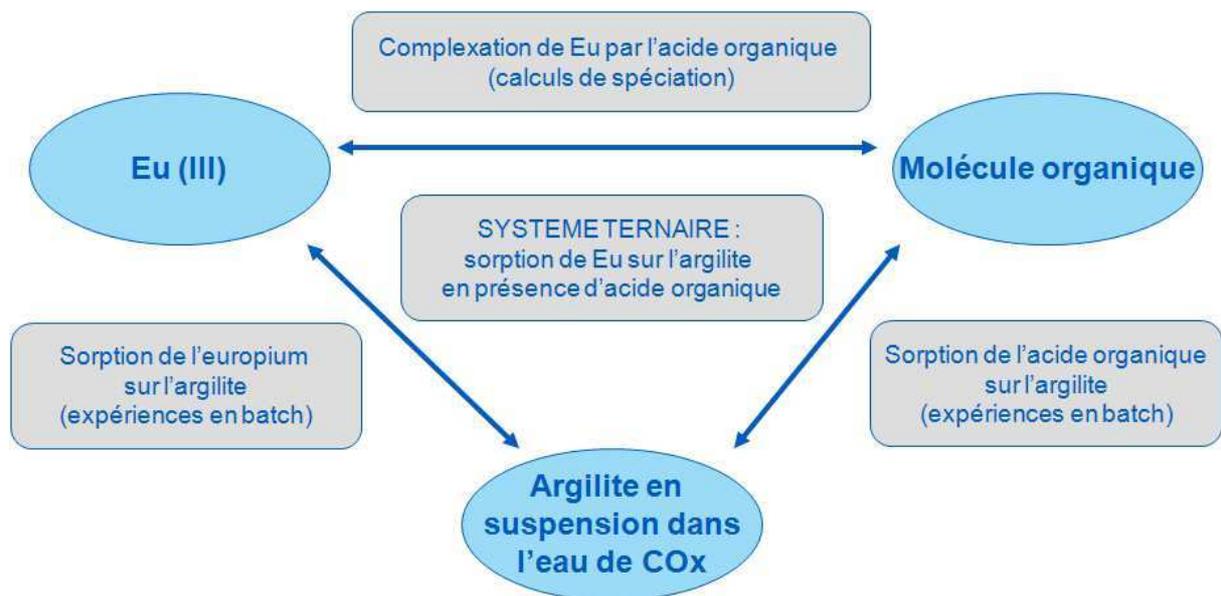


Figure 1-11 : Schéma des interactions étudiées dans ce travail de thèse

En résumé, ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte industriel du stockage géologique profond des déchets radioactifs HAVL. La sûreté d'un tel stockage repose sur les capacités de rétention de la roche hôte, l'argilite du Callovo-Oxfordien. L'influence de la matière organique naturelle dissoute sur la rétention des radionucléides est un point complexe mais crucial à étudier. Les travaux menés dans cette thèse portent sur le cas de l'euporium et proposent de décomposer les interactions mises en jeu.

Avant de procéder aux expériences, il est important de connaître l'état des connaissances sur le sujet par une revue bibliographique.

Chapitre 2

Revue bibliographique

Ce chapitre traite de la réactivité à l'interface solide-solution et de l'argilite du Callovo-Oxfordien en général. On y aborde également l'état des connaissances sur la complexation de l'euprotium par les acides organiques, sur la sorption de l'euprotium sur l'argilite, sur celle des acides organiques sur l'argilite et enfin sur l'étude du système ternaire Eu-MO-Arg.

2.1 GENERALITES SUR LA REACTIVITE SOLIDE-SOLUTION

2.1.1 PRECIPITATION ET SORPTION

L'objectif principal de la modélisation du comportement chimique des radionucléides (RN) dans la barrière ouvragée est de savoir, pour une quantité totale d'un RN spécifique présent dans le compartiment, quelle sera la concentration potentiellement mobile, c'est-à-dire quelle sera la concentration totale dissoute dans la solution porale. En effet, si une solution aqueuse contenant un RN est mise en contact avec un matériau, le RN peut se répartir dans les pores entre les diverses surfaces solides et la phase aqueuse. La distribution de la quantité totale du RN à l'équilibre est déterminée pour l'essentiel par deux processus chimiques : la **précipitation-dissolution** et la **sorption-désorption** (ANDRA e).

L'hydrolyse et la complexation des RN s'accompagnent de la précipitation de phases minérales de types oxydes, hydroxydes, carbonates ou sulfates, généralement peu solubles dans les conditions aqueuses d'intérêt. A l'équilibre, les concentrations dissoutes des composants de base à partir desquels ces solides sont formés sont souvent faibles. La concentration aqueuse totale du RN ne peut pas dépasser la valeur imposée par son équilibre de précipitation-dissolution : c'est la **limite de solubilité** de l'élément en présence de la phase solide spécifiée et pour la composition de la solution utilisée. Le calcul de cette limite de solubilité, réalisé à l'aide de logiciels de spéciation, repose sur la loi d'action des masses. Il nécessite de connaître la composition attendue pour l'eau porale, d'identifier les phases minérales comprenant le RN étudié et susceptibles de se former, et de disposer de valeurs de constantes d'équilibre pour chacune de ces phases minérales.

La **sorption** désigne les réactions chimiques et/ou les interactions électrostatiques entre (i) une espèce dissoute et (ii) des groupements moléculaires chimiquement réactifs et/ou des localisations d'excès de charge électrostatique, situés à la surface du solide. La quantité totale d'éléments qui peut être sorbée sur la phase solide est limitée par la quantité totale des sites de surface. C'est le point principal qui distingue la sorption d'autres processus (précipitation de surface, co-précipitation, substitution isomorphique, diffusion dans la matrice...) potentiellement capables de soustraire une masse d'un élément de la phase aqueuse.

2.1.2 LA SORPTION A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE

2.1.2.1 Hydratation de la surface d'un solide

Un matériau est en contact avec le milieu extérieur par sa surface. L'organisation atomique à la surface d'un solide et d'un liquide est différente de celle de son cœur. Les atomes présents à la surface d'un solide sont entourés de moins d'atomes que ceux situés dans le cœur. L'interface solide-liquide peut être définie comme étant la zone intermédiaire entre les phases solide et liquide non perturbées (Figure 2-1).

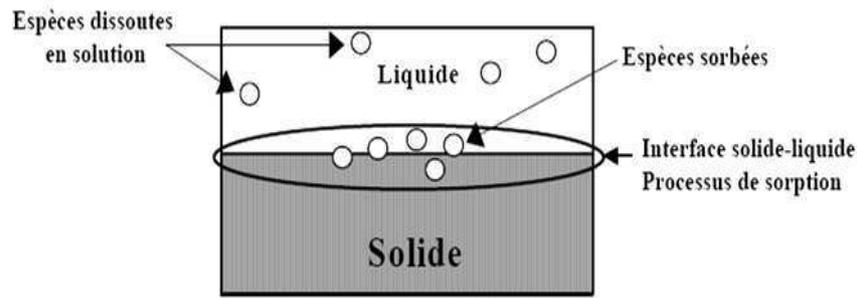


Figure 2-1 : Schéma représentant l'interface solide-liquide

Lorsqu'un solide s'hydrate en milieu aqueux, cette hydratation génère des groupes fonctionnels à la surface du matériau (Jolivet, 1994). Un exemple est celui de l'hydratation de la surface de la silice dont le mécanisme est donné sur la Figure 2-2. L'étape (a) correspond à la chimisorption des molécules d'eau, ce qui crée des groupes fonctionnels de type hydroxyle (-OH). L'étape (b) correspond à la physisorption des molécules d'eau sur les groupes hydroxyles.

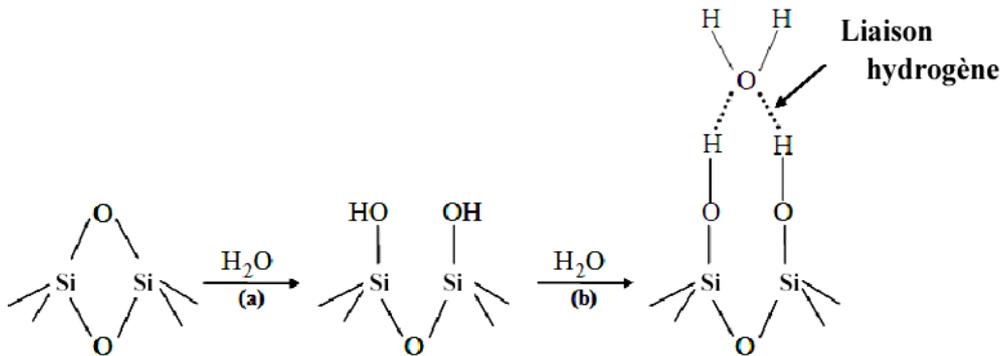


Figure 2-2 : Mécanisme proposé pour l'hydratation de la surface de la silice (Jolivet, 1994)

2.1.2.2 Charge de surface et interactions associées

La plupart des solides rencontrés dans les solutions naturelles présentent une charge de surface. La charge de surface peut avoir deux origines principales :

- des défauts cristallins et/ou des substitutions isomorphes d'un cation du réseau par un cation de valence différente ; la charge résultante est dite permanente et ne dépend pas du pH de la solution.
- des réactions chimiques entre la solution et les groupes fonctionnels formés lors de l'hydratation de la surface ; la charge qui en découle dépend du degré d'ionisation des groupes fonctionnels donc du pH de la solution.

La **charge permanente** est responsable de la **sorption par échange d'ions**. Grâce à sa charge intrinsèque, le matériau fixe à sa surface des espèces chargées. L'interaction est de nature électrostatique.

La **charge dépendante du pH** est responsable de la **sorption par complexation de surface**. Les groupes fonctionnels ionisables sont les groupes hydroxyles (-OH) formés à la surface lors de l'hydratation. Ces derniers peuvent se protoner (en -OH₂⁺) ou se déprotoner (en -O⁻) par réaction acide-base avec la solution, générant ainsi des charges en surface. La densité de charge de surface due à ces réactions acide-base, appelée souvent simplement charge de surface, résulte du bilan des charges positives et négatives (Figure 2-3). Ainsi, si la surface est globalement chargée négativement, la sorption des cations en solution sera favorisée.

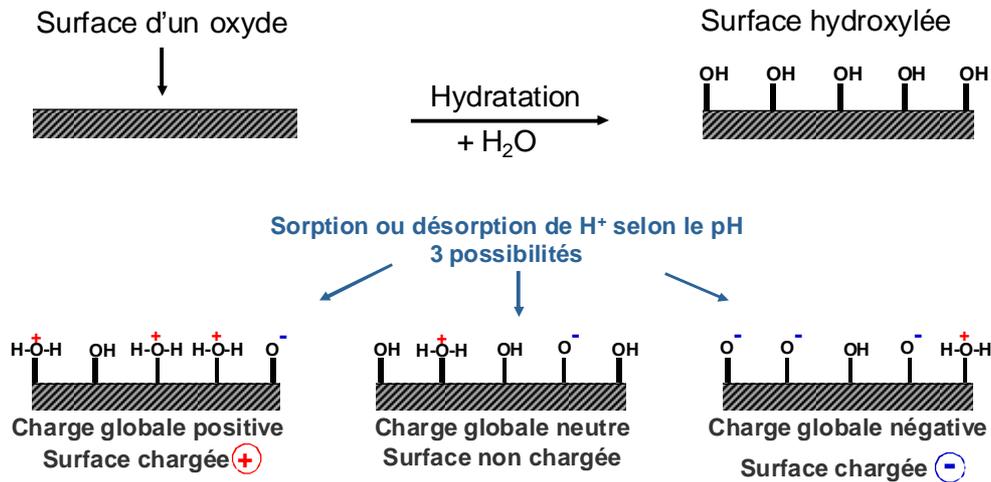


Figure 2-3 : Schéma de la charge de surface due aux groupes fonctionnels de surface

On parle de **complexation de surface** car les interactions entre les ions sorbés et le solide sont décrites par analogie avec les complexes en solution. Ces interactions peuvent être des liaisons électrostatiques ou des liaisons covalentes.

La sorption de nombreuses espèces anioniques ou cationiques, y compris H⁺ et OH⁻ qui participent aux équilibres acide-base, peut être décrite en termes d'adsorption par complexation de surface. Ces espèces peuvent former deux types de complexes :

- les complexes de sphère externe : ces complexes font intervenir des interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogène, ils sont formés à partir des espèces localisées au plan de Stern (Figure 2-4).
- les complexes de sphère interne : dans ce cas, les liaisons établies entre les sites de surface du solide et les ions en solution sont des liaisons covalentes avec les groupes hydroxyles (-OH) de la surface. Les espèces formant les complexes de sphère interne sont situées à la surface du solide (Rahnemaie, 2006).

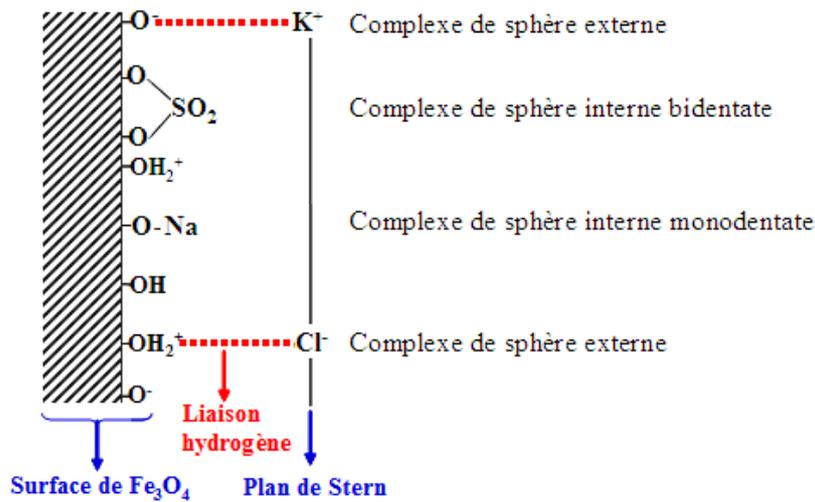


Figure 2-4 : Représentation schématique de l'interface magnétite-eau, le sel de fond étant KCl et le milieu contenant des ions Na^+ et SO_4^{2-} (Mansour, 2007).

2.1.3 METHODOLOGIE DE MESURE ET DE MODELISATION DE LA SORPTION DES RADIONUCLEIDES

2.1.3.1 Isothermes de sorption et coefficient de distribution R_d

Classiquement, la description du phénomène de sorption d'un RN est réalisée par le tracé d'isothermes de sorption : la courbe de sa concentration sorbée sur le solide (C_S) en fonction de sa concentration en solution dans la phase liquide (C_L).

La sorption pouvant dépendre de la température, il est important de se placer à une température constante, d'où l'appellation d'isotherme. De la même façon, les autres paramètres pouvant influencer la sorption, comme le pH ou la concentration de complexants par exemple, sont en général fixés pour tracer une isotherme.

Si la sorption sur les parois du réacteur est négligeable, on peut appliquer la méthode des restes pour évaluer C_S (mol/g) c'est-à-dire que la concentration sorbée est calculée en faisant la différence entre la concentration initiale C_0 (mol/L) et la concentration finale en solution C_L (mol/L), rapportée au rapport m/V de solide en solution (g/L) :

$$C_S = \frac{C_0 - C_L}{\frac{m}{V}}$$

Une autre grandeur est aussi couramment utilisée pour décrire les phénomènes de sorption, il s'agit du coefficient de distribution R_d (EPA, 1999). Pour une espèce chimique donnée, le coefficient de distribution R_d (en L/g) est le rapport entre sa concentration sorbée sur le solide et sa concentration en solution dans le liquide :

$$R_d = \frac{C_S}{C_L}$$

avec C_S la concentration sorbée sur le solide (mol/g) et C_L la concentration restante en solution (mol/L).

Si la sorption sur les parois du réacteur est négligeable, il vient :

$$R_d = \frac{C_0 - C_L}{C_L} \times \frac{V}{m}$$

avec C_L la concentration restante en solution (mol/L), C_0 la concentration initiale introduite (mol/L) et $\frac{m}{V}$ le rapport de la masse d'argilite et du volume de solution (g/L).

Expérimentalement, les isothermes de sorption et le coefficient de distribution R_d sont souvent déterminés sur matériau broyé par des « essais en batchs » : dans un système fermé appelé « batch » contenant une masse connue de phase solide broyée en contact avec une solution de composition contrôlée, les concentrations totale, dissoute et sorbée de l'élément sont déterminées. Les mesures sont effectuées après un temps d'agitation suffisant pour s'assurer que les réactions de sorption sont à un état stationnaire.

Une valeur de R_d élevée signifie que la concentration sur le solide est grande par rapport à celle en solution, c'est-à-dire que l'espèce étudiée est bien retenue sur le solide. Le coefficient de distribution R_d sert à quantifier l'affinité d'une espèce en solution pour un solide mais il n'est pas une grandeur thermodynamique puisqu'il dépend des conditions utilisées pour le déterminer (pH, force ionique, nature de l'électrolyte...) ; ce n'est pas une constante d'équilibre.

2.1.3.2 Démarche de caractérisation de la sorption d'un élément

Les principales étapes de la démarche de caractérisation de la sorption d'un élément sur un matériau comme l'argilite de Bure sont :

- la mesure et/ou la modélisation de la composition de l'eau porale ;
- le calcul de la spéciation et de la limite de solubilité de l'élément dans les conditions chimiques de la solution porale ;
- le tracé des isothermes de sorption à partir de mesures expérimentales sur des suspensions de matériau broyé, pour différentes compositions chimiques du système ;
- la modélisation des isothermes de sorption en termes de modèle mécanistique ou de modèle empirique ;
- la vérification de la validité en milieu compact du modèle de sorption obtenu en système dispersé.

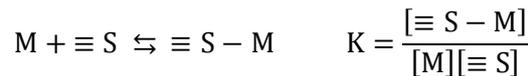
Après avoir réalisé les expériences en batch, l'interprétation des données par la modélisation des isothermes de sorption est une étape importante pour laquelle il existe plusieurs choix possibles.

2.1.4 MODELISATION DE LA SORPTION

2.1.4.1 Généralités

De nombreux modèles ont été construits pour associer aux réactions de sorption un formalisme similaire à celui la loi d'action des masses. Chaque réaction de sorption a sa propre stœchiométrie et sa constante d'équilibre K, ce qui permet de l'inclure au même titre que les réactions en solution dans les calculs de la composition à l'équilibre d'un système.

On peut représenter une réaction de sorption par :



avec :

- M, l'espèce dissoute ;
- $\equiv S$, un site de surface ;
- $\equiv S - M$, l'espèce de surface ;
- K la constante de la réaction de surface.

Dans les réactions de sorption, la quantité totale d'éléments qui peut être sorbée sur la phase solide est limitée par la quantité totale des sites de surface. Un système fermé contenant une quantité donnée de solide, possédant des sites de surface de nature différente, a donc un nombre de moles fixe pour chaque type i de site $\equiv S_i$. Les concentrations en espèces de surface sont donc contraintes par des bilans de matière vis-à-vis de la concentration totale de chaque type de site de surface. Cela permet de traiter ces espèces de surface par analogie avec les espèces en solution. Globalement, trois grands types de modèles sont généralement utilisés :

- les modèles de complexation de surface,
- le modèle d'échangeurs d'ions à sites multiples,
- les modèles empiriques.

2.1.4.2 Les modèles de complexation de surface

En général, ces modèles se composent d'un modèle de site et d'un modèle électrostatique (Duc, 2002). En effet, la sorption d'espèces chargées implique une séparation de charges à proximité de la surface du solide et donc une différence de potentiel entre le cœur de la solution et la surface. L'enthalpie libre d'adsorption d'un ion sur une surface chargée ΔG_{ads}° peut être décomposée en deux termes : un terme d'adsorption intrinsèque et un terme coulombien.

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta G_{int}^{\circ} + \Delta G_{coul}^{\circ}$$

A l'énergie intrinsèque d'adsorption mise en jeu lors d'une sorption sur une surface non chargée, s'ajoute une composante électrostatique lorsque la surface est chargée. Cette composante électrostatique représente alors le travail nécessaire pour amener un ion du cœur de la solution jusqu'à la surface c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour surmonter le gradient de potentiel qui règne au voisinage de la surface.

L'enthalpie libre intrinsèque ΔG°_{int} est obtenue à partir de la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre correspondant à la sorption :

$$\Delta G^\circ_{int} = -RT \ln K_{int}$$

L'enthalpie libre coulombienne est quant à elle fonction du potentiel de surface ψ :

$$\Delta G^\circ_{coul} = -RT \ln K_{coul} = z F \psi$$

où :

- z est la charge de l'ion ;
- F est la constante de Faraday ;
- Ψ est le potentiel du plan de l'interface solide-liquide où se produit la réaction.

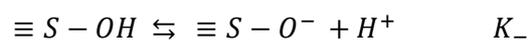
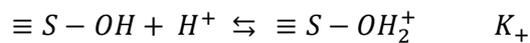
La constante apparente d'adsorption a donc pour expression :

$$K_{app} = K_{int} \times K_{coul} = K_{int} \times e^{-\frac{zF\psi}{RT}}$$

Le modèle de site permet de représenter la réactivité des sites de surface tandis que le modèle électrostatique permet de tenir compte de l'effet du champ électrostatique de l'interface solide-solution en proposant une structuration des ions à proximité de la surface.

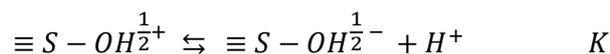
- Les **modèles de sites** renvoient la réactivité intrinsèque entre l'espèce sorbée et les sites de surface, sans tenir compte de la charge de la surface. Les plus classiques sont les modèles 2pK monosite, 1pK monosite et le modèle 1 pK multisite MUSIC (*Hiemstra, 1989*).

Dans le modèle 2 pK, on considère que les sites de surface sont amphotères :



Il existe aussi des variantes du modèle 2pK. Ainsi, dans le modèle 2pK sites forts/sites faibles, deux catégories de sites sont distinguées et caractérisées chacune par un couple de constantes (K_+ , K_-) et une capacité maximale S_{max} (mol/g). Ce modèle permet d'affiner le modèle 2pK monosite en rendant compte de la plus forte affinité d'une surface pour les traces que pour les concentrations usuelles : le premier site est dit fort avec des constantes fortes pour les réactions de sorption d'ions et une capacité faible, le deuxième site est dit faible avec des constantes de sorption faibles mais une forte capacité.

Dans le modèle 1pK, on considère un seul équilibre acido-basique :



Le modèle MUSIC (1pK multisite) permet de prendre en compte les hétérogénéités du solide. Il considère que la réactivité des groupes de surface dépend de la coordination des atomes métalliques et des oxygènes de surface. Il repose sur une approche cristallographique et nécessite donc que le solide soit bien connu.

• Les **modèles électrostatiques** servent à prendre en compte le potentiel électrostatique de surface, créé par la séparation de charges à l'interface. Les plus utilisés sont le modèle à double couche diffuse (DLM), le modèle à capacitance constante (CCM) et le modèle triple couche (TLM). Ils se différencient par leur conceptualisation du positionnement des composants chargés faisant partie des différentes espèces de surface possibles (Figure 2-5). Dans la description théorique de l'interface donnée par le DLM, les ions fixés sur la surface s'accumulent dans un seul plan de sorption situé à une distance fixe du plan de surface. La distance est égale à l'hypothétique diamètre ionique moyen de tous les ions fixés, les seules exceptions sont les protons qui se fixent dans le plan de surface. Le modèle TLM quant à lui distingue les ions se fixant sur la surface sans leur sphère d'hydratation (complexes de sphère interne) et ceux se fixant avec (complexe de sphère externe), créant ainsi deux plans de sorption à des distances différentes de la surface. Ψ n'étant pas accessible expérimentalement, ces modèles permettent de relier la charge de surface σ , qui est mesurable, au potentiel de surface.

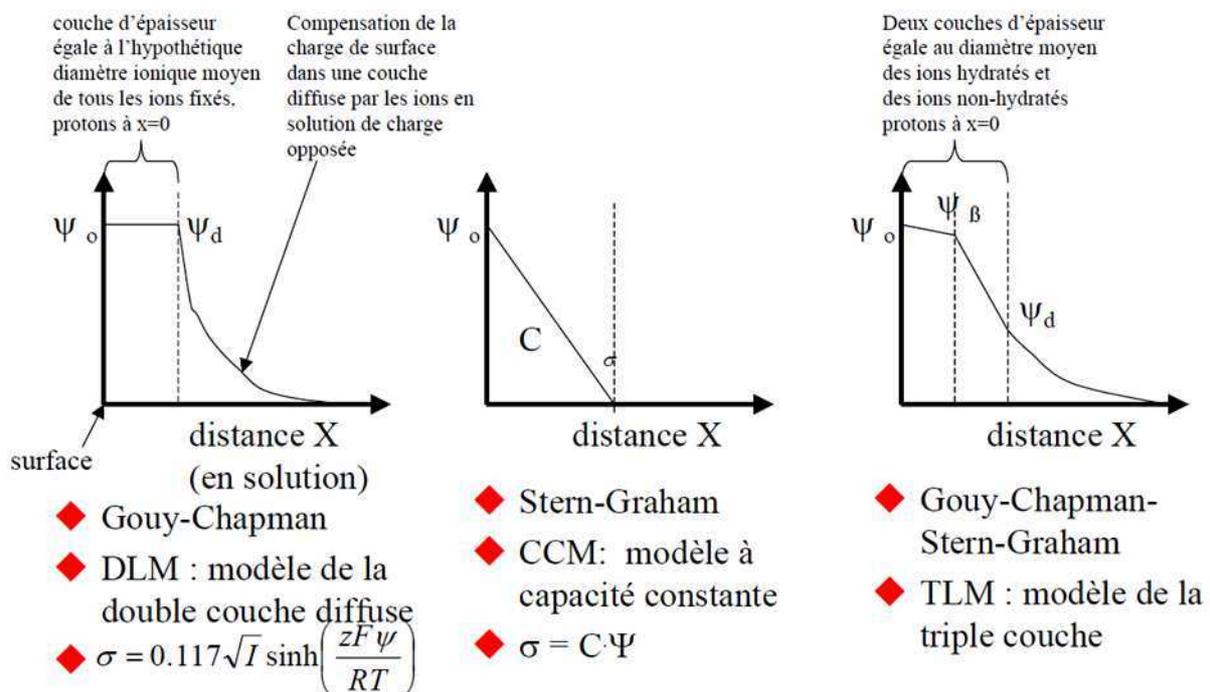


Figure 2-5 : Prise en compte des effets électrostatiques dans les différents modèles de complexation de surface (ANDRA e, Chapitre 2)

Un équilibre de surface doit donc inclure un modèle de groupement réactif associé à un modèle électrostatique. Par exemple, dans le cas d'un modèle 2pK-CCM, la constante K_+ s'écrit :

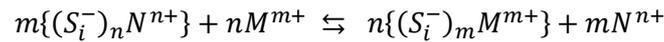
$$K_+ = \frac{K_{+ app}}{K_{+ coul}} = \frac{[\equiv S - OH_2^+]}{[\equiv S - OH][H^+] \exp\left(-\frac{F\Psi}{RT}\right)}$$

$$K_+ = \frac{[\equiv S - OH_2^+]}{[\equiv S - OH][H^+] \exp\left(-\frac{FQ}{RTC}\right)}$$

Q étant accessible expérimentalement, on trouve C et K_+ en optimisant l'ajustement de la courbe $Q = f([H^+])$ à l'aide de cette expression.

2.1.4.3 Le modèle d'échangeurs d'ions à sites multiples

Dans ce modèle, les sites de surface sont des charges de surfaces générées par des défauts dans la structure interne du solide (charge structurale permanente) ou par l'ionisation de groupements fonctionnels chimiques attachés au solide (par exemple des fonctions hydroxyles). Il est considéré que toute espèce chimique contenue dans la solution est susceptible de s'adsorber si elle possède une charge de signe contraire à celui de la charge de surface. L'interaction de ces sites avec les ions est donc de nature électrostatique. L'équation modèle de l'échange d'ions N^{n+} adsorbés sur les sites S_i de la surface du solide, par des ions M^{m+} de la solution est la suivante (ANDRA *e*, Chapitre 2) :



$$K_{N^{n+}/M^{m+}}^i = \frac{[\{(S_i^-)_m M^{m+}\}]^n [N^{n+}]^m}{[\{(S_i^-)_n N^{n+}\}]^m [M^{m+}]^n}$$

où les accolades désignent des complexes de surface électriquement neutres engageant les ions adsorbés.

Dans ce modèle, il n'est pas nécessaire d'ajouter des termes de correction électrostatique, les espèces de surface étant contenues dans une phase de charge nulle.

2.1.4.4 Les modèles empiriques

Les approches d'isotherme de sorption et de constante de distribution K_d permettent les descriptions les plus simples de l'adsorption à l'équilibre d'un composé sur une surface. Elles sont utilisées dans un grand nombre d'études concernant des contaminants sorbables sur des solides naturels. Ces modèles permettent d'ajuster les courbes expérimentales de la concentration sorbée sur le solide C_s (mol/g) en fonction de la concentration en solution à l'équilibre C_L (mol/L).

Les trois modèles les plus couramment utilisés sont l'isotherme de Freundlich, le concept de K_d et l'isotherme de Langmuir (Duc, 2002).

• L'isotherme de **Freundlich** est souvent utilisée pour décrire des courbes ne présentant pas de plateau ou d'asymptote. L'expression mathématique est de la forme :

$$C_S = k_F C_L^n$$

avec :

- C_S la concentration sorbée sur le solide (mol/g) ;
- C_L la concentration en solution à l'équilibre (mol/L) ;
- k_F la constante de Freundlich ;
- n le degré de non linéarité.

k_F et n sont des paramètres empiriques liés à la capacité et à l'intensité de l'adsorption. Cette isotherme de Freundlich est utilisée dans certains cas pour représenter une adsorption présentant une diminution continue de l'énergie de sorption avec la concentration totale en espèces de surface.

- Le **concept de K_d** revient à considérer l'isotherme comme linéaire localement. C'est un cas particulier de l'isotherme de Freundlich avec $n=1$. L'isotherme linéaire peut être utilisée pour les cas où la variation de la concentration sorbée reste strictement proportionnelle à la concentration dissoute, pour un domaine de concentration totale limitée. On a alors :

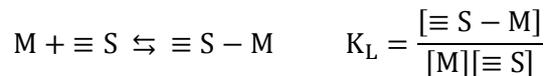
$$R_d = \frac{C_S}{C_L} = \text{constante} = K_d$$

Ce comportement est assez commun tant que la concentration totale en élément reste très faible (concentrations traces) par rapport à la concentration totale en sites de surface.

- L'isotherme de **Langmuir** a été développée pour modéliser l'adsorption des gaz sur un solide mais peut être utilisée pour décrire l'adsorption d'une espèce M sur un solide. Ce modèle suppose plusieurs hypothèses :

- les sites de surface S sont occupés par l'espèce M avec une stœchiométrie 1 :1 ;
- tous les sites S ont la même affinité pour l'espèce M et la surface est uniforme ;
- le nombre total de sites S est fixe ;
- l'espèce M est la seule sorbée ;
- l'adsorption se fait sous forme d'une monocouche ;
- l'aptitude de l'espèce M à s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins.

La réaction d'adsorption s'écrit :



avec :

- M, l'espèce dissoute ;
- $\equiv S$, un site de surface inoccupé ;
- $\equiv S - M$, l'espèce de surface ;
- K_L la constante de Langmuir de la réaction d'adsorption.

En appelant S_{max} la concentration totale de sites S, il vient :

$$S_{max} = [\equiv S] + [\equiv S - M]$$

D'où l'expression suivante de la concentration sorbée en fonction de la concentration en solution :

$$[\equiv S - M] = K_L [M][\equiv S] = K_L [M](S_{max} - [\equiv S - M])$$

$$[\equiv S - M] = \frac{S_{max} K_L [M]}{1 + K_L [M]}$$

Une surface n'étant que très rarement uniforme, il est possible de trouver plusieurs sites de sorption pour une même espèce M. Ainsi dans le cas d'une isotherme de Langmuir à deux sites, la surface sera considérée comme composée de deux surfaces uniformes, l'une possédant des sites S_1 et l'autre des sites S_2 , et l'équation résultante aura la forme :

$$[\equiv S - M] = [\equiv S_1 - M] + [\equiv S_2 - M]$$

$$[\equiv S - M] = \frac{S_{1 \max} K_1 [M]}{1 + K_1 [M]} + \frac{S_{2 \max} K_2 [M]}{1 + K_2 [M]}$$

La Figure 2-6 représente l'allure des courbes correspondant aux isothermes de Langmuir : l'espèce sorbe jusqu'à atteindre un palier qui correspond à la saturation des sites. Dans le cas d'une isotherme de Langmuir, évaluer le K_d revient à prendre la pente de la tangente à la courbe en 0.

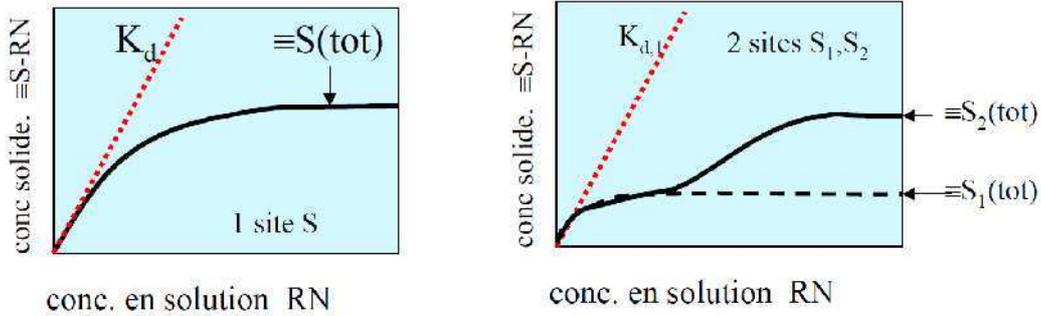


Figure 2-6 : Illustration de l'isotherme de Langmuir pour un et deux sites, avec S=site et RN=radionucléide sorbant (ANDRA e)

- Comme l'illustre la Figure 2-7, l'utilisation des différents modèles empiriques correspond classiquement à différents domaines de concentration. Ainsi, le modèle du K_d s'applique au domaine des concentrations traces, alors que les modèles d'isotherme sont nécessaires lorsque la concentration sorbée n'est plus proportionnelle à la concentration en solution.

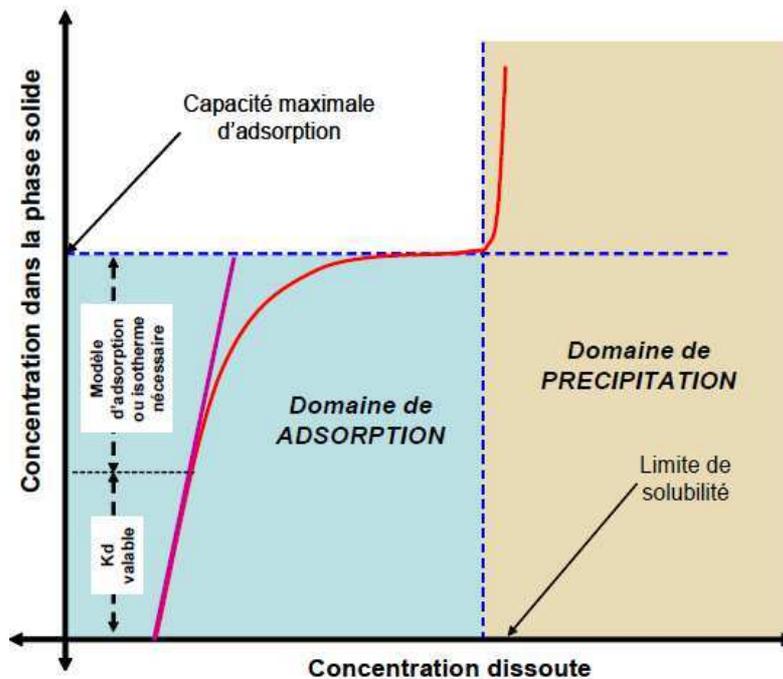


Figure 2-7 : Gamme d'application des modèles empiriques pour décrire le partage solide-solution (ANDRA e)

2.1.4.5 Les domaines d'application des modèles

Les modèles empiriques décrivent en général les réactions à l'échelle macroscopique : ils mettent en jeu peu de paramètres libres mais ne permettent pas de décrire précisément la nature des processus gouvernant la réaction. Leur utilisation permet néanmoins de rendre compte de la quantativité de la réaction, donc de l'affinité de l'espèce sorbée pour le solide.

Les modèles de complexation de surface et d'échangeurs d'ions sont des modèles mécanistiques ; ils supposent une description relativement précise de l'interface, notamment de la distribution des ions au voisinage de l'interface solide/solution. Ils nécessitent une bonne connaissance des phénomènes microscopiques mis en jeu et sont donc plutôt adaptés à la description de réactions avec des solides purs. De plus, une courbe expérimentale peut souvent être ajustée à l'aide de plusieurs modèles et même de plusieurs jeux de paramètres pour un modèle donné. En effet, l'augmentation du nombre de paramètres libres facilite l'ajustement mais il est nécessaire de s'interroger sur le sens physique de chacun des paramètres obtenus.

Aussi, afin de s'assurer que les résultats obtenus correspondent bien à la réalité, l'étude des processus réels de sorption à l'échelle atomique est primordiale. Selon l'espèce sorbée et le solide, différentes techniques d'analyse, comme la SLRT (Spectrofluorimétrie Laser Résolue en Temps), l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) ou l'ATR-IR (Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy), peuvent renseigner sur la nature des complexes de surface. Dans le cas de l'euporium, l'étude de la fluorescence par SLRT a permis de nombreuses études des phénomènes microscopiques.

2.2 L'ARGILITE DU CALLOVO-OXFORDIEN

2.2.1 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DE L'ARGILITE

2.2.1.1 Les différents constituants du COx

L'argilite du COx est composée principalement d'argiles (ou phyllosilicates), de tectosilicates et de carbonates.

De façon générale, les silicates sont des minéraux dont le squelette est essentiellement formé par des tétraèdres de silicium et d'oxygène (SiO_4) additionnés d'aluminium, magnésium, fer, calcium, potassium, sodium ou d'autres éléments (Giffaut, 2009).

Les **argiles** sont des phyllosilicates : les silicates y sont organisés dans une structure en feuillets. On distingue les argiles gonflantes et les argiles non gonflantes. Les argiles gonflantes, aussi appelées smectites, ont la capacité de gonfler par l'insertion de molécules d'eau et/ou de cations hydratés entre les feuillets. La plus connue des smectites est la montmorillonite. Les argiles non gonflantes du COx sont le mica, l'illite, la kaolinite et la chlorite. Les argiles représentent en moyenne **40 à 45%** de la roche en masse. Dans le Callovo-Oxfordien, les smectites sont associées à de l'illite, ce sont les interstratifiés : ils sont constitués par la superposition de feuillets d'illite et de smectites. Ils sont classés en deux catégories :

- les interstratifiés illite-smectite ordonnés (réguliers) notés I/S R1 (60 à 75% d'illite) ;
- les interstratifiés illite-smectite désordonnés notés I/S R0 (40 à 60% d'illite).

Les **tectosilicates** sont des minéraux formés par des motifs silicates tétraédriques associés par tous leurs sommets. L'architecture est tridimensionnelle et correspond à une polymérisation maximale (Figure 2-8). Les tectosilicates, comme le quartz (de formule SiO_2), les feldspaths potassiques et les plagioclases, représentent **20 à 30%** de l'argilite. Dans le Callovo-Oxfordien, le groupe des tectosilicates est dominé par le quartz.

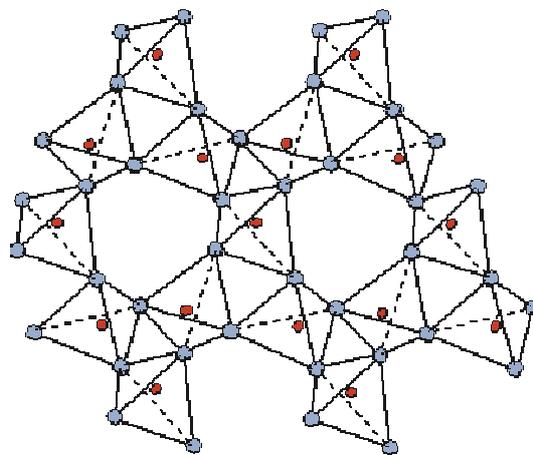


Figure 2-8 : Structure 3D d'un tectosilicate (Si en rouge, O en bleu)

Les **carbonates** présents dans le COx sont principalement la calcite (CaCO_3), la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ou l'ankérite ($(\text{Fe,Mg,Mn})\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$). Dans les zones d'intérêt sélectionnées pour le stockage, ils représentent **20 à 40 %** de la roche en masse. Dans le Callovo-Oxfordien, le groupe des carbonates est dominé par la calcite (ANDRA e).

L'argilite contient aussi de la pyrite (FeS_2) à hauteur de 1 à 2% en masse et de la matière organique (0,5-1%).

Les tectosilicates, les carbonates, la pyrite et la matière organique sont dispersés dans la matrice argileuse, l'ensemble formant un agrégat. La roche est constituée de ces agrégats, ce qui implique différents types de porosités (Figure 2-9).

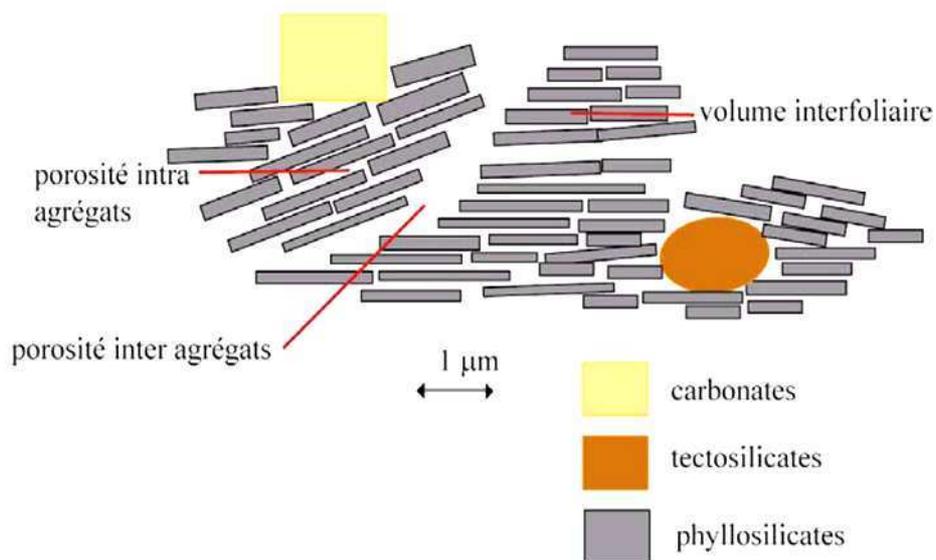


Figure 2-9 : Représentation schématique de la matrice argileuse (Leroy, 2005)

2.2.1.2 Variabilité spatiale de la minéralogie de la couche géologique

De nombreux échantillons d'argilite ont été étudiés afin de construire une base de données donnant une bonne vision de la variabilité spatiale de la minéralogie du Callovo-Oxfordien. Les proportions de chacun varient peu horizontalement mais on relève des différences verticalement comme le montre la Figure 2-10.

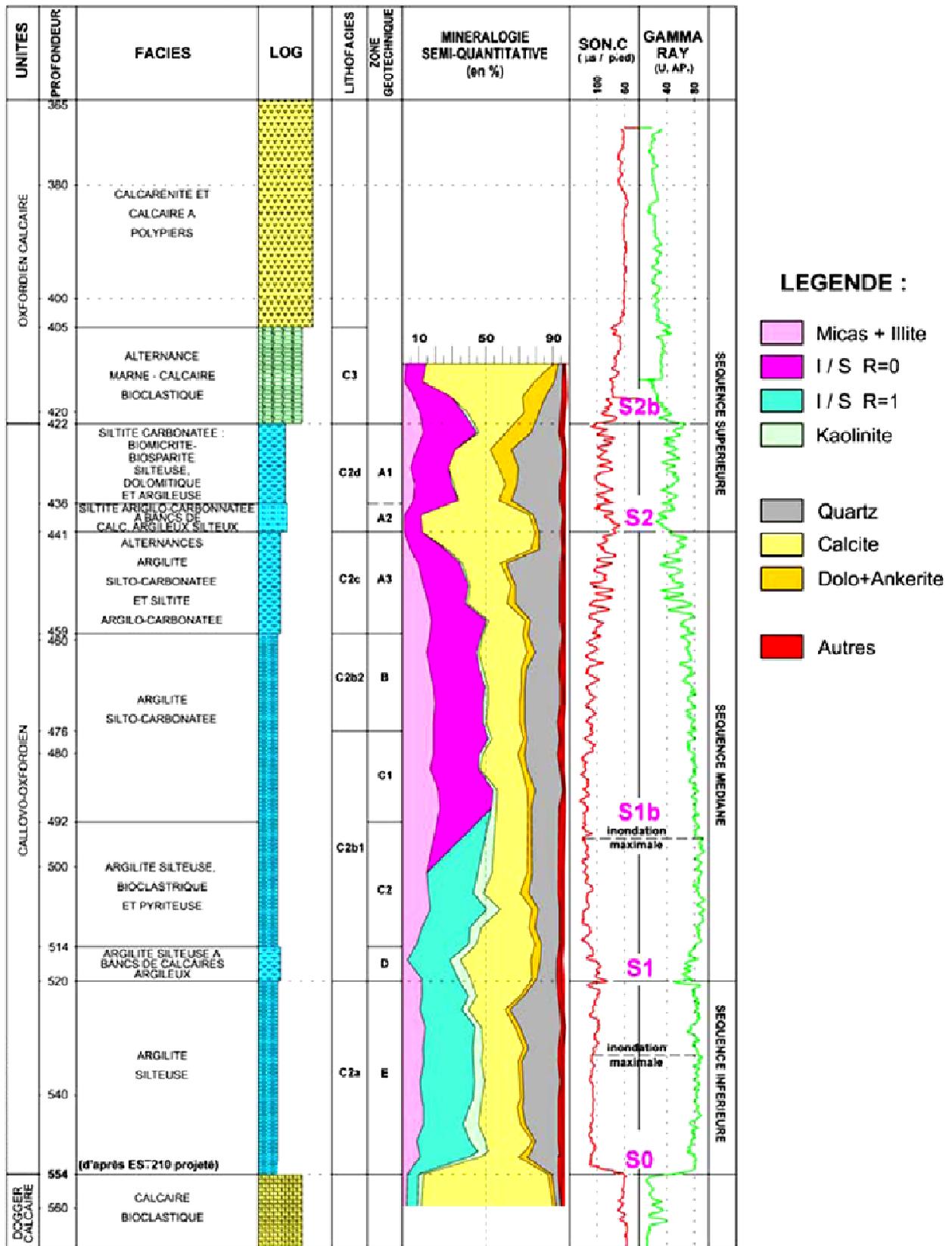


Figure 2-10 : Composition stratigraphique au droit du Laboratoire souterrain de Meuse-Haute Marne, localisation des trois zones R0A, R0B et R1 (ANDRA e)

Au droit du Laboratoire souterrain, le découpage proposé, sachant que la variabilité latérale des argilites est faible, est composé de trois couches horizontales :

- la zone R0A : du toit du COx (417 m environ) à environ 460 m de profondeur, zone à plus faible teneur en interstratifiés (plutôt de type R0) et à forte teneur en carbonates ;
- la zone R0B : de 460 m à 490 m, zone à plus forte teneur en interstratifiés (plutôt R0) et à moins forte teneur en carbonates ;
- la zone R1 : de 490 m au mur du COx (555 m), zone à plus forte teneur en phyllosilicates non gonflants et à interstratifiés de type R1.

Ainsi, la zone R0B, zone d'intérêt car la plus argileuse et avec des teneurs en illite/smectite fortes, contient 25% de carbonates, 30% de tectosilicates, 15% de phyllosilicates non gonflants et 30% d'interstratifiés illite/smectite.

2.2.1.3 Structure microscopique des argiles

Un minéral argileux est défini par son feuillet qui se répète périodiquement (Giffaut, 2009). Les feuillets des argiles sont constitués de 2 types de couches (Figure 2-11) :

- les couches tétraédriques (T) avec un motif silicate, constitué d'un atome de silicium entouré de 4 atomes d'oxygène ;
- les couches octaédriques (O) avec un motif de base constitué d'un atome d'aluminium entouré de 8 atomes d'oxygène.

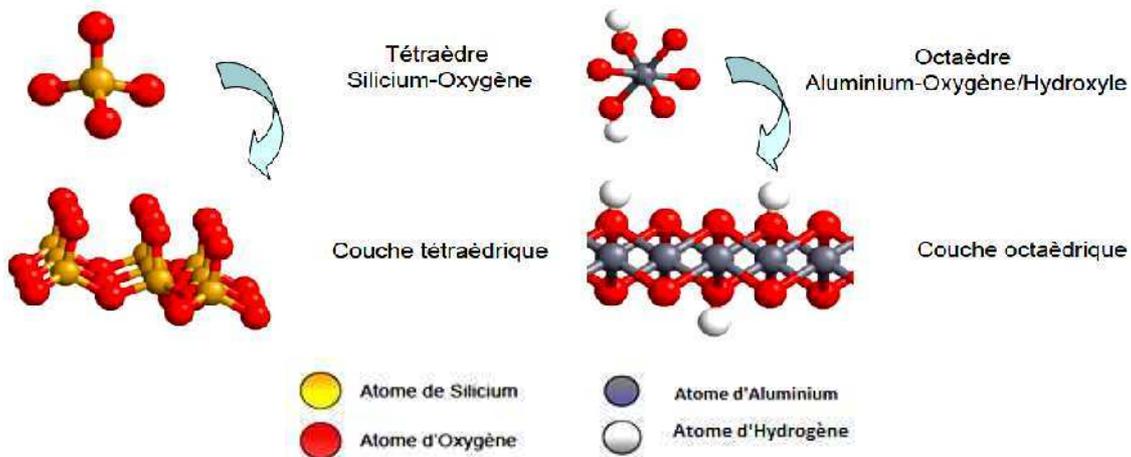


Figure 2-11 : Schéma des couches T et O des feuillets d'argile (Giffaut, 2009)

Un feuillet est caractérisé par l'assemblage de ces couches O et T mais aussi par les substitutions isomorphiques. La substitution isomorphique est le remplacement d'un cation de structure par un autre cation de valence inférieure. Elle est donc responsable de la charge permanente négative des argiles.

La variabilité des minéraux argileux provient des assemblages entre les couches T et O et des substitutions isomorphiques qui ont lieu dans ces couches. Les feuillets de la kaolinite, de l'illite et d'une smectite sont présentés ci-dessous.

Ainsi, le feuillet de la kaolinite (de formule $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) a une structure T-O et il n'y a pas de substitution isomorphique donc pas de charge permanente (Figure 2-12).

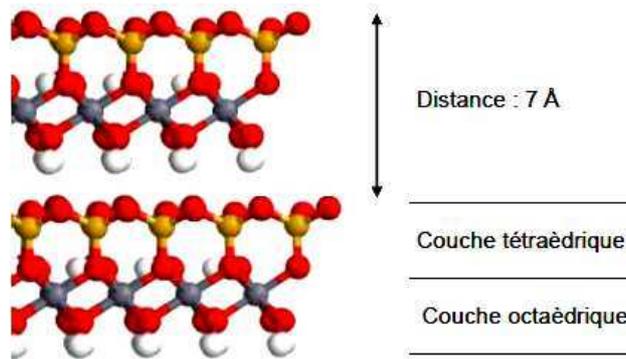


Figure 2-12 : Schéma du feuillet de la kaolinite (Giffaut, 2009)

L'illite, de formule $(\text{Si, Al})_4(\text{Mg, Al})_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, a un feuillet de structure T-O-T. Les substitutions isomorphiques de Si par Al et de Al par Mg ont pour conséquence une charge permanente négative qui est compensée par des cations potassium dans l'espace interfoliaire. L'ion K^+ étant peu hydraté, l'espace interfoliaire n'est pas large. Il n'y a pas de molécules d'eau ni de cations hydratés qui s'introduisent dans l'espace interfoliaire : l'illite n'est pas une argile gonflante.

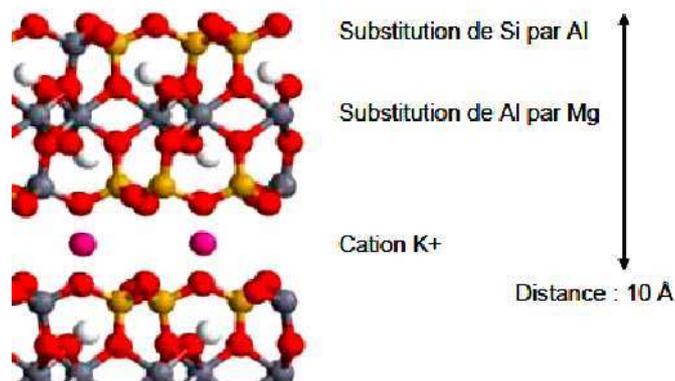


Figure 2-13 : Schéma du feuillet de l'illite (Giffaut, 2009)

Les smectites ont une structure de type T-O-T. Il en existe plusieurs selon la nature du cation de structure. Ce sont des argiles gonflantes : des ions hydratés ou des molécules d'eau peuvent s'introduire dans l'espace interfoliaire et faire gonfler l'argile. L'une d'elles, la montmorillonite de formule $(\text{Si, Al})_4(\text{Mg, Al})_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Na,Ca})$ est représentée Figure 2-14.

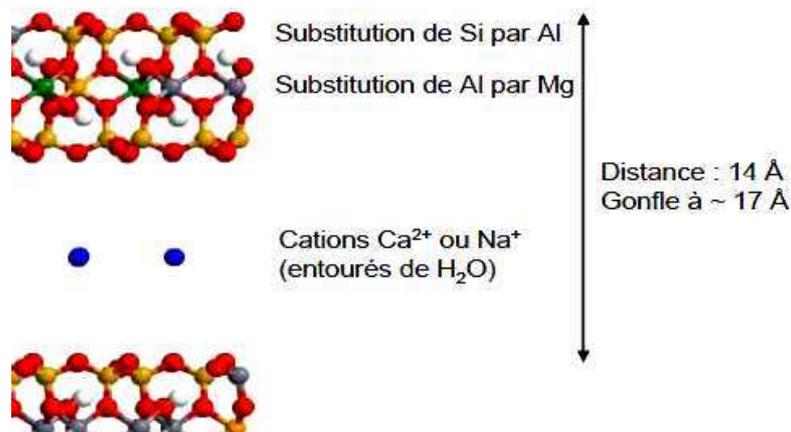


Figure 2-14 : Schéma du feuillet de la montmorillonite (Giffaut, 2009)

2.2.1.4 Les sites réactionnels des argiles

La structure microscopique des argiles permet de comprendre comment les argiles peuvent fixer des cations. Deux types de sites interviennent (Figure 2-15) :

- les sites des surfaces basales et des surfaces interfoliaires ;
- les sites de bordure.

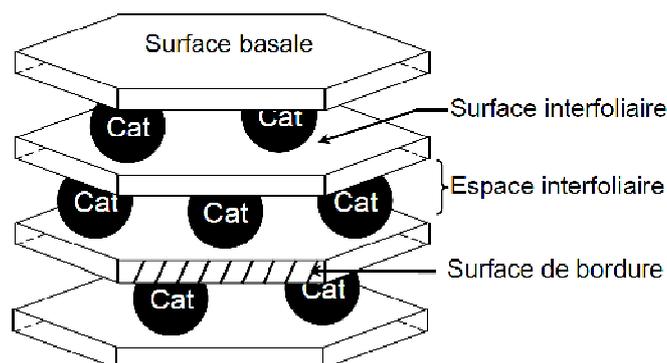


Figure 2-15 : Schéma des différents sites réactionnels des argiles (Sposito, 1999)

Sur les sites des surfaces basales et des espaces interfoliaires, les phénomènes entrant en jeu sont principalement l'adsorption et l'échange de cations hydratés (complexes de sphère externe). Il peut aussi y avoir fixation de cations non hydratés dans certains cas, comme par exemple les ions K^+ dans l'espace interfoliaire d'une illite.

Les sites de bordure sont situés à l'extrémité des feuillets, là où les liaisons sont rompues. Ce sont des sites silanol ($\equiv\text{SiOH}$) pour les couches T et aluminol ($\equiv\text{AlOH}$) pour les couches O. Sur ces sites ont lieu les réactions acide-base de surface et l'adsorption de cation par complexation de sphère interne le plus souvent.

Deux grandeurs sont associées pour quantifier ces deux types de phénomènes :

- la capacité d'échange cationique (C.E.C.) quantifie la quantité maximale de cations échangeables sur les sites basaux et interfoliaires, elle est exprimée en meq/100g ou par mol/kg;
- la densité de sites estime la quantité de sites de bordure et s'exprime en mol/g, en mol/m² ou en at/nm².

Les valeurs de CEC de la kaolinite, de l'illite et de la montmorillonite sont regroupées dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : CEC des principaux minéraux argileux de l'argilite

Minéral	Structure du feuillet	CEC (meq/100g)
kaolinite	T-O	5 à 15 (<i>Bouchet, 2000</i>)
illite	T-O-T	20 à 40 (<i>Sammartino, 2001</i>)
montmorillonite	T-O-T	80 à 120 (<i>Bouchet, 2000</i>)

L'ordre des valeurs de CEC est cohérent avec les structures des argiles. En effet, la kaolinite qui n'a pas de charge permanente a une CEC très faible. Au contraire, la montmorillonite a une charge permanente négative et ses espaces interfoliaires sont accessibles pour des échanges d'ions ; sa CEC est donc élevée. Enfin, l'illite a une charge permanente mais ses espaces interfoliaires sont peu accessibles ; l'échange d'ions se fait principalement sur les surfaces basales d'où une CEC intermédiaire entre la kaolinite et la montmorillonite.

Dans ce paragraphe, les sites réactionnels évoqués sont des sites cristallographiques qui peuvent réagir avec des éléments présents à son voisinage. Cependant, il faut différencier la notion de site réactionnel en thermodynamique et la notion de site réactionnel cristallographique. Le premier ($\equiv S$) est une abstraction mathématique utilisée pour représenter des réactions et calculer des constantes d'équilibre thermodynamique. Le site thermodynamique ne renseigne pas sur la localisation ou sur la nature exacte du site (voir 2.1.4). Le site thermodynamique intervient plutôt à l'échelle macroscopique alors que le site cristallographique appartient à une description microscopique.

Aucune relation n'est a priori nécessaire entre les sites thermodynamiques et les sites cristallographiques. Parfois, un site thermodynamique peut regrouper un ensemble de sites distincts du point de vue cristallographique mais ayant des propriétés très proches pour la réaction d'intérêt modélisée. Toutefois, un lien microscopique-macroscopique est souhaitable car il permet de contraindre le mécanisme réactionnel et donc le modèle de formulation thermodynamique (*ANDRA e*).

2.2.2 COMPOSITION DE L'EAU PORALE

La chimie des eaux porales est délicate à déterminer car il est expérimentalement difficile d'extraire l'eau du site sans amener une perturbation extérieure (O₂, activité bactérienne...). Les compositions référencées dans la littérature sont souvent basées sur des modèles d'équilibre eau-argilite en considérant l'eau porale en équilibre avec les minéraux

observés dans la roche, y compris les principales phases argileuses. La composition modèle est comparée à des mesures in situ réalisées au laboratoire souterrain de Bure. Les paramètres du modèle sont obtenus à partir de mesures sur des échantillons de carotte d'argile (Gaucher, 2009).

Dans la suite de ce manuscrit, nous considérons comme composition de référence celle obtenue pour un échantillon issu de la zone d'où provient l'échantillon d'argilite utilisé dans cette thèse (Gaucher, 2007). Nous considérons cette composition en négligeant les concentrations inférieures à 2.10^{-4} mol/L (Tableau 2-2). Le pH théorique est de 7,1 à l'équilibre avec une pression partielle de CO₂ de 10^{-2} bar. Expérimentalement, le pH mesuré dans ces conditions est plutôt de 7,5 ; cet écart est dû au fait que la pression partielle de CO₂ expérimentale s'avère inférieure à la valeur cible de 10^{-2} bar. La force ionique est de 0,1 mol/L.

Tableau 2-2 : Composition de l'eau porale synthétique considérée (Gaucher, 2007)

Ions	Concentration (mol/L)
Na ⁺	$4,6.10^{-2}$
K ⁺	$1,0.10^{-3}$
Ca ²⁺	$7,4.10^{-3}$
Mg ²⁺	$6,7.10^{-3}$
Sr ²⁺	$2,0.10^{-4}$
Cl ⁻	$4,1.10^{-2}$
SO ₄ ²⁻	$1,6.10^{-2}$
CO ₃ ²⁻	$3,3.10^{-3}$

2.2.3 PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DE L'ARGILITE

2.2.3.1 Définition du PZNPC et du PIE

Le PZNPC (Point of Zero Net Proton Charge) est le pH pour lequel le bilan des protons H⁺ sorbés et désorbés est nul (ANDRA e). C'est en fait le pH pour lequel la densité de charge due aux réactions acido-basiques est nulle, la charge de surface totale n'étant pas nécessairement nulle. Le PZNPC peut ne pas correspondre à une charge nulle, soit à cause d'une charge permanente, soit à cause de la sorption d'autres espèces que H⁺. Expérimentalement, il peut être déterminé par titrage de masse (voir Chapitre 3).

Le point isoélectrique (PIE) est le pH pour lequel la charge est effectivement nulle. Il est mesuré par des méthodes électrocinétiques et correspond au moment où la mobilité des particules est nulle. A la différence du PZNPC, ce pH tient compte de l'adsorption d'espèces autres que les protons (Duc, 2002).

2.2.3.2 Valeurs du PZNPC et du PIE des composants de l'argilite

Les propriétés acido-basiques des argiles sont en général complexes du fait de leur structure en feuillet, de leur charge permanente et de la pluralité des types de sites de surface. Du fait de la difficulté à obtenir des résultats reproductibles, la variabilité des valeurs disponibles dans la littérature est relativement grande et il n'existe aucun accord sur la position du PZNPC des argiles (*ANDRA e, Chapitre 4 ; Duc, 2004*). Le Tableau 2-3 récapitule les fourchettes de valeur du PZNPC et du PIE pour les argiles et les deux autres principaux constituants de l'argilite, les carbonates représentés par la calcite et les tectosilicates représentés par le quartz.

Tableau 2-3 : Valeurs de PZNPC et de PIE de différents minéraux présents dans l'argilite

Minéral	PZNPC	PIE
illite	8,5 à 9,2 (<i>Kriaa, 2008</i>)	2,5 (<i>Hussain, 1996</i>)
montmorillonite	7,5 à 8 (<i>ANDRA e, Chap 4</i>)	< 3 (<i>ANDRA e, Chap 4</i>)
calcite	7 à 10,8 (<i>ANDRA e, Chap 4</i>)	-
quartz	2 (<i>Sammartino, 2001</i>)	-

2.3 COMPLEXATION DE L'EUROPIUM PAR LA MATIERE ORGANIQUE

2.3.1 CONCENTRATION ET SPECIATION DE EU ET DE MO DANS L'EAU DE COX

Dans le dossier ANDRA 2005 (ANDRA e, chapitre 5), la spéciation et la solubilité des RN dans l'eau porale est abordée. Trois valeurs de solubilité peuvent être présentées pour chaque élément :

- la valeur de référence (C_{sat}) de solubilité, issue de calculs d'équilibre considérant les conditions aqueuses jugées les plus représentatives ;
- la valeur minimale (C_{min}) de solubilité, issue d'observations d'analogues naturels ou de calculs en faisant des hypothèses minorant la solubilité ;
- la valeur conservative (C_{max}) de solubilité, issue de calculs avec des hypothèses majorant la solubilité ou d'articles de la littérature rapportant les valeurs les plus élevées disponibles.

Pour l'europlum, le solide stable contrôlant la solubilité dans les calculs est fonction de la pression partielle de CO_2 . Dans le milieu eau de CO_x , $\text{Eu}(\text{OH})\text{CO}_3(\text{s})$ et $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ peuvent être stables, avec comme espèce dominante en solution EuCO_3^+ . Les trois valeurs de solubilité sont :

- $C_{\text{sat}} = 10^{-7}$ mol/L
- $C_{\text{min}} = 10^{-12}$ mol/L (mesurée sur l'analogue naturel d'Oklo au Gabon)
- $C_{\text{max}} = 10^{-6}$ mol/L

A titre comparatif, pour l'américium, dont les espèces prédominantes supposées sont $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3(\text{s})$ et AmCO_3^+ , les trois valeurs sont :

- $C_{\text{sat}} = 4 \cdot 10^{-7}$ mol/L
- $C_{\text{min}} = 5 \cdot 10^{-11}$ mol/L (mesurée dans le cadre du projet Yucca Mountain aux Etats-Unis)
- $C_{\text{max}} = 10^{-6}$ mol/L

En milieu eau de CO_x , les solubilités ainsi évaluées rendent compte d'une faible concentration en solution. Cette concentration se situe aux alentours de **10^{-7} à 10^{-6} mol/L à l'équilibre avec $\text{Eu}(\text{OH})\text{CO}_3(\text{s})$ ou $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$.**

Au niveau de la concentration de matière organique, des mesures ont été réalisées sur des eaux provenant d'expériences de percolation ainsi que des eaux percolées naturellement sur le site de Bure (Huclier-Markai, 2010). L'eau percolée naturellement présente une concentration en carbone de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. L'eau des expériences de percolation en conditions anoxiques présente une concentration en carbone de $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Les molécules identifiées sont principalement des monoacides, des diacides, des acides gras (C7-C18), des amino-acides, des aldéhydes ainsi que des protéines et des substances humiques et fulviques. Une autre caractérisation de la matière organique dissoute du CO_x montre aussi que la matière organique extraite est en majorité hydrophile et de masse molaire inférieure à 500 g/mol (Courdouan, 2007). La quantité de MO dissoute maximale extractible est de 1% de la masse totale de MO dans la roche, la MO totale représentant elle-même 1% de la roche en masse.

Les constantes d'acidité des trois acides organiques étudiés sont regroupées dans le Tableau 2-4. Les valeurs données pour l'acide subérique et l'acide sorbique proviennent d'une

étude bibliographique exhaustive et comparative des données disponibles dans la littérature (Aupiais, 2010).

Tableau 2-4 : Valeurs des constantes d'acidité des acides organiques étudiés

Acide organique	Valeurs de pK _a	Source
Acide subérique	4,51 et 5,38	(Aupiais, 2010)
Acide sorbique	4,76	(Aupiais, 2010)
Acide tiglique	4,08	(Bhat, 1978)

Au pH du milieu eau de CO_x, situé théoriquement vers 7,1 et expérimentalement vers 7,5, les acides organiques étudiés se trouvent dans la zone de prédominance de leur base ou dibase conjuguée. Les espèces présentes dans l'eau de CO_x sont donc le dianion subérate et les monoanions sorbate et tiglite. Ce sont ces anions qui vont interagir avec l'europlum et avec l'argilite.

2.3.2 CONSTANTES DE COMPLEXATION DE L'EUROPIUM PAR DES ACIDES ORGANIQUES

La complexation de l'europlum par des acides organiques de faible poids moléculaire a été étudiée par plusieurs auteurs. Le Tableau 2-1 regroupe quelques constantes de complexation trouvées dans la littérature, déterminées par microcalorimétrie (Kitano, 2006) ou par extraction liquide-liquide (Sasaki, 2006).

Tableau 2-5 : Récapitulatif des constantes de complexation de l'europlum par de petits acides organiques

Ligand	Equilibre	Log K	Source
acétate	$\text{Eu}^{3+} + \text{acétate}^- \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{acétate})^{2+}$	1,97	Kitano, 2006
	$\text{Eu}^{3+} + 2 \text{acétate}^- \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{acétate})_2^+$	3,38	
	$\text{Eu}^{3+} + 3 \text{acétate}^- \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{acétate})_{\text{aq}}$	3,98	
glycolate	$\text{Eu}^{3+} + \text{glycolate}^- \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{glycolate})^{2+}$	2,55	Kitano, 2006
	$\text{Eu}^{3+} + 2 \text{glycolate}^- \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{glycolate})_2^+$	4,26	
	$\text{Eu}^{3+} + 3 \text{glycolate}^- \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{glycolate})_{(\text{aq})}$	5,89	
malonate	$\text{Eu}^{3+} + \text{malonate}^{2-} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{malonate})^+$	3,63	Kitano, 2006
	$\text{Eu}^{3+} + 2 \text{malonate}^{2-} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{malonate})_2^-$	6,06	
	$\text{Eu}^{3+} + 3 \text{malonate}^{2-} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{malonate})_3^{3-}$	8,16	
malate	$\text{Eu}^{3+} + \text{malate}^{2-} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{malate})^+$	4,33	Kitano, 2006
	$\text{Eu}^{3+} + 2 \text{malate}^{2-} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{malate})_2^-$	7,37	
	$\text{Eu}^{3+} + 3 \text{malate}^{2-} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{malate})_3^{3-}$	9,24	
glutarate	$\text{Eu}^{3+} + \text{glutarate}^{2-} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{glutarate})^+$	3,24	Sasaki, 2006
	$\text{Eu}^{3+} + 2 \text{glutarate}^{2-} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{glutarate})_2^-$	4,85	
subérate	$\text{Eu}^{3+} + \text{subérate}^{2-} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{subérate})^+$	2,96	Sasaki, 2006
	$\text{Eu}^{3+} + 2 \text{subérate}^{2-} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{subérate})_2^-$	4,47	

Les monoacides ont des constantes de complexation avec l'euprium plus faibles que les diacides (*Sasaki, 2006*) : pour les acétates et les propanoates, ($\log \beta_1$) est de 2,1-2,2 et ($\log \beta_2$) de 3,4-3,6. Pour des diacides comparables en terme de chaîne carbonée, ($\log \beta_1$) est aux alentours du ($\log \beta_2$) des monoacides. De plus, parmi les diacides avec une chaîne de 2 à 8 atomes de carbone, les constantes de complexation diminuent jusqu'à atteindre un plateau à partir d'une chaîne à 5 carbones (Figure 2-16).

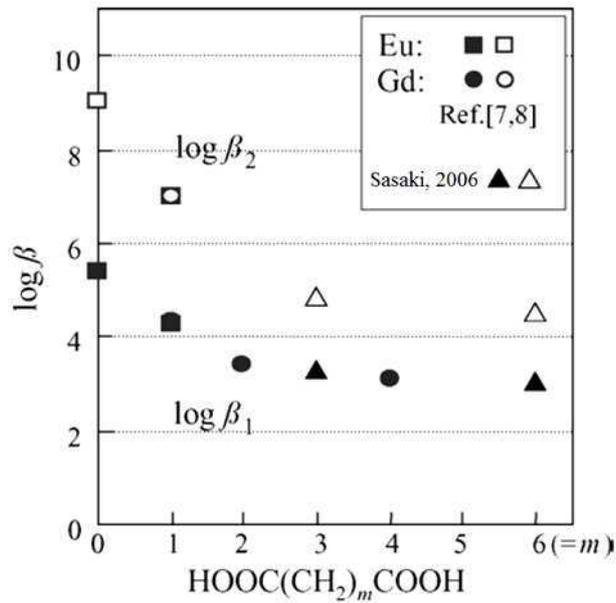


Figure 2-16 : Dépendance des constantes de complexation des diacides carboxyliques en fonction de la longueur de la chaîne alkyl pour Eu et Gd (*Sasaki, 2006*)

Nous disposons des constantes de complexation de l'euprium par les subérates mais à notre connaissance, il n'existe pas de valeurs pour les constantes de complexation de Eu par les sorbates, ni par les tiglates.

2.4 SORPTION DE L'EUROPIUM SUR L'ARGILITE

2.4.1 VALEURS DE K_d

Dans le Dossier ANDRA 2005 (*ANDRA e, Chapitre 5*), la valeur de K_d de référence retenue pour les lanthanides est de **50 L/g**. Cette valeur a été déduite d'études réalisées sur des argilites à Opalinus par la Nagra (agence suisse équivalente de l'ANDRA). Comparée à d'autres métaux, cette valeur est élevée, traduisant la forte sorption de l'europlum sur l'argilite par rapport à d'autres métaux (la valeur de K_d de référence est de 0,2 L/g pour la sorption du nickel sur l'argilite) : la quasi-totalité de l'europlum introduit en solution se retrouve sorbée sur le solide. Dans ce même Dossier ANDRA 2005, une autre analogie avec l'illite du Puy a été retenue pour décrire la sorption de l'europlum sur l'argilite du COx. Les principales observations sont :

- pour le domaine de pH intéressant ($7 < \text{pH} < 9$), une faible influence du pH sur le K_d ,
- une fixation très élevée qui peut être interprétée par un mécanisme de complexation de surface

La majorité des études de rétention de l'europlum portent sur des phases argileuses pures mais quelques études récentes ont été réalisées avec de l'argilite. Ainsi, l'étude réalisée sur de l'argilite à Opalinus provenant du Laboratoire souterrain du Mont Terri en Suisse (*Schott, 2012*) donne une valeur de 63 L/g à 25°C. Une autre étude de sorption de l'europlum sur un échantillon d'argilite du COx extraite au Laboratoire souterrain de Bure a été réalisée au CEA pendant la durée de cette thèse ; la valeur de K_d obtenue est d'environ 100 L/g (*Dagnélie, 2012*).

Tableau 2-6 : Valeurs de K_d pour la sorption de l'europlum sur des argilites

Solide étudié	Valeurs de K_d (L/g)	Source
Argilite à Opalinus	50	(<i>ANDRA e, 2005</i>)
Argilite à Opalinus	63	(<i>Schott, 2012</i>)
Argilite du COx de Bure	~ 100	(<i>Dagnélie, 2012</i>)

2.4.2 MODELISATION ET MECANISMES DE SORPTION

Dans l'étude de sorption de l'europlum sur de l'argilite à Opalinus (*Schott, 2012*), la modélisation de l'isotherme de sorption est réalisée avec le modèle de Freundlich. Cette modélisation mathématique n'a pas abouti à une interprétation en termes de mécanisme et de structure des complexes de surface. Cependant, une étude spectroscopique par SLRT a permis de montrer que, dans les conditions de l'eau porale de l'argilite à Opalinus à pH=7,6 et I=0,4 mol/L (milieu similaire à l'eau porale du COx à pH=7,5 et I=0,1 mol/L), l'europlum se fixe par complexation de sphère interne. L'espèce de surface supposée est $\equiv\text{SOEuCO}_3^+$ avec 5 molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation de l'europlum (temps de vie de $201 \pm 9 \mu\text{s}$ déterminé par SLRT).

Dans l'étude de sorption de l'europlum sur de l'argilite du COx (*Dagnélie, 2012*), il n'y a pas encore eu de modélisation de la sorption ni d'étude des phénomènes microscopiques.

Les données concernant la sorption de l'euporium sur l'argilite sont rares dans la littérature. Cependant, les études de sorption de l'euporium sur des phases argileuses pures sont nombreuses. Le Dossier ANDRA 2005 (*ANDRA e*) constitue une revue bibliographique complète sur la rétention des RN d'intérêt pour le stockage. Les phases argileuses étant les principales contributrices de la rétention des RN cationiques, il est évidemment pertinent de décrire les mécanismes de sorption de l'euporium sur celles-ci.

Ainsi, pour la plupart des cations, les pH basiques sont synonymes de forte rétention, de formation d'espèces hydroxylées, carbonatées ou mixtes et de précipitation éventuelle. La variation du pH influe sur la nature de la fixation des RN. Il y a souvent à pH basique adsorption via formation de complexes de sphère interne tandis que l'adsorption par échange d'ions prédomine à pH acide. Cette tendance est mise en évidence par le fait que la force ionique a une influence uniquement dans la gamme de pH où l'adsorption se fait par échange d'ions (*Tertre, 2005*) : pour des pH inférieurs à 7, il y a échange d'ions alors que pour des pH supérieurs à 7, il y a complexation de surface de sphère interne.

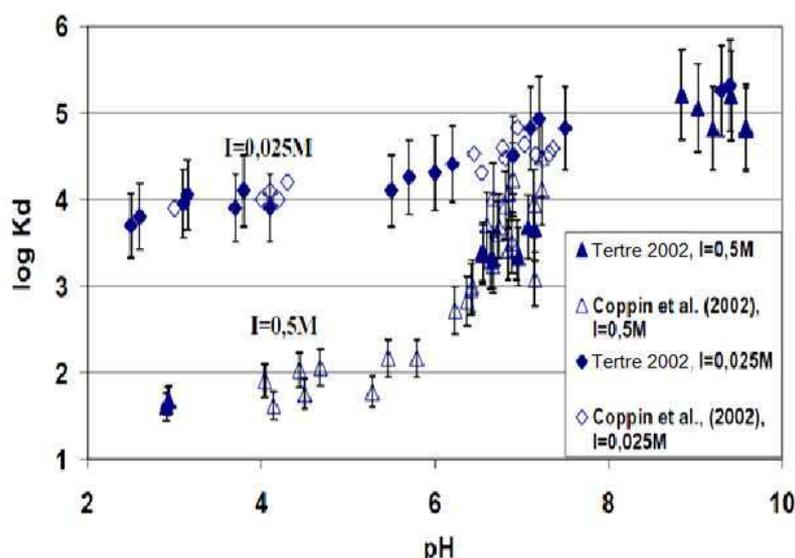


Figure 2-17 : Influence du pH et de la force ionique sur la sorption de Eu sur une montmorillonite-Na avec $[Eu_{tot}] = 6,6 \cdot 10^{-7}$ mol/L, en milieu $NaClO_4$, à 25°C (*Tertre, 2005* ; *Coppin, 2002*)

La sorption de l'euporium sur l'illite et sur la montmorillonite a été étudiée par la méthode des batchs et par SLRT (*Bradbury, 2005*). La modélisation a été réalisée à l'aide d'un modèle d'échange d'ions et de complexation de surface à 2 pK sans correction électrostatique (2SPNE SC/CE pour 2 Site Protolysis Non Electrostatic Surface Complexation and Cation Exchange). La modélisation et les expériences de SLRT ont permis de déduire qu'en augmentant le pH, l'euporium réagissait successivement par :

- échange d'ions Eu^{3+}/Na^{+} et Eu^{3+}/Ca^{2+} selon l'électrolyte choisi,
- puis par complexation de surface de sphère interne en formant successivement les espèces $\equiv SOEu^{2+}$, $\equiv SOEuOH^{+}$ et $\equiv SOEu(OH)_2$.

Du point de vue microscopique voire cristallographique, la modélisation de la rétention de l'euporium sur la montmorillonite (*Bradbury, 2005*) et d'autres études spectroscopiques

notamment par SLRT (*Stumpf, 2002*) ont permis de faire correspondre aux deux types de réactions, deux types de sites d'adsorption : les cavités siloxanes des surfaces basales et les oxygènes insaturés en bordure de feuillets. Dans l'absolu, les deux types de sites sont susceptibles de former des complexes de sphères interne ou externe mais le plus souvent, on observe sur les **sites de bordure** (aluminols et silanols) la formation de complexes de **sphère interne**, et sur les **sites interfoliaires** la formation de complexes de **sphère externe** par **échange d'ions**. La sorption par complexation de sphère externe est totalement réversible alors que celle par complexation de sphère interne peut être source d'irréversibilité.

Si l'on se place à pH constant comme cela sera le cas dans le stockage, la sorption de l'euprotium autour du pH de l'eau de CO_x de 7,5 devrait s'effectuer principalement par la formation de complexes de sphère interne. En effet, autour de pH=7,5, les espèces de surface de l'euprotium sorbé sur une kaolinite et sur une montmorillonite sont respectivement à 96% et à 100% sous forme de complexe de sphère interne sur les sites de bordure (*Tertre, 2005*).

2.5 SORPTION DE LA MATIERE ORGANIQUE SUR L'ARGILITE

2.5.1 SORPTION D'ACIDES ORGANIQUES SUR LES ARGILES

L'adsorption de plusieurs diacides sur la kaolinite et sur la montmorillonite a été étudiée par spectroscopie infrarouge (Kang, 2007), de types ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform InfraRed) et DRIFT (Diffuse Reflectance InfraRed Fourier Transform spectroscopy). Les acides étudiés sont des diacides linéaires de formule $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$: les acides succinique ($n=2$), glutarique ($n=3$), adipique ($n=4$) et azélaïque ($n=7$). L'influence du pH, de la force ionique et de la longueur de la chaîne carbonée de l'acide, est étudiée. De façon générale, les diacides sorbent en plus grande quantité sur la montmorillonite que sur la kaolinite, principalement à cause de leur différence de surface spécifique (facteur 15 en faveur de la montmorillonite). Pour un minéral donné, **la sorption diminue quand le pH augmente**. En effet, vu les structures proposées pour les complexes de surface (Figure 2-18), la liaison se forme entre la fonction acide et un site de surface. Un mécanisme vraisemblable, postulé dans une étude similaire de sorption d'acides organiques sur des minéraux argileux (Specht, 2001), passe par la déprotonation de la fonction acide, la réaction du carboxylate avec un site de surface chargé positivement ($\equiv\text{OH}_2^+$) et la formation de la liaison O-Al accompagnée de la libération d'une molécule d'eau. A pH=4 (par rapport aux pH 7 ou 9), un plus grand nombre de sites de surface sont positifs, ce qui facilite l'approche de l'atome d'oxygène de la fonction carboxylate et favorise la réaction de sorption.

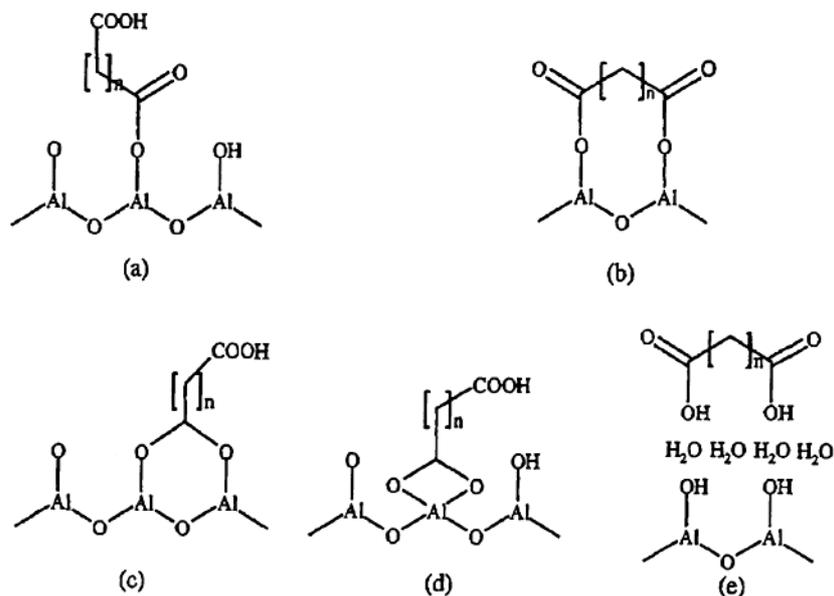


Figure 2-18 : Structures proposées pour les complexes de surface entre un diacide carboxylique et des sites aluminols, (a) monodentate, (b) monodentate pontant, (c) bidentate pontant, (d) bidentate chélate, (e) complexe de sphère externe (Kang, 2007)

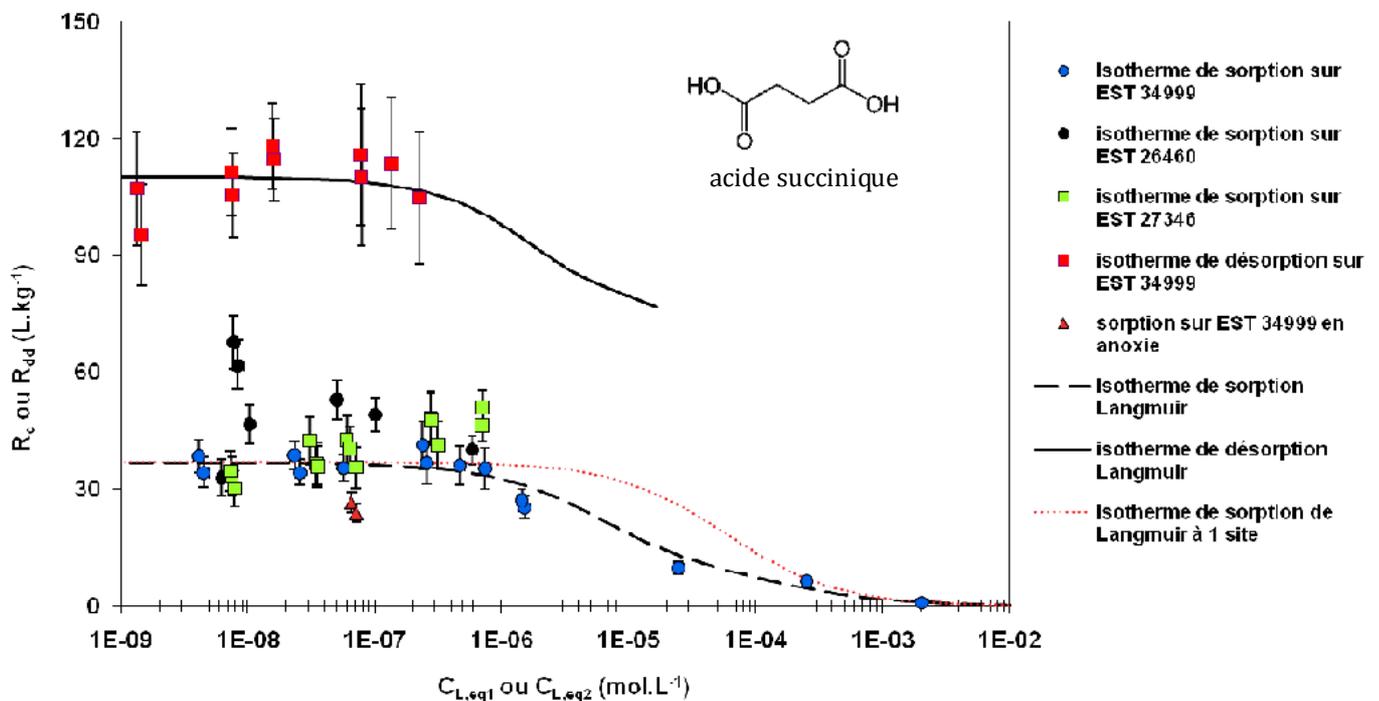
La sorption diminue quand la force ionique augmente (sur le domaine $I = 0,01$ à 1 mol/L) car les ions en grande quantité diminuent la réactivité des sites de surface chargés et abaissent le potentiel de surface.

Globalement, étant donné qu'un potentiel de surface positif et élevé favorise la sorption des carboxylates chargés négativement, les conditions permettant un haut potentiel de surface et donc favorisent la sorption sont un pH faible (sites de surface positifs) et une faible force ionique (peu de compensation des charges).

La **longueur de la chaîne aliphatique** a une influence sur la sorption (Kang, 2007). Les expériences sont menées sur 4 diacides à chaînes linéaires et on observe l'évolution suivante en terme de sorption : **acide succinique (4C) < acide glutarique (5C) < acide adipique (6C) < acide azélaïque (9C)**. Cela laisse penser que l'interaction hydrophobe peut être un mode d'adsorption. De plus pour des chaînes assez longues, la flexibilité de la chaîne peut permettre la formation de complexes d'adsorption bidentates dans le cas de diacides (Figure 2-18 (b)). Pour tous les paramètres en position favorable (pH=4, I=0,01 mol/L avec CaCl₂, pour l'acide azélaïque) et un rapport m/V de 5g/L, les pourcentages sorbés sont de 0,2% pour la kaolinite et 0,7% pour la montmorillonite soit des **R_a respectifs de 0,4 et 1,4 mL/g** (Kang, 2007).

2.5.2 SORPTION D'ACIDES ORGANIQUES SUR L'ARGILITE DU COX

La sorption de l'acide succinique sur l'argilite du COx a aussi été étudiée (Durce, 2011). La valeur de R_d obtenue pour des concentrations en solution entre 10⁻⁹ et 10⁻⁶ mol/L est de 43 ± 11 mL/g pour les échantillons traités à l'air et de 28 ± 2 mL/g pour les échantillons en conditions anoxiques (Figure 2-19). La sorption est modélisée par une isotherme de Langmuir à deux sites, un site fort (de forte affinité et de faible concentration) et un site faible (de faible affinité et de forte concentration). L'étude de la réversibilité montre que la sorption de l'acide succinique sur le site fort est fortement irréversible (88%) sur les temps de contact considérés (t_{sorption}=t_{désorption}=7 jours).



Dans le cadre de l'étude des déchets MA-VL, la sorption d'acides d'origine anthropogénique sur l'argilite du COx et leur influence sur la sorption a été étudiée (Dagnélie, 2012). Les molécules organiques choisies sont l'acide iso-saccharinique (ISA), l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), l'acide phthalique et l'acide oxalique (Figure 2-20). Les R_d obtenus sont regroupés dans le Tableau 2-7.

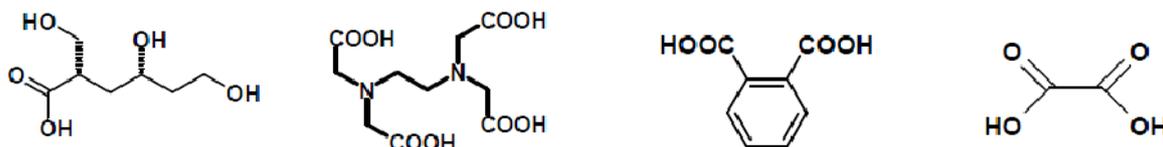


Figure 2-20 : Structures de l'ISA, de l'EDTA, de l'acide phthalique et de l'acide oxalique

Tableau 2-7 : R_d de quelques acides organiques anthropogéniques sur l'argilite du COx obtenus par des expériences en batch (Dagnélie, 2012)

Molécule organique	R_d (L/g)
ISA	$30,1 \cdot 10^{-3}$
EDTA	$5,05 \cdot 10^{-3}$
Phthalate	$1,41 \cdot 10^{-3}$
Oxalate	$8,40 \cdot 10^{-3}$

En conclusion, les valeurs connues de R_d d'acides organiques sur l'argilite sont de l'ordre de 1 à 50 mL/g, alors que celles de l'euprotium sont de l'ordre de 100 L/g. Cette différence de plus de 3 ordres de grandeur traduit le fait que l'euprotium sorbe très fortement sur l'argilite tandis que la matière organique sorbe peu. Ce grand écart sera d'ailleurs à l'origine de l'utilisation d'un rapport m/V (concentration d'argilite dans les suspensions d'eau de COx) plus élevé dans les expériences de sorption de la matière organique par rapport à celles de l'euprotium.

2.6 SORPTION DE L'EUROPIUM EN PRESENCE D'ACIDES ORGANIQUES

2.6.1 INFLUENCE DE LA MATIERE ORGANIQUE SUR LA SORPTION DES RN

Dans la littérature, l'influence de la matière organique sur la rétention des RN sur des minéraux argileux a fait l'objet de nombreuses études. En effet, ces études sont relativement nombreuses du fait de la variabilité des systèmes étudiés. L'élément métallique étudié peut être Eu(III) mais aussi Am(III), Cm(III), U(VI) (uranyle UO_2^{2+}), Ni(II), Zn(II) ou Th(IV) par exemple. Les matières organiques dissoutes principalement rencontrées dans la littérature sont les acides humiques et fulviques (Krepelova, 2006 ; Samadfam, 2000 ; Fairhurst, 1995 ; Wang, 2004 ; Wang, 2000), les petits acides organiques (Alliot, 2006) ou encore de la matière organique extraite des roches naturelles qui n'est pas précisément caractérisée (Nagra, 2001 ; Glaus, 2005). Au niveau du solide considéré, on trouve des études de sorption sur la silice, l'alumine, des phases argileuses pures notamment la montmorillonite ou la kaolinite et sur des roches argileuses comme les argilites à Opalinus ou du Callovo-Oxfordien. Enfin, si l'on considère le milieu d'étude, la plupart des études est réalisée avec des électrolytes simples et à force ionique plus faible que celle de l'eau porale du COx ($NaClO_4$, $I < 0,1$ mol/L), avec des pH variables ($3 < pH < 11$).

Dans cette diversité des systèmes étudiés dans la littérature, on constate qu'il n'y a pas de règle générale qui se dégage concernant l'effet de la matière organique : la matière organique peut avoir tendance à augmenter ou à diminuer la sorption des RN sur les solides. Cette influence peut aussi dépendre du pH. Ainsi, dans le cas de la sorption de Am et Cm sur une kaolinite, les acides humiques ont tendance à favoriser la sorption à bas pH (entre 3 et 5,5) mais à la réduire à plus haut pH, entre 5 et 11 (Samadfam, 2000). L'influence peut aussi dépendre de la concentration en matière organique : les acétates et les oxalates ont tendance à favoriser légèrement la sorption de Eu sur l'alumine à basse concentration, par la formation de complexes de Eu cationiques, et à la diminuer à plus forte concentration par la formation de complexes de Eu anioniques (Alliot, 2006).

Malgré le fait que l'influence de la matière organique ne soit pas toujours la même pour l'ensemble des systèmes étudiés, une règle générale se dégage au niveau de l'interprétation de la favorisation ou non de la sorption dans la littérature. En effet, l'augmentation de la sorption en présence de matière organique est interprétée par un effet synergique dû à la formation de complexes de surface ternaires ; il est souvent postulé que la MO joue le rôle de pont entre le cation métallique et la surface du solide. La diminution de la sorption en présence de matière organique est interprétée par un effet compétitif dû à la formation de complexes Eu-MO en solution. Ainsi, pour la sorption de Eu sur de la silice en présence de différentes molécules organiques, les oxalates tendraient à favoriser la sorption par la formation de complexes de surface ternaires, tandis que les acétates, les citrates et l'EDTA auraient tendance à la faire diminuer par complexation (Pathak, 2007).

2.6.2 INFLUENCE DES ACIDES ORGANIQUES SUR LA SORPTION DE EU SUR DES ARGILITES

Parmi les nombreux travaux sur l'influence générale de la MO sur la sorption, deux études ont porté sur des systèmes similaires aux nôtres, c'est-à-dire des systèmes étudiant Eu, des petits acides organiques et des roches naturelles argileuses.

La première étude traite de la sorption de l'euprimum sur l'argilite à Opalinus du Mont Terri en présence de tartrates et de citrates (Schott, 2012). La sorption de Eu sur l'argilite diminue lorsque la concentration en MO augmente entre 10^{-5} et 10^{-2} mol/L (Figure 2-22). L'étude SLRT n'a pas permis de décrire les complexes de surface ternaires par des temps de vie.



Figure 2-21 : Formules de l'acide tartrique et de l'acide citrique.

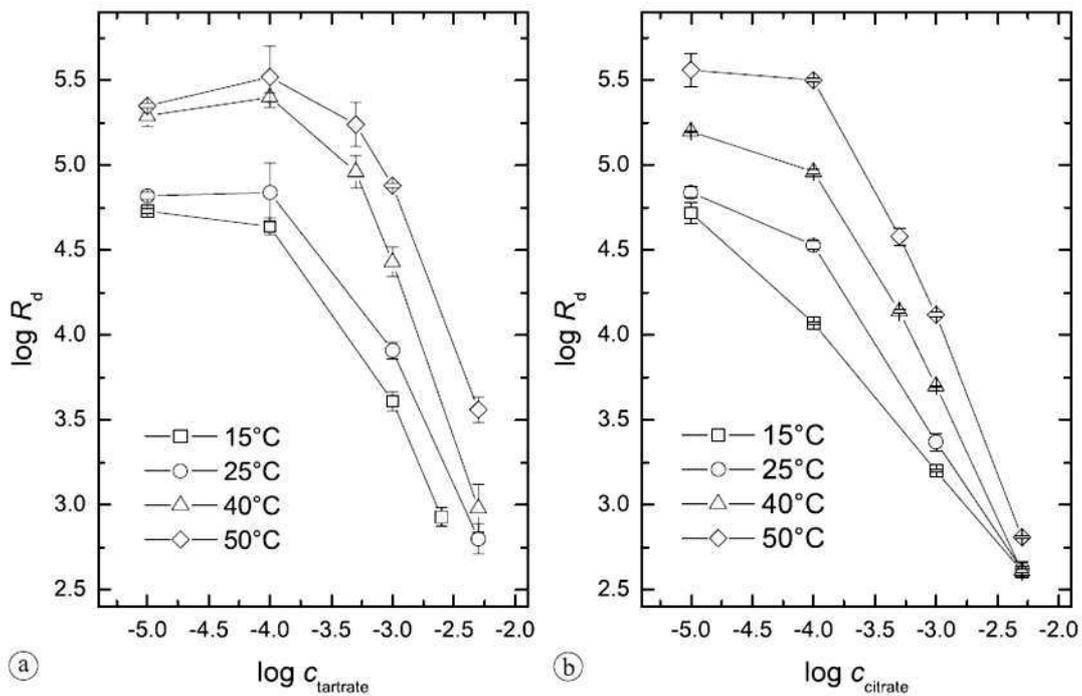


Figure 2-22 : Evolution du R_d en fonction de la concentration en tartrate (a) et en citrate (c)

L'étude de la sorption de l'euporium sur l'argilite du COx en présence d'acétates, d'oxalates, de phtalates et d'EDTA (Dagnélie, 2012) a montré que les acétates et les oxalates ont peu d'effet sur la sorption (R_d à peu près constant) alors que les phtalates et l'EDTA⁴⁻, qui sont de meilleurs complexants, font chuter le R_d à mesure que leur concentration croît (Figure 2-23). L'interprétation proposée est que le R_d diminue seulement si les complexes formés sont anioniques. Cette interprétation repose sur la différence de charge des complexes formés. Les acétates et les oxalates forment les complexes cationiques $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+$ et $\text{Eu}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$, qui sorbent sur les phases argileuses chargées négativement, tandis que les phtalates et l'EDTA⁴⁻ forment les complexes anioniques $\text{Eu}(\text{Phtal})_2^-$ et $\text{Eu}(\text{EDTA})^-$ dont la sorption sur l'argilite est défavorisée.

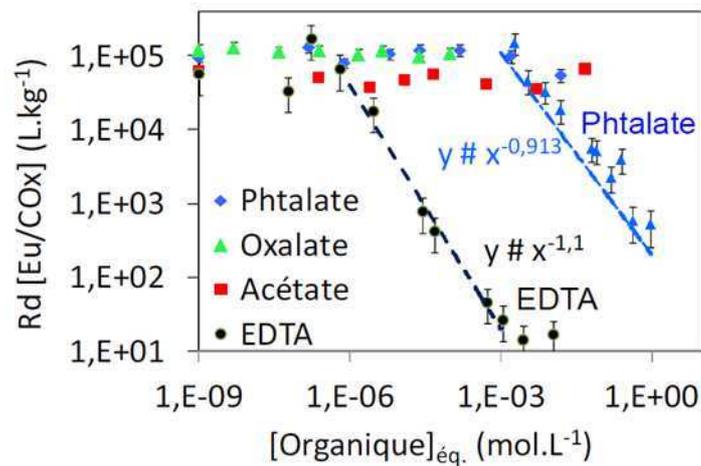


Figure 2-23 : Influence des acétate, oxalate, phtalate et de l'EDTA sur le coefficient de distribution R_d de l'euporium sur l'argilite du COx (Dagnélie, 2012)

Ces deux études qui concernent des systèmes similaires à ceux choisis dans cette thèse montrent que l'effet sur la sorption de Eu dépend de la molécule organique. Pour certaines molécules comme les acétates ou les oxalates, il n'y a pas d'influence sur la sorption. D'autres molécules organiques comme les phtalates, l'EDTA, les tartrates et les citrates ont tendance à faire diminuer la sorption et cette influence croît avec leur concentration.

Chapitre 3

Matériels et méthodes

Ce chapitre porte sur la description des méthodes utilisées pour la réalisation des expériences. Sont explicitées les méthodes pour préparer et caractériser l'argilite, étudier ses propriétés acido-basiques de surface, effectuer les expériences de sorption ainsi que les techniques d'analyse mises en œuvre.

3.1 PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA POUDRE

3.1.1 OBTENTION DE LA POUDRE D'ARGILITE

L'échantillon d'argilite a été prélevé au laboratoire souterrain de Bure. L'échantillon EST 34999 (Figure 3-1) utilisé pour l'ensemble des travaux expérimentaux de cette thèse est issu d'un forage horizontal ascendant à 10 m au dessus du laboratoire, soit à une profondeur de 480 m. Après carottage au laboratoire souterrain, le conditionnement de la carotte est assuré par une enveloppe aluminisée sous légère surpression de diazote (0,45 bar). Une fois réceptionnée au Laboratoire, la carotte est reconditionnée sous un vide de 20 mbar dans une double enveloppe aluminisée pour garantir une conservation optimale jusqu'à son utilisation.



Figure 3-1 : Echantillon d'argilite EST 34999

La poudre d'argilite est obtenue à partir d'un échantillon de 330 g. L'échantillon est broyé à l'aide d'un broyeur à billes (billes en carbure de silicium) et tamisé en boîte à gants sous atmosphère N₂ sur un tamis de 63 µm.

3.1.2 CARACTERISATION DE LA POUDRE D'ARGILITE

3.1.2.1 Granulométrie laser

La courbe de distribution de la taille des particules a été réalisée à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser de type Malvern Mastersizer 2000. La distribution granulométrique est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et le faisceau laser incident par l'analyse de la tache de diffraction du faisceau. La méthode est basée sur la théorie de Fraunhofer et la théorie de Mie qui supposent que les particules sont sphériques (CCM). La taille des particules est déterminée par voie liquide.

3.1.2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Cette technique permet d'accéder à la morphologie de la poudre analysée. Les observations sont réalisées avec un microscope de type QUANTA FEG 600, microscope haute résolution dit « environnemental », permettant de travailler en pression contrôlée jusqu'à 20 torr (2600 Pa) de pression. Il est doté d'un canon à émission de champ (pointe FEG pour Field Emission Gun) ; les tensions utilisables vont de 1 à 30 kV. Il est associé à une diode pour analyse X par sélection d'énergie.

3.1.2.3 Méthode BET

La méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) permet de déterminer la surface spécifique de la poudre (*Brunauer, 1938*). Elle consiste à mesurer l'isotherme de sorption d'un gaz inerte (en général N₂ ou Kr), c'est-à-dire à mesurer la quantité de molécules de gaz fixées en fonction de la pression appliquée à la surface de la poudre. La quantité sorbée est calculée par différence entre le flux de gaz entrant et celui sortant en fonction de la concentration initiale du gaz. La formule mathématique utilisée pour décrire la courbe expérimentale obtenue est celle mise au point par Brunauer, Emmet et Teller (*Brunauer, 1938*). Connaissant la quantité de molécules de gaz sorbées à la surface ainsi que leur dimension et en supposant que le gaz est adsorbé sur une monocouche, on en déduit la surface spécifique du matériau.

3.1.2.4 Détermination de la minéralogie

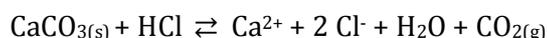
La détermination de la minéralogie de l'argilite est délicate à cause de la complexité de sa composition ; elle demande de recouper plusieurs techniques d'analyse. Ce travail a été réalisé par le Laboratoire Etudes Recherches Matériaux (E.R.M.) qui analyse déjà des échantillons d'argilite pour l'ANDRA et bénéficie donc d'un bon retour d'expérience sur l'argilite et ses phases argileuses. Plusieurs méthodes ont été appliquées à l'échantillon : diffraction de rayons X, calcimétrie, analyse chimique et mesure de la capacité d'échange cationique (CEC).

L'acquisition des **diffractogrammes de rayons X** est réalisée sur un diffractomètre Bruker D8 Advance A25 équipé d'un goniomètre vertical et muni d'un détecteur rapide de type LynxEye. Le tube de rayons X est à anode de cuivre (radiation Cu K α) ; les conditions d'analyse sont 40 kV et 40 mA.

A partir de l'échantillon d'argilite, un diffractogramme de poudre désorientée est enregistré afin de déterminer les phases cristallisées présentes en quantité supérieure à leur seuil de détection. L'identification des phases cristallisées présentes à partir des diffractogrammes de poudre est effectuée par comparaison des résultats expérimentaux avec les informations fournies par deux bases de données (base de données du « Joint Committee on Powder Diffraction Standards » et base de données « Inorganic Crystal Structure Database »).

Pour l'étude spécifique des minéraux argileux, une préparation orientée est utilisée. L'avantage des préparations orientées est d'augmenter l'intensité des raies (00l) des minéraux argileux, ce qui rend plus facile leur identification. Deux diffractogrammes sont enregistrés : un diffractogramme de lame naturelle (c'est-à-dire enregistré à l'air ambiant) et un diffractogramme de lame saturée à l'éthylène glycol. La saturation de l'échantillon à l'éthylène glycol permet de caractériser les feuillets expansibles des minéraux argileux, donc d'identifier les smectites.

Le **taux de carbonates** est mesuré par calcimétrie Bernard aussi appelée calcimétrie volumétrique (*Baize, 2000*) : la quantité de carbonates est déterminée par la mesure du volume de CO₂ dégagé par leur dissolution par de l'acide chlorhydrique concentré en excès. Ainsi pour la calcite, la réaction chimique s'écrit :



Une mole de carbonates produisant une mole de CO₂, on en déduit la quantité de carbonates contenue dans une masse connue de roche.

L'**analyse chimique** est effectuée par fluorescence X sur perle pour dix éléments (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Ti). La technique de la perle fondue consiste à diluer le matériau étudié dans une matrice verre. La poudre est mélangée à un fondant, le tétraborate de lithium ; le mélange est fondu à haute température (vers les 1000°C) pour obtenir une perle de verre qui sera analysée par spectrométrie de fluorescence X.

La perte au feu à 1000°C est mesurée : c'est la perte de masse liée à la calcination de l'échantillon à 1000°C (*Baize, 2000*). Cette perte de masse correspond à la vaporisation de l'eau libre et de l'eau liée des phases argileuses, à la combustion des matières organiques et à la décomposition des carbonates. Elle regroupe ce qui n'a pas été comptabilisé dans l'analyse chimique précédente et permet donc de boucler l'analyse chimique à 100%.

La **CEC** est mesurée par la méthode au chlorure de cobaltihexammine (Co(NH₃)₆Cl₃). Cette méthode est décrite dans la norme NF X31-130 (*NF X31-130, 1999*). L'ion cobaltihexammine (Co(NH₃)₆)³⁺ s'échange facilement avec les cations fixés à la surface de la roche. La détermination de la concentration en ions cobaltihexammine restée en solution après échange permet de calculer la quantité fixée sur ce dernier et d'en déduire la valeur de sa CEC. L'ion cobaltihexammine absorbe une radiation de 475 nm de longueur d'onde et sa concentration en solution se détermine par spectrophotométrie.

La diffraction de rayons X permet l'identification des phases argileuses mais pas leur **quantification**. Il est donc nécessaire de recouper les informations obtenues par différentes techniques pour arriver à quantifier les proportions des différentes phases argileuses identifiées. L'estimation semi-quantitative des proportions des différentes phases identifiées est réalisée à l'aide d'un calcul normatif basé sur l'analyse chimique. Les mesures de CEC et du taux de carbonates permettent de contrôler les résultats du calcul et d'éliminer certaines solutions aberrantes. Préalablement au calcul, il est nécessaire de postuler une composition de départ la plus proche possible de la composition réelle du minéral. Compte tenu des incertitudes dues à la diversité des minéraux présents, les résultats sont donnés sous la forme de gammes de compositions.

3.2 CARACTERISATION DES PROPRIETES DE SURFACE DE L'ARGILITE

3.2.1 MESURE DU PH

La mesure du pH est réalisée à l'aide d'une électrode de verre rodée de type Metrohm Unitrode et d'un pH-mètre VWR Symphony. L'étalonnage est effectué à l'aide de solutions tampons Mettler Toledo de pH 4, 7 ou 10 suivant les pH mesurés. L'erreur sur la mesure du pH est estimée à $\pm 0,1$ unité pH hors boîte à gants et $\pm 0,2$ unité pH en boîte à gants N_2/CO_2 à 1% en CO_2 . En effet, on observe une plus grande dispersion des mesures de pH en boîte à gants, due au CO_2 qui perturbe le pH des solutions.

3.2.2 TITRAGE DE MASSE

Le titrage de masse permet de déterminer le PZNPC d'un solide. Le principe de la méthode repose sur le fait que le pH d'une suspension varie par ajout de solide si et seulement si le pH n'est pas égal au PZNPC. En effet, si $pH = PZNPC$, l'ajout de solide ne modifie pas le pH puisqu'il y aura autant de protons sorbés que désorbés par le solide introduit. Si $pH < PZNPC$, il y a plus de protons sorbés que désorbés, soit une consommation de protons : le pH augmente et se rapproche du PZNPC après ajout de solide. De la même façon, si $pH > PZNPC$, l'ajout de solide provoque une diminution du pH. A partir d'une certaine concentration de solide, le pH tend vers le PZNPC, à condition que le solide ne se dissolve pas et qu'il soit pur, c'est-à-dire sans pollution acide ou basique (Zalac, 1992).

La variation du pH d'une suspension d'argilite en fonction de sa concentration en argilite est étudiée. Les suspensions sont préparées en boîte à gants (N_2) à température ambiante. Le sel de fond est le chlorure de sodium NaCl à 0,1 mol/L.

Trois séries de suspensions sont préparées : une neutre, une acide et une basique. Une série est constituée de neuf batchs de 10 mL de suspension dont la concentration en argilite varie entre 0 et 100 g/L. La série acide est obtenue en ajoutant à chaque suspension 20 μL de HCl à 0,1 mol/L ; la série basique est obtenue par ajout de 20 μL de NaOH à 0,1 mol/L. La série neutre ne subit pas d'ajout d'acide ni de base. La mesure de pH est effectuée en boîte à gants après 10 jours d'agitation afin d'atteindre un état stationnaire.

3.2.3 TITRAGE ACIDE-BASE

3.2.3.1 Principe du titrage acide-base

Le titrage acide-base (ou titrage potentiométrique) sert à déterminer certaines propriétés acido-basiques de surface des poudres comme le PZNPC, le nombre de sites de surface par m^2 de solide et les constantes d'acidité de ces sites (Duc, 2002).

Le titrage a été réalisé en deux parties, une acide et une basique. Pour le titrage du côté acide, l'expérience consiste à procéder à des ajouts successifs d'acide chlorhydrique à une

suspension d'argilite dans de l'eau de COx, et à mesurer le pH après chaque ajout. Le titrage côté basique est réalisé en ajoutant de la soude.

La charge de surface de l'argilite σ_{arg} (en mol/L) due à la protonation et la déprotonation des sites de surface est la différence entre les concentrations de sites chargés positivement et ceux chargés négativement :

$$\sigma_{arg} = [\equiv M-OH_2^+] - [\equiv M-O^-] = C_a - [H^+] - (C_b - [OH^-])$$

où :

- $[\equiv M-OH_2^+]$ et $[\equiv M-O^-]$ sont respectivement les concentrations en sites positifs et négatifs ;
- C_a et C_b sont respectivement les concentrations d'acide et de base ajoutés ;
- $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont respectivement les concentrations en solution des ions H^+ et OH^- déterminées par mesure du pH.

En effet, s'il n'y a pas d'autre réaction acido-basique, la différence de concentration entre celle de l'acide ajouté et celle des protons présents en solution correspond à la concentration de protons sorbés sur l'argilite.

3.2.3.2 Soustraction du blanc

La soustraction du blanc permet de s'affranchir des réactions acido-basiques qui ont lieu avec la matrice eau de COx et donc de ne considérer que la contribution des réactions avec les sites de surface.

De la même façon, on réalise la même expérience de titrage sur l'eau de COx seule et on définit σ_{blanc} telle que $\sigma_{blanc} = C_a - [H^+] - (C_b - [OH^-])$.

Pour évaluer la charge de surface de l'argilite qui est mise en suspension dans l'eau de COx, il faut soustraire σ_{blanc} à la charge de surface σ_{susp} . On fait ici l'hypothèse que les réactions acido-basiques qui ont lieu avec l'eau de COx sont inchangées en présence et en l'absence d'argilite. La charge de surface de l'argilite est donc : $\sigma_{arg} = \sigma_{susp} - \sigma_{blanc}$.

3.2.3.3 Exploitation des titrages acido-basiques : détermination du PZNPC et de la densité de sites

Pour déterminer le PZNPC et le nombre de sites de surface, on trace la variation de la charge de surface σ_{arg} en fonction du pH. Le PZNPC est la valeur de pH telle que la charge de surface σ_{arg} est nulle. Le nombre de sites de surface correspond à la valeur du palier atteint par σ_{arg} en mol/L. $\sigma_{arg \max}$ est la valeur atteinte lorsque tous les sites sont chargés positivement pour les pH acides ; $-\sigma_{arg \max}$ est atteinte lorsque tous les sites sont chargés négativement, pour les pH basiques (Figure 3-2).

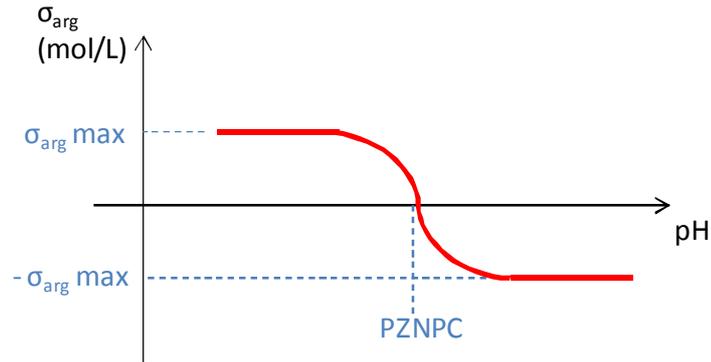


Figure 3-2 : Représentation schématique de la courbe attendue pour la charge de surface en fonction du pH, lors des expériences de titrage acide-base

La densité de sites est obtenue grâce à l'équation suivante :

$$Q = \frac{\sigma_{\text{arg max}} \times N_a \times 10^{-18}}{S_{\text{spé}} \times \left(\frac{m}{V}\right)}$$

avec :

- Q la densité de sites de surface en atomes/nm²
- $\sigma_{\text{arg max}}$ la charge de surface maximale en mol/L
- N_a le nombre d'Avogadro en atomes/mol
- $S_{\text{spé}}$ la surface spécifique de l'argilite en m²/g
- $\frac{m}{V}$ la concentration d'argilite de la suspension en g/L

3.2.3.4 Matériel utilisé

Le montage est constitué d'un titrateur automatique de type « Titrand 888 » de marque Metrohm et d'une cellule thermostatée dans laquelle on introduit l'électrode pH, un circuit de barbotage d'azote et la tige d'ajout d'acide ou de base (Figure 3-3). Le circuit externe de la cellule à double paroi est alimenté par de l'eau thermostatée à 25°C.

Le logiciel Tiamo (Metrohm) permet de programmer les phases d'ajout d'acide ou de base, de mesure du pH et d'agitation magnétique.

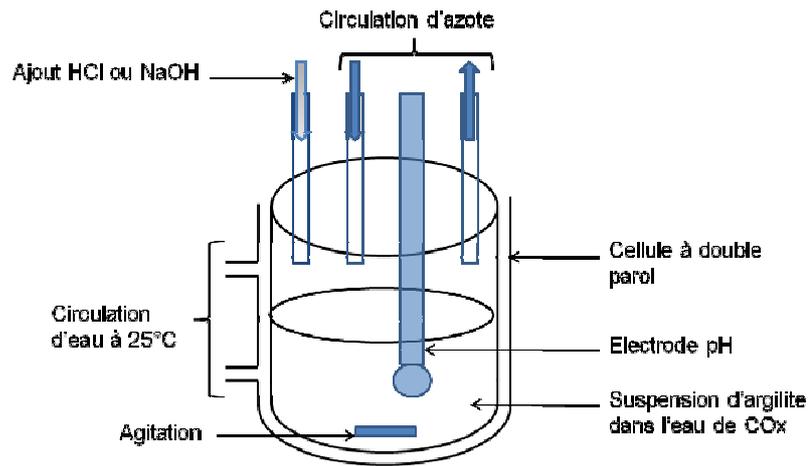


Figure 3-3 : Schéma du dispositif expérimental de titrage potentiométrique

Le titrage est réalisé sur un volume de 100 mL de suspension d'argilite dans l'eau de COx à 1 g/L d'argilite. On effectue le titrage en deux parties : une partie acide et une partie basique en partant à chaque fois d'une suspension à 1 g/L préalablement équilibrée et lavée dans de l'eau de COx à pH=7,5. Pour le titrage acide, on procède par ajouts de 25 μ L d'HCl à 1 mol/L en attendant 5000 secondes (1 h 20 min) entre chaque ajout. Le suivi du pH en fonction du temps après ajout montre que cette durée de 5000 secondes est suffisamment longue pour atteindre un état stationnaire et assez courte pour éviter que l'expérience ne s'étende sur une trop longue durée impliquant d'autres phénomènes gênants comme la dérive de l'électrode par exemple.

3.3 PROTOCOLE DES EXPERIENCES DE SORPTION

Les expériences de sorption sont réalisées en utilisant la méthode des batchs (lots en anglais). Dans cette thèse, nous appellerons « batch », un système fermé dans lequel on met en contact une suspension d'argilite et une solution contenant l'espèce à sorber. Pour étudier un paramètre donné, on prépare plusieurs batchs de manière identique et on ne fait varier que ce paramètre d'un batch à l'autre.

3.3.1 PREPARATION DE L'EAU PORALE SYNTHETIQUE

La composition de l'eau porale synthétique est celle décrite dans le chapitre 2 (Gaucher, 2007). L'eau porale synthétique est préparée en boîte à gants sous atmosphère N_2/CO_2 à 1% de CO_2 afin de se placer dans les mêmes conditions physico-chimiques que dans le stockage souterrain. Le Tableau 3-1 présente les réactifs utilisés et les masses de sels dissous pour préparer 1L d'eau de CO_x . Le pH de la solution d'eau porale synthétisée est de 7,5.

Tableau 3-1 : Réactifs utilisés dans la préparation de l'eau de CO_x

Formule	Pureté (%)	Marque	Masse pour 1L (g)
NaCl	99,99	Merck	0,650
KCl	99,5	Merck	0,077
$CaCl_2, 2H_2O$	99,0	Merck	1,100
$MgCl_2, 6H_2O$	99,99	Alfa Aesar	1,356
$SrCl_2, 6H_2O$	99	Merck	0,053
Na_2SO_4	99	Merck	2,238
$NaHCO_3$	100	Prolabo	0,277

3.3.2 PREPARATION DES SUSPENSIONS D'ARGILITE

Avant l'étape de sorption, il est nécessaire de pré-équilibrer la poudre d'argilite. On souhaite travailler sur l'argilite entière donc les traitements effectués ne servent pas à isoler une fraction particulière de la roche mais simplement à l'équilibrer avec l'eau de CO_x . On considère que l'argilite est à l'équilibre avec l'eau de CO_x lorsque la composition de celle-ci ne varie plus au fil des lavages. L'analyse des surnageants des lavages successifs montre que quatre lavages de 24h sont nécessaires pour que la composition reste stable.

Pour préparer une suspension à 1 g/L par exemple, chaque lavage est réalisé de la manière suivante :

- mise en suspension d'1g d'argilite dans 1L d'eau de CO_x ;
- agitation pendant 8h ;
- décantation de la suspension pendant 16h ;
- prélèvement du surnageant ;
- remplacement du surnageant par de l'eau de CO_x .

Après ces quatre lavages, on obtient 1L de suspension d'argilite à 1 g/L qui sera utilisé pour les expériences de sorption.

Pour chaque suspension, le rapport m/V est mesuré après les quatre lavages. Pour mesurer le rapport m/V, on prélève 5 mL de la suspension et 5 mL de l'eau de COx introduite lors du dernier lavage. On dépose ces prélèvements dans deux coupelles que l'on fait sécher à l'étuve. La différence des résidus secs permet de connaître la masse d'argilite contenue dans 5 mL et donc d'en déduire le rapport m/V de la suspension. La mesure est répétée trois fois. Pour l'ensemble des suspensions préparées, les rapports m/V obtenus diffèrent de la valeur cible au maximum de 15%.

Pour calculer les concentrations sorbées (mol/g) et les R_d , on prendra comme valeur de m/V la valeur mesurée après les quatre lavages, ce qui permet de s'affranchir de l'imprécision de la balance en boîte à gants et de l'influence des lavages sur le rapport m/V.

3.3.3 PREPARATION DES SOLUTIONS D'INJECTION D'EUROPIUM ET DE MATIERE ORGANIQUE

3.3.3.1 Solutions d'euporium

Cinq solutions ont été utilisées pour les ajouts de Eu dans les batchs de sorption. Les trois solutions S_1 , S_2 et S_3 de concentrations respectives 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} mol/L en Eu sont préparées par dissolution de sels de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (de marque Alfa Aesar et de pureté 99,99%) dans de l'eau ultrapure. Les chlorures d'euporium sont choisis car ils sont très solubles dans l'eau (solubilité de 8,8 mol/L d'après la base de données de l'ANDRA *ThermoChimie* version 7b). De plus, les ions chlorures sont déjà présents en grande quantité dans l'eau de COx, l'ajout de chlorures lié à celui de Eu perturbe donc peu la matrice eau de COx. Les solutions S_4 et S_5 de concentrations respectives 10^{-4} et 10^{-5} mol/L sont préparées par dilution à partir des solutions S_2 et S_3 .

Leurs concentrations sont mesurées par ICP-AES, on obtient les valeurs suivantes qui seront appliquées dans les calculs des concentrations initiales :

Tableau 3-2 : Concentrations des solutions d'injection de Eu

Solution stock Eu	Concentration cible (mol/L)	Concentration mesurée par ICP-AES (mol/L)
S_1	10^{-1}	$1,05 \cdot 10^{-1}$
S_2	10^{-2}	$1,03 \cdot 10^{-2}$
S_3	10^{-3}	$1,02 \cdot 10^{-3}$
S_4	10^{-4}	$1,05 \cdot 10^{-4}$
S_5	10^{-5}	$9,21 \cdot 10^{-6}$

3.3.3.2 Solutions de MO

Pour chacun des anions subérate, sorbate et tiglato, trois solutions sont utilisées pour les ajouts dans les batchs. Les solides utilisés sont l'acide subérique (Aldrich, 98%), l'acide sorbique (Sigma, >99%) et l'acide tiglique (SAFC, >99%). Les trois solutions correspondantes $S_{0\text{ Sub}}$, $S_{0\text{ Sorb}}$ et $S_{0\text{ Tig}}$, sont préparées par dissolution des acides organiques solides dans de l'eau ultrapure en présence de soude de façon à obtenir des solutions à 1 mol/L en anion organique et à pH=7,5. A ce pH, la totalité des espèces organiques est sous forme de bases ($\text{pH} > \text{pK}_a+2$) : les anions subérate, sorbate et tiglato. De plus, on se place au même pH que l'eau de CO_x pour que l'ajout de ces solutions ne perturbe pas le pH de la suspension d'argilite. Trois solutions S_1 et trois solutions S_2 de concentrations visées respectives 10^{-1} et 10^{-2} mol/L sont obtenues par dilution des trois solutions S_0 et ajustement du pH à 7,5. Compte tenu des ajustements de pH, les concentrations obtenues peuvent être légèrement éloignées des concentrations visées. Les concentrations des solutions sont donc mesurées par électrophorèse capillaire et ces concentrations mesurées seront utilisées dans le calcul des concentrations initiales en matière organique (Tableau 3-3).

Tableau 3-3 : Concentrations des solutions d'injection de MO

Solution d'injection	Concentration cible (mol/L)	Concentration mesurée (mol/L)
$S_{0\text{ Sub}}$	1	$7,9 \cdot 10^{-1}$
$S_{1\text{ Sub}}$	10^{-1}	$8,1 \cdot 10^{-2}$
$S_{2\text{ Sub}}$	10^{-2}	$7,9 \cdot 10^{-3}$
$S_{0\text{ Sorb}}$	1	$8,2 \cdot 10^{-1}$
$S_{1\text{ Sorb}}$	10^{-1}	$8,2 \cdot 10^{-2}$
$S_{2\text{ Sorb}}$	10^{-2}	$8,5 \cdot 10^{-3}$
$S_{0\text{ Tig}}$	1	$9,3 \cdot 10^{-1}$
$S_{1\text{ Tig}}$	10^{-1}	$8,8 \cdot 10^{-2}$
$S_{2\text{ Tig}}$	10^{-2}	$9,3 \cdot 10^{-3}$

3.3.4 PREPARATION D'UN BATCH DE SORPTION

Dans un batch, la suspension d'argilite est mise en contact avec l'espèce à sorber. Les batchs sont préparés en boîte à gants N₂/CO₂ à 1% en CO₂. Les tubes utilisés sont des tubes de centrifugation de 35 mL de marque Nalgène en copolymère de polypropylène (PPCO). La préparation d'un batch est la suivante :

- ajout de quelques microlitres de solutions d'injection de Eu et/ou de MO à la suspension lavée (20 à 200 µl selon les concentrations initiales choisies, pour un volume de suspension de 20 mL) ;
- agitation sur table pendant le temps nécessaire à la réaction (temps déterminé après étude de la cinétique de réaction) ;
- centrifugation à 18500G pendant 30 minutes ;
- prélèvement de 2 mL de surnageant pour mesurer le pH ;
- filtration du reste de surnageant sur filtre seringue en polyéthersulfone (PES) 0,2 µm ;

- analyse du filtrat par la technique d'analyse adéquate pour obtenir la concentration restante en solution.

Le temps d'agitation est déterminé par une expérience de cinétique : on suit la concentration restante en solution de plusieurs batchs préparés de façon identique et mis en agitation au même moment, mais analysés à des temps d'agitation différents.

Le rapport m/V est de 1 g/L d'argilite pour les isothermes de sorption de Eu, et de 10 g/L pour celles de MO. En effet, l'euprium sorbe quantitativement sur l'argilite donc un rapport m/V relativement faible permet d'avoir une concentration restante en solution suffisamment grande pour être détectée. Pour les MO, la sorption est beaucoup plus faible donc on se place à 10 g/L.

Enfin, pour les systèmes ternaires, deux ordres d'ajout ont été étudiés. Pour le système (Eu-MO)-Arg, Eu et MO sont d'abord mélangés dans 18 mL d'eau de COx, puis 2 mL de suspension d'argilite à 10 g/L sont ajoutés. Pour le système (MO-Arg)-Eu, MO est ajoutée à la suspension d'argilite à 1g/L, puis Eu est injecté.

Le Tableau 3-4 rassemble les conditions expérimentales pour les différents systèmes.

Tableau 3-4 : Récapitulatif des conditions expérimentales

Système	Rapport m/V final (g/L)	Système	Temps de contact (jours)
Eu-eau COx	0	Eu-eau COx	21
Eu-Arg	1	Eu-Arg	21
MO-Arg	10	MO-Arg	90
(Eu-MO)-Arg	1	Eu-MO	1
		(Eu-MO)-Arg	21
(MO-Arg)-Eu	1	MO-Arg	60
		(MO-Arg)-Eu	21

3.4 TECHNIQUES D'ANALYSE

3.4.1 ANALYSE DU PRECIPITE D'EUROPIUM PAR DRX

La diffraction des rayons X sur une poudre est une méthode non destructive permettant d'identifier les phases cristallisées présentes dans un matériau par comparaison avec un fichier de références. La poudre de précipité d'euporium est appliquée sur une lame de verre et maintenue avec une graisse de type Apiezon M. Le diffractomètre utilisé est de type Rigaku Geigerflex ; la recherche des phases est effectuée avec le logiciel DIFFRAC plus (édition 2002) et la base de données PDF-2 de l'International Centre for Diffraction Data (ICDD, 2002).

3.4.2 DOSAGE DE L'EUROPIUM EN SOLUTION

Vu sa sorption quantitative sur l'argilite, l'euporium restant en solution après réaction avec l'argilite est souvent présent à de très faibles concentrations. Deux techniques d'analyse permettant l'analyse de concentrations traces ont été utilisées : l'ICP-MS et la scintillation liquide.

3.4.2.1 Méthode de dosage de l'euporium par ICP-MS

L'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) est une technique devenue incontournable pour l'analyse d'éléments en traces et ultra-traces. Le principe général et l'appareillage utilisé sont détaillés dans l'annexe A. Par rapport à d'autres éléments, l'euporium peut être quantifié en ICP-MS, précisément et à de faibles concentrations, car sa masse atomique ne présente pas d'interférences. L'optimisation de la méthode permet de doser jusqu'à 20 ppt dans la matrice eau de CO_x.

Dans nos travaux, on cherche à doser une dizaine de ppt de Eu dans une matrice eau de CO_x très chargée (4,8 g/L de sels). Plusieurs précautions ont donc été prises pour éviter l'encrassement de l'appareil et prendre en compte la dérive du signal.

Après une optimisation classique de l'appareil, les paramètres du plasma et de l'optique ionique sont réajustés manuellement avec la matrice eau de CO_x afin d'avoir le meilleur signal possible. De plus, l'utilisation du SVS (Switching Valve System) permet de réduire le volume d'échantillon, et donc d'eau de CO_x, introduit dans l'appareil : 500 µL d'échantillon au lieu de 2 mL. Enfin, la gamme d'étalonnage est contrôlée par l'analyse d'une solution indépendante certifiée.

Le constructeur préconisant un taux de sels maximal de 2 g/L, il est nécessaire de diluer les échantillons en matrice CO_x (4,8 g/L) au minimum par 2 pour obtenir un taux de sels avoisinant celui préconisé. Après avoir vérifié la superposition des courbes d'étalonnage en matrice eau de CO_x diluée par 2 et diluée par 100, les gammes d'étalonnage ont été préparées dans une matrice eau de CO_x diluée par 100 afin de limiter la quantité de sels introduite par la matrice.

La dérive du signal est prise en compte par l'injection d'un **étalon interne**, le terbium 159, de façon à ce que sa concentration soit constante dans tous les étalons et échantillons de Eu.

^{159}Tb a été choisi car sa masse est proche de celle de l'euporium (isotopes 151 et 153), l'euporium à doser et le terbium devraient donc être affectés de façon similaire par les variations temporelles du signal. Il est injecté de façon constante avec l'échantillon par une troisième voie sur la pompe péristaltique. Pour chaque élément, le nombre de coups détectés N est proportionnel à la concentration. Pour une solution étalon dont on connaît les concentrations de Eu et de Tb, et pour un échantillon, on a donc :

$$\frac{N_{Eu}^{\text{étalon}}}{N_{Tb}^{\text{étalon}}} = \frac{A_1 \times [Eu]^{\text{étalon}}}{B_1 \times [Tb]^{\text{étalon}}} \quad \text{et} \quad \frac{N_{Eu}^{\text{échantillon}}}{N_{Tb}^{\text{échantillon}}} = \frac{A_2 \times [Eu]^{\text{échantillon}}}{B_2 \times [Tb]^{\text{échantillon}}}$$

En supposant que l'euporium et le terbium sont affectés de la même façon par la dérive éventuelle du signal, on a :

$$\frac{A_1}{B_1} = \frac{A_2}{B_2}$$

De plus, la concentration en Tb est la même dans l'étalon et dans l'échantillon, on obtient donc la concentration de l'euporium dans l'échantillon :

$$[Eu]^{\text{échantillon}} = [Eu]^{\text{étalon}} \times \frac{N_{Eu}^{\text{échantillon}}}{N_{Eu}^{\text{étalon}}} \times \frac{N_{Tb}^{\text{étalon}}}{N_{Tb}^{\text{échantillon}}}$$

La méthode de dosage de Eu dans l'eau de COx a été validée en utilisant la méthode du profil d'exactitude. Ce nouveau protocole est décrit dans la norme NF V03-110 (NF V03-110, 2010). La méthode du profil d'exactitude est une représentation graphique de l'exactitude en fonction de la concentration. Elle propose d'utiliser le concept d'erreur totale, qui comprend la justesse (erreur systématique) et la fidélité (erreur aléatoire), et consiste à construire un outil de décision. Quand l'intervalle de tolérance est compris dans les limites d'acceptabilité choisies par l'utilisateur, la méthode est déclarée valide et fiable pour quantifier les échantillons d'une manière exacte et fidèle.

Cette étude mène aux conclusions suivantes. Le dosage est validé pour une probabilité $P_i=90\%$ entre 20 et 400 ppt. Les incertitudes relatives obtenues sont les suivantes :

- de 20 à 40 ppt dans l'eau de COx (de $1,3 \cdot 10^{-10}$ à $2,6 \cdot 10^{-10}$ mol/L), les résultats sont donnés à $\pm 20\%$;
- pour des concentrations supérieures à 40 ppt dans l'eau de COx (à partir de $2,6 \cdot 10^{-10}$ mol/L), les résultats sont donnés à $\pm 10\%$.

3.4.2.2 Dosage de ^{152}Eu par scintillation liquide

L'échantillon contenant des radionucléides est mélangé à un liquide scintillant capable de transformer le rayonnement β en lumière. Le liquide scintillant est essentiellement composé d'un solvant organique dans lequel est dissoute une molécule scintillante. Dans notre cas, le liquide scintillant est l'Ultima Gold AB, utilisé dans les proportions 50/50 avec l'échantillon aqueux contenant l'euporium.

L'europium 152 est un émetteur β^- . Les électrons émis par la désintégration des noyaux de ^{152}Eu excitent la molécule scintillante qui se désexcite en émettant des photons comptés par un photodétecteur. La surface du spectre ainsi obtenu est proportionnelle à l'activité de l'échantillon. Moyennant un étalonnage du compteur à l'aide d'une courbe de quenching, on en déduit l'activité et donc la concentration de l'échantillon.

Le quenching désigne l'ensemble des phénomènes parasites qui diminuent l'efficacité du liquide scintillant, entraînant une sous-estimation de l'activité de l'échantillon. Dans le cas des scintillateurs Packard, le quenching est mesuré grâce à un standard externe de Ba 133 et est quantifié par l'indice TSIE (Transformed External Standard Spectrum). L'efficacité de comptage ε est définie par la relation :

$$\varepsilon = \frac{A_{\text{mesurée}}}{A_{\text{réelle}}}$$

A cause du quenching, l'activité mesurée est plus faible que l'activité réelle de l'échantillon donc $\varepsilon < 1$. Or, ε dépend du TSIE, celui-ci est donc mesuré par le scintillateur pour chaque échantillon. Pour déduire l'activité réelle de l'activité mesurée, il faut donc prendre en compte la variation de l'efficacité de comptage ε en fonction du TSIE. La courbe de quenching $\varepsilon = f(\text{TSIE})$ dépend fortement du radionucléide analysé et de la matrice d'étude (Durce, 2011).

Pour tracer la courbe de quenching $\varepsilon = f(\text{TSIE})$, on prépare 10 solutions d'activité connue et identique de ^{152}Eu dans l'eau de COx. Dans chacune des 10 solutions, on introduit un volume différent de nitrométhane de façon à faire varier le TSIE. Le nitrométhane est un produit quenchant car il contient un site capteur d'électrons. Pour chaque solution, on mesure l'activité et le TSIE. Vu que l'on connaît l'activité réelle des solutions, l'efficacité de comptage ε a été calculée pour chaque solution et la courbe de quenching pu être tracée (Figure 3-4).

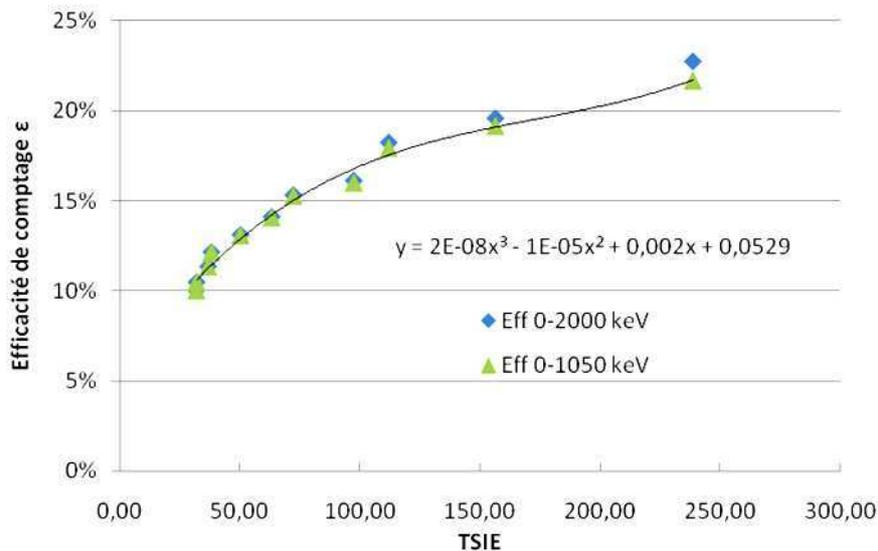


Figure 3-4 : Courbe de quenching de ^{152}Eu en matrice eau de COX et courbe de tendance associée avec $y=\varepsilon$ et $x=\text{TSIE}$

Pour chaque échantillon inconnu, le scintillateur donne l'activité mesurée et le TSIE. On déduit du TSIE l'efficacité de comptage pour l'échantillon grâce à la modélisation de la courbe de quenching et on peut donc calculer l'activité réelle.

Pour passer de l'activité à la concentration, on suppose que l'euporium 152 se comporte de la même façon que l'euporium non radioactif (mélange des isotopes 151 et 153) vis-à-vis du partage entre l'argilite et la solution. Dans un batch donné, l'euporium est injecté sous les deux formes (Eu 152 et Eu « froid ») avec une proportion connue. Après sorption, cette proportion initiale connue est conservée pour l'euporium sorbé sur la phase solide et pour l'euporium restant en solution. De la mesure de l'activité en solution du filtrat on peut donc déduire les concentrations en euporium sur le solide et en solution.

L'incertitude relative sur la concentration mesurée par scintillation liquide est estimée à $\pm 10\%$, valeur plutôt conservative.

3.4.3 DOSAGE DES ACIDES ORGANIQUES PAR ELECTROPHORESE CAPILLAIRE

3.4.3.1 Principe de l'électrophorèse capillaire

L'électrophorèse capillaire permet de séparer les espèces selon leur charge et leur masse. Elle repose sur deux phénomènes : la migration électrophorétique et le flux électroosmotique (Taverna, 2003).

La **migration électrophorétique** (EP) est le déplacement des ions en solution lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique. La mobilité électrophorétique μ_e est définie telle que $\vec{v} = \mu_{ep} \vec{E}$. Deux ions seront séparés d'autant plus facilement qu'ils possèdent des mobilités électrophorétiques différentes.

On peut exprimer μ_e en effectuant le bilan des forces qui s'appliquent sur un ion soumis à un champ électrique. L'application d'un champ électrique \vec{E} à une espèce de charge q provoque l'apparition d'une force $\vec{F}_{el} = q \vec{E}$. Ainsi, les cations se déplacent dans le sens du champ \vec{E} tandis que les anions se déplacent dans le sens opposé à \vec{E} . Une fois en mouvement, les ions sont freinés par une force de frottement \vec{F}_f opposée et proportionnelle à la vitesse : $\vec{F}_f = -6\pi\eta r \vec{v}$ avec η la viscosité de la solution, r le rayon de l'ion et \vec{v} sa vitesse (Figure 3-5).

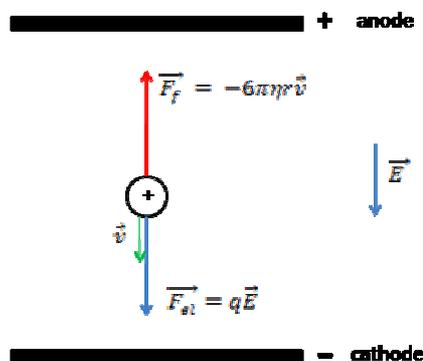


Figure 3-5 : Schéma des forces s'appliquant à un cation en électrophorèse

L'ion atteint ensuite une vitesse constante, l'accélération est donc nulle, d'où :

$$\vec{F}_{el} + \vec{F}_f = \vec{0}$$

$$q \vec{E} = 6\pi\eta r \vec{v}$$

$$\vec{v} = \frac{q}{6\pi\eta r} \vec{E}$$

$$\mu_{ep} = \frac{|q|}{6\pi\eta r}$$

La mobilité électrophorétique d'un ion est d'autant plus grande que sa charge est élevée et que son rayon est faible. Par abus de langage, on dit souvent que les molécules sont séparées selon leur charge et leur masse.

Le **flux électroosmotique** (EOF) est engendré par le capillaire dont la paroi interne en silice est chargée négativement. En effet, à $\text{pH} > 4$, les groupes silanols de la paroi interne du capillaire sont déprotonés et sont sous la forme $=\text{SiO}^-$. La paroi chargée négativement attire les cations qui forment une double couche près de la surface : une couche statique et une couche diffuse. Les cations de la couche diffuse migrent en direction de la cathode sous l'influence du champ électrique, entraînant avec eux les molécules de solvant qui les entourent. Cela crée le phénomène d'électroosmose : on a un écoulement de l'ensemble du liquide contenu dans le capillaire. Le flux électroosmotique fait migrer toutes les espèces (cations, anions et molécules neutres) dans le même sens, vers la cathode dans le cas d'un capillaire chargé négativement.

Si l'on ajoute ces deux phénomènes, on arrive à séparer toutes les espèces selon leur mobilité apparente (EM), somme des mobilités électrophorétique et électroosmotique, en mesurant leur temps de parcours du capillaire entre l'injection et le détecteur (Figure 3-6). Ainsi, dans ce cas, les cations seront détectés en premier, puis les molécules neutres et enfin les anions.

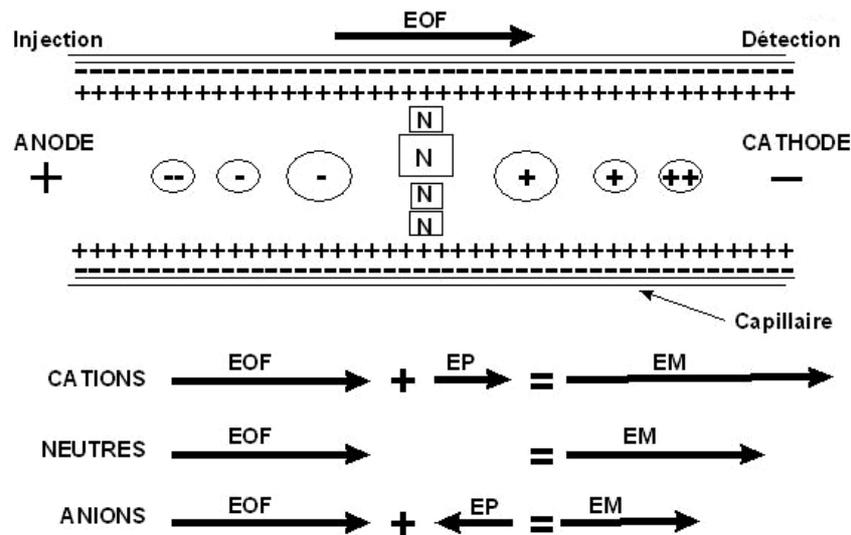


Figure 3-6 : Mobilités apparentes des cations, espèces neutres et anions pour un capillaire chargé négativement (LAD)

3.4.3.2 Appareillage

L'appareil utilisé est de marque Beckman Coulter (modèle P/ACE MDQ) ; le logiciel utilisé pour traiter les électrophorégrammes est le logiciel 32 Karat Software. Le schéma de principe de l'appareil est représenté dans la Figure 3-7. L'électrolyte utilisé est le CEofix™ Anions5 de la marque Analis. Cet électrolyte est recommandé pour la séparation de petits acides organiques. En effet, ceux-ci sont souvent transparents aux UV et nécessitent donc d'utiliser une méthode de détection indirecte. L'électrolyte CEofix™ Anions5 contient un chromophore qui absorbe l'UV (233 nm). Lors du passage de l'analyte, le détecteur perçoit une diminution de l'absorption UV.

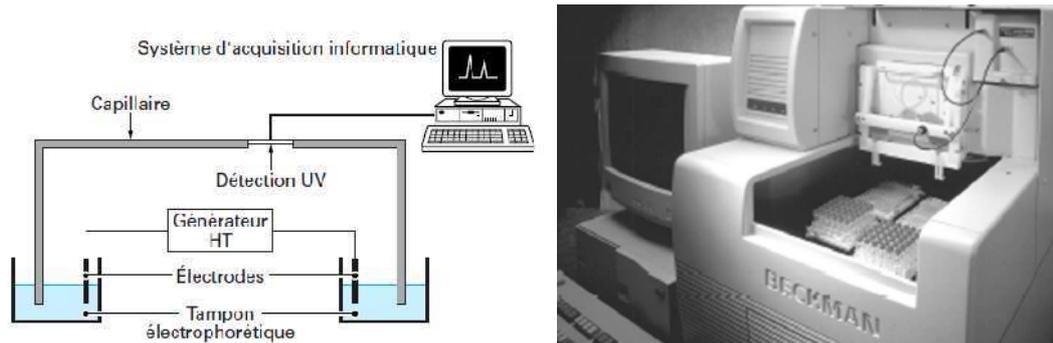


Figure 3-7 : Schéma de principe et photographie d'un appareil d'électrophorèse capillaire (Taverna, 2003)

Cette méthode d'analyse présente l'avantage de consommer très peu d'échantillon. Par rapport à une méthode comme la chromatographie ionique, l'électrophorèse capillaire permet d'injecter des matrices chargées sans risque d'encrassement de la colonne. Par rapport à une analyse par COT-mètre, cette technique est sélective : les trois acides étudiés sont identifiés grâce à leur temps de migration.

La limite de quantification en matrice eau de COx est de 5 ppm ($2,9 \cdot 10^{-5}$ mol/L pour les subérates, $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L pour les sorbates et $5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L pour les tiglates) et les résultats sont donnés à $\pm 10\%$.

3.4.4 ANALYSE MULTI-ELEMENTAIRE PAR ICP-AES

L'ICP-AES (Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) a été utilisé dans cette thèse pour vérifier la concentration des majeurs de l'eau de COx, pour mesurer la concentration des solutions d'injection d'euporium et pour l'analyse multi-élémentaire de la solution issue de la dissolution du précipité d'euporium dans l'eau régale.

Comme pour l'ICP-MS, les atomes de l'échantillon sont excités et ionisés grâce à un plasma d'argon. Par contre, l'analyse et la détection des ions excités diffère : pour retourner à son niveau fondamental ou à un niveau intermédiaire permis par les règles de transition, l'ion se désexcite en émettant un photon. Comme il existe plusieurs trajets possibles pour revenir à l'état fondamental, plusieurs raies peuvent être détectées à différentes longueurs d'onde. Un élément peut être caractérisé ces raies d'émission. Après étalonnage dans une gamme de concentration adaptée à l'échantillon, on peut déduire de l'intensité des raies émises la concentration de l'élément analysé.

3.5 CALCUL DES INCERTITUDES SUR LES ISOTHERMES DE SORPTION

La formule statistique de propagation des incertitudes donne pour une fonction f de n variables indépendantes (x_1, \dots, x_n) :

$$\sigma_f^2 = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_{x_i}^2$$

avec :

- σ_f l'incertitude absolue sur la grandeur f , c'est-à-dire $f = f_{\text{mesurée}} \pm \sigma_f$;
- $\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)$ la dérivée partielle de f par rapport à la grandeur x_i ;
- σ_{x_i} l'incertitude absolue sur la grandeur x_i .

La concentration sorbée C_s sur le solide (mol/g) est calculée grâce à l'expression présentée dans le chapitre 2 :

$$C_s = \frac{C_0 - C_L}{\frac{m}{V}}$$

En appliquant la formule de propagation des incertitudes, on obtient :

$$\sigma_{C_s}^2 = \left(\frac{V}{m} \right)^2 \sigma_{C_0}^2 + \left(\frac{V}{m} \right)^2 \sigma_{C_L}^2 + \left(\frac{C_0 - C_L}{m} \right)^2 \sigma_V^2 + \left(\frac{(C_0 - C_L)V}{m^2} \right)^2 \sigma_m^2$$

Puis, en faisant intervenir les incertitudes relatives :

$$\sigma_{C_s}^2 = \left(\frac{V}{m} C_0 \right)^2 \left(\frac{\sigma_{C_0}}{C_0} \right)^2 + \left(\frac{V}{m} C_L \right)^2 \left(\frac{\sigma_{C_L}}{C_L} \right)^2 + C_s^2 \left[\left(\frac{\sigma_V}{V} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_m}{m} \right)^2 \right]$$

L'incertitude relative sur C_L est l'incertitude relative sur la concentration mesurée dans le filtrat par ICP-MS, scintillation liquide ou électrophorèse capillaire donc au maximum, on a $\frac{\sigma_{C_L}}{C_L} = 10\%$. En effet, finalement, aucun échantillon analysé par ICP-MS ne s'est trouvé dans la tranche de 20 à 40 ppt pour laquelle l'incertitude est de 20%.

L'incertitude relative de V est l'incertitude relative sur le volume délivré par la micropipette lors de la mesure du rapport m/V des suspensions : $\frac{\sigma_V}{V} = 3\%$. De même, l'incertitude relative de m est l'incertitude de la balance : $\frac{\sigma_m}{m} = 1\%$.

Il reste donc à calculer l'incertitude relative sur la concentration initiale C_0 . La concentration initiale est déterminée grâce à l'expression suivante :

$$C_0 = \frac{C_{inj} \times V_{aj}}{V_{susp} + V_{aj}}$$

avec :

- C_0 la concentration initiale dans le batch (mol/L)

- C_{inj} la concentration de la solution d'injection (mol/L)
- V_{aj} le volume ajouté au batch (mL)
- V_{susp} le volume de suspension (mL)

De la même façon, en appliquant la formule de propagation des incertitudes et en faisant apparaître les incertitudes relatives, on trouve :

$$\left(\frac{\sigma_{C_0}}{C_0}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{C_{inj}}}{C_{inj}}\right)^2 + \left[1 + \left(\frac{V_{aj}}{V_{susp} + V_{aj}}\right)^2 - 2\frac{V_{aj}}{V_{susp} + V_{aj}}\right] \left(\frac{\sigma_{V_{aj}}}{V_{aj}}\right)^2 + \left(\frac{V_{susp}}{V_{susp} + V_{aj}}\right)^2 \left(\frac{\sigma_{V_{susp}}}{V_{susp}}\right)^2$$

Les incertitudes relatives des volumes sont déterminées par le contrôle des micropipettes : $\frac{\sigma_{V_{aj}}}{V_{aj}} = \frac{\sigma_{V_{susp}}}{V_{susp}} = 3\%$.

Les solutions d'injection sont des solutions assez concentrées de Eu ou de MO dans l'eau. Leur analyse est donc beaucoup plus aisée que celles des filtrats (concentrations faibles en matrice eau de COx). L'incertitude relative sur la concentration des solutions d'injection d'euprium analysées par ICP-AES est de 5%. L'incertitude relative sur les concentrations des solutions d'injection de MO analysées par électrophorèse capillaire est de 5% également (ligne de base dans l'eau pure stable). On peut donc calculer l'incertitude relative de C_0 et donc σ_{C_S} pour chaque point.

Sur les isothermes de sorption, en abscisse, les barres d'erreur de C_L sont de $\pm 10\%$ de la valeur (erreur due à la technique d'analyse). En ordonnée, les barres d'erreurs de C_S sont calculées pour chaque point à partir des calculs précédents. Les valeurs obtenues pour l'incertitude relative de C_S sont inférieures à 8%.

3.6 APPROCHE MICROSCOPIQUE PAR SPECTROFLUORIMETRIE LASER RESOLUE EN TEMPS (SLRT)

3.6.1 PRINCIPE GENERAL

La SLRT est basée sur l'excitation d'un élément fluorescent par une source laser. Après excitation par un faisceau laser, Eu^{3+} se désexcite en émettant une fluorescence rouge dont les raies les plus intenses sont à 595, 617, 650 et 700 nm (*Tertre, 2002*), correspondant aux transitions suivantes :

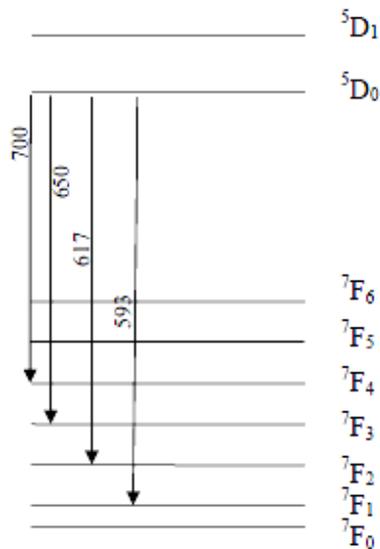


Figure 3-8 : Diagramme énergétique de l'euprécium et transitions observées (longueurs d'onde en nm)

La fluorescence émise par Eu est influencée par son environnement. En étudiant cette fluorescence, on parvient à déduire des informations sur la sphère de coordination de Eu.

De façon générale, l'intensité lumineuse émise lors de la désexcitation d'un élément après l'impulsion laser varie en fonction de la longueur d'onde et du temps (Figure 3-9). La courbe $I=f(\lambda)$ constitue le spectre d'émission, tandis que l'analyse de la courbe de déclin $I=f(t)$ permet de déduire un temps de vie caractéristique de l'environnement de l'atome.

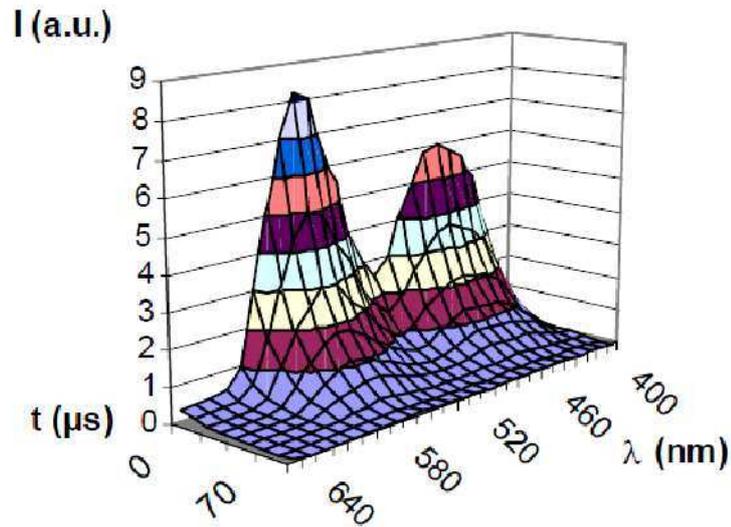


Figure 3-9 : Exemple de fluorescence émise en fonction du temps et de la longueur d'onde (Billiard, 2004)

On parle de résolution en temps car contrairement à une excitation continue, l'impulsion du laser est brève (quelques nanosecondes). Cela permet de séparer dans le temps la fluorescence de l'ion étudié de fluorescences parasites dues à d'autres molécules fluorescentes possédant des temps de vie courts (Moulin, 1997). A condition d'attendre un délai D pour commencer l'acquisition de la fluorescence, on peut étudier sélectivement la décroissance de l'ion étudié (Figure 3-10).

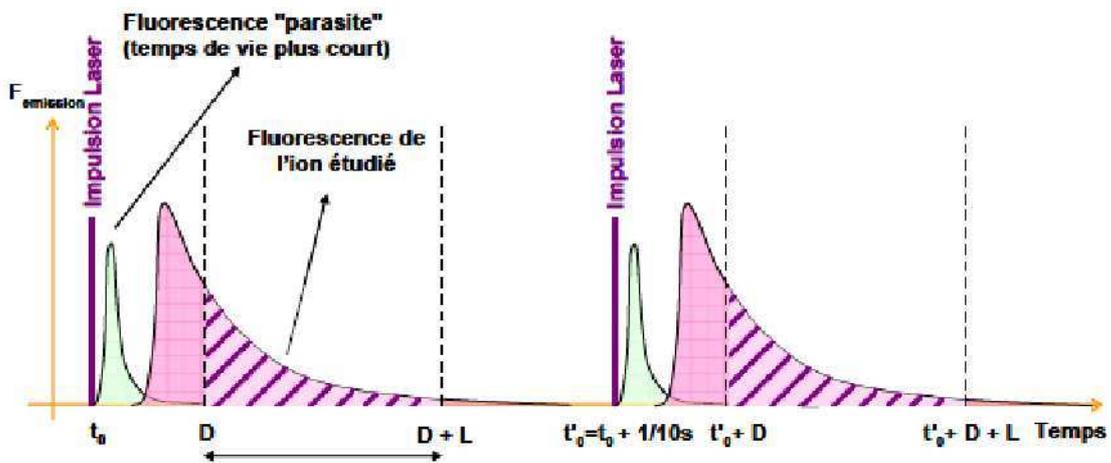


Figure 3-10 : Principe de la résolution temporelle (Philippini, 2007)

3.6.2 INFORMATIONS EXTRAITES

Le **spectre d'excitation** est réalisé en excitant l'échantillon avec une longueur d'onde variable et en analysant la fluorescence émise. Il permet de savoir à quelle longueur d'onde excitatrice il faut se placer pour avoir une émission de fluorescence maximale pour l'ion étudié dans une matrice donnée.

Le **temps de vie** est la donnée la plus importante car il est caractéristique d'une espèce. Il permet aussi d'accéder au nombre de molécules d'eau présentes dans la première sphère de coordination de Eu (n_{H_2O}). A une longueur d'onde d'excitation donnée, en modélisant la courbe de déclin de la fluorescence par une décroissance mono ou multiexponentielle, on en déduit s'il y a une ou plusieurs espèces et on détermine le temps de vie de chacune. A partir du temps de vie, des relations déterminées expérimentalement permettent d'obtenir n_{H_2O} avec une incertitude de $\pm 0,5$ (Zhang, 2004) :

$$n_{H_2O} = \frac{1,05}{\tau} - 0,44 \quad (\text{avec } \tau \text{ en ms})$$

Le **spectre d'émission** est obtenu en excitant l'échantillon à une longueur d'onde fixe et en analysant l'intensité émise en fonction de λ . L'allure du spectre d'émission est sensible à l'environnement de Eu. Généralement, pour rendre compte des variations de l'allure des spectres, le rapport $R_{616/592} = I_{616nm}/I_{592nm}$ (les 2 raies d'émission les plus intenses, correspondant aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) est étudié.

3.6.3 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les échantillons sont sous forme de solides. Les expériences de SLRT ont été restreintes à l'étude de l'influence de l'acide subérique. Trois concentrations de Eu sorbé ont été étudiées : $6 \cdot 10^{-7}$ mol/L, $2 \cdot 10^{-6}$ mol/L et $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Pour chaque concentration, trois batchs de 200 mL, correspondants aux trois systèmes Eu-Arg, (Eu-Sub)-Arg et (Sub-Arg)-Eu, ont été préparés dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe 3.3.4.. Après décantation, centrifugation et séchage à l'étuve à 50°C, chaque batch de 200 mL permet de récupérer environ 200 mg d'argilite avec de l'euporium sorbé. De plus, le précipité formé par l'euporium dans l'eau de COx est aussi analysé : à partir de 2 L d'une solution d'euporium dans l'eau de COx à $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L en Eu, on recueille environ 350 mg d'un précipité blanc.

Les expériences ont été réalisées à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay. La source d'excitation de l'appareil est un laser Nd-YAG de marque Continuum couplé à un OPO (Optical Parametric Oscillator, de marque Continuum) permettant d'utiliser une longueur d'onde d'excitation variable, de l'UV à l'infrarouge. Les spectres d'émission ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Spectra-Pro-300 (Acton Research Corporation) équipé d'un réseau 300 traits/mm, couplé à une caméra CCD de marque Princeton Instruments. Les spectres d'émission ont été enregistrés à l'aide du logiciel Winspec (Princeton Instruments). La résolution en longueur d'onde est de 2 nm. Les données reçues par la photodiode sont enregistrées sur un ordinateur.

Chapitre 4

Résultats et discussion

Ce chapitre montre les principaux résultats obtenus ainsi que leur interprétation. La présentation des résultats suit la démarche de décomposition des interactions adoptée dans l'ensemble du manuscrit. Nous aborderons successivement les thèmes suivants : la caractérisation de l'argilite et ses propriétés de surface, la complexation de l'euporium par les acides organiques en milieu eau de CO_x, la rétention de l'euporium sur l'argilite, la rétention des acides organiques sur l'argilite et enfin la rétention de l'euporium sur l'argilite en présence d'acide organique.

4.1 CARACTERISATION ET PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DE SURFACE DE L'ARGILITE

4.1.1 CARACTERISATION DE LA POUDRE

4.1.1.1 Granulométrie

L'échantillon d'argilite de Bure a été broyé et tamisé sous atmosphère inerte sur un tamis à 63 μm . La taille des grains de la poudre d'argilite obtenue a été déterminée par granulométrie laser par voie liquide. La distribution de tailles en fonction du volume est présentée en Figure 4-1.

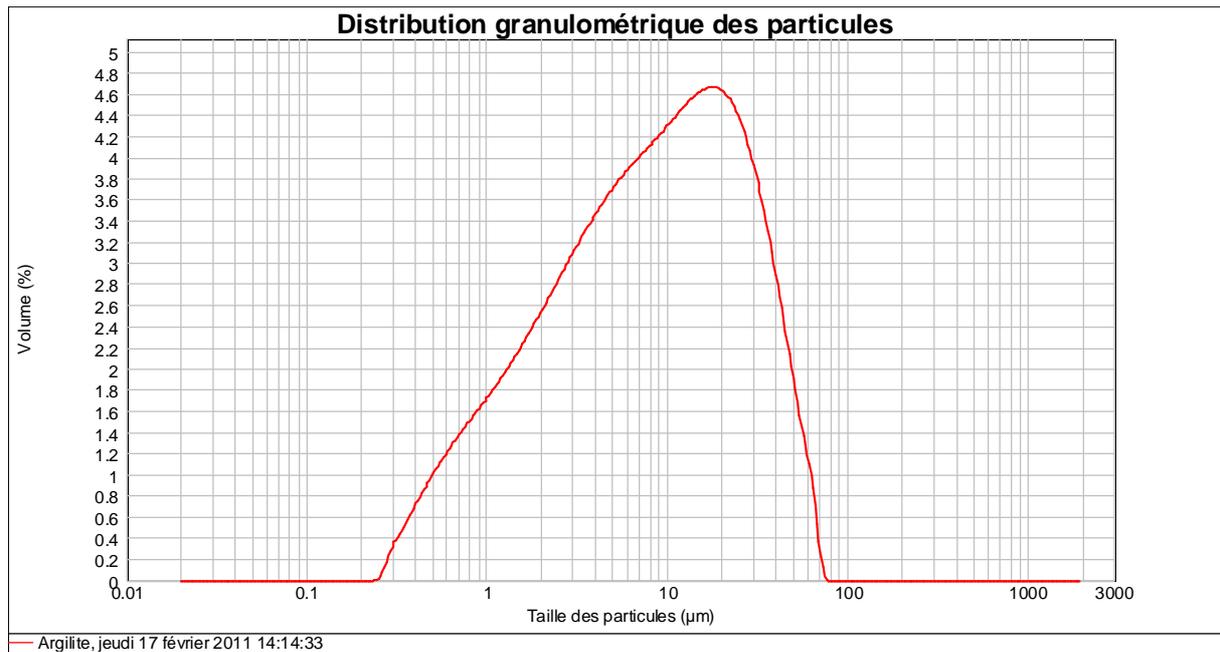


Figure 4-1 : Granulométrie de la poudre d'argilite, mesurée par voie liquide

La poudre présente une distribution continue entre 0,2 μm et 70 μm avec un maximum de grains autour de 20 μm . Les minéraux argileux sont connus pour se retrouver dans les fines de broyage. Pour les expériences de sorption, la poudre est utilisée telle quelle afin d'avoir l'ensemble des constituants de la roche.

4.1.1.2 Minéralogie

Le rapport complet d'analyses du Laboratoire ERM est donné dans l'annexe B.

Le Tableau 4-1 regroupe les minéraux identifiés par diffraction des rayons X sur poudre désorientée.

Tableau 4-1 : Phases identifiées sur le diffractogramme enregistré sur poudre désorientée

Nom	Formule théorique (fournie par la base de donnée du JCPDS)
Quartz	SiO ₂
Microcline	KAlSi ₃ O ₈
Albite	NaAlSi ₃ O ₈
Clinocllore	Mg-Fe-Fe-Al-Si-O-OH
Smectite	-
Muscovite	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂
Calcite	CaCO ₃
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂
Ankérite	CaMg _{0,32} Fe _{0,68} (CO ₃) ₂
Pyrite	FeS ₂

L'analyse de la fraction argileuse par diffraction de rayons X sur lame orientée montre que les argiles présentes sont principalement des interstratifiés illite/smectite désordonnés (I/S R=0), des micas, de l'illite et de la chlorite. Cette association de phyllosilicates est habituelle pour les échantillons provenant de la zone I/S R=0 du site de Bure (ANDRA e, Chapitre 2).

L'analyse par calcimétrie Bernard donne une teneur en carbonates de 26%.

L'analyse chimique des majeurs par spectrométrie de fluorescence X permet d'identifier les éléments chimiques présents dans l'argilite; la teneur de chacun est exprimée en pourcentage d'oxydes dans le Tableau 4-2.

Tableau 4-2 : Teneurs en éléments majeurs

Oxyde	Pourcentage d'oxydes (%)
SiO ₂	45,7
Al ₂ O ₃	9,9
MnO	0,03
MgO	2,4
CaO	14,9
Na ₂ O	0,3
K ₂ O	2,67
TiO ₂	0,59
Fe ₂ O ₃	3,78
P ₂ O ₅	0,05
Perte au Feu à 1000°C	18,7

La capacité d'échange cationique (CEC) sur roche totale est de 17,8 méq/100g. Cette valeur est plutôt faible mais reste cohérente avec d'autres mesures effectuées sur d'autres échantillons : les valeurs mesurées sur roche totale vers 480 m de profondeur se situent entre 20 et 25 méq/100g (Figure 4-2).

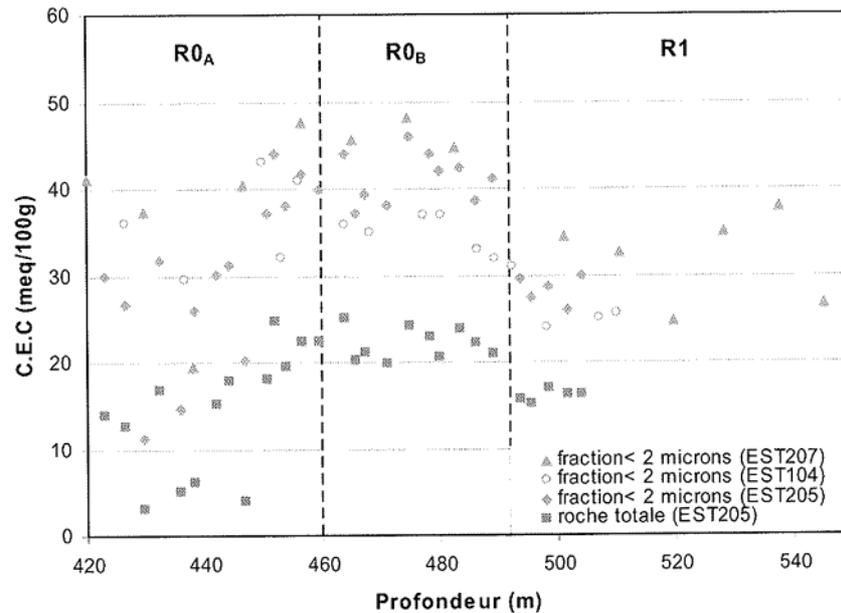


Figure 4-2 : Mesures de CEC sur des échantillons d'argilite du Laboratoire Bure (ANDRA e)

Les proportions semi-quantitatives des minéraux (Tableau 4-3) sont obtenues en recoupant les informations données par la diffraction de rayons X et par l'analyse chimique, la C.E.C. et la teneur en carbonates.

Tableau 4-3 : Estimation semi-quantitative des proportions des minéraux de l'argilite

Minéral	Pourcentage massique (%)
Mica, illite, interstratifié illite/smectite à plus de 90% d'illite	15-23
Interstratifiés illite/smectite désordonnés (I/S R=0)	14-22
Interstratifiés illite/smectite ordonnés (I/S R=1)	-
Kaolinite	-
Chlorite	1-6
Quartz	20-26
Calcite	21-24
Dolomite, ankérite	3-7
Feldspath potassique	1-5
Plagioclases	1-4
Pyrite	1-3
Minéraux ferrifères (sidérite, hématite...)	0-2
TiO ₂	0-0,6

Cette composition est conforme à celles décrites dans la littérature (Chapitre 2). Les minéraux argileux représentent environ 41% de la roche avec une majorité de phyllosilicates non gonflants (mica, illite, chlorite). Les carbonates (calcite, dolomite, ankérite) et les tectosilicates (quartz, feldspath, plagioclase) représentent respectivement environ 28% et 29% de l'argilite.

4.1.1.3 Morphologie de la poudre

La poudre d'argilite obtenue a été observée au MEB. Des pointés d'analyse EDS (Energy Dispersive Spectrometry) permettent d'estimer la composition élémentaire locale et donc de reconnaître certaines phases identifiées par l'analyse minéralogique précédente. La matrice argileuse est présente dans tout l'échantillon uniformément (Figure 4-3). On distingue aussi des grains de quartz dont la taille est de l'ordre de la dizaine de microns (Figure 4-4). La calcite a été observée sous forme de petits grains blancs collés sur la matrice argileuse de taille d'environ 0,1 μm (Figure 4-5). Enfin, des grains de pyrite sont aussi identifiés, leur taille est d'environ 1 μm et ils possèdent des faces et des arêtes nettes (Figure 4-6).

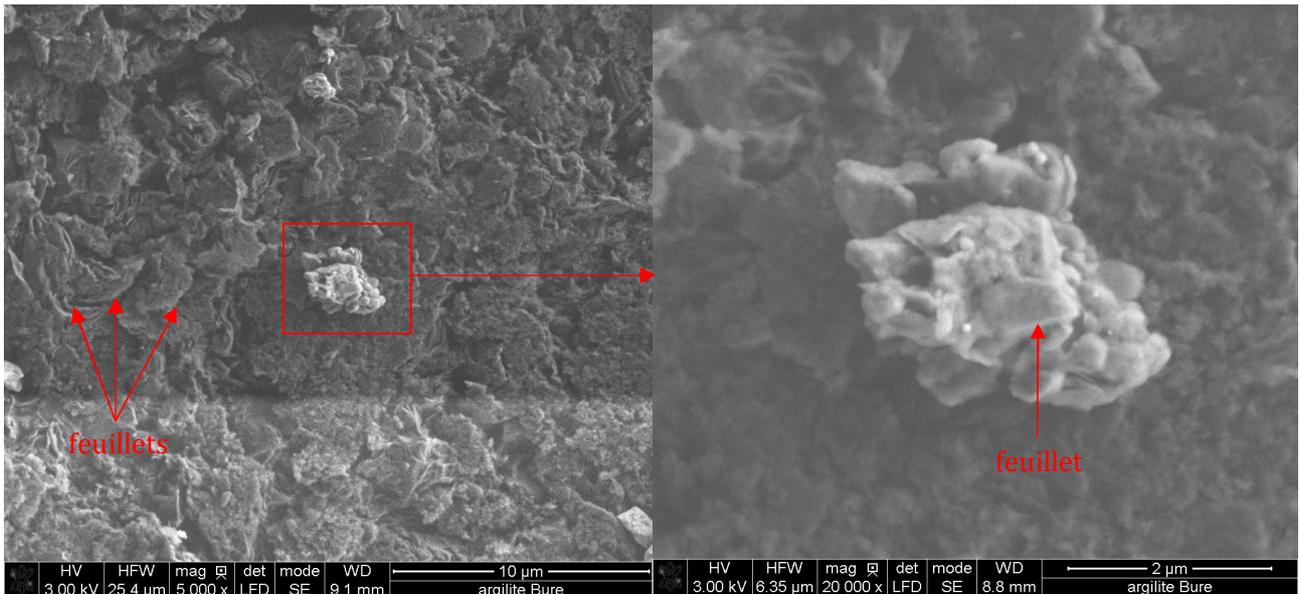


Figure 4-3 : Observation MEB de la matrice argileuse à deux échelles, structure en feuillets

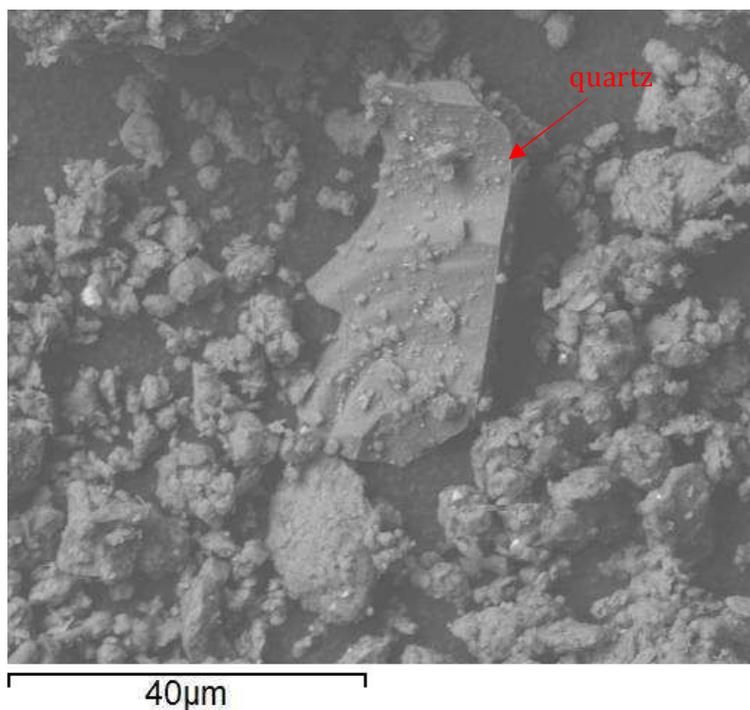


Figure 4-4 : Observation MEB d'un grain de quartz

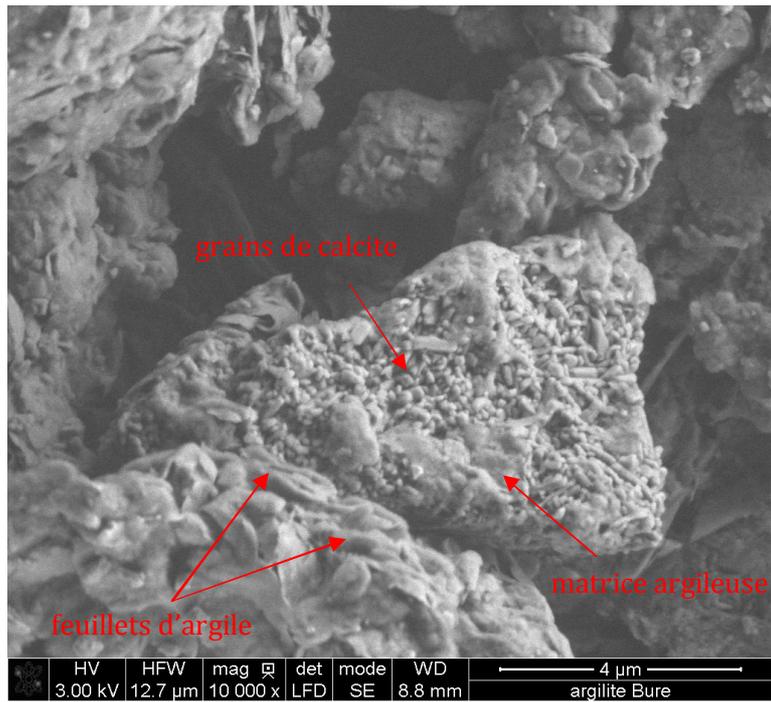


Figure 4-5 : Observation MEB de grains de calcite sur la matrice argileuse

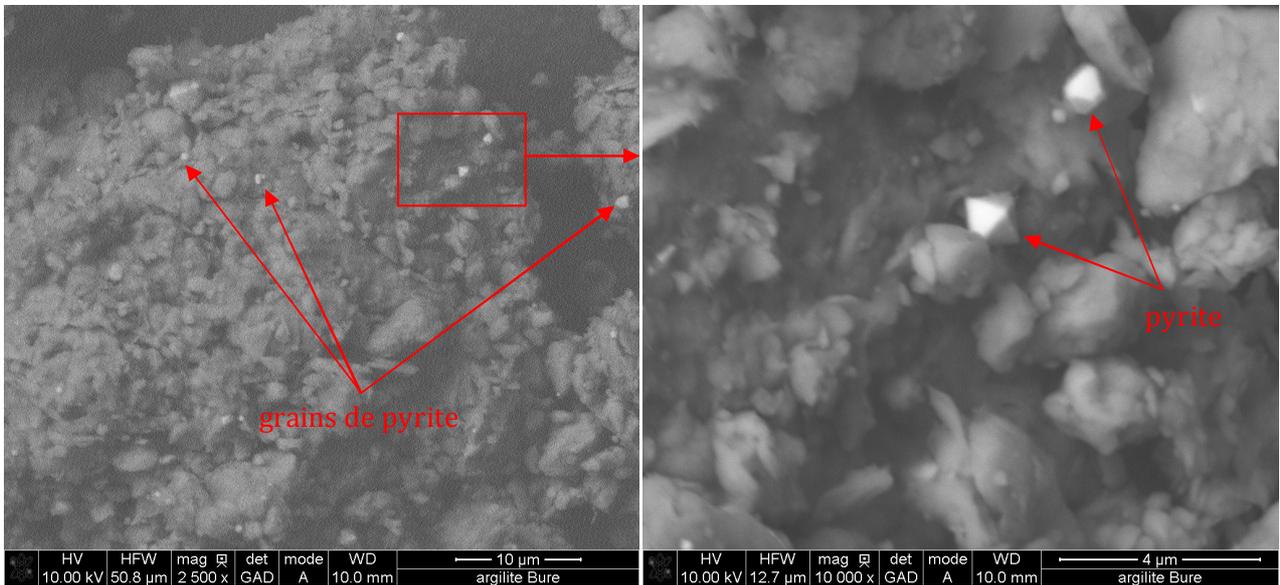


Figure 4-6 : Observation MEB de grains de pyrite dispersés dans la matrice argileuse

4.1.1.4 Surface spécifique

La surface spécifique mesurée par BET sur notre poudre d'argilite est de $40 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$. Dans la littérature, pour l'argilite de Bure, on trouve des surfaces spécifiques voisines : $31,9 \text{ m}^2/\text{g}$ (Grambow, 2007) et $36,6 \text{ m}^2/\text{g}$ (Combarieu, 2007).

Généralement, parmi les composants de l'argilite, les minéraux argileux ont la plus forte contribution à la surface spécifique globale. Dans la littérature, on trouve diverses valeurs de surface spécifique mesurées par BET (Tableau 4-4). En effet, comme pour tous les minéraux, la surface spécifique dépend de la granulométrie considérée : plus la taille des grains est faible, plus la surface spécifique est élevée. Par ailleurs, dans le cas particulier des minéraux argileux, certains auteurs distinguent plusieurs types de surfaces (Tournassat, 2003) : la surface externe totale, la surface de bordure et la surface basale+interfoliaire (Figure 4-7). Plus les particules d'argile sont petites, plus le nombre de particules monofeuillets est grand donc plus la surface externe totale et la surface de bordure sont grandes tandis que la surface basale+interfoliaire ne devrait pas dépendre de la taille.

Tableau 4-4 : Exemples de surfaces spécifiques de minéraux argileux mesurées par BET

Minéral	Source	Granulométrie (μm)	Surface spécifique (m^2/g)
Illite	Bradbury, 2009	$< 0,5 \mu\text{m}$	97
Montmorillonite	Tertre, 2005	0,5 à 10	24
Montmorillonite	Tournassat, 2003	$< 2 \mu\text{m}$	~ 30
Montmorillonite	Kang, 2007	-	298
Chlorite	Eslinger, 1988	-	15
Mica	Sammartino, 2001	-	45

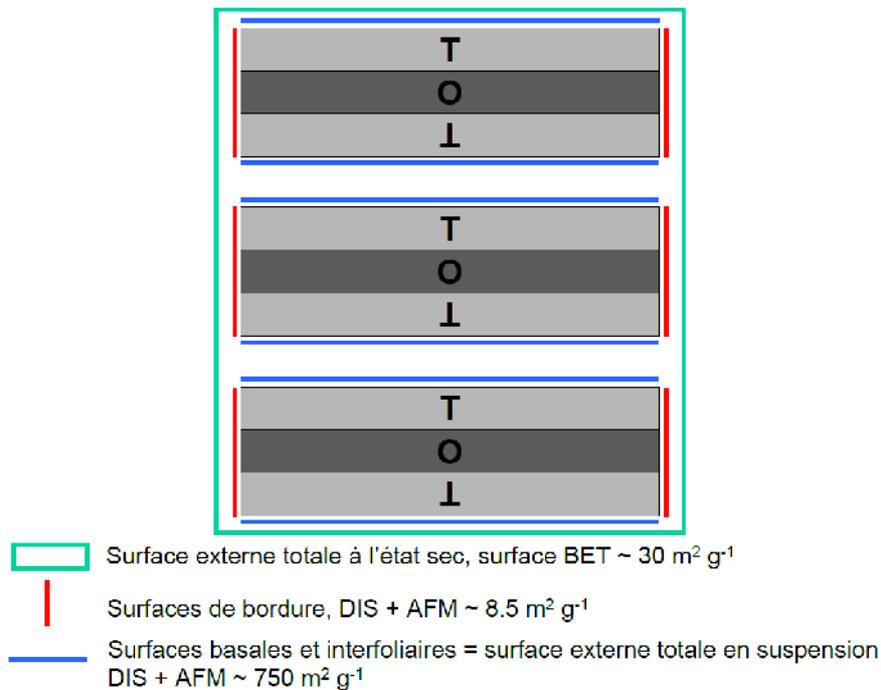


Figure 4-7 : Schéma des différentes surfaces de la montmorillonite et leurs aires mesurées par la méthode BET, par microscopie à force atomique (AFM) et par adsorption de gaz à très basse pression en appliquant la Derivative Isotherm Summation (DIS) (Tournassat, 2003)

D'après les observations au MEB, la distribution des tailles de particules argileuses est très diverse, ce qui rend impossible d'attribuer à chaque minéral argileux sa contribution à la surface spécifique.

Cependant, pour évaluer qualitativement les contributions du quartz et de la calcite, on peut se baser sur l'ordre de grandeur des tailles relevées sur les observations MEB : 10 µm pour le quartz et 0,1 µm pour la calcite. Pour le quartz, dans la littérature, on dispose d'une valeur de surface spécifique mesurée sur une granulométrie similaire à la nôtre : 0,3 m²/g pour une granulométrie comprise entre 4 et 44 µm (*Prikryl, 2001*). Pour la calcite, ne disposant pas d'une telle valeur, on estime la surface spécifique en considérant que les grains de calcite sont des sphères de 0,1 µm de diamètre, taille de grain observée au MEB. Le calcul suivant permet d'obtenir la surface spécifique :

$$S_{spé} = \frac{4\pi r^2}{\rho \frac{4\pi r^3}{3}} = \frac{3}{\rho r}$$

Pour la calcite, avec un rayon r de 0,05 µm et une masse volumique ρ de 2710 kg/m³ (*Gaines, 1997*), on trouve une surface spécifique de 22 m²/g.

En considérant 22% en masse pour le quartz et pour la calcite, leur contribution respective à la surface spécifique globale de 40 m²/g est de 6,6.10⁻² m²/g et 4,8 m²/g, soit 0,17 % et 12%. Le quartz et la calcite étant les principaux contributeurs non argileux, d'après cette estimation qualitative, les argiles sont responsables d'environ 88% de la surface spécifique de l'argilite. Cet ordre de grandeur est retrouvé dans la littérature où la contribution des argiles est estimée à 90% (*Combarieu, 2007*).

La caractérisation de la poudre par la granulométrie laser, l'analyse minéralogique complète, les observations MEB et la mesure BET montre que la poudre obtenue est bien conforme aux échantillons habituellement extraits au Laboratoire de Bure, ce qui nous assure que la comparaison avec les résultats d'autres études menées sur l'argilite de Bure sera pertinente.

4.1.2 DETERMINATION DU PZNPC PAR TITRAGE DE MASSE

Le pH des trois séries de batchs (neutre, acide et basique) a été mesuré (Figure 4-8). Pour les fortes concentrations d'argilite en suspension, le pH tend vers 7,9 pour les trois séries.

D'après cette expérience, le PZNPC de l'argilite serait de 7,9. Cependant, il est important de nuancer cette interprétation. En effet, le titrage de masse a été réalisé sur l'argilite entière, or si cette technique est validée pour les solides purs, l'interprétation est plus délicate pour un solide multi-composants.

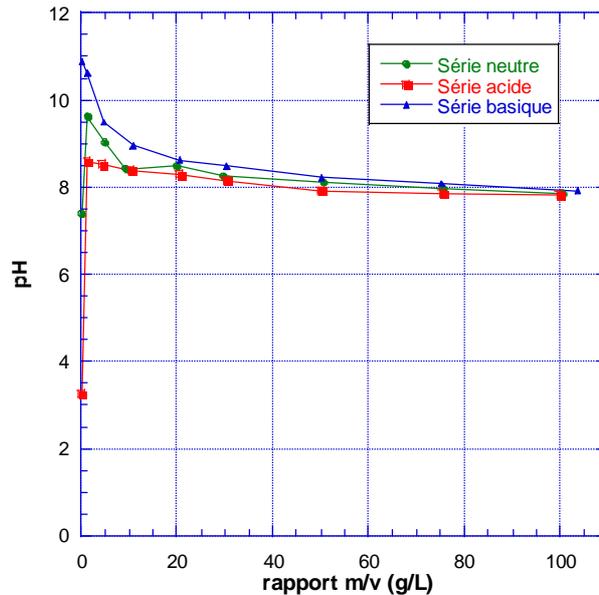


Figure 4-8 : Titrage de masse de l'argilite à 25°C dans NaCl 0,1 mol/L

Macroscopiquement, ce pH de 7,9 correspond bien à un pH d'équilibre pour lequel la quantité de protons consommés et produits est équivalente. Mais l'interprétation microscopique en termes de groupes de surface (voir paragraphe 2.1.3.) n'est pas directe dans le cas de plusieurs minéraux. Pour deux minéraux A et B qui ne se dissolvent pas, on peut supposer que, le pH obtenu par titrage de masse d'un mélange AB se situe entre PZNPC(A) et PZNPC(B), avec une pondération par la quantité de sites de surface apportée par chacun. Si l'on suppose $PZNPC(A) < PZNPC(B)$, au PZNPC du mélange, on a alors les particules de A qui ont plus de groupes $(S-O^-)$ que de groupes $(S-OH_2^+)$ et la situation inverse pour les particules de B.

Le pH de 7,9 obtenu par titrage de masse n'est pas à proprement parler un PZNPC de l'argilite mais il permet d'avoir une idée sur les zones de pH pour lesquelles on a une majorité de sites positifs ou négatifs, sur l'ensemble des minéraux présents. Afin d'avoir une analyse plus fine des réactions acido-basiques de surface de l'argilite, des expériences de titrage acide-base ont été effectuées.

4.1.3 ANALYSE DU TITRAGE ACIDE-BASE DE L'ARGILITE

4.1.3.1 Titrage basique

Le titrage basique consiste à suivre le pH en fonction du volume de NaOH ajouté, d'une suspension d'argilite (1g/L) d'une part et d'une solution d'eau de CO_x d'autre part (voir Chapitre 2). Dans les deux cas, on remarque la formation d'un précipité blanc lors de l'ajout de NaOH. Un calcul de spéciation à l'aide du logiciel JChess (*Van Der Lee, 2002*) sur l'eau de CO_x montre que plusieurs solides précipitent lorsque le pH augmente (Figure 4-9) : d'abord la dolomite ($CaMg(CO_3)_{2(s)}$) puis la brucite ($Mg(OH)_{2(s)}$), la calcite ($CaCO_{3(s)}$) et la strontianite ($SrCO_{3(s)}$), et enfin la portlandite ($Ca(OH)_{2(s)}$). Le titrage basique n'est donc pas exploitable pour déterminer la densité de sites de l'argilite puisque que les OH⁻ ajoutés sont très majoritairement consommés par les réactions de précipitation et non pas par la formation des sites $S=O^-$.

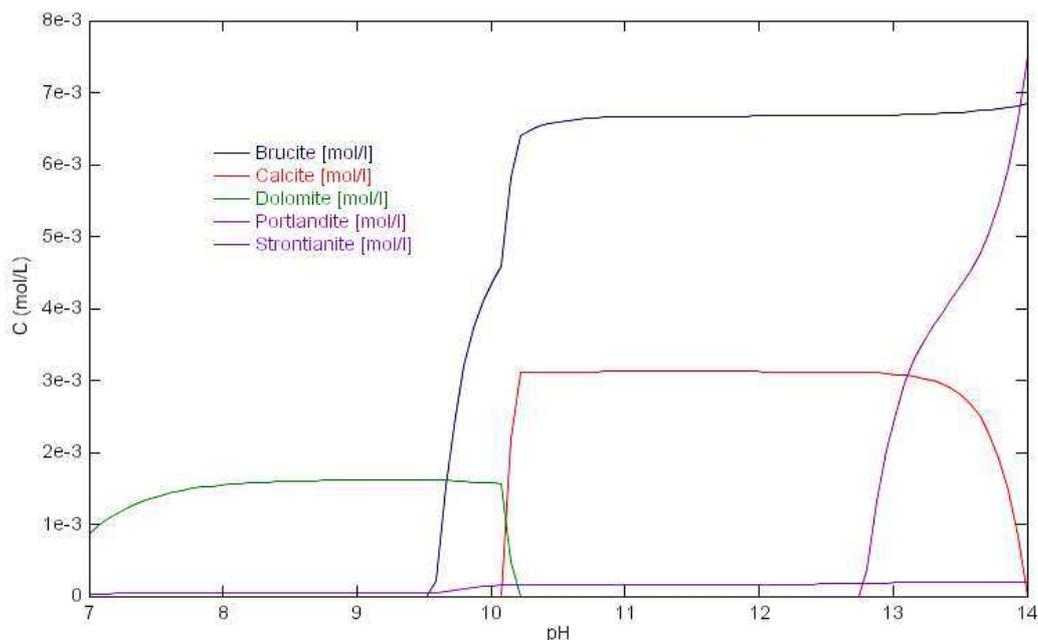


Figure 4-9 : Précipitation de plusieurs solides à pH basique à partir de l'eau de CO_x (calculs de spéciation réalisés à l'aide du logiciel JChess et de la base de données *ThermoChimie* version 7.B. de l'ANDRA)

4.1.3.2 Titrage acide

A partir du suivi du pH en fonction du volume de HCl ajouté, on trace les courbes $\sigma_{\text{susp}}=f(\text{pH})$ et $\sigma_{\text{blanc}}=f(\text{pH})$ (voir Chapitre 2). La courbe $\sigma_{\text{blanc}}=f(\text{pH})$ est ajustée par une fonction polynomiale par morceaux afin de pouvoir soustraire cette fonction à la courbe $\sigma_{\text{susp}}=f(\text{pH})$. Trois essais ont été réalisés pour le titrage acide. On en déduit les trois courbes de la charge de surface de l'argilite $\sigma_{\text{arg}}=f(\text{pH})$ représentées en Figure 4-10.

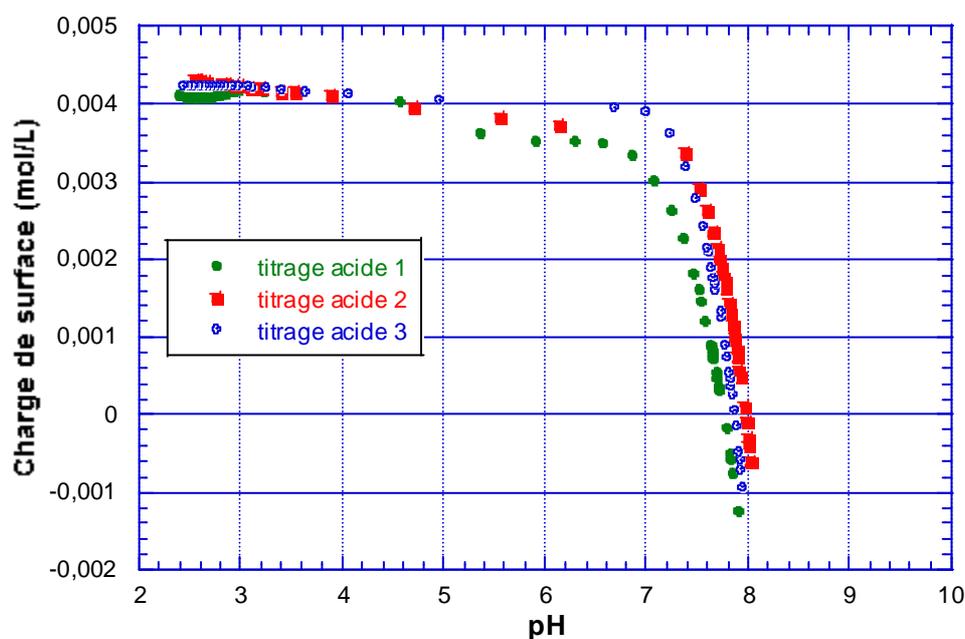


Figure 4-10 : Charge de surface de l'argilite en fonction du pH (suspension à 1 g/L dans l'eau de CO_x, blanc : eau de CO_x)

Ces trois essais montrent que l'expérience est reproductible. Par définition, le PZNPC est la valeur du pH pour une charge de surface en protons nulle. La valeur donnée par cette expérience est $7,9 \pm 0,1$, ce qui correspond bien à la valeur donnée par le titrage de masse.

La valeur du palier correspondant à la saturation des sites de surface en H^+ est $\sigma_{arg\ max} = 4,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L. La densité de sites Q (en atomes par nm^2) est obtenue via l'équation suivante (voir Chapitre 2) :

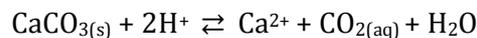
$$Q = \frac{\sigma_{arg\ max} \times N_a \times 10^{-18}}{S_{spé} \times \left(\frac{m}{V}\right)}$$

Avec une surface spécifique de $40\ m^2/g$ et un rapport m/V de $1\ g/L$, la densité de sites calculée est de $65\ at/nm^2$. Cette valeur est un ordre de grandeur au dessus des valeurs trouvées dans la littérature qui sont, au maximum, de $5\ at/nm^2$ pour des phases argileuses pures (voir Chapitre 2).

Cette valeur de $65\ at/nm^2$ est certainement surestimée. En effet, un calcul de spéciation montre que les minéraux carbonatés se dissolvent à $pH < 7$. Les ions H^+ ajoutés lors du titrage sont donc consommés par la dissolution de la calcite et de la dolomite (Figure 4-11).

Le palier de charge de surface $\sigma_{arg\ max}$ est atteint à $pH=4$. A ce pH, l'espèce prépondérante du système carbonate est H_2CO_3 soit $CO_{2(aq)}$.

Si nous considérons uniquement la calcite, comme minéral modèle des carbonates, la réaction qui se produit est la suivante :



Estimons l'ordre de grandeur des protons consommés par cette réaction de dissolution. Si l'on considère que l'argilite contient 22 % en masse de calcite, $1\ g/L$ d'argilite équivaut à $0,22\ g/L$ de calcite, soit $2,2 \cdot 10^{-3}$ mol/L de calcite. Pour une mole de calcite, 2 moles de protons sont consommés soit $4,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L de protons. Le palier de $4,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L est inférieur à cette valeur, ce qui signifie que la totalité de la calcite n'est pas dissoute, sûrement pour des raisons cinétiques.

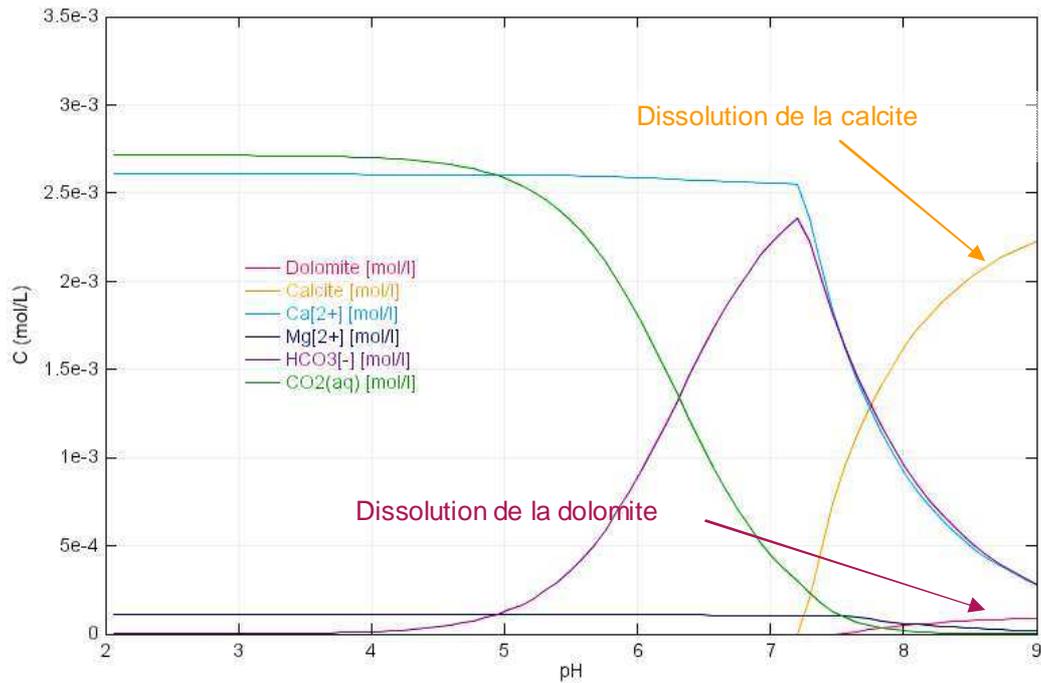


Figure 4-11 : Dissolution des minéraux carbonatés à pH acide.

Même si elle n'est pas totale, la dissolution de la calcite intervient lorsqu'on ajoute des protons à la suspension d'argilite. Pour s'affranchir de la dissolution de la calcite, l'expérience a été refaite en considérant comme blanc non plus l'eau de CO_x seule, mais une suspension de calcite à 0,25 g/L dans l'eau de CO_x.

4.1.3.3 Titration acide avec un blanc « eau de CO_x + calcite »

Le titrage de la suspension de calcite à 0,25 g/L est réalisé dans les mêmes conditions. On en déduit $\sigma_{\text{susp calcite}} = f(\text{pH})$ qu'on peut alors soustraire à la courbe de la charge de surface de la suspension d'argilite $\sigma_{\text{susp arg}} = f(\text{pH})$. La courbe $\sigma_{\text{susp arg}} - \sigma_{\text{susp calcite}} = f(\text{pH})$ est représentée ci-dessous (Figure 4-12).

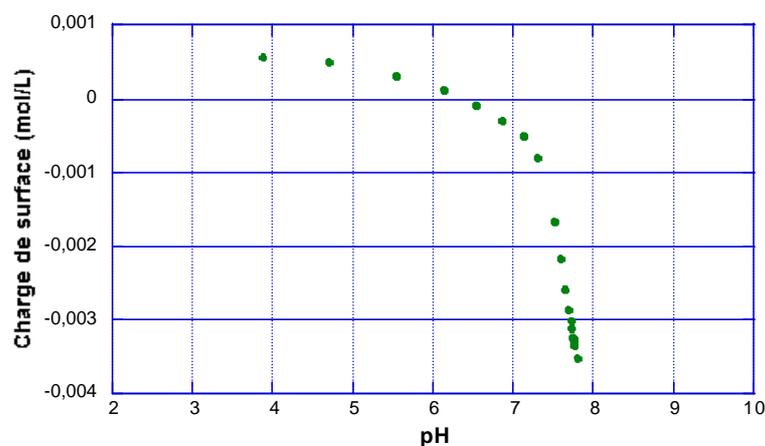


Figure 4-12 : Charge de surface de l'argilite sans calcite en fonction du pH

Cette expérience donne un PZNPC apparent, c'est-à-dire le PZNPC de l'« argilite sans calcite », de $6,3 \pm 0,1$.

La charge de surface maximale $\sigma_{\text{arg-calcite max}}$ est de $5,6 \cdot 10^{-4}$ mol/L. En considérant une surface spécifique de $35,2 \text{ m}^2/\text{g}$ (on soustrait la contribution de la calcite de 12% aux $40 \text{ m}^2/\text{g}$ de l'argilite entière) et un rapport m/V de $0,78 \text{ g/L}$, on obtient une valeur de 12 at/nm^2 . Cette valeur est plus proche des densités de sites trouvées dans la littérature pour les minéraux argileux. Cependant, il s'agit d'une valeur indicative car elle est obtenue en supposant qu'il n'y a que la dissolution de la calcite qui influe sur le titrage et que sa proportion en masse dans l'argilite est de 22%. Or, les pourcentages donnés par l'étude minéralogique vont de 21 à 24% pour la calcite et de 3 à 7 % pour l'ensemble dolomite/ankérite, minéraux susceptibles de se dissoudre aussi en milieu acide.

4.1.3.4 Conclusion sur le titrage acide-base

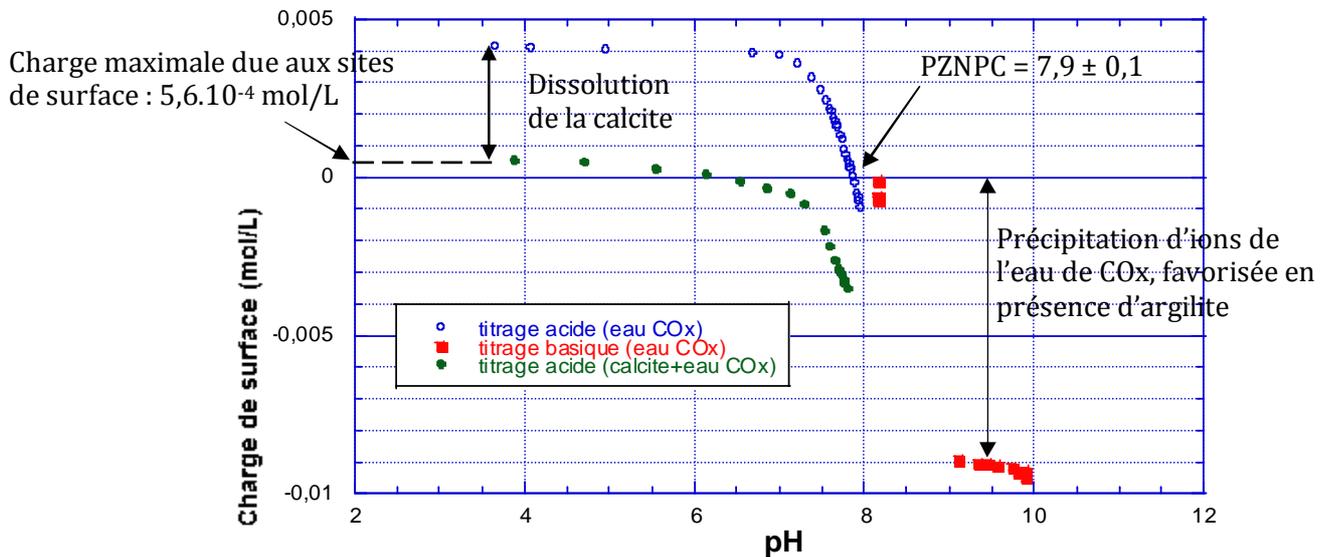


Figure 4-13 : Charges de surface en fonction du pH et phénomènes associés

Le PZNPC obtenu pour l'argilite entière est de 7,9 conformément à ce qui a été obtenu par titrage de masse. Cependant, le PZNPC pour un matériau mutli-composant n'est pas vraiment défini. Cette valeur obtenue représente plutôt un pH pour lequel on a le même nombre de sites chargés positivement que négativement pour l'ensemble des sites aluminol et silanol de toutes les phases minérales.

Le titrage basique est inexploitable car à pH basique, il y a précipitation des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et Sr^{2+} présents en grande quantité dans l'eau de CO_x , sous forme de carbonates ou d'hydroxydes.

Le titrage acide de l'argilite entière donne une valeur surestimée de la densité de sites (65 at/nm^2) car la majorité des ions H^+ ajoutés sont consommés par la dissolution de la calcite. Le titrage de l'argilite entière avec un blanc « calcite+eau de CO_x » donne une densité de sites de 12 at/nm^2 pour l'argilite sans calcite. Cette valeur est proche de celles des phases argileuses pures (2 à 5 at/nm^2) mais les hypothèses supposées pour l'obtenir rendent ce résultat peu fiable.

Au-delà de ces valeurs indicatives, ce titrage acide-base avait aussi pour but initial de déterminer les constantes K_+ et K_- de l'argilite. Or, on se rend compte que la complexité de la composition de l'argilite implique des phénomènes chimiques (dissolution de la calcite et précipitation) qui empêchent de déterminer précisément et de modéliser la charge de surface en fonction du pH, ce qui rend impossible toute modélisation par des modèles de complexation de surface.

Plus généralement, l'étude des propriétés acido-basiques de l'argilite nous montre qu'il est impossible de faire varier le pH de la suspension d'argilite sans dénaturer profondément la roche. Le pH d'équilibre avec l'eau de CO_x doit être conservé sinon la composition de la roche est modifiée par dissolution de la calcite à pH acide et par précipitation de brucite ou dissolution du quartz à pH basique. Afin de préserver la roche en équilibre avec la phase aqueuse et de représenter au mieux les conditions physico-chimiques du stockage de Bure, toutes les expériences de sorption seront menées avec de l'argilite en suspension dans l'eau de CO_x dont la composition a été présentée dans le Chapitre 2 et dont le pH est de 7,5.

4.2 INFLUENCE DE LA MATIERE ORGANIQUE SUR LA SPECIATION DE L'EUROPIUM DANS L'EAU DE COX

Les calculs de spéciation ont été réalisés avec le logiciel *JChess 2.0* (Van Der Lee, 2002). La base de données utilisée pour les valeurs de constantes est celle de l'ANDRA : *Thermochimie* version 7.B.

4.2.1 SPECIATION DE L'EUROPIUM DANS L'EAU DE COX

Les expériences de sorption de Eu sur l'argilite ont été réalisées entre $7,5 \cdot 10^{-8}$ mol/L et $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L en concentration totale de Eu. Nous recentrons donc l'étude de spéciation sur ce domaine de concentration.

La composition de l'eau de COx est celle décrite dans le Chapitre 2. Le pH de l'eau de COx mesuré expérimentalement est de 7,5. Le pH initial des calculs de spéciation a donc été fixé à cette valeur de 7,5.

Les premiers calculs de spéciation prévoient que dans toute cette gamme de concentration, l'europlum précipite sous forme de $\text{EuOHCO}_3(\text{s})$, avec une concentration de Eu en phase aqueuse de $1,8 \cdot 10^{-8}$ mol/L. Afin de vérifier cette prévision thermodynamique, le précipité d'europlum a été synthétisé : à partir de 2 L d'une solution d'europlum dans l'eau de COx à $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L en Eu, on recueille, après décantation, centrifugation et filtration, environ 350 mg d'un précipité blanc. Le solide blanc recueilli est observé au MEB et analysé en diffraction des rayons X. La poudre semble constituée de grains de différentes tailles, avec beaucoup de grains de taille très inférieure au micron (Figure 4-14). Le spectre DRX obtenu correspond à celui de $\text{Eu}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ dans un réseau monoclinique et non pas à celui de EuOHCO_3 (Figure 4-15). De plus, le spectre de diffraction avant traitement du bruit de fond montre que le solide analysé ne contient pas de phase amorphe. La totalité du solide recueilli est donc sous forme de $\text{Eu}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Le précipité formé n'est donc pas celui prévu par les calculs thermodynamiques : la constante du précipité EuOHCO_3 a été retirée de la base de données utilisée pour les calculs de spéciation.

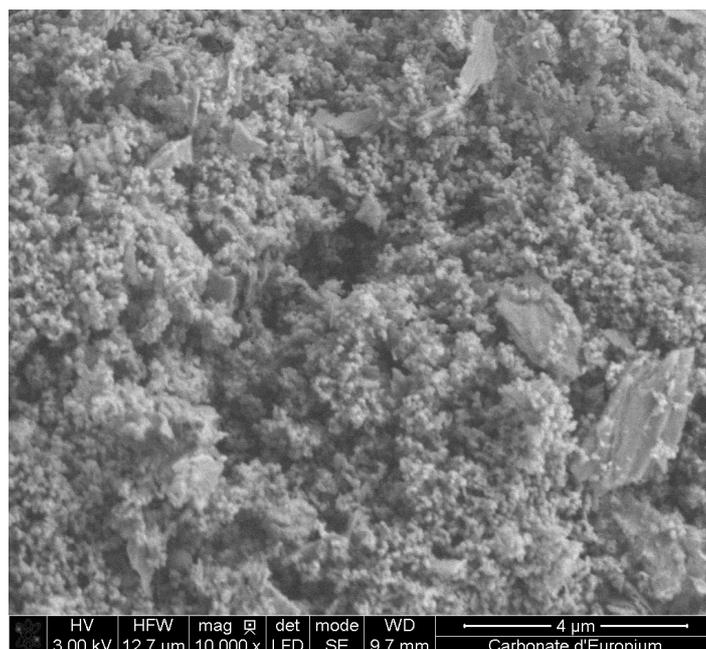


Figure 4-14 : Observation MEB de la poudre de précipité de Eu dans l'eau de COx

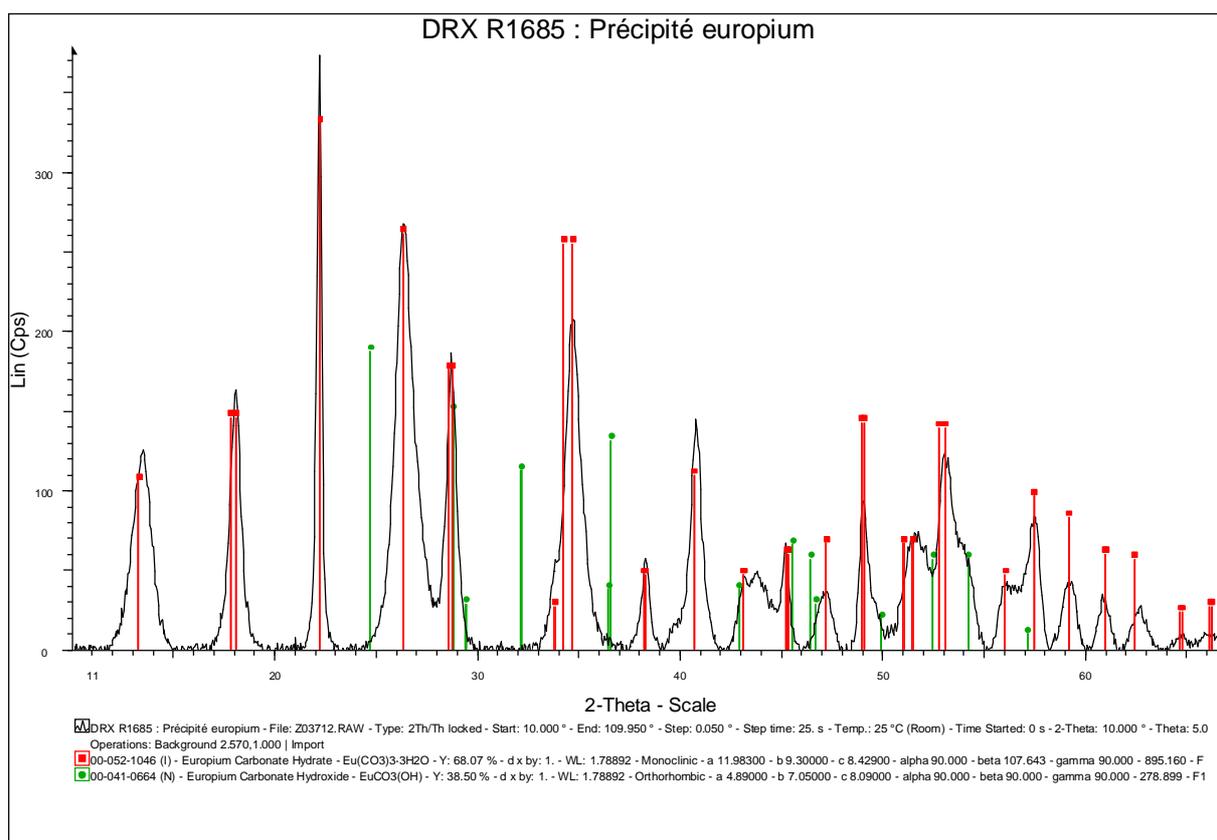


Figure 4-15 : Spectre DRX du précipité d'europium dans l'eau de COx (en noir), raies du carbonate d'europium hydraté $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (en rouge) et raies de l'hydroxycarbonate d'europium EuOHCO_3 (en vert)

Avec cette nouvelle base de données sans $\text{EuOHCO}_{3(s)}$, les calculs de spéciation prévoient la formation du solide $\text{Eu}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à partir d'une concentration totale en Eu de $6 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Entre $7.5 \cdot 10^{-8}$ mol/L et $6 \cdot 10^{-6}$ mol/L de C_{Eu} totale, la totalité de Eu est dans la phase aqueuse ; à partir de $6 \cdot 10^{-6}$ mol/L, il y a précipitation de $\text{Eu}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, d'où les pourcentages de Eu dans les phases liquide et solide présentés dans la Figure 4-16.

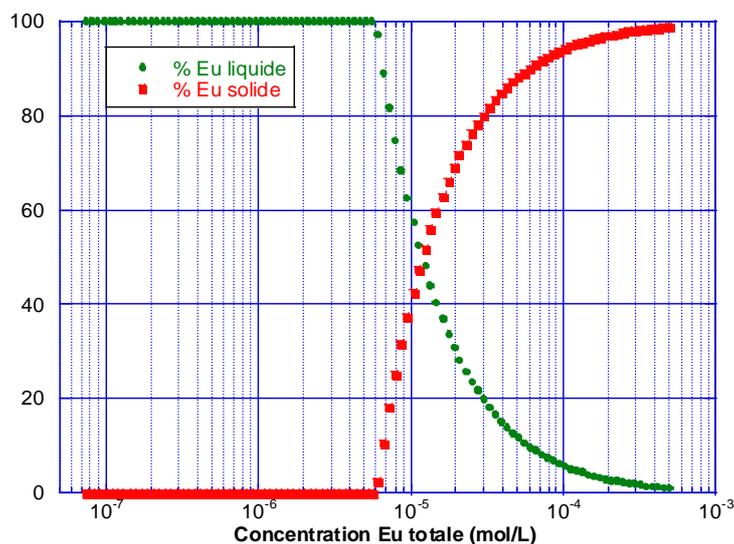


Figure 4-16 : Proportions de Eu dans la phase aqueuse et dans la phase minérale en fonction de la concentration totale de Eu introduite (milieu eau de CO_x ; $\text{pH}=7,5$)

Le pH reste égal à celui de l'eau de CO_x ($\text{pH}=7,5$), conformément à ce qui a été observé lors des expériences, même lors de la précipitation de l'euprimum.

Dans la phase aqueuse, la répartition des espèces reste la même sur toute la gamme de concentration de Eu étudiée. Les pourcentages molaires des différentes espèces aqueuses sont les suivants (Figure 4-17) : 91,0% de $\text{EuOHCO}_{3(aq)}$, 4,2% de EuCO_3^+ , 1,6% de $\text{Eu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^-$, 1,6% de $\text{EuOH}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, 0,7% de $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$ et 0,9% pour les autres espèces aqueuses de l'euprimum.

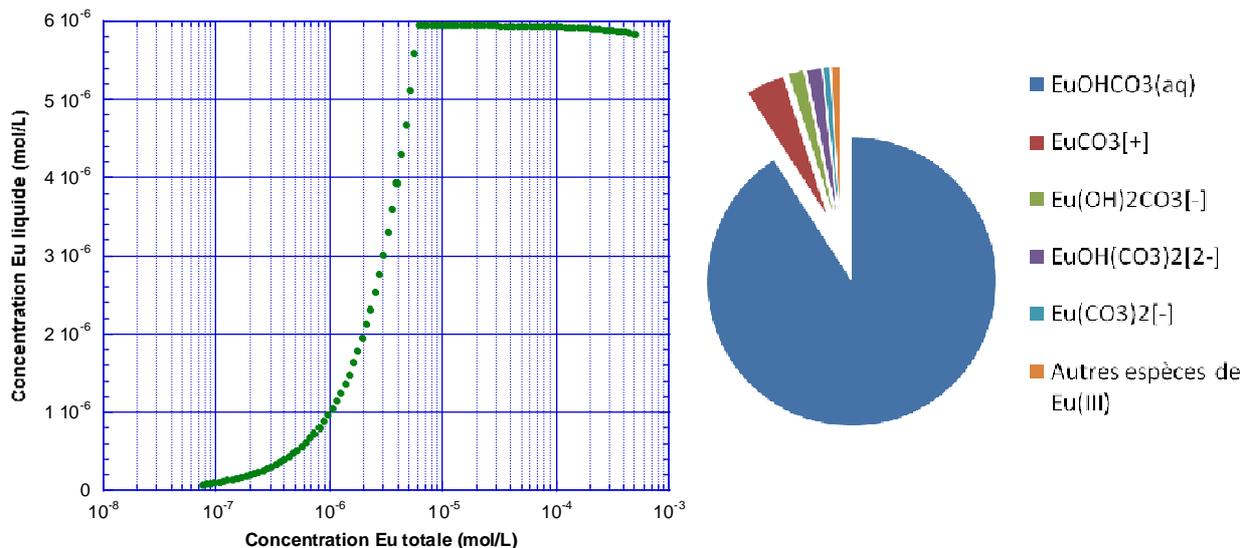


Figure 4-17 : Evolution de la concentration de Eu en phase aqueuse en fonction de la concentration totale de Eu et répartition des espèces dans la phase aqueuse

L'expérience correspondante a été réalisée : plusieurs batches avec l'eau de CO_x et des C_{Eu totale} entre 7,5.10⁻⁸ et 5.10⁻⁴ mol/L dans l'eau de CO_x ont été préparés, laissés agités pendant trois semaines et filtrés sur des filtres seringues 0,2 μm. Le pH mesuré en fin d'expérience reste constant à 7,5. Les concentrations de Eu dans les filtrats sont reportées avec les concentrations de Eu aqueux donnés par les calculs dans la Figure 4-18. Les concentrations mesurées expérimentalement sont plus faibles que celle prévues par les calculs thermodynamiques.

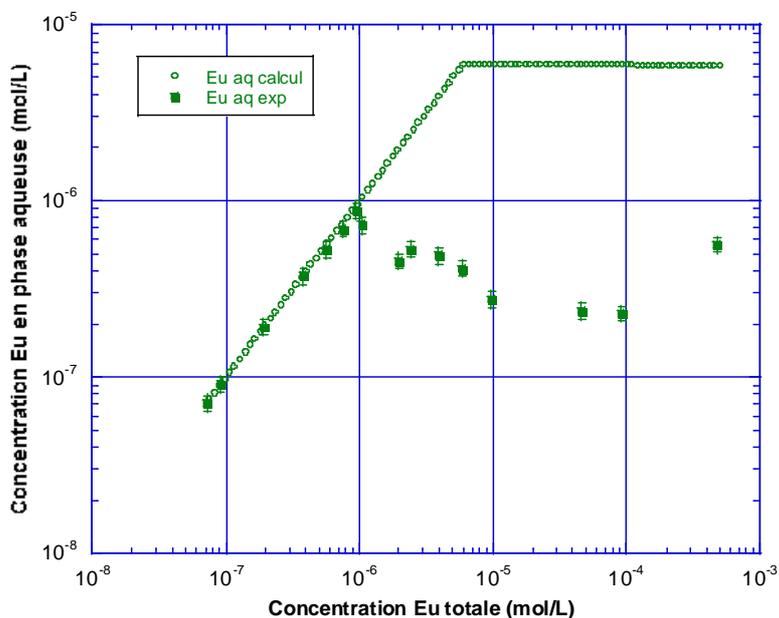
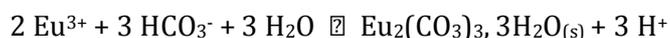


Figure 4-18 : Comparaison de la concentration de Eu calculée et mesurée expérimentalement

Plusieurs raisons peuvent expliquer cet écart entre concentrations mesurées et calculées. En effet, considérer que l'europlum précipite sous la forme d'un solide pur et non pas sous la forme d'un mélange, amène à surestimer sa solubilité (ANDRA a, Chapitre 2). De plus, la valeur de la constante de formation du solide $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3, 3\text{H}_2\text{O}$ (identifié par DRX) est directement liée la solubilité calculée. Or, on note une certaine variabilité de cette valeur dans la littérature. Ainsi, les deux valeurs de log K dans les bases de données *Chess* et *Thermochimie* (version 7.B) sont respectivement de 5,87 et de 4,01 pour la réaction suivante :



La solubilité calculée avec log K = 5,87 est de $7,2 \cdot 10^{-7}$ mol/L, ce qui est beaucoup plus proche des valeurs mesurées expérimentalement (entre $2 \cdot 10^{-7}$ mol/L et $9 \cdot 10^{-7}$ mol/L).

Par ailleurs, la concentration en solution mesurée est légèrement plus élevée que la solubilité de 10^{-7} mol/L donnée dans le Dossier ANDRA 2005. Cette différence s'explique par le fait que les espèces supposées se former sont différentes. En effet, dans nos calculs, nous avons considéré le solide $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3, 3\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et l'espèce majoritaire en solution $\text{EuOHCO}_{3(aq)}$ alors que dans le Dossier ANDRA 2005, sont considérés le solide $\text{EuOHCO}_{3(s)}$ et l'espèce majoritaire en solution EuCO_3^+ . Cela change évidemment les constantes prises en compte et donc la solubilité calculée.

4.2.2 SPECIATION DE L'EUROPIUM DANS L'EAU DE COX EN PRESENCE DE SUBERATES

Parmi les trois acides organiques, nous avons choisi d'étudier l'influence de l'acide subérique car du fait de ses deux fonctions acides et de sa chaîne carbonée plus longue, il est susceptible d'avoir l'influence la plus forte sur la sorption de l'europlum.

Les pKa de l'acide subérique et les constantes de formation des complexes Eu-Sub ont été ajoutées à la base de données utilisée pour les calculs de spéciation.

En présence de subérates, les proportions de Eu solide et de Eu aqueux restent les mêmes que dans l'eau de COx seule pour tout le domaine d'étude, entre $7,5 \cdot 10^{-8}$ mol/L et $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L de concentration totale d'europlum (Figure 4-16). Les calculs de spéciation prédisent l'existence des mêmes espèces prépondérantes : $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3, 3\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ dans la phase solide et $\text{EuOHCO}_{3(aq)}$ à 91% en phase aqueuse.

En phase aqueuse, la répartition des espèces majoritaires est inchangée, les complexes Eu-Sub étant compris dans les « autres espèces de Eu(III) » (Figure 4-17). Ainsi, pour une concentration introduite de subérates de 10^{-3} mol/L, les concentrations des complexes sont très faibles : $[\text{Eu}(\text{Sub})_2^-]$ est comprise entre 10^{-13} et 10^{-11} mol/L et $[\text{Eu}(\text{Sub})^+]$ entre 10^{-11} et 10^{-9} mol/L, pour des concentrations de Eu aqueux entre 10^{-7} à 10^{-5} mol/L (Figure 4-19). Les espèces $\text{Eu}(\text{Sub})^+$ et $\text{Eu}(\text{Sub})_2^-$ représentent respectivement 0,01% et 0,0002% de l'europlum aqueux, cette proportion ne variant pas en fonction de la concentration Eu totale ou aqueux.

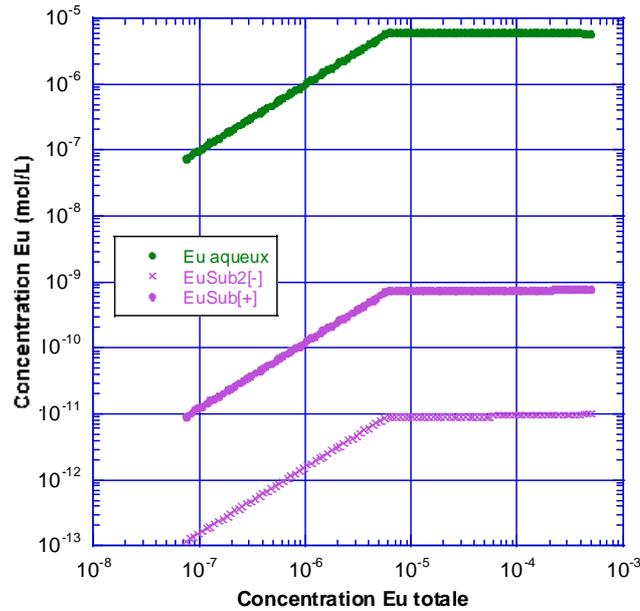


Figure 4-19 : Concentrations de l'euprium aqueux et des complexes $\text{Eu}(\text{Sub})^+$ et $\text{Eu}(\text{Sub})_2^-$ en fonction de la concentration totale de Eu introduite ($C_{\text{Sub totale}} = 10^{-3} \text{ mol/L}$)

A une concentration de Sub introduite fixée, les calculs montrent que les rapports $[\text{Eu}(\text{Sub})^+]/[\text{Eu}_{\text{aq}}]$ et $[\text{Eu}(\text{Sub})_2^-]/[\text{Eu}_{\text{aq}}]$ ne dépendent pas de $[\text{Eu}_{\text{aq}}]$.

Si l'on examine l'influence de la concentration de subérates introduite sur ces deux rapports, on trouve que l'augmentation de $C_{\text{Sub totale}}$ fait logiquement augmenter la proportion de complexes dans la phase aqueuse (Figure 4-20). Cependant, pour $C_{\text{Sub totale}}$ entre 10^{-5} à 10^{-1} mol/L , les proportions sont très faibles : au maximum, c'est-à-dire pour $C_{\text{Sub totale}} = 10^{-1} \text{ mol/L}$, les deux complexes ensemble ne représentent que 1% de l'euprium en phase aqueuse.

Par ailleurs, le pH reste voisin de 7,5 lorsqu'on passe de 10^{-5} à 10^{-1} mol/L pour $C_{\text{Sub totale}}$: le pH passe de 7,50 à 7,66.

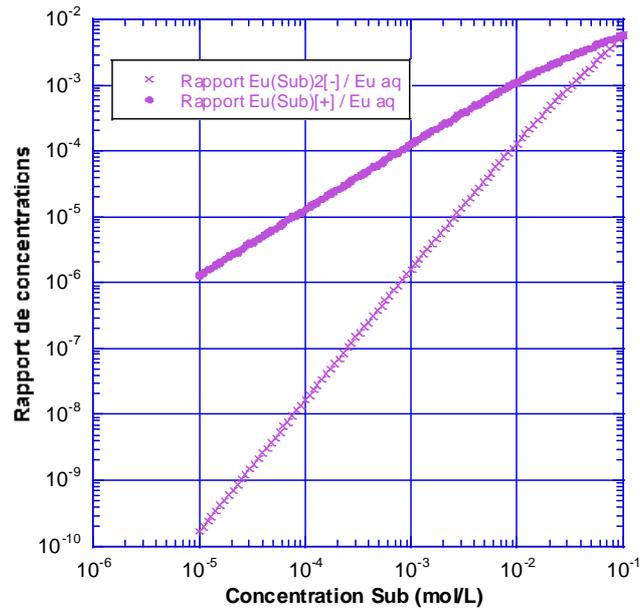


Figure 4-20 : Proportions des complexes $\text{Eu}(\text{Sub})^+$ et $\text{Eu}(\text{Sub})_2^-$ dans le Eu aqueux en fonction de la concentration de subérates introduite

D'après nos calculs de spéciation, l'influence de l'acide subérique sur la spéciation de Eu dans l'eau de COx est très faible ; il n'y a pas de modification significative de la distribution des espèces de l'euporium en présence de subérates, même à des concentrations de subérates très exagérées par rapport au milieu naturel. L'étude de ce système binaire Eu-Sub nous permet de conclure que s'il s'avère que les subérates ont une influence sur la sorption de l'euporium, celle-ci ne sera pas liée à la complexation de l'euporium en solution par les subérates.

4.3 SORPTION DE L'EUROPIUM SUR L'ARGILITE

Avant d'étudier l'influence de la matière organique sur la rétention de l'europlum, il est nécessaire d'examiner en détail le phénomène en l'absence de matière organique. Après avoir choisi le domaine de concentration de Eu à étudier, une étude de la cinétique de la réaction de l'europlum sur l'argilite a été réalisée afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour les expériences de l'isotherme. Ensuite, des batchs avec différentes concentrations de Eu introduites ont été préparés pour tracer l'isotherme de rétention sur le domaine de concentration d'intérêt. Enfin, nous avons choisi un modèle mathématique pour ajuster cette isotherme expérimentale.

4.3.1 CHOIX DU DOMAINE DE CONCENTRATIONS DE EU TOTAL

Notre choix a pris en compte trois critères. Le premier est de choisir un domaine de **concentration réaliste**, c'est-à-dire prévu dans le cadre du stockage futur. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2, la solubilité de Eu dans le Callovo-Oxfordien est estimée aux alentours de 10^{-7} mol/L. Le deuxième critère vient de la **limite de quantification de l'ICP-MS**. En effet, celle-ci contraint la limite basse des concentrations d'europlum introduites. Pour l'ICP-MS, la limite de quantification est de 10^{-10} mol/L. Ainsi, quelques tests préliminaires ont montré qu'à 1 g/L d'argilite, en dessous de 10^{-7} mol/L de concentration de Eu introduite, la concentration du surnageant est inférieure à la limite de quantification de l'ICP-MS. Enfin, le troisième critère découle des **calculs de spéciation**. Ceux-ci ont montré que la concentration aqueuse maximale de Eu dans l'eau de COx est de $6 \cdot 10^{-6}$ mol/L : au-delà de cette valeur, l'europlum introduit précipite. Nous avons donc choisi de placer la limite haute de la concentration de Eu introduite deux ordres de grandeur au dessus car la capacité de rétention de l'argilite pourrait repousser cette limite de précipitation.

En conclusion, le domaine de concentration de Eu introduite étudié est compris entre 10^{-7} mol/L et $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

4.3.2 CINÉTIQUE DU SYSTÈME EU-ARG

Dans la littérature, le temps de contact appliqué pour les expériences de sorption de l'europlum sur des phases argileuses (kaolinite, montmorillonite, illite) varie entre deux jours et une semaine (*Stumpf 2002, Tertre 2005, Bradbury 2009*). Le choix de ces temps de contact s'appuie sur des études de cinétique qui montrent qu'un état stationnaire est atteint en un jour. Les propriétés de sorption de l'argilite étant principalement attribuées aux phases argileuses, nous avons commencé les expériences de cinétique sur une durée d'une semaine : plusieurs batchs identiques avec une concentration introduite de 10^{-6} mol/L ont été préparés en même temps mais analysés après différents temps de contact. Cette première expérience n'a pas abouti à une concentration stable d'europlum en solution. L'expérience a donc été refaite sur une durée plus longue, de 50 jours (Figure 4-21) : la concentration en solution continue à varier pendant 50 jours.

Cette différence de cinétique avec les phases argileuses pures pourrait être due à la présence des autres minéraux de l'argilite, nous avons donc cherché dans la littérature les temps de réactions de Eu avec ceux-ci. Les cinétiques de rétention de l'europlum sur la calcite seule vont de 4h (Piriou, 1997) à 5 jours (Lakshatnov, 2004). Pour le quartz, des essais de rétention de Eu ont été menés sur 28 jours (Ticknor, 1996). Enfin, dans l'étude de sorption de Eu sur l'argile à Opalinus du Mont Terri, un temps de contact de 7 jours a été appliqué en se basant sur les données de la littérature pour une montmorillonite (Bauer, 2005) mais la cinétique n'a pas été vérifiée expérimentalement sur la roche naturelle.

Dans notre étude, nous avons choisi de nous placer à 21 jours. En effet, l'étude cinétique que nous avons réalisée montre qu'à partir de 21 jours, la décroissance de la concentration de Eu en solution ralentit. Afin d'avoir des données comparables avec ou sans matière organique, le temps de contact Eu-argilite sera aussi fixé à 21 jours pour l'étude des systèmes ternaires.

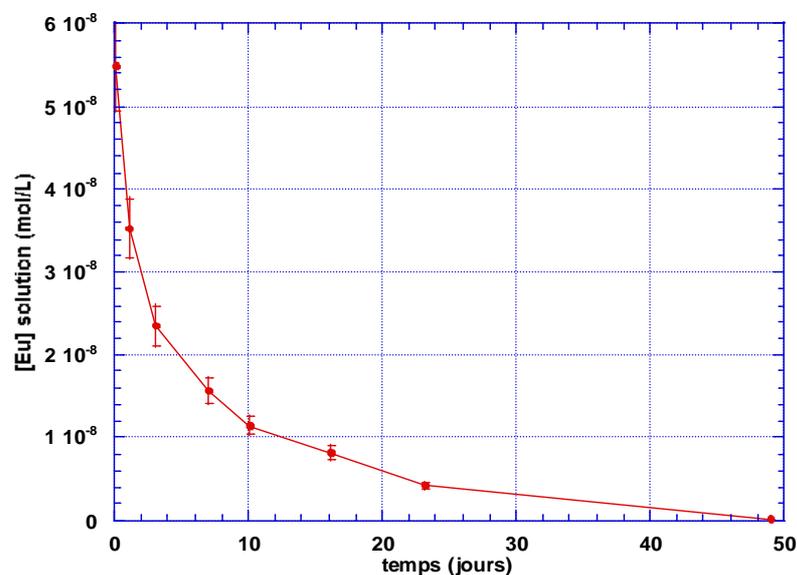


Figure 4-21 : Variation de la concentration de Eu restante en solution en fonction du temps (milieu eau de CO₂, pH=7,5, m/V = 1 g/L, C_{Eu init} = 10⁻⁶ mol/L, C_{Eu solution}(50j) = 2,3.10⁻¹⁰ mol/L)

4.3.3 ISOTHERME DE SORPTION DU SYSTEME EU-ARG

4.3.3.1 Reproductibilité

Les batchs étudiés contiennent 20 mL de suspension d'argilite à 1 g/L. Leur concentration de Eu injectée est comprise entre 10⁻⁷ mol/L et 5.10⁻⁴ mol/L. Ils sont agités pendant 21 jours avant centrifugation, filtration et analyse du surnageant par ICP-MS. L'analyse de ces batchs permet de tracer l'isotherme de rétention de Eu sur l'argilite : la concentration en phase solide en fonction de la concentration finale en phase liquide. Trois expériences ont été réalisées successivement : les deux premières n'ont permis d'obtenir des résultats que pour des concentrations en solution élevées tandis que pour la troisième, la concentration injectée a été mieux adaptée pour décrire la zone de plus basse concentration en solution (Figure 4-22).

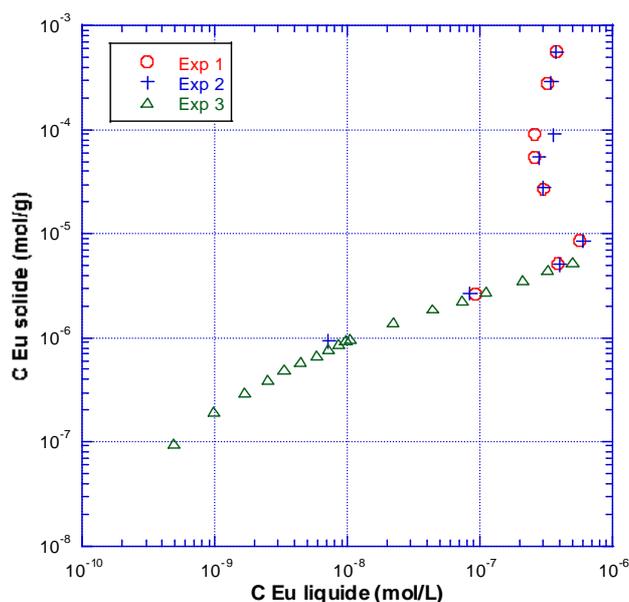


Figure 4-22 : Isotherme de rétention de Eu sur l'argilite, analyse par ICP-MS (milieu eau de CO_x, pH=7,5, m/V = 1 g/L, t = 21j)

Afin de détecter des concentrations en solution encore plus basses, une quatrième expérience a été réalisée en changeant de technique d'analyse. En effet, l'utilisation de traceurs et l'analyse par scintillation liquide (SL) devrait permettre de descendre plus bas en concentration. Des traceurs de ¹⁵²Eu sont donc injectés dans les batchs (Figure 4-23).

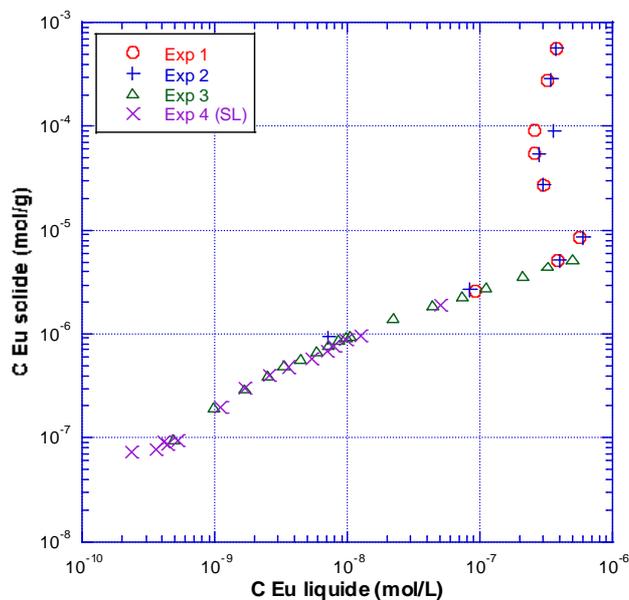


Figure 4-23 : Isotherme de rétention de Eu sur l'argilite, analyse par ICP-MS et SL (milieu eau de CO_x, pH=7,5, m/V = 1 g/L, t = 21j)

On voit qu'il y a une bonne concordance entre les expériences avec une analyse par ICP-MS et par scintillation liquide. Dans la Figure 4-23, les barres d'erreur étant incluses dans la taille des points, on constate que la reproductibilité entre les quatre expériences est bonne. Cependant, l'analyse par scintillation liquide ne nous a pas permis de descendre beaucoup plus bas en concentration totale : $7,5 \cdot 10^{-8}$ mol/L en SL au lieu de 10^{-7} mol/L en ICP-MS. En effet, la solution de traceurs utilisée contenait une grande proportion de Eu stable (^{151}Eu et ^{153}Eu). La limite de quantification de la SL pour la concentration du surnageant indique la concentration minimale de ^{152}Eu injecté, concentration qui correspond à une concentration totale de Eu injecté de $7,5 \cdot 10^{-8}$ mol/L.

4.3.3.2 Phénomènes associés

On distingue principalement deux portions de courbes associées à deux phénomènes : une zone de sorption et une zone de précipitation (Figure 4-24). L'allure théorique de la rétention est retrouvée (voir paragraphe 2.1.4.4.) : à concentration en solution croissante, Eu sorbe sur l'argilite jusqu'à saturation des sites de surface puis la précipitation a lieu, augmentant brutalement la concentration sorbée par rapport à la concentration en solution.

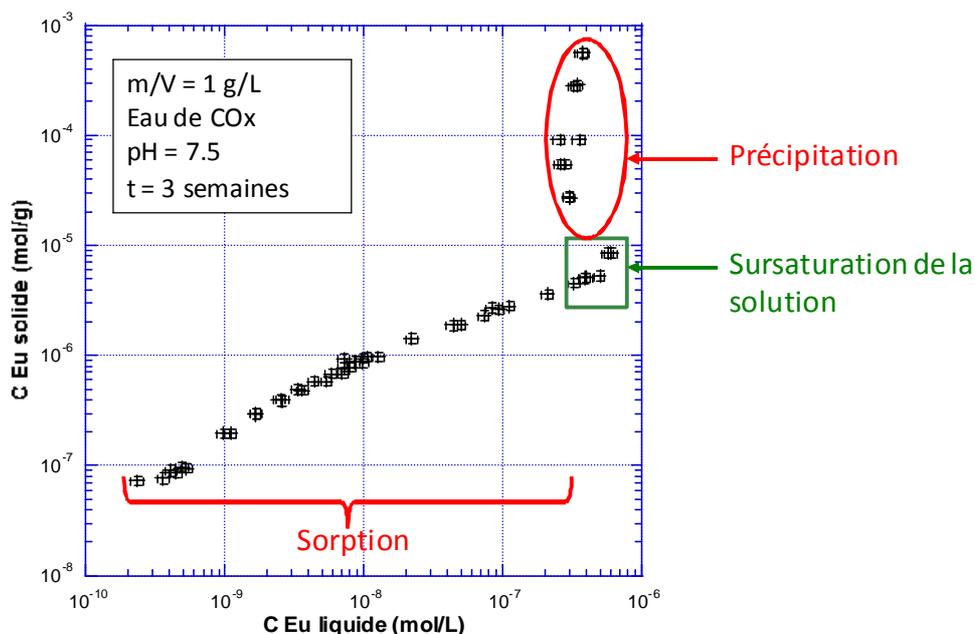


Figure 4-24 : Interprétation de l'isotherme par des phénomènes physiques

Entre ces deux phénomènes, on observe un phénomène transitoire de sursaturation de la solution. En effet, si l'on trace la concentration en solution après réaction en fonction de la concentration initiale introduite, on s'attend à obtenir une fonction croissante (la quantité d'argilite étant la même d'un batch à l'autre, plus on injecte d'euporium, plus la concentration résiduelle en solution devrait être élevée). Or ce n'est pas ce que l'on observe : sur le domaine de concentration étudié, la concentration en solution atteint un pic aux alentours de $C_{\text{initiale}} = 10^{-5}$ mol/L puis décroît, avant de redevenir croissante (Figure 4-25). Nous expliquons ce pic par un phénomène de sursaturation de la solution : à concentration injectée croissante, la concentration en solution augmente au-delà du seuil de précipitation puis chute brutalement quand la

précipitation commence. Ce phénomène explique les points particuliers observés sur l'isotherme : la sursaturation de la solution induit une concentration en solution plus forte qu'attendue et une concentration sorbée plus faible qu'attendue.

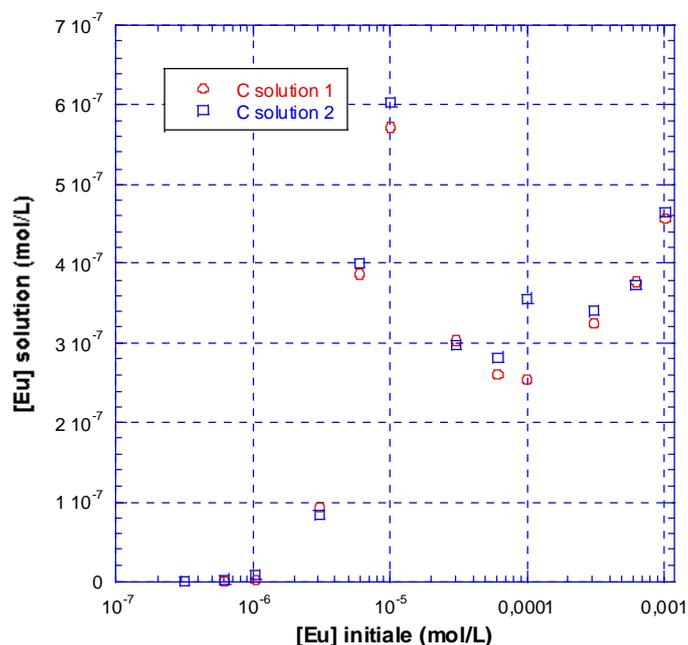


Figure 4-25 : Suivi de la concentration finale en fonction de la concentration totale initiale pour les expériences 1 et 2 (milieu eau de CO_x, pH=7,5, m/V = 1 g/L, t = 21j)

4.3.3.3 Influence de l'argilite sur la solubilité de Eu dans l'eau de CO_x

La Figure 4-26 montre l'isotherme, la concentration précipitée en fonction de la concentration en solution pour l'expérience réalisée avec de l'euprotium dans l'eau de CO_x sans argilite (voir Figure 4-18) et la limite de solubilité de l'euprotium dans l'eau de CO_x calculée avec JChess en prenant comme phase solide à l'équilibre $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3, 3 \text{H}_2\text{O}$. La concentration de l'euprotium en solution dans l'eau de CO_x ne varie pas en présence ou en l'absence d'argilite. Cela signifie que cette concentration en solution correspond bien à la solubilité de l'euprotium dans l'eau de CO_x et que c'est un même solide qui se précipite en présence ou en l'absence d'argilite.

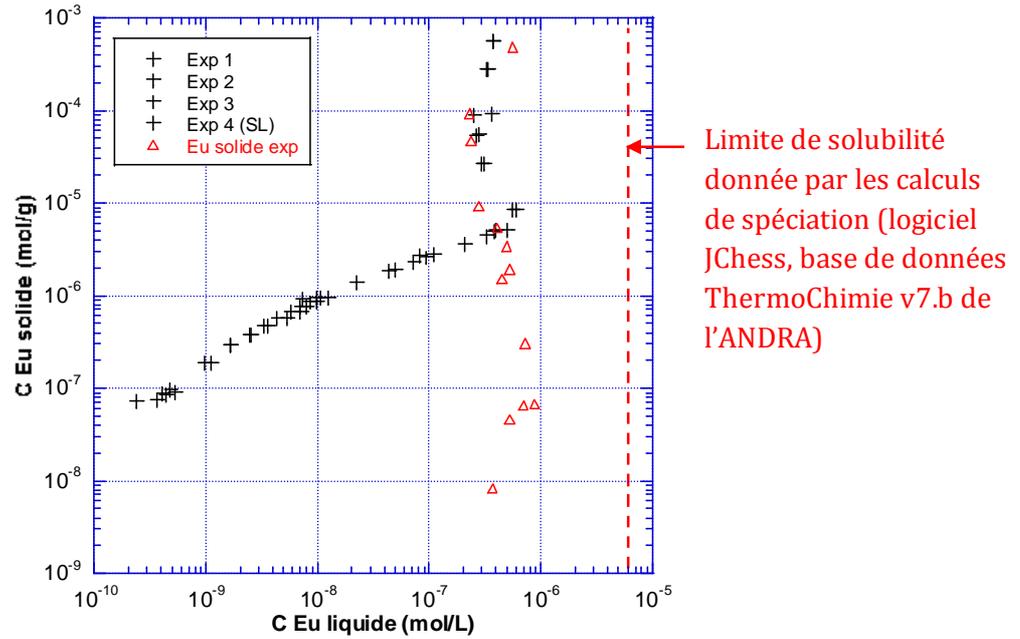


Figure 4-26 : Comparaison de la concentration du solide en fonction de la concentration en solution pour l'expérience Eu-argilite dans eau de COx (symbole +, m/V = 1 g/L) et pour l'expérience Eu-eau de COx (symbole Δ) avec pH=7,5 et t = 21j

4.3.4 MODELISATION DE L'ISOTHERME

L'isotherme tracée, nous avons cherché à modéliser mathématiquement la zone de sorption. Dans notre cas, le choix d'un modèle macroscopique est le plus légitime compte tenu de la complexité de l'argilite et du fait que les expériences sont à concentration de Eu injecté croissante et à pH constant. Nous avons appliqué le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir avec 1 site et avec 2 sites. Les équations mathématiques respectives sont les suivantes (voir paragraphe 2.1.1.4.) :

$$C_S = k_F C_L^n$$

$$C_S = \frac{S_{1 \max} K_1 C_L}{1 + K_1 C_L}$$

$$C_S = \frac{S_{1 \max} K_1 C_L}{1 + K_1 C_L} + \frac{S_{2 \max} K_2 C_L}{1 + K_2 C_L}$$

avec :

- C_S la concentration sorbée sur le solide (mol/g) ;
- C_L la concentration dans la phase liquide, en solution à l'équilibre (mol/L) ;
- k_F la constante de Freundlich et n le degré de non linéarité ;
- $S_{i \max}$ la concentration maximale du site i (mol/L) et K_i la constante de Langmuir du site i (L/mol).

La Figure 4-27 montre la courbe expérimentale et les trois courbes modèles correspondantes. Les courbes modèles sont tracées à l'aide du logiciel Kaleida Graph, en tenant compte du poids des erreurs sur les points de la courbe expérimentale.

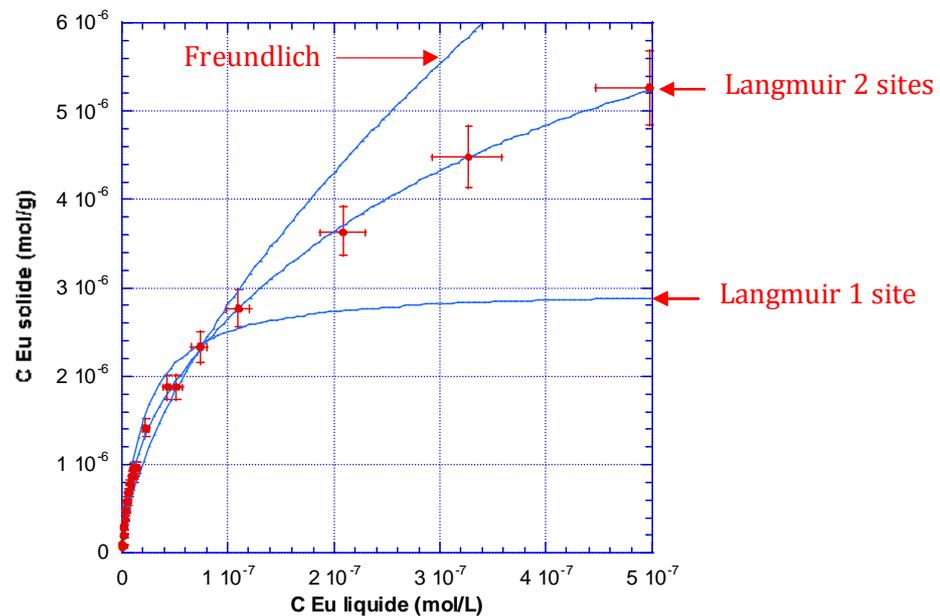


Figure 4-27 : Comparaison des trois modèles utilisés pour ajuster la courbe expérimentale

Le meilleur ajustement est celui utilisant le modèle de Langmuir avec deux sites. Les constantes obtenues pour les deux sites sont les suivantes :

- $K_1 = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^8$ L/mol et $S_{1\max} = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ mol/g ;
- $K_2 = (2 \pm 1) \cdot 10^6$ L/mol et $S_{2\max} = (7 \pm 2) \cdot 10^{-6}$ mol/g

La modélisation par ces deux sites rejoint l'approche site fort/site faible de Bradbury et Baeyens (*Bradbury, 2009*). Le site 1 est le site fort avec une constante K_1 élevée et une capacité faible tandis que le site 2 correspond au site faible avec une constante K_2 plus faible et une plus grande capacité. La concentration sorbée sur le solide est la somme des concentrations sorbées sur le site 1 et sur le site 2. A partir des constantes obtenues, nous avons décomposé la contribution de chacun des deux sites (Figure 4-28).

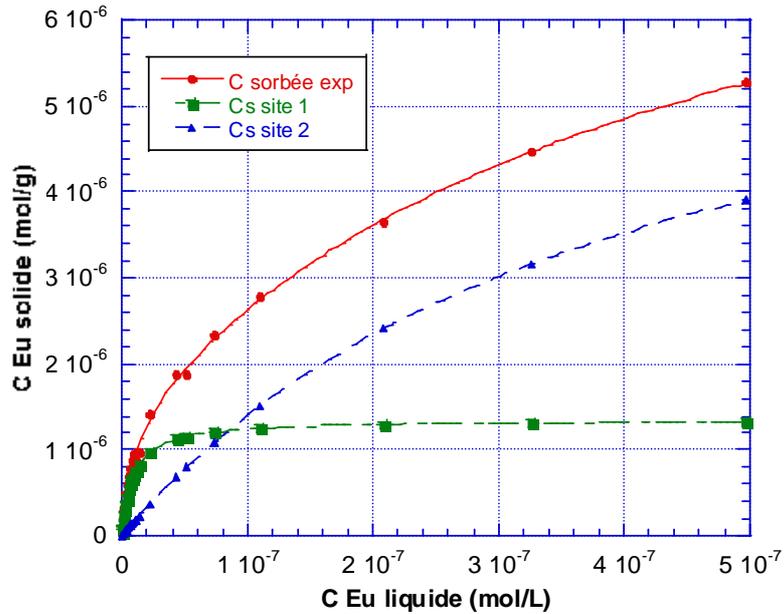


Figure 4-28 : Contribution de chaque site à la concentration sorbée totale (milieu eau de COx, pH=7,5, m/V = 1 g/L, t = 21j)

On voit que le premier site est saturé à partir de 10^{-7} mol/L de Eu en solution. A partir de 10^{-7} mol/L en solution, c'est le deuxième site qui commence à être occupé. Ensuite, on remarque que la précipitation, qui intervient à 5.10^{-7} mol/L (cf Figure 4-26), a lieu avant la saturation du deuxième site.

4.3.5 DETERMINATION DU K_d DE L'EUROPIUM SUR L'ARGILITE

D'après la définition du R_d et la formule mathématique du modèle de Langmuir avec deux sites, le R_d peut être modélisé par l'équation suivante :

$$R_d = \frac{C_S}{C_L} = \frac{S_{1 \max} K_1}{1 + K_1 C_L} + \frac{S_{2 \max} K_2}{1 + K_2 C_L}$$

Pour un domaine de concentration totale suffisamment faible, l'isotherme devient linéaire. Dans notre cas, les faibles concentrations totales explorées sont de $7,5.10^{-8}$ mol/L, ce qui reste faible devant les concentrations en sites de surfaces $S_{1 \max} = 1,3 .10^{-6}$ mol/g et $S_{2 \max} = 7.10^{-6}$ mol/g. Le K_d est la valeur de R_d dans ce domaine de linéarité (voir Chapitre 2). On l'obtient quand la concentration en solution tend vers zéro, on a donc :

$$K_d = S_{1 \max} K_1 + S_{2 \max} K_2$$

D'après les valeurs obtenues et les incertitudes associées, on obtient $K_d = 170 \pm 30$ L/g.

Cette valeur donnée par la modélisation mathématique avec l'isotherme de Langmuir à 2 sites est vérifiée graphiquement : la droite correspondante est bien tangente à la courbe expérimentale en $C_L=0$ et passe bien par les points expérimentaux à faibles concentrations (Figure 4-29).

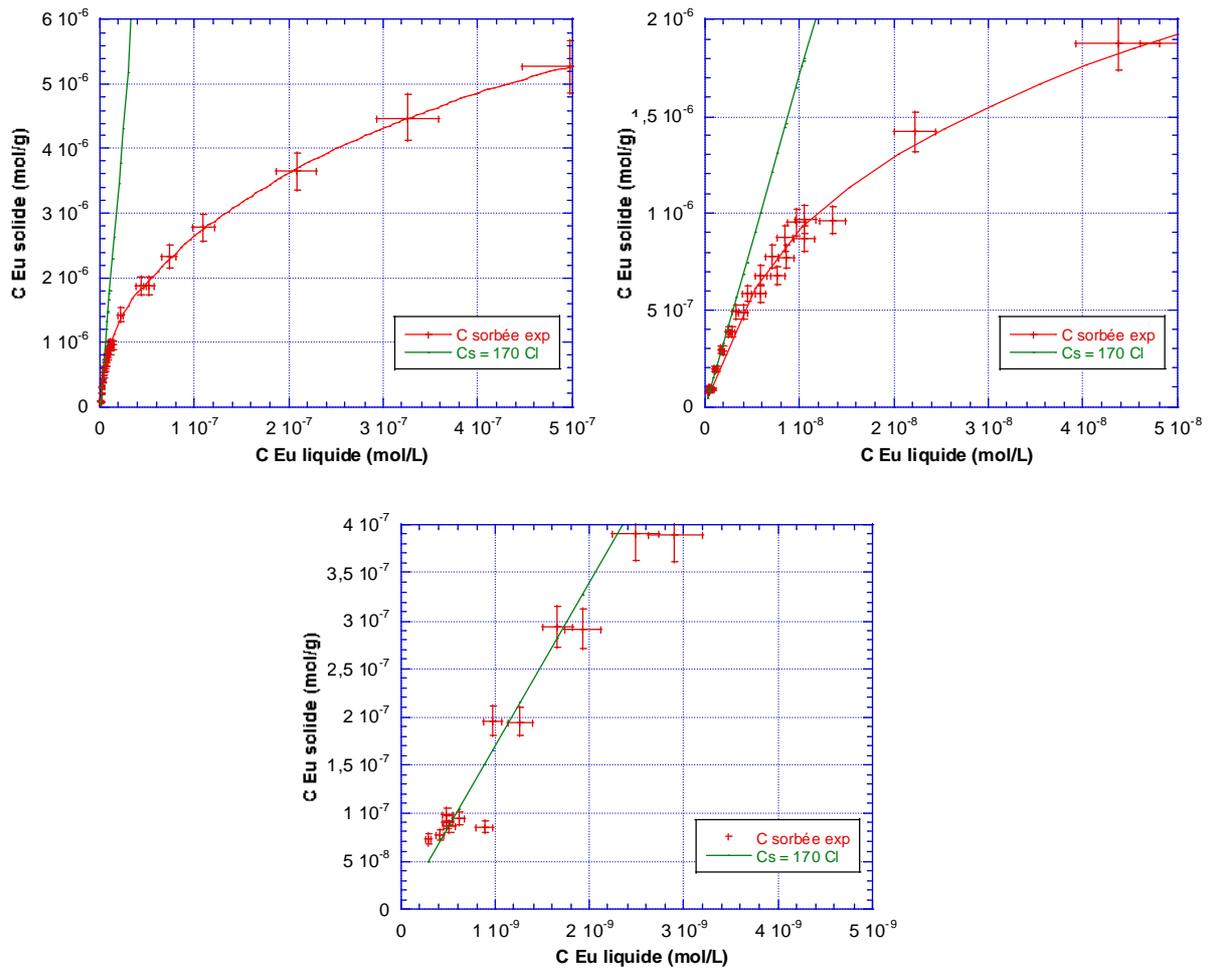


Figure 4-29 : Illustrations graphiques du R_d de 170 L/g par la tangente à l'isotherme en $C_L \rightarrow 0$ pour différentes échelles d'axes (milieu eau de COx, pH=7,5, m/V = 1 g/L, t = 21j)

Si l'on examine la variation du R_d en fonction de la concentration en solution, celui-ci tend à se stabiliser (Figure 4-30).

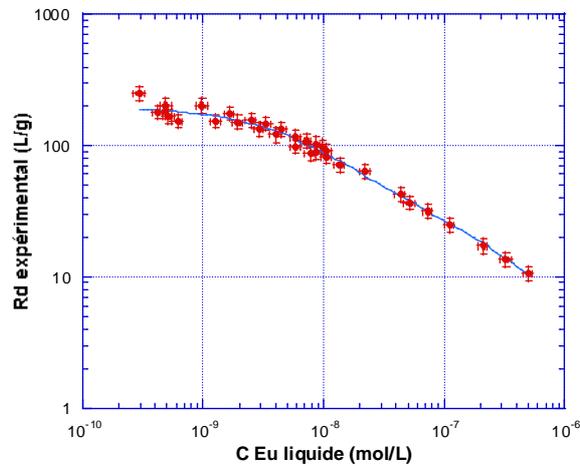


Figure 4-30 : R_d en fonction de la concentration en solution (points rouges) et ajustement du R_d avec l'isotherme de Langmuir à 2 sites (courbe bleue).

L'ajustement de cette courbe constitue aussi un moyen de déterminer le K_d . Nous avons donc ajusté la courbe expérimentale $R_d = f(C_L)$ avec le modèle de Langmuir à 2 sites et nous avons extrapolé à $C_L=0$. La valeur de K_d obtenue, compte tenu des erreurs sur les constantes K_1 , $S_{1\max}$, K_2 et $S_{2\max}$, est de 190 ± 50 L/g, ce qui est cohérent avec la valeur de 170 ± 30 L/g obtenue par la modélisation de la courbe $C_S = f(C_L)$.

4.3.6 CONCLUSION SUR LE SYSTEME EU-ARG

La valeur de K_d obtenue dans ce travail est plus élevée mais assez proche de celles que nous avons trouvées dans la littérature (Tableau 4-5). De plus, si l'on exprime ces valeurs sous forme de $\text{Log } K_d$, comme c'est souvent le cas dans la littérature, cette présentation mathématique un peu différente permet de se rendre compte que l'écart entre la valeur obtenue dans ce travail et celles des autres études se situe dans les gammes d'incertitude classiquement rencontrées dans la littérature.

Tableau 4-5 : Comparaison du K_d avec les valeurs de la littérature

Solide étudié	K_d (L/g)	$\text{Log } K_d$ (L/g)	Source
Argilite à Opalinus	50	1,7	ANDRA e, 2005
Argilite à Opalinus	63	1,8	Schott, 2012
Argilite du COx de Bure	~ 100	2	Dagnélie, 2012
Argilite du COx de Bure	170 ± 30	$2,2 \pm 0,1$	ce travail

En conclusion, pour le système Eu-Arg, nous avons mis en évidence :

- des phénomènes de précipitation pour des concentrations de Eu total supérieures à $6 \cdot 10^{-6}$ mol/L dans l'eau de COx,
- des phénomènes de sorption sur l'argilite pour des concentrations de Eu total inférieures à $6 \cdot 10^{-6}$ mol/L, avec la distinction de deux types de sites de sorption (un site fort de faible capacité et un site faible de grande capacité) et un K_d de 170 ± 30 L/g,
- une sursaturation de l'euprotin de la solution d'eau de COx, transitoire la précipitation et la sorption.

4.4 SORPTION DES ACIDES ORGANIQUES SUR L'ARGILITE

4.4.1 CHOIX DU DOMAINE DE CONCENTRATIONS DE MO

Les pK_a des acides subérique, sorbique et tiglique étant tous inférieurs à 5,5, les trois molécules organiques sont sous forme d'anions dans l'eau de CO_x à pH=7,5.

La **limite de quantification** des anions organiques par électrophorèse capillaire est de 5 ppm en matrice eau de CO_x, soit $2,9 \cdot 10^{-5}$ mol/L pour les subérates, $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L pour les sorbates et $5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L pour les tiglates. Nous avons donc choisi $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L comme limite basse du domaine de concentration étudié pour les trois anions organiques. Des expériences de **solubilité opérationnelle** des anions organiques dans l'eau de CO_x à pH=7,5 ont été menées : les sorbates sont solubles dans l'eau de CO_x jusqu'à 1 mol/L tandis que les subérates et les tiglates sont solubles au delà de 1 mol/L. La **concentration réelle** de matière organique mobile totale dans l'eau de CO_x a été mesurée entre 5 mmol_c/L dans l'eau naturellement percolée et 15 mmol_c/L dans de l'eau provenant de cellules de percolation (Huclier-Markai, 2010). Si l'on considère une concentration de 10 mmol_c/L de matière organique, les concentrations correspondantes de subérates, sorbates et tiglates sont respectivement de $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $1,7 \cdot 10^{-3}$ mol/L et $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Nous choisissons de situer la borne haute du domaine de concentration de l'isotherme vers 10 fois la concentration totale : la limite haute est fixée à $3 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Cela ne pose pas de problème du point de vue de la solubilité des anions dans l'eau de CO_x.

Les batchs destinés à tracer l'isotherme balaient donc des concentrations situées entre $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L et $3 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

4.4.2 CINETIQUE DES SYSTEMES MO-ARG

Dans la littérature, le temps de contact des expériences de sorption de petits acides organiques (notamment succinique, glutarique, adipique, azélaïque, oxalique, malonique, citrique) sur des minéraux argileux (kaolinite, illite, montmorillonite) varie entre 20 minutes et une semaine (Lackovic 2003, Kang 2007, Specht 2001). La sorption de l'acide succinique et de l'acide citrique sur l'argilite du Callovo-Oxfordien a été réalisée respectivement sur 7 et 14 jours (Durce, 2011). Dans notre étude, les cinétiques ont d'abord été menées sur 20 jours. Nous avons d'abord choisi de travailler à 1 g/L d'argilite afin de se placer dans les mêmes conditions que pour le système Eu-Arg. La première expérience a été réalisée avec un rapport m/V d'argilite de 1 g/L et une concentration initiale de 10^{-4} mol/L ; l'analyse par électrophorèse capillaire n'a pas permis de distinguer la concentration introduite et la concentration restante après sorption. En effet, à 1 g/L d'argilite, la quantité de molécules organiques sorbée sur l'argilite est trop faible pour être détectée. Dans la deuxième expérience, à 100 g/L avec une concentration initiale de $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, la concentration en solution a diminué jusqu'à la limite de détection en 8 jours. La troisième expérience avec un rapport m/V d'argilite de 10 g/L et une concentration initiale de $3 \cdot 10^{-4}$ mol/L montre qu'un état stationnaire est atteint au bout de 18 jours pour les tiglates alors que les subérates et les sorbates ont une cinétique plus longue et leur concentration diminue jusqu'à la limite de détection (Figure 4-31).

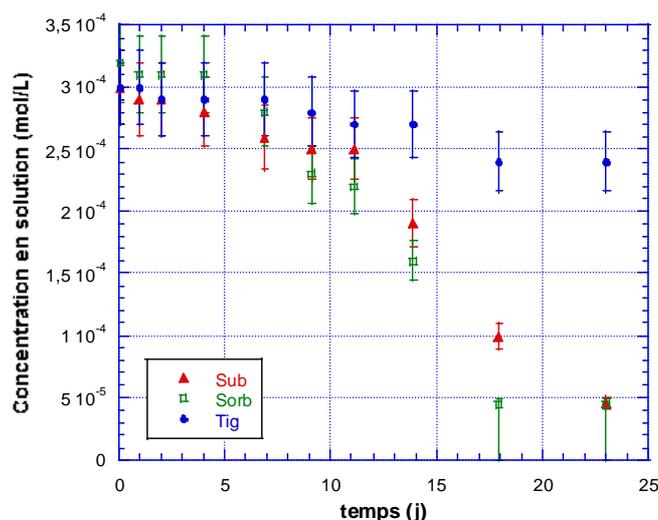


Figure 4-31 : Cinétique de sorption des subérates, des sorbates et des tiglates sur l'argilite (pH = 7,5 ; m/V = 10 g/L ; $C_{M0\text{ init}} = 3.10^{-4}$ mol/L)

Une dernière expérience de cinétique a donc été réalisée sur 70 jours avec la même concentration initiale de 3.10^{-4} mol/L mais avec un rapport m/V d'argilite de 5 g/L (Figure 4-32). Les subérates atteignent un état stationnaire au bout de 40 jours. Les sorbates et les tiglates ont leur concentration qui diminue à peu près linéairement sur 60 jours, ce qui montre que l'expérience précédente, avec stabilisation de la concentration des tiglates sur 18 jours, n'avait pas été menée sur un temps suffisamment long.

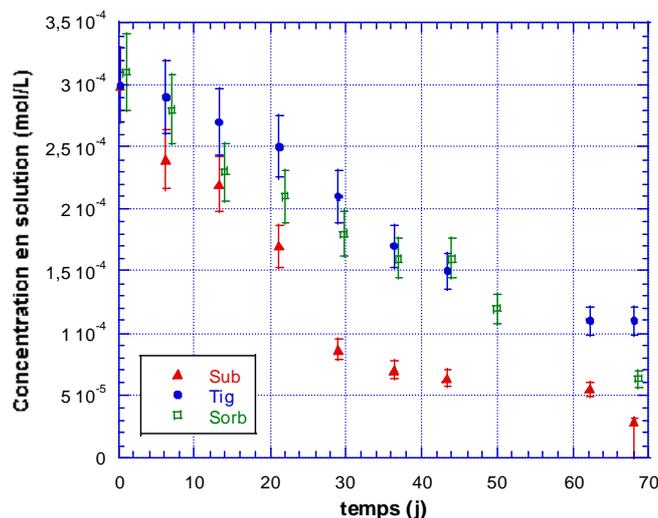


Figure 4-32 : Cinétique de sorption des subérates, des sorbates et des tiglates sur l'argilite (pH = 7,5 ; m/V = 5 g/L ; $C_{M0\text{ init}} = 3.10^{-4}$ mol/L)

Pour chaque anion organique, un tube témoin à 3.10^{-4} mol/L dans l'eau de COx a été agité avec les tubes de l'expérience de cinétique sur 70 jours. La différence entre la concentration du

tube témoin et la concentration finale est inférieure à 5% de la concentration initiale : la diminution de la concentration dans l'expérience de cinétique ne peut être expliquée par la dégradation des anions organiques dans l'eau de CO_x.

Ces expériences de cinétique ont montré qu'un état stationnaire est atteint en 40 jours pour les subérates et en plus de 70 jours pour les sorbates et les tiglates. Afin de s'assurer que la réaction est bien terminée, les batchs de l'isotherme ont été agités pendant 3,5 mois.

4.4.3 ISOTHERME DE SORPTION DES SYSTEMES MO-ARG

Une majorité des concentrations en solution mesurées est en dessous de la limite de quantification de l'EC. Les autres concentrations mesurées sont pratiquement égales à la concentration introduite correspondante (Figure 4-33).

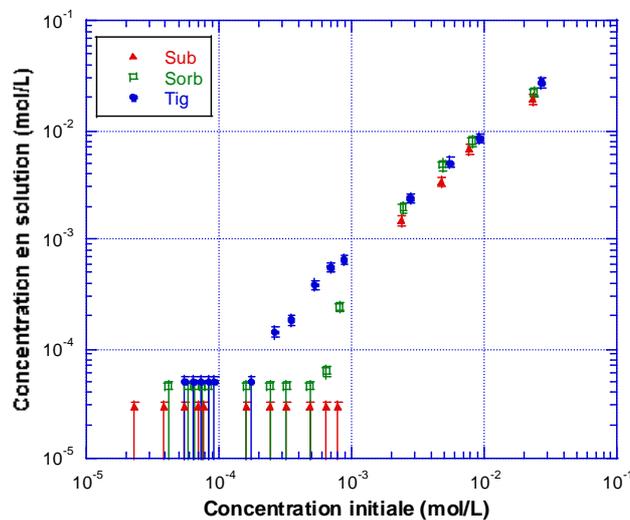


Figure 4-33 : Concentration finale en solution en fonction de la concentration initiale introduite ($m/V = 10 \text{ g/L}$; $t = 3,5 \text{ mois}$)

L'isotherme de sorption (Figure 4-34) n'a pas l'allure théorique attendue. Les incertitudes sur les points sont grandes : pour les points dont la concentration finale est faible, c'est l'incertitude sur la concentration en solution (en x) qui est élevée tandis que pour les points dont la concentration en solution est élevée, c'est l'incertitude sur la concentration sorbée (en y) qui est grande. Il n'est pas possible de déduire de cette courbe un K_d . On peut seulement dire que les subérates semblent sorber plus sur l'argilite que les sorbates et les tiglates. Les R_d les plus fiables sont ceux de la dernière expérience de cinétique ; les R_d obtenus des subérates, sorbates et tiglates sont respectivement de $1,8 \text{ L/g}$, $0,7 \text{ L/g}$ et $0,4 \text{ L/g}$.

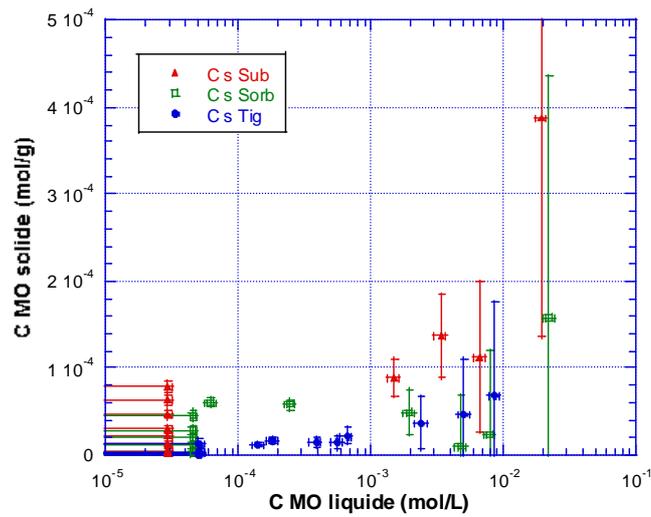


Figure 4-34 : Isotherme de sorption des anions organiques sur l'argilite
($m/V = 10 \text{ g/L}$; $t = 3,5 \text{ mois}$)

Pour obtenir une isotherme mieux définie, il faudrait travailler à un rapport m/V plus faible de façon à avoir des concentrations en solution détectables en EC pour toutes les concentrations initiales étudiées. Par ailleurs, si l'on décidait de changer de technique d'analyse, on pourrait aussi obtenir de meilleurs résultats. A condition de synthétiser ces molécules marquées au ^{14}C , la scintillation liquide permettrait de détecter des concentrations en solution plus faibles.

4.5 SORPTION DE L'EUROPIUM SUR L'ARGILITE EN PRESENCE DE MATIERE ORGANIQUE

4.5.1 ISOTHERMES DE SORPTION DES SYSTEMES TERNAIRES

Les expériences de sorption des systèmes ternaires sont réalisées avec un temps de contact de trois semaines afin de pouvoir comparer les résultats avec les expériences du système Eu-Arg. La concentration des anions organiques est de 10^{-3} mol/L. Cette concentration a été choisie car elle correspond à la concentration totale réelle de MO mobile dans la roche. C'est une condition conservative car parmi les différentes familles de molécules organiques identifiées dans la roche, les acides devraient être les complexants les plus forts et sont donc supposés avoir l'influence la plus grande. Le domaine de concentrations de Eu exploré est le même que pour le système Eu-Arg (de $7,5 \cdot 10^{-8}$ à $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L).

Deux ordres d'ajout ont été testés. Dans le premier cas, Eu et MO sont mélangés dans l'eau de COx (1 jour) avant d'ajouter la suspension d'argilite. Dans le deuxième cas, la MO est mise en contact avec la suspension d'argilite pendant deux mois puis Eu est ajouté et la suspension est agitée pendant 3 semaines.

Les isothermes des systèmes (Eu-MO)-Arg et (MO-Arg)-Eu (Figure 4-35) comparées à l'isotherme du système Eu-Arg montrent que les subérates, les sorbates et les tiglates ne font pas diminuer la rétention de Eu sur l'argilite et l'augmentent même légèrement.

Pour les subérates et les tiglates, le front de précipitation est légèrement décalé vers les concentrations en solution plus faibles. La sorption est augmentée pour des concentrations en solution situées entre 10^{-10} et 10^{-8} mol/L : la concentration sorbée est plus élevée en présence de matière organique. Ces deux effets sur la précipitation et la sorption semblent plus marqués lorsque les subérates et les tiglates sont ajoutés préalablement à l'europium.

Pour les sorbates, le front de précipitation est aussi décalé vers des concentrations en solution plus faibles, avec un décalage plus prononcé lorsque les sorbates sont préalablement ajoutés à l'argilite. Du point de vue de la sorption, les isothermes sont proches de celle du système Eu-Arg. L'influence des sorbates est plus faible que celle des subérates et des tiglates.

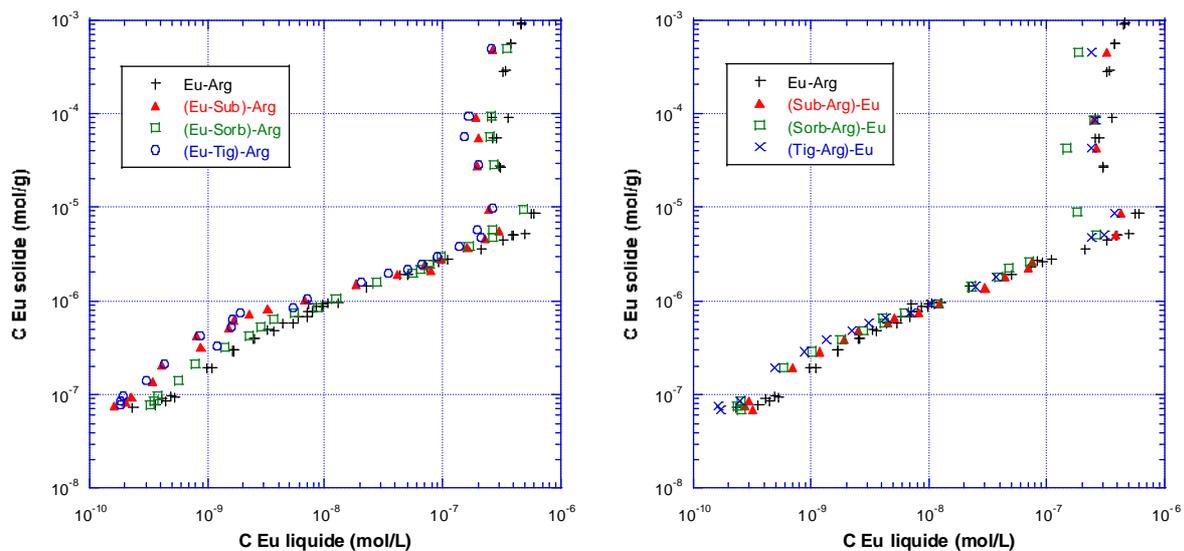


Figure 4-35 : Isothermes de sorption de Eu en présence de MO avec deux ordres d'ajout différents (milieu eau de COx, pH=7,5, m/V = 1 g/L, $C_{MO}=10^{-3}$ mol/L)

La présence de MO semble favoriser légèrement la sorption de l'euprotium sur l'argilite. Comme nous l'avons vu dans la littérature, un tel effet synergique peut être interprété par la formation de complexes de surface ternaires. Ensuite, du point de vue mécanistique, on pourrait imaginer que les molécules organiques forment des ponts entre l'euprotium et l'argilite (*Dagnélie, 2012*), ce qui augmenterait le nombre de sites accessibles à Eu. Cela signifie a priori que la sorption de la MO sur l'argilite qui a fait l'objet du paragraphe précédent n'entre pas en compétition avec la sorption de Eu sur l'argilite.

Compte tenu de cet effet synergique en présence de MO, on s'attend à ce que la sorption soit favorisée dans les expériences (MO-Arg)-Eu par rapport aux expériences (Eu-MO)-Arg. En effet, dans le cas des expériences (MO-Arg)-Eu, la matière organique a plus de temps pour réagir avec l'argilite (2 mois préalables suivis de 3 semaines avec Eu alors que dans les expériences (Eu-MO)-Arg, il n'y a les 3 semaines), ce qui devrait exacerber l'effet de la MO sur la sorption. Or, c'est l'inverse qu'on constate : l'effet synergique de la MO est plus faible lorsqu'elle est préalablement sorbée. Pour expliquer ce constat différent de nos attentes, on peut émettre l'hypothèse suivante : la MO à concentration élevée peut avoir tendance à détériorer l'argilite. Dans ce cas, dans les expériences (MO-Arg)-Eu, le temps de contact entre MO et Arg ayant été plus grand que dans les expériences (Eu-MO)-Arg, une plus grande quantité d'argilite aurait été détériorée, ce qui expliquerait que la sorption soit légèrement plus faible.

Si l'on s'intéresse plus précisément à la zone graphique de sorption (Figure 4-36), on voit que l'allure des courbes est similaire pour le système Eu-Arg et pour les systèmes ternaires. Cependant, le K_d semble plus élevé pour les systèmes ternaires que pour le système binaire Eu-Arg. En effet, si l'on examine pour chaque courbe la pente de la tangente en 0 : on voit bien que la pente est plus forte en présence de MO que pour le système Eu-Arg. La modélisation devrait nous permettre de confirmer cette conjecture graphique.

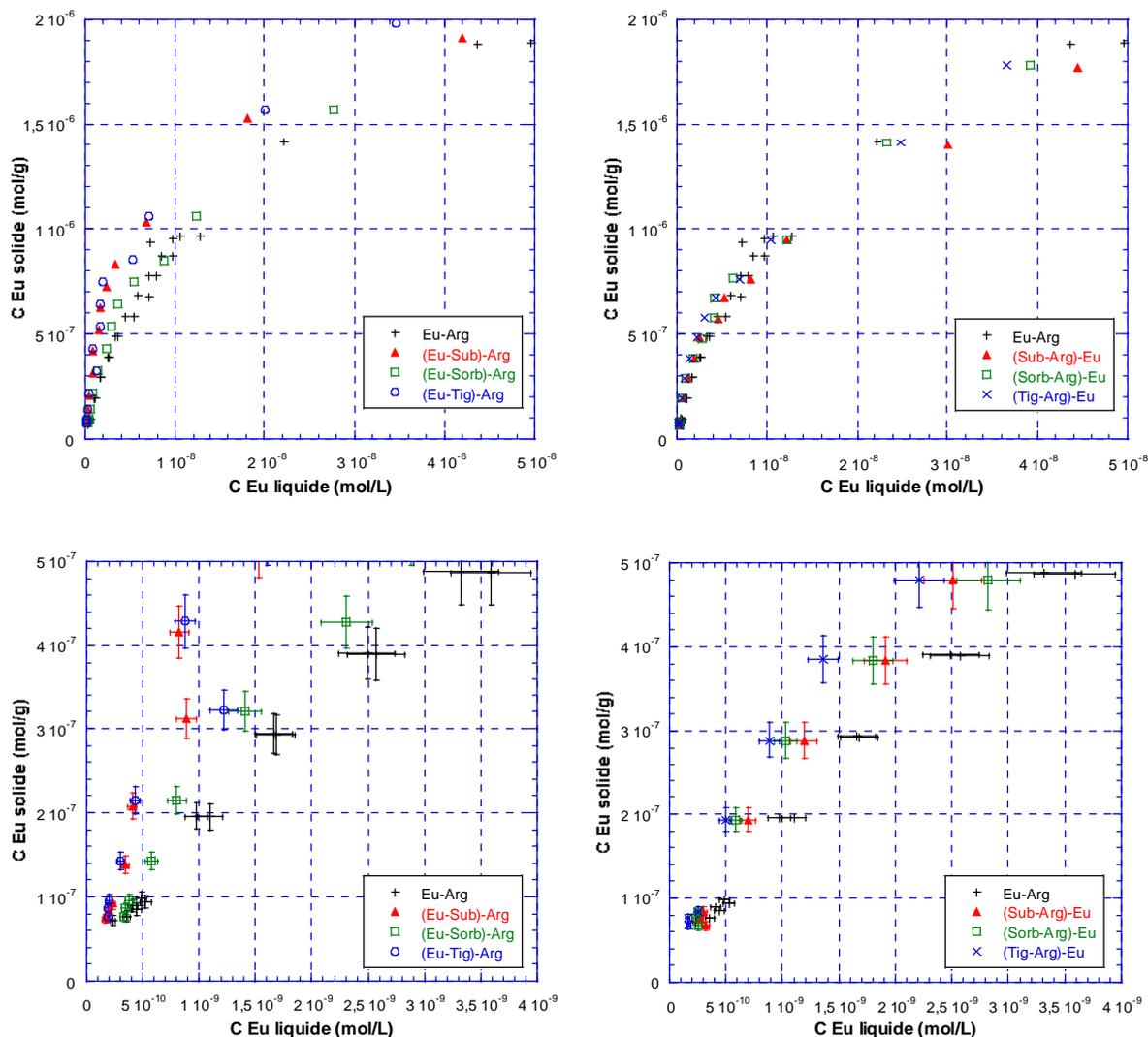


Figure 4-36 : Zoom des zones de sorption de Eu sur Arg en présence de MO avec MO ajoutée en même temps que Eu (à gauche) et MO préalablement sorbée sur l'argilite (à droite) (milieu eau de COx, pH=7,5, m/V = 1 g/L, $C_{MO}=10^{-3}$ mol/L)

4.5.2 MODELISATION DES ISOTHERMES

La même démarche que pour le système Eu-Arg a été adoptée : les isothermes empiriques de Freundlich et de Langmuir à 1 ou 2 sites ont été testées. C'est le modèle de Langmuir à 2 sites qui correspond le mieux aux courbes expérimentales.

Nous avons aussi modélisé les courbes expérimentales avec une isotherme de Langmuir à 3 sites. En effet, dans l'hypothèse d'un accroissement de la quantité de Eu sorbée lié à la formation de nouveaux sites accessibles à Eu en présence de MO, un site supplémentaire est nécessaire par rapport au système Eu-Arg. Cependant, la modélisation avec une isotherme de Langmuir à 3 sites donne des erreurs énormes (300%) sur les constantes K_3 et $S_{3\max}$ du 3^e site. Dans notre cas, l'ajout d'un troisième site est un artifice mathématique et n'apporte rien à l'interprétation du phénomène étudié. Nous avons donc modélisé les courbes expérimentales par une isotherme de Langmuir à 2 sites, comme cela a été décrit précédemment pour le

système Eu-Arg. Les sept courbes obtenues ont la même allure ; leur modélisation donne pour chacune un quadruplet $\{K_1, S_{1max}, K_2, S_{2max}\}$ dont le K_d correspondant est $K_1 S_{1max} + K_2 S_{2max}$ (Tableau 4-6).

Tableau 4-6 : Récapitulatif des constantes de Langmuir et du K_d résultant pour chaque système (milieu eau de COx, pH=7,5, $C_{M0}=10^{-3}$ mol/L)

	K_1 (10^6 L/mol)	S_{1max} (10^{-6} mol/g)	K_2 (10^6 L/mol)	S_{2max} (10^{-6} mol/g)	K_d (L/g)
Eu-Arg	110 ± 10	$1,3 \pm 0,2$	2 ± 1	7 ± 2	170 ± 30
(Eu-Sub)-Arg	310 ± 40	$1,5 \pm 0,2$	$0,1 \pm 1,5$	100 ± 1000	480 ± 230
(Eu-Sorb)-Arg	220 ± 30	$1,2 \pm 0,2$	$1,3 \pm 1,2$	14 ± 1	275 ± 50
(Eu-Tig)-Arg	390 ± 50	$1,2 \pm 0,2$	$1,2 \pm 1,4$	18 ± 17	510 ± 80
(Sub-Arg)-Eu	300 ± 50	$0,9 \pm 0,1$	$3,4 \pm 1,2$	$7,5 \pm 1,6$	285 ± 50
(Sorb-Arg)-Eu	410 ± 60	$0,8 \pm 0,1$	$3,7 \pm 1,4$	9 ± 2	340 ± 60
(Tig-Arg)-Eu	545 ± 75	$0,8 \pm 0,1$	4 ± 2	8 ± 2	450 ± 75

Le K_d de Eu sur l'argilite est plus grand en présence de MO, y compris en tenant compte des erreurs maximales sur les valeurs (Figure 4-37). Au niveau de l'ordre d'ajout, pour les sorbates, le K_d semble légèrement plus élevé lorsqu'ils sont préalablement sorbés sur l'argilite alors que pour les subérates et les tiglates, c'est l'inverse. Cependant, compte tenu des incertitudes, cette observation est à nuancer et l'on ne peut pas vraiment affirmer que l'ordre d'ajout ait une influence sur le K_d .

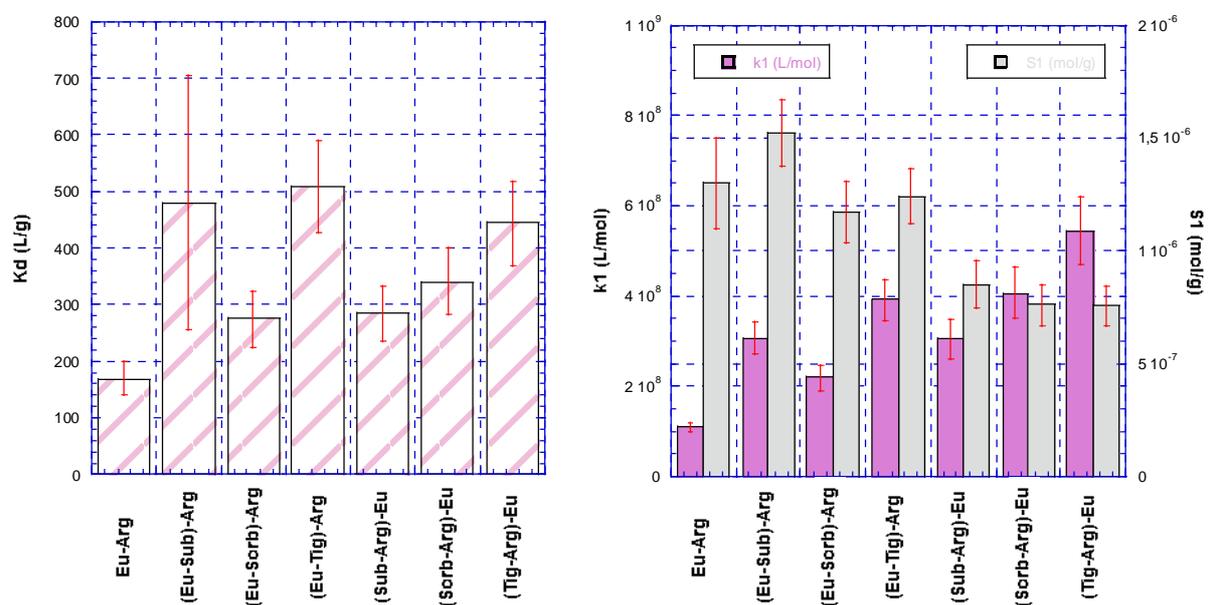


Figure 4-37 : Comparaison des K_d et des constantes K_1 et S_{1max} du site fort (milieu eau de COx, pH=7,5, m/V = 1 g/L, $C_{M0}=10^{-3}$ mol/L)

Parmi les deux termes additionnés dans le calcul du K_d , c'est le terme $K_1 S_{1max}$ qui est prépondérant : il représente 85 à 97% de la valeur du K_d . Par conséquent, les erreurs sur K_2 et S_{2max} , bien que très élevées, influent peu sur l'incertitude sur le K_d .

Si l'on compare les valeurs de K_1 , on voit que K_1 est plus élevé en présence de matière organique. En examinant les ordres d'ajout, on constate que, pour chaque anion organique, K_1 est plus élevé (ou égal) lorsque la MO est préalablement sorbée sur l'argilite. Les anions organiques étudiés semblent donc augmenter l'affinité de Eu pour le site fort de l'argilite et cet effet est plus prononcé lorsque les anions ont eu le temps de sorber sur l'argilite. La MO sorbée semble stabiliser les complexes de surface Eu-Arg.

Au niveau de la capacité maximale du site fort $S_{1\text{ max}}$, elle est la même pour le système Eu-Arg et les systèmes (Eu-MO)-Arg alors qu'elle est plus faible pour les systèmes (MO-Arg)-Eu. Cela paraît cohérent car dans le premier cas, l'argilite n'est pas modifiée alors que dans le deuxième, la MO sorbée modifie la surface de l'argilite et fait diminuer le nombre de sites accessibles, peut-être parce qu'elle occupe un certain nombre de sites. Malgré cette diminution du nombre de sites accessibles à Eu, la MO présorbée contribue quand même à accroître la quantité de Eu sorbé en stabilisant les complexes de surface formés (K_1 plus grand).

4.5.3 CONCLUSION SUR LES SYSTEMES TERNAIRES

La rétention de Eu sur l'argilite est légèrement favorisée en présence de subérates, de sorbates et de tiglates, composants de la matière organique naturelle mobile. Au niveau des concentrations de Eu en solution élevées, la précipitation a lieu à une concentration en solution plus basse. Au niveau des faibles concentrations, la sorption est aussi favorisée : le K_d est plus grand en présence de MO. Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, la MO naturelle a tendance à augmenter la rétention de l'europlum et donc à réduire sa mobilité dans l'argilite

L'ordre d'ajout a peu d'effet sur le K_d mais a une influence sur le site fort. La modélisation des isothermes par un modèle de Langmuir à 2 sites montre que le fait que la MO soit présorbée sur l'argilite fait augmenter la constante de formation du complexe (K_1) et diminuer la capacité maximale des sites forts ($S_{1\text{ max}}$).

4.6 APPROCHE MICROSCOPIQUE PAR SPECTROFLUORIMETRIE LASER RESOLUE EN TEMPS (SLRT)

La modélisation mathématique des isothermes interprète la sorption de Eu sur l'argile par 2 sites, un site fort de forte affinité et de faible concentration et un site faible de faible affinité et de forte concentration. Puis, à partir d'une certaine concentration en solution, l'europlum précipite. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons souhaité réaliser des expériences de SLRT, technique qui permet d'obtenir des informations sur l'environnement microscopique de l'europlum.

4.6.1 CHOIX DES CONCENTRATIONS ETUDIEES ET DE LA LONGUEUR D'ONDE D'EXCITATION

Parmi les trois acides organiques, nous avons choisi d'étudier l'influence de l'acide subérique car c'est celui qui a la plus grande influence sur la sorption de l'europlum. Pour examiner l'effet de l'ordre d'ajout, les trois systèmes Eu-Arg, (Eu-Sub)-Arg et (Sub-Arg)-Eu ont été examinés.

La modélisation des isothermes de sorption nous indique qu'il devrait exister deux sites de sorption puis il y aurait précipitation. Trois concentrations ont donc été explorées : une concentration sorbée de 6.10^{-7} mol/g pour observer le premier site de sorption, une concentration sorbée de 2.10^{-6} mol/g pour étudier le deuxième site de sorption et une concentration sorbée de 10^{-4} mol/g pour étudier la zone de précipitation (Figure 4-38). De plus, à $C_s = 6.10^{-7}$ mol/g et $C_s = 10^{-4}$ mol/g de Eu sorbé, on voit des écarts nets entre les points avec et sans matière organique : la présence de subérates a tendance à faire diminuer la concentration de Eu en solution. Cette influence pourrait se traduire par des espèces de surface différentes en présence ou en l'absence de matière organique. La SLRT pourrait apporter des informations sur l'environnement microscopique de Eu pour expliquer ces résultats macroscopiques.

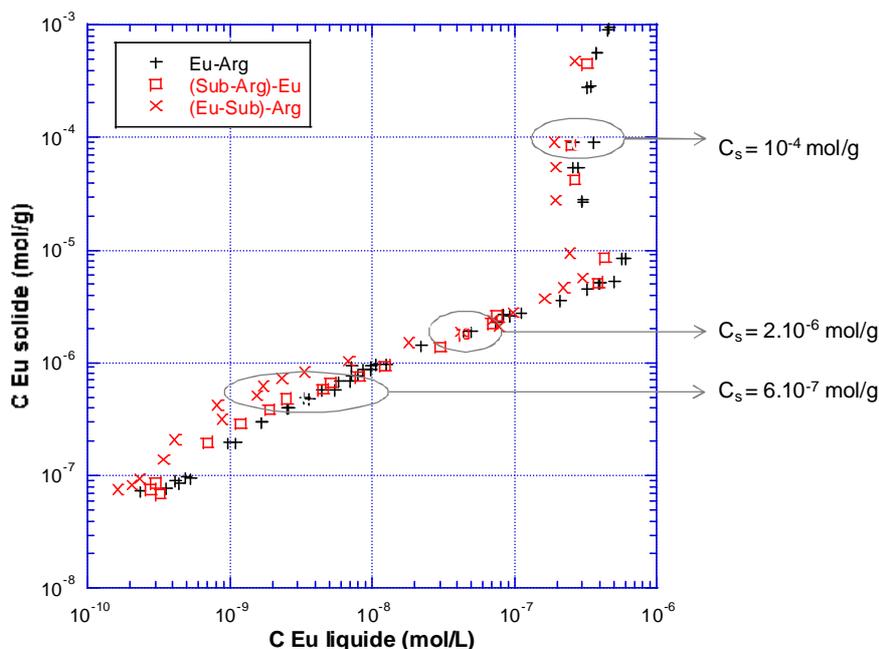


Figure 4-38 : Choix des concentrations sorbées étudiées pour les échantillons de SLRT (milieu eau de CO_x, pH=7,5, m/V = 1 g/L, C_{M0}=10⁻³ mol/L)

Le spectre 3D d'excitation (Figure 4-39), réalisé sur l'échantillon Eu-Arg 10^{-4} mol/L, montre que l'intensité de la fluorescence de Eu sur l'argilite est maximale pour une longueur d'onde d'excitation (λ_{exc}) de 466 nm. En effet, c'est à $\lambda_{exc} = 466$ nm que le spectre d'émission ($I=f(\lambda)$) est le mieux défini. Nous avons donc choisi de travailler à cette longueur d'onde d'excitation pour tous les spectres d'émission et pour obtenir les temps de vie.

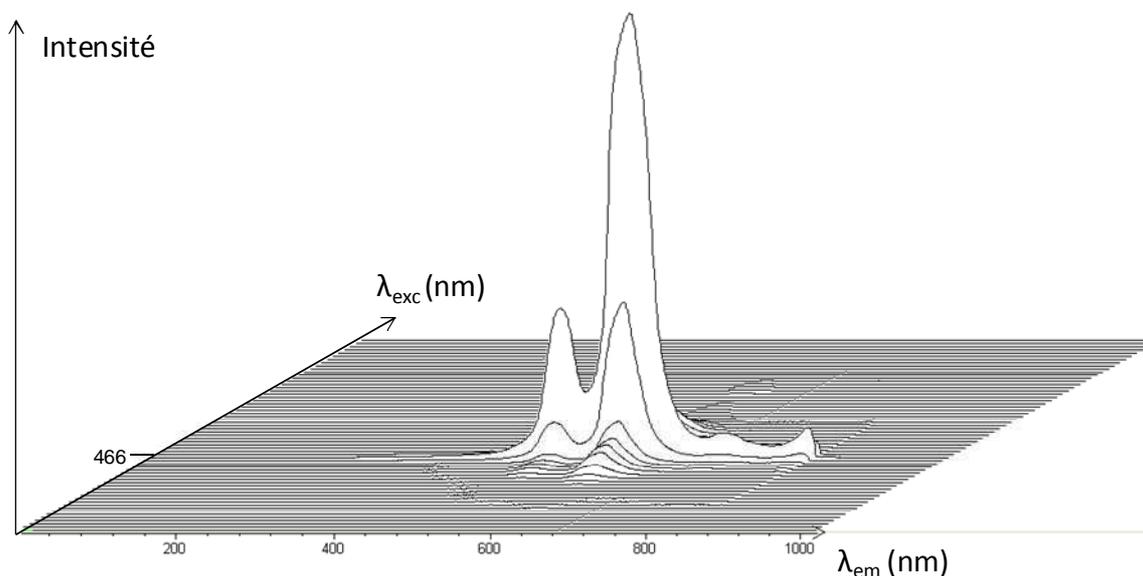


Figure 4-39 : Spectre d'excitation de l'europlum en matrice argilite

4.6.2 PREMIERS RESULTATS

Une fois la longueur d'onde d'excitation choisie, nous avons cherché à détecter l'émission de fluorescence sur les 9 échantillons. Sur les échantillons avec 10^{-4} mol/g de Eu sorbé, l'émission de fluorescence est quantitative; l'allure des spectres est conforme à celle des spectres classiquement obtenus dans la littérature. Cependant, les échantillons avec des concentrations sorbées de $6 \cdot 10^{-7}$ mol/g et $2 \cdot 10^{-6}$ mol/g ne permettent pas d'obtenir de spectre d'émission. Même en optimisant les paramètres de façon à maximiser l'intensité émise, les spectres obtenus ne présentent pas de pics. Dans les échantillons à $C_s = 2 \cdot 10^{-6}$ mol/g, l'europlum est à peine détecté; le rapport signal sur fond (dû à la matrice argilite) est trop faible pour pouvoir exploiter un spectre d'émission et un déclin de fluorescence (un exemple de tels spectres est présenté en Annexe C). Dans nos conditions d'étude, il n'est pas possible de déduire des expériences de SLRT, des informations sur l'environnement microscopique de l'europlum pour la zone de complexation de surface donnée par l'isotherme.

L'étude des échantillons à 10^{-4} mol/g, dans la zone de précipitation supposée, a été poursuivie.

4.6.3 ETUDE DE L'ÉCHANTILLON EU-ARG DE CONCENTRATION SORBÉE 10^{-4} MOL/G

Le **spectre d'émission** de l'échantillon Eu-Arg 10^{-4} mol/g présente deux pics aux longueurs d'onde respectives de 592 nm et 616 nm. Ces deux pics correspondent respectivement aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l'euporium présentées dans le chapitre 3. La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ à 616 nm est la transition dite hypersensible. Les transitions hypersensibles sont les transitions $f \rightarrow f$ qui ont des intensités sensibles à l'environnement : leurs intensités peuvent varier de trois ordres de grandeur lorsque les ligands changent. L'effet de l'environnement apparaît par un changement de l'intensité des bandes plutôt que par un dédoublement comme observé pour les transitions $d \rightarrow d$ (Kettle, 1999).

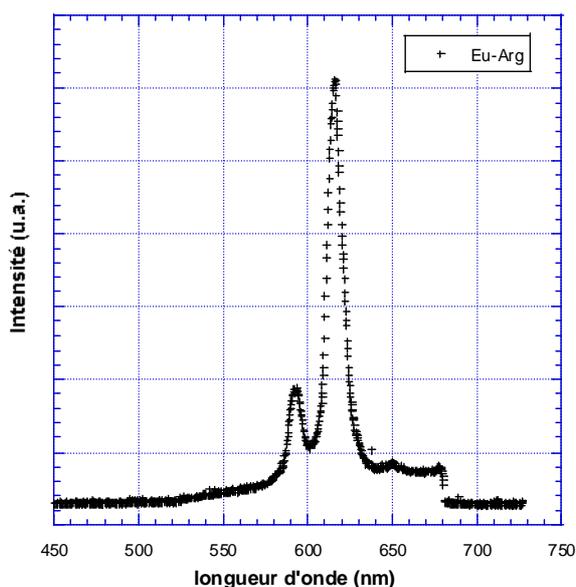


Figure 4-40 : Spectre d'émission de l'échantillon Eu-Arg 10^{-4} mol/g ($\lambda_{exc}=466$ nm)

Le **spectre 3D** permet de visualiser la dépendance de l'intensité lumineuse vis-à-vis de la longueur d'onde d'émission et du temps après l'impulsion laser excitatrice :

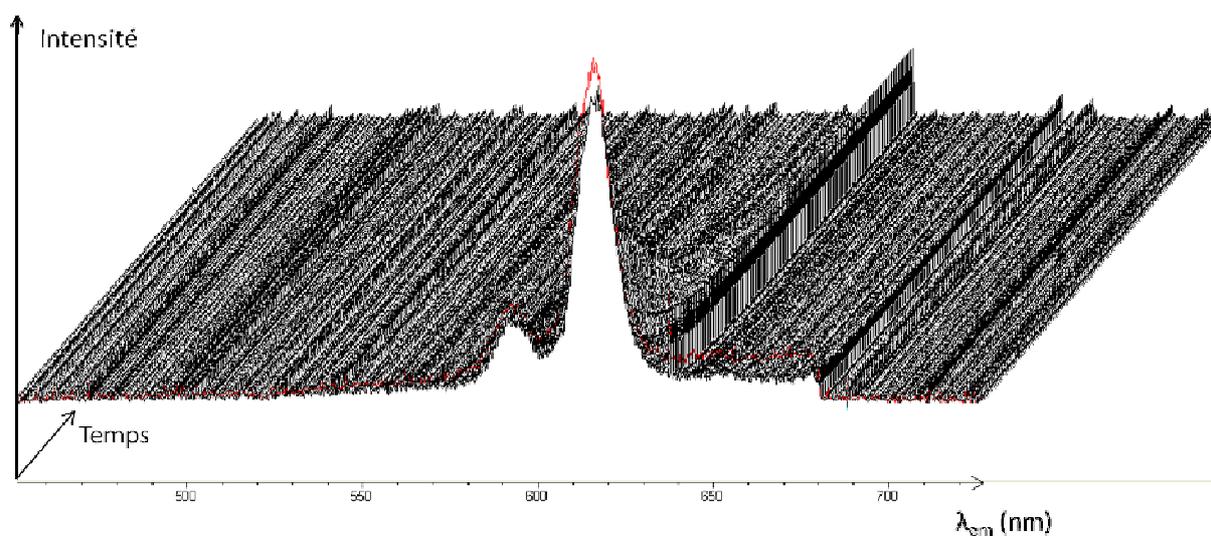


Figure 4-41 : Spectre 3D de la fluorescence de l'europium de l'échantillon Eu-Arg 10^{-4} mol/g ($\lambda_{exc}=466$ nm)

Le **temps de vie** a été déterminé en examinant la décroissance du pic de fluorescence à 616 nm en fonction du temps. Pour chaque environnement de Eu, l'intensité suit une décroissance exponentielle :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Si plusieurs environnements sont présents dans l'échantillon, l'intensité résultante est la somme des intensités de chaque environnement i de Eu :

$$I = \sum_i I_{0,i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

L'ajustement de la courbe de déclin expérimentale par une fonction monoexponentielle décroissante est correct. Cela signifie qu'on observe par SLRT un seul type d'environnement de l'europium dans cet échantillon. Le temps de vie associé est de **250 ± 25 μ s**. L'incertitude relative sur le temps de vie est estimée à 10% ; les principales sources d'incertitude sont la mesure de l'intensité par la caméra et la sélection des points pris en compte pour l'ajustement mathématique.

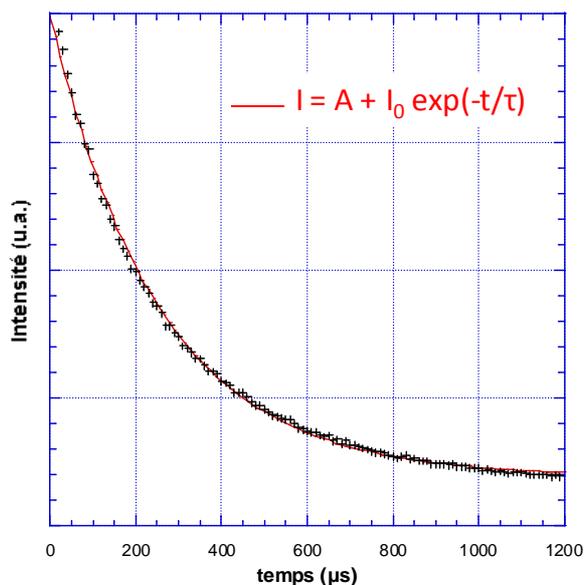


Figure 4-42 : Courbe de décroissance de l'intensité en fonction du temps de l'échantillon Eu-Arg 10^{-4} mol/g ($\lambda_{exc}=466$ nm) et son ajustement par une fonction exponentielle décroissante

4.6.4 ETUDE DES ECHANTILLONS EU-SUB-ARG A $C_S = 10^{-4}$ MOL/G

Les spectres d'émission des échantillons (Eu-Sub)-Arg et (Sub-Arg)-Eu ont été réalisés dans les mêmes conditions que pour celui de l'échantillon Eu-Arg. Ils sont superposables à celui de l'euprimum sans matière organique :

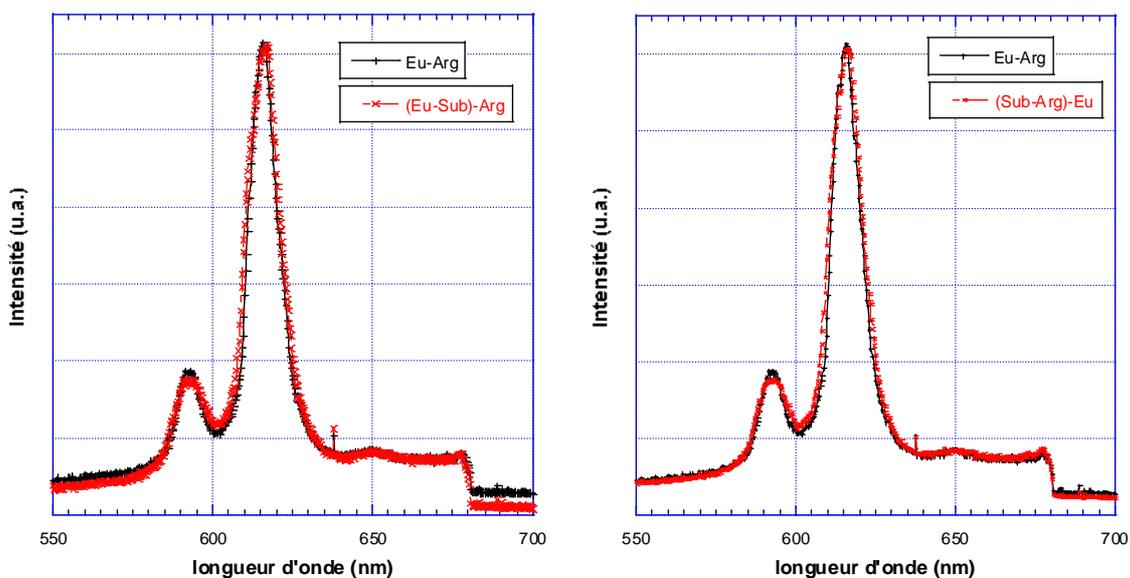


Figure 4-43 : Comparaison des spectres d'émission des échantillons Eu-Arg, (Eu-Sub)-Arg et (Sub-Arg)-Eu ($C_S=10^{-4}$ mol/g, $\lambda_{exc} = 466$ nm)

Les temps de vie sont déterminés de la même façon que pour l'échantillon Eu-Arg. L'ajustement mathématique par une décroissance monoexponentielle donne les temps de vie suivants :

- $\tau((\text{Eu-Sub})\text{-Arg}) = 250 \pm 25 \mu\text{s}$
- $\tau((\text{Sub-Arg})\text{-Eu}) = 270 \pm 27 \mu\text{s}$

Compte tenu des incertitudes sur les temps de vie, il s'agit plutôt d'un même et unique temps de vie pour les trois échantillons Eu-Arg, (Eu-Sub)-Arg et (Sub-Arg)-Eu. On a donc la même espèce prépondérante en présence ou en l'absence de matière organique à 10^{-4} mol/g de Eu sorbé.

D'après les hypothèses formulées pour l'isotherme de sorption, dans l'échantillon à 10^{-4} mol/g, l'europlum devrait se trouver sous forme de précipité. Le précipité de $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, synthétisé à partir de Eu dans l'eau de COx et identifié par DRX, a donc été analysé en SLRT.

4.6.5 ETUDE DU PRECIPITE D'EUROPIUM DANS L'EAU DE COX

Le spectre 3D du précipité est présenté en Figure 4-44. Le spectre d'émission correspondant présente les mêmes pics que pour les échantillons à $C_S=10^{-4}$ mol/g. Le temps de vie, obtenu par ajustement par une monoexponentielle, est de $270 \pm 27 \mu\text{s}$ (Figure 4-45).

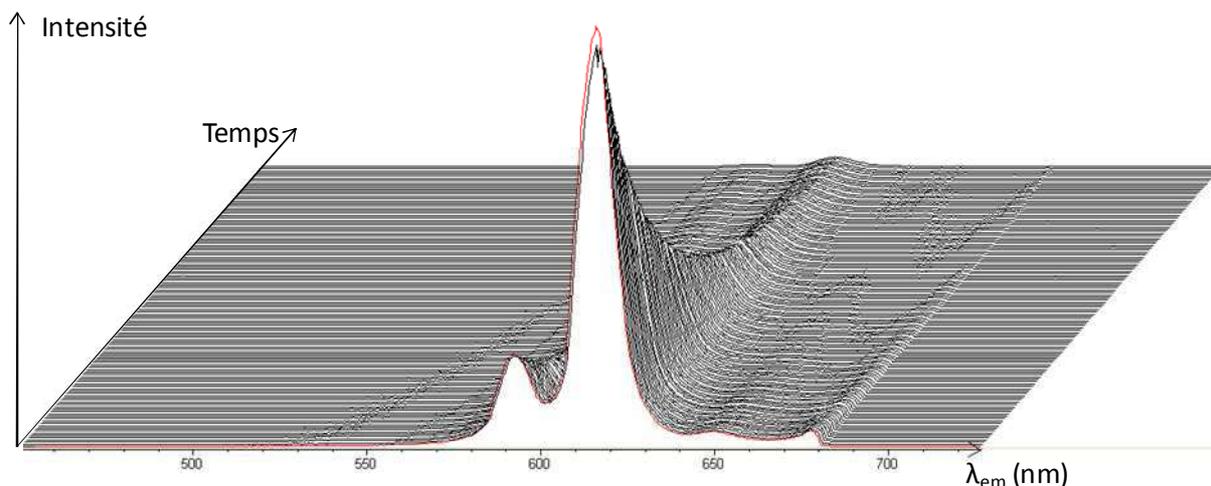


Figure 4-44 : Spectre 3D de la fluorescence du précipité $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

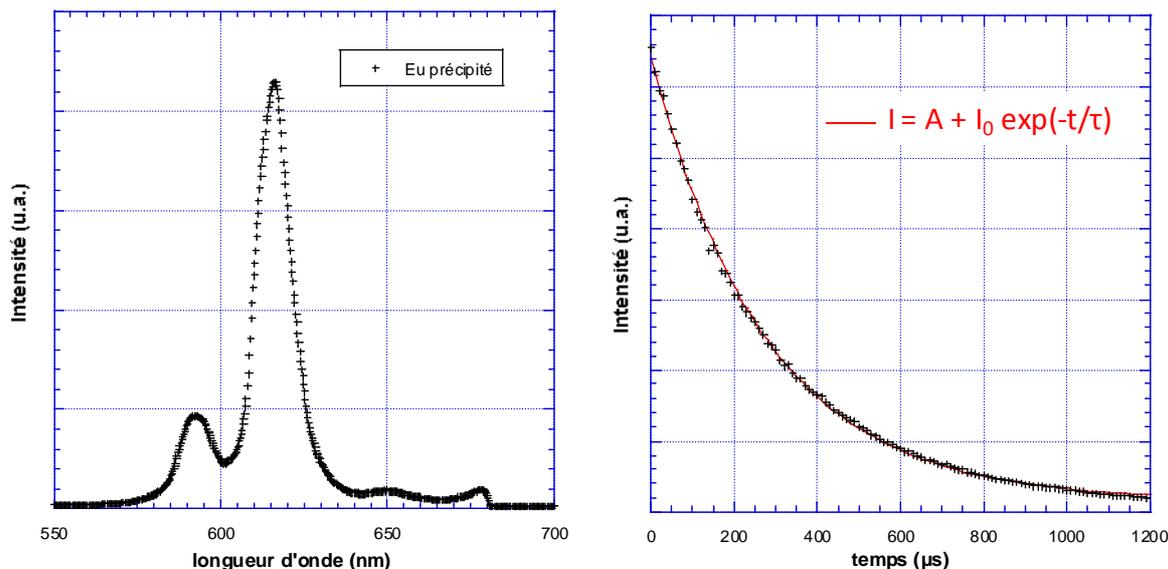


Figure 4-45 : Spectre d'émission (à gauche) et courbe de décroissance avec son ajustement (à droite) du précipité $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3, 3\text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 466 \text{ nm}$)

4.6.6 CONCLUSION DE L'ETUDE PAR SLRT

Pour tous les échantillons Eu-Arg, (Eu-Sub)-Arg et (Sub-Arg)-Eu à 10^{-4} mol/g , les spectres d'émission ont la même allure (le rapport $R_{616/592} = I_{616\text{nm}}/I_{592\text{nm}}$ reste constant) et on trouve un seul temps de vie qui correspond à celui du précipité $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3, 3\text{H}_2\text{O}$ (Tableau 4-7). Cela est cohérent avec l'allure des isothermes de sorption : dans nos conditions d'étude, l'euprotium sorbé par complexation de surface (jusqu'à environ 10^{-5} mol/g) n'est pas détecté par SLRT et à 10^{-4} mol/g , l'euprotium sur le solide est majoritairement sous forme de précipité. La présence de subérates ne semble pas avoir d'influence sur la nature du précipité.

Tableau 4-7 : Récapitulatif des temps de vie obtenus

Echantillon	Temps de vie (μs)
Eu-Arg, 10^{-4} mol/g	250 ± 25
(Eu-Sub)-Arg, 10^{-4} mol/g	250 ± 25
(Sub-Arg)-Eu, 10^{-4} mol/g	270 ± 27
Précipité $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3, 3\text{H}_2\text{O}$	270 ± 27

D'après la formule expérimentale $n_{\text{H}_2\text{O}} \pm 0,5 = \frac{1,05}{\tau} - 0,44$ (Zhang, 2004), on déduit du temps de vie le nombre de molécules d'eau dans la première sphère de coordination de Eu : ce temps de vie correspondrait à un précipité hydraté avec 3 ou 4 molécules d'eau.

Le Tableau 4-8 récapitule les temps de vie trouvés dans la littérature pour des précipités d'euporium contenant les éléments présents dans l'eau porale.

Tableau 4-8 : Temps de vie de précipités d'euporium

Précipité	Temps de vie	Source
Eu ₂ O ₃	10 µs ± 1 µs	<i>Finck, 2006</i>
Eu ₂ (CO ₃) ₃ , 3H ₂ O	80 µs	<i>Kowal-Fouchard, 2002</i>
Précipité hydroxo-carbonate	185 µs ± 20 µs	<i>Kowal-Fouchard, 2002</i>
Eu(OH) ₃	220 µs ± 20 µs	<i>Pointeau, 2001</i>
K[Eu(CO ₃) ₂], 3H ₂ O	290 µs ± 30 µs	<i>Kowal-Fouchard, 2002</i>
Na ₃ [Eu(CO ₃) ₃], 6H ₂ O	310 µs ± 30 µs	<i>Kowal-Fouchard, 2002</i>

Dans le Tableau 4-8, le temps de vie de Eu₂(CO₃)₃,3H₂O_(s) ne correspond pas à celui que nous avons obtenu par nos expériences de SLRT (270 µs). Ce dernier ne correspond pas non plus à un précipité hydroxo-carbonate ou hydroxyde. Si l'on met de côté l'identification par DRX, on peut envisager que le précipité de Eu dans l'eau de CO_x soit le solide K[Eu(CO₃)₂], 3H₂O_(s) ou le solide Na₃[Eu(CO₃)₃], 6H₂O_(s), qui ne sont pas référencés dans la base de DRX. Afin de savoir si Na ou K est présent dans le précipité, nous avons donc dissous le précipité dans de l'eau régale, dilué la solution obtenue et analysé la composition par ICP-AES. L'analyse montre qu'il n'y a ni K ni Na à des stœchiométries comparables à Eu.

Le précipité de Eu a été caractérisé par DRX. Le solide Eu₂(CO₃)₃,3H₂O_(s) a été identifié clairement parmi tous les solides référencés dont EuOHCO_{3(s)} initialement prévu par les calculs thermodynamiques. De plus, le bruit de fond du diffractogramme a montré que le précipité formé était très majoritairement cristallin et non pas amorphe. Par contre, la détermination de temps de vie de Eu₂(CO₃)₃,3H₂O_(s) par SLRT (*Kowal-Fouchard, 2002*) n'est pas détaillée et nécessiterait donc d'être vérifiée. Nous attribuons donc à Eu₂(CO₃)₃,3H₂O_(s) le temps de vie de 270 ± 30 µs que nous avons obtenu dans cette étude.

Dans le cadre de nos travaux, les concentrations sorbées d'euporium sont trop faibles pour être détectées par SLRT. Nous n'avons donc pas pu obtenir d'informations sur les complexes de surface de Eu sur l'argilite. Cependant, la SLRT nous a permis de confirmer le phénomène de précipitation, avec le même environnement de Eu avec ou sans MO.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le stockage des déchets nucléaires est un enjeu majeur pour la pérennité du secteur électronucléaire français. La sûreté du futur stockage géologique constitue un sujet primordial. Il est donc nécessaire de s'assurer que l'argilite retient bien les substances radioactives et permet de confiner la radioactivité dans le champ proche du stockage. Dans ce contexte, tous les paramètres pouvant avoir un impact sur la rétention à long terme des radionucléides doivent être étudiés. C'est le cas de la présence de matière organique naturelle dans la roche. Quelle est l'influence de la matière organique naturelle mobile sur la rétention des radionucléides sur l'argilite ?

Pour répondre à cette problématique, nous avons choisi de travailler sur l'argilite de Bure (Arg) pour sa pertinence dans les conditions réelles du futur stockage, sur l'euprotium en tant qu'élément modèle des actinides mineurs présents dans les déchets vitrifiés et sur trois molécules organiques (MO) identifiées dans l'eau porale de Bure, les acides subérique, sorbique et tiglique. Nous avons adopté une démarche en plusieurs étapes afin de décomposer au mieux les phénomènes. Nous avons d'abord examinés l'argilite seule et ses propriétés acido-basiques, puis les trois systèmes binaires (Eu-MO, Eu-Arg et MO-Arg) et enfin le système ternaire Eu-MO-Arg.

En ce qui concerne l'argilite, la caractérisation préalable de la poudre nous a permis de vérifier que notre échantillon était bien représentatif de la couche argileuse sondée. Cette vérification est nécessaire pour s'assurer que les résultats obtenus durant cette thèse seront transposables à la zone d'intérêt pour le stockage. Les propriétés acido-basiques de surface se sont avérées très délicates à étudier du fait du caractère multi-composant de l'argilite. La présence de calcite, de quartz et de nombreux autres minéraux complique le problème par rapport aux argiles seules déjà connues pour être difficiles à étudier. Nous avons montré que le pH d'équilibre entre l'eau de CO_x et la roche devait impérativement être conservé pour ne pas dénaturer l'argilite et ainsi simuler au mieux les conditions réelles du stockage. En effet, à pH<7,5, la calcite et les carbonates en général se dissolvent tandis qu'à pH>7,5, des précipités peuvent se former à partir des ions de l'eau de CO_x. Toutes les expériences de sorption ont donc été réalisées dans le milieu eau de CO_x, à ce pH d'équilibre de 7,5.

Ensuite, nous avons examiné le comportement de l'euprotium en phase aqueuse par des calculs de spéciation de l'euprotium. Dans l'eau de CO_x, à l'équilibre avec le solide Eu₂(CO₃)₃.3H₂O, la solubilité de Eu donnée par les calculs thermodynamiques est de 6.10⁻⁶ mol/L, l'espèce aqueuse EuOHCO₃ étant très majoritaire en solution (91%). Du point de vue expérimental, la solubilité mesurée est 10 fois plus faible que celle donnée par les calculs thermodynamiques ; cet écart pouvant être expliqué par la variabilité de la constante de formation de Eu₂(CO₃)₃.3H₂O_(s) constatée dans la littérature. En présence de subérates, les calculs de spéciation montrent que ceux-ci n'ont aucune influence sur la spéciation de l'euprotium dans l'eau de CO_x, y compris lorsqu'ils sont présents à des concentrations élevées (jusqu'à 0,1 mol/L). En effet, dans le milieu eau de CO_x, à pH=7,5, les espèces majoritairement formées restent les mêmes, Eu₂(CO₃)₃.3H₂O en phase solide et EuOHCO₃ en phase aqueuse, la contribution des complexes « Eu-Sub » restant inférieure à 1% de l'euprotium aqueux. Dans les conditions physico-chimiques du stockage (pH=7,5 ; I=0,1 mol/L ; P_{CO2}=10⁻² bar ; [CO₃²⁻]=3,3.10⁻³

mol/L), les carbonates d'europium restent prépondérants par rapport à d'éventuels complexes organiques.

Nous nous sommes bien sûr intéressés aux systèmes binaires Eu-Arg et MO-Arg. Comme attendu, la rétention de l'europium seul sur l'argilite est très forte et peut être interprétée par une zone de sorption de l'europium (pour les concentrations en solution inférieures à 5.10^{-7} mol/L) et une zone de précipitation (pour les concentrations en solution supérieures à 5.10^{-7} mol/L). Dans la zone de sorption, pour les concentrations traces, le R_d obtenu est de 170 L/g. Le précipité obtenu est le même que celui obtenu dans l'eau de CO_x seule : il s'agit toujours du carbonate d'europium hydraté de formule $Eu_2(CO_3)_3 \cdot 3 H_2O$. Cependant, la sorption des petits anions organiques (subérates, sorbates et tiglates) sur l'argilite est certes beaucoup plus faible mais non nulle, contrairement à ce que l'on aurait pu penser vu la répulsion attendue entre les anions organiques et la surface chargée négativement.

Enfin, l'étude du système ternaire montre que, contrairement à ce que l'on aurait pu attendre de molécules potentiellement complexantes, la présence des petits acides organiques favorise légèrement la rétention de l'europium sur l'argilite. La précipitation a lieu à une concentration légèrement plus faible. La sorption est favorisée en présence de matière organique : les R_d de l'europium en présence de subérates, de sorbates et de tiglates sont au minimum respectivement de 235, 225 et 400 L/g. Ce résultat est satisfaisant du point de vue de la sûreté du futur stockage puisque la matière organique naturelle mobile ne semble pas constituer une menace vis-à-vis des propriétés de rétention de l'argilite.

Les perspectives à donner à cette thèse sont multiples. A un niveau très proche de cette étude, il serait nécessaire de reprendre l'analyse de la sorption des subérates, sorbates et tiglates sur l'argilite car celle-ci n'a pas permis de tirer des conclusions satisfaisantes. Du point de vue analytique, affiner les méthodes d'analyses nucléaires (comme la scintillation liquide ou la spectroscopie gamma) pourrait faire descendre encore plus bas les concentrations d'europium analysables, ce qui permettrait d'examiner encore mieux la zone de sorption où le K_d est linéaire, et diminuerait donc l'incertitude sur la valeur. Au niveau des expériences menées, des essais sur roche intacte en cellule de percolation pourrait aussi être utiles pour évaluer l'influence de la matière organique sur le transport des radionucléides.

Enfin, si l'on prend du recul par rapport au système d'étude, on pourrait aussi élargir le champ d'étude en termes de choix des éléments du système. Il serait pertinent d'étudier d'autres éléments métalliques comme l'uranium ou le nickel, ou d'autres molécules organiques avec un pouvoir complexant plus fort.

Annexes

ANNEXE A : PRINCIPE ET APPAREILLAGE DE L'ICP-MS

Le principe général de fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée. L'analyse par spectrométrie de masse nécessite par conséquent la formation initiale d'ions à l'état gazeux à partir de l'échantillon. Une fois les ions formés, l'analyseur a pour but de les trier en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Enfin, le détecteur recueille les ions séparés par l'analyseur de manière à produire un courant électrique proportionnel au nombre d'ions. Le schéma de principe d'un spectromètre de masse est représenté sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** A-1.

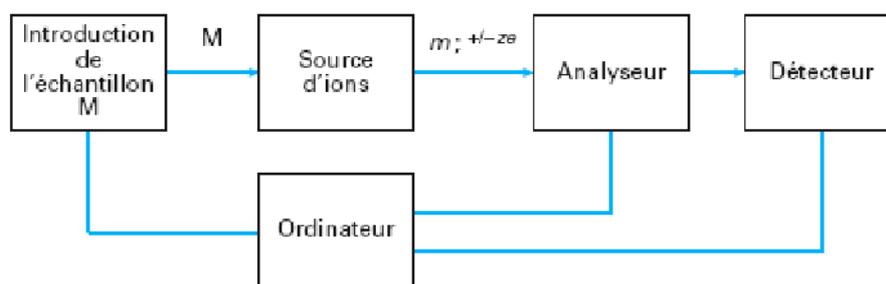


Figure A-1 : Eléments constitutifs d'un spectromètre de masse (Bouchoux, 2005)

Dans le cas de l'ICP-MS utilisé (Varian, modèle 820-MS), les quatre étapes sont les suivantes :

- introduction de l'échantillon liquide et nébulisation ;
- ionisation par la torche à plasma ;
- tri des ions par le filtre quadripolaire ;
- détection par un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes.

Le but de la première étape est de fabriquer un aérosol performant. L'échantillon est injecté dans le nébuliseur à l'aide de la pompe péristaltique. Le nébuliseur crée un aérosol primaire qui passe ensuite dans une chambre de Scott (3°C), chambre de nébulisation dont la fonction est d'éliminer les grosses gouttes pour former un aérosol de petites gouttes. Ce nouvel aérosol est performant car la quantité de solvant transmise jusqu'au plasma est faible, ce qui diminue le taux d'oxydes formés dans le plasma.

L'aérosol formé est introduit dans la torche à plasma (6000 à 10000°C) qui permet la formation d'ions monoatomiques gazeux. Lors de cette étape, on forme également des ions doublement chargés ou des ions correspondant à des oxydes (MO^+) qui peuvent provoquer des interférences gênantes si leur rapport m/z correspond à celui d'un élément que l'on cherche à doser. En sortie du plasma, deux cônes (un échantillonneur et un écrêteur) permettent d'extraire les ions vers l'optique ionique. Le rôle de l'optique ionique est de transférer et de focaliser les ions du plasma vers le filtre quadripolaire ; il est constitué de plusieurs lentilles ioniques qui

focalisent les ions par application d'une différence de potentiel. L'ensemble du dispositif depuis l'introduction de l'échantillon jusqu'à l'optique ionique est schématisé dans la Figure .

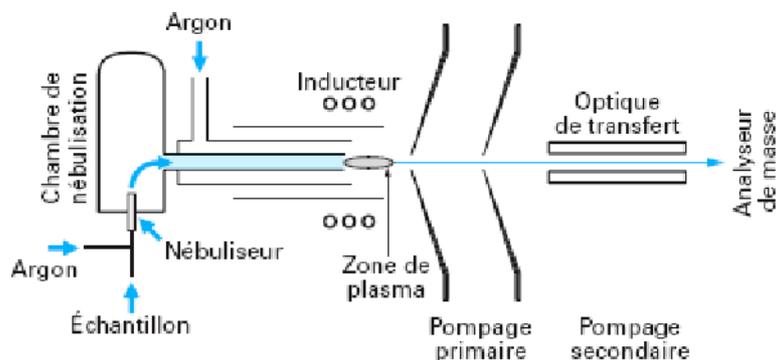


Figure A-2 : Schéma d'une source ICP-MS (Bouchoux, 2005)

Le filtre quadripolaire sépare les ions en fonction de leur rapport m/z . Il est constitué de quatre barres parallèles soumises à un potentiel continu U et à un potentiel alternatif radiofréquence $V \cos \omega t$ (Figure). Selon les valeurs de potentiel imposées, seuls les ions de m/z désirés pourront avoir une trajectoire oscillante et atteindre le détecteur alors que les autres heurtent les barres et n'atteignent pas le détecteur (Rouessac, 2004).

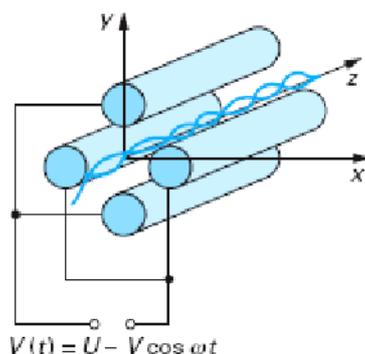


Figure A-3 : Schéma du filtre quadripolaire (Bouchoux, 2005)

Le rôle du détecteur est de transformer le faisceau d'ions issu du quadripôle en un signal électrique mesurable. La détection est assurée par un multiplicateur à dynodes discrètes. Un ion heurte la première dynode, provoquant l'émission d'un ou plusieurs électrons secondaires qui vont aller heurter la deuxième dynode. Les électrons sont multipliés en cascade sur les dynodes successives jusqu'à constituer un faisceau d'électrons réceptionné par un collecteur. Le signal est alors traduit en nombre de coups et traité par une interface informatique.

SARL Etudes Recherches Matériaux (E.R.M.)

Siège Social
Centre Régional d'Innovation
Biopôle, Bât. B, 4 rue Carol Heitz
86000 POITIERS
FRANCE

Bureaux - Laboratoires
Bâtiment B8
7, rue Albert Turpain
86000 POITIERS
FRANCE

Téléphone : 33 (0)5 49 46 18 11

Fax : 33 (0)5 49 45 40 26

E-mail : crm@erm-poitiers.fr

**CARACTERISATION MINERALOGIQUE
D'UN ECHANTILLON
DE ROCHE ARGILEUSE**

A. BOUCHET

Commanditaire : Mine C. Landesman, ECOLE DES MINES DE NANTES-SUBATECH,
4 rue Alfred Kasler, La Chantrerie, BP 20722, 44307 NANTES cedex 3

V/Réf commande : Commande ARMINES N°443153AD du 15 mai 2012 (Travaux selon le devis ERM n°12-138
du 2 mai 2012)

N/Réf : AFF MAT 12-093 (échantillon 12-082)

Rapport réf : ERM 12 158 AB 200

Juillet 2012

Rédacteur :	Vérificateur :	Approbateur :
A. BOUCHET	C. MORIN	J.C. PARNEIX

MATERIEL

L'échantillon d'argile à analyser nous a été fourni en pot plastique, le 21 mai 2012. Cet échantillon, dénommé EST423 EST34999 (3,5 grammes environ), porte la référence ERM 12-082.

Le matériau a été utilisé pour les analyses programmées sur roche totale (diffraction de rayons X et calcimétrie effectuées par ERM), puis a été reconditionné pour être transmis au BRGM (pour l'analyse chimique et la mesure de la C.E.C.).

METHODES UTILISEES

Les méthodes analytiques utilisées par ERM de manière usuelle sont décrites en détail dans les modes opératoires associés au manuel d'assurance qualité de la société (ERM, 2001). Leur description ne sera donc pas systématiquement reprise dans le présent rapport où seuls quelques points seront détaillés.

L'acquisition des diffractogrammes de rayons X est réalisée sur un diffractomètre Bruker D8 Advance A25 équipé d'un goniomètre vertical et muni d'un détecteur rapide de type LynxEye. Le tube de rayons X est à anode de cuivre (radiation Cu K α). Les conditions d'analyse sont 40 kV et 40 mA. Les diffractogrammes sont enregistrés et traités sur micro-ordinateur.

A partir de l'échantillon de roche totale, un diffractogramme de poudre désorientée (après broyage à 200 μ m) est enregistré afin de déterminer les phases cristallisées présentes en quantité supérieure à leur seuil de détection. L'identification des phases cristallisées présentes à partir des diffractogrammes de poudre est effectuée avec le logiciel EVA (DIFFRAC^{plus} BASIC, BRUKER) : il opère par comparaison des résultats expérimentaux avec les informations fournies par la base de données de l'ICDD (International Center for Diffraction Data) [qui reprend le fichier J.C.P.D.S. (base de données du "Joint Committee on Powder Diffraction Standards")] et avec la base de données I.C.S.D. (Inorganic Crystal Structure Database).

Pour l'étude spécifique des minéraux argileux, une préparation orientée est utilisée. Deux diffractogrammes sont enregistrés : un diffractogramme de lame naturelle (c'est-à-dire enregistré à l'air ambiant) et un diffractogramme de lame saturée à l'éthylène glycol afin d'identifier avec précision les différents minéraux argileux. L'avantage des préparations orientées est d'augmenter l'intensité des raies (001) des minéraux argileux, ce qui rend plus facile leur identification et améliore la statistique de comptage pour le traitement informatique ultérieur. De plus, ces préparations facilitent la mise en œuvre des traitements classiquement utilisés en minéralogie des argiles. Les diffractogrammes sont enregistrés de 2,5 à 35 $^{\circ}$ 2 θ . Ce domaine angulaire regroupe les petits angles, où sont réunies les raies les plus intenses des minéraux argileux et des portions de diffractogramme où se trouvent des raies moins intenses, mais parfois déterminantes pour l'identification (Brown et Brindley, 1980). L'enregistrement dans ces domaines angulaires est notamment indispensable pour bien caractériser les minéraux argileux interstratifiés (Reynolds, 1980).

L'identification des minéraux argileux est réalisée de manière automatique par le programme ClayXR (Bouchet, 1992) qui opère sur le domaine angulaire 2,5-13 $^{\circ}$ 2 θ , Cu K α (domaine angulaire utilisé pour les analyses de routine).

Des compléments d'information (notamment pour les minéraux argileux interstratifiés) sont obtenus en comparant les résultats expérimentaux avec des diffractogrammes théoriques calculés avec le programme NEWMOD² (Reynolds, 1985).

Le taux de carbonates est mesuré par calcimétrie Bernard.

Analyses sous-traitées au BRGM :**Analyse générale de roche (F.X)**

Analyse de 10 éléments, sur perle, après fusion de l'échantillon au tétraborate de Lithium et mesure de la perte au feu 1000°C.

Précision : 1 % relatif sur la somme des éléments.

Limites de détection :

	LD ¹ %		LD %		LD %
Al ₂ O ₃	0,2	K ₂ O	0,05	Na ₂ O	0,2
CaO	0,1	MgO	0,2	P ₂ O ₅	0,05
Fe ₂ O ₃	0,05	MnO	0,02	SiO ₂	0,2
				TiO ₂	0,05

La mesure de la capacité d'échange cationique (C.E.C.) est réalisée selon la méthode au chlorure de cobaltihexamine suivant la norme NF X31-130 (LD = 0,1 meq).

La quantification des phases est délicate car, dès qu'un matériau argileux est présent, "chaque cas devient un cas particulier" (Reynolds, 1989). Si la diffraction de rayons X permet d'identifier de manière fiable les phases argileuses, leur quantification à partir des seuls diffractogrammes est très délicate et ne saurait être une opération de routine (Reynolds, 1989) si l'on veut éviter les "quick and dirty results" dénoncés par Pevear (1989). On peut également lire les travaux de Brindley (1980), Moore et Reynolds (1989), McMams (1991), entre autres, pour connaître les pièges concernant ce sujet. Les informations acquises en diffraction de rayons X doivent impérativement être complétées par d'autres méthodes d'analyse pour avoir une signification minéralogique.

Le chimisme et les tailles des domaines cohérents influençant fortement les diffractogrammes de rayons X, cette méthode n'apportera pas de manière simple des informations sur les quantités absolues des phases argileuses présentes (Pevear, 1989 ; Reynolds, 1989).

En conséquence, l'estimation semi-quantitative des proportions des différentes phases identifiées est réalisée à l'aide d'un calcul normatif basé sur l'analyse chimique du matériau. Les mesures de la C.E.C. et du taux de carbonates de chaque échantillon permettent de contrôler les résultats du calcul et d'éliminer certaines solutions qui seraient visiblement erronées. La méthode utilisée est similaire à celle décrite par Calvert et al. (1989).

Préalablement au calcul, il est nécessaire de choisir la composition des minéraux majeurs de l'échantillon. Si cela est relativement facile pour des minéraux de composition fixe (quartz, kaolinite, etc...), il n'en est pas de même pour la plupart des minéraux argileux qui correspondent non pas à une composition fixe donnée, mais à une gamme de compositions. Le choix d'une composition trop éloignée de la composition réelle du minéral présent peut conduire à des inepties si aucun contrôle n'est exercé. Il est évident que la variabilité des compositions chimiques de nombreux minéraux argileux entraînera des incertitudes sur les quantités estimées bien plus importantes qu'elles ne le seraient si l'on travaillait sur des minéraux de composition invariable ou connue.

¹ LD: limite minimale de détection

RESULTATS D'ANALYSES

DIFFRACTION DE RAYONS X

1) *Sur poudre désorientée :*

L'échantillon a fait l'objet d'une analyse DRX sur poudre désorientée.

L'identification des minéraux est effectuée à partir du diffractogramme de poudre désorientée. Le logiciel EVA est utilisé.

Les minéraux identifiés sur les diffractogrammes de poudres désorientées sont listés dans le tableau 1 avec les fiches de référence utilisées. Pour les phyllosilicates, il s'agit des fiches de la base de données donnant la meilleure approximation ; une identification plus précise sera réalisée à partir des diffractogrammes de lames orientées. Les polytypes reportés dans le tableau (1M, 2M, etc..) sont ceux des références de la base de données de l'ICDD utilisées pour l'identification ; ils ont été conservés dans le tableau mais ne sont pas systématiquement significatifs car la détermination des polytypes des phyllosilicates ne peut se réaliser sur un diagramme de roche totale.

Référence de la base de données	Nom	Formule théorique (fournie par la base de données)
00-033-1161 (D)	Quartz, syn	SiO ₂
00-019-0926 (*)	Microcline	KAlSi ₃ O ₈
00-033-1161 (D)	Microcline	KAlSi ₃ O ₈
00-010-0993 (*)	Albite, disordered	NaAlSi ₃ O ₈
00-012-0243 (D)	Clinocllore	Mg-Fe-Fe-Al-Si-O-OH
99-090-0008 (U)	Smectite (2 c. H ₂ O)	--
00-006-0263 (I)	Muscovite 2M1	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂
00-005-0586 (*)	Calcite	CaCO ₃
00-036-0426 (*)	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂
01-083-1531 (*)	Ankerite	CaMg _{0.32} Fe _{0.68} (CO ₃) ₂
00-042-1340 (*)	Pyrite	FeS ₂

Tableau 1. Phases identifiées sur le diffractogramme enregistré dans le cadre de cette étude.

2) *Sur lame orientée :*

La fraction argileuse globale (incluant des phyllosilicates de taille $\geq 2\mu\text{m}$) de l'échantillon a fait l'objet d'une analyse DRX sur lame orientée.

Le diffractogramme de lame orientée de l'échantillon EST34999 montre qu'il contient principalement des interstratifiés illite/smectite désordonnés (I/S R=0), des micas (+illite) et de la chlorite ; cette association de phyllosilicates est habituelle pour les échantillons provenant de la zone à I/S R=0 du site de Bure.

CALCIMÉTRIE BERNARD

L'échantillon EST34999 a fait l'objet d'une analyse de calcimétrie. La teneur en carbonates (calcimétrie Bernard) est fournie dans le tableau 2.

N° ERM	Référence de l'échantillon	Teneur en carbonates (en %)
1	EST34999	26

Tableau 2 : Mesure de la teneur en carbonates de l'échantillon EST34999 (roche totale).

ANALYSES CHIMIQUES (ANALYSE DES MAJEURS)

L'analyse chimique (majeurs) de l'échantillon EST34999 est fournie dans le tableau 3. Les détails concernant ces mesures sont disponibles dans l'annexe 1 (copie du rapport fourni par le BRGM).

N°	Référence de l'échantillon	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O _{3t}	P ₂ O ₅	PT
		Silice	Alumine	Oxyde de Manganèse	Oxyde de Magnésium	Oxyde de Calcium	Oxyde de Sodium	Oxyde de Potassium	Oxyde de Titane	Fer total exprimé en Fe ₂ O ₃	Phosphates en P ₂ O ₅	Perte au feu à 1000°C
	BINF	0,2	0,2	0,02	0,2	0,1	0,2	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	EST34999	45,7	9,9	0,03	2,4	14,9	0,3	2,67	0,59	3,78	0,05	18,7

Tableau 3 : Teneurs en éléments majeurs (roche totale) de l'échantillon EST34999. Les valeurs sont exprimées en % d'oxydes. BINF : limite de détection.

MESURE DE C.E.C.

L'échantillon EST34999 a fait l'objet d'une détermination de sa C.E.C. réalisée sur roche totale (tableau 4). Les détails concernant les mesures de C.E.C. sont disponibles dans l'annexe 1 (copie du rapport fourni par le BRGM).

N°	Référence de l'échantillon	C.E.C. (méq/100g)
1	EST34999	17,8

Tableau 4 : Mesure de la C.E.C. sur roche totale de l'échantillon EST34999 (valeur en méq/100 g)

ESTIMATIONS SEMI QUANTITATIVES DES PROPORTIONS DE MINÉRAUX À PARTIR DES DONNÉES CRISTALLOCHIMIQUES

Pour l'échantillon EST34999, la quantification a été réalisée à partir de la diffraction de rayons X sur poudre désorientée, de la C.E.C., de la teneur en carbonates et des données de chimie (analyses des majeurs). Les résultats sont fournis dans le tableau 5.

Lorsqu'un minéral est le seul porteur (ou à défaut, le porteur largement dominant) d'un élément chimique donné, si la composition de ce minéral est relativement constante, on peut limiter ses teneurs minimale et maximale dans un intervalle assez restreint. Dans les échantillons de ce type, la pyrite est le porteur largement majoritaire du soufre (les sulfates demeurent rares dans les échantillons étudiés) : la teneur en soufre n'ayant pas été mesurée pour cette étude, seul le fer peut être utilisé comme élément de référence pour ce minéral.

Les oxydes de titane (TiO₂ dans le tableau 5) n'ont pas été identifiés sur les diffractogrammes du forage étudié ici. Le titane, ici, 'reliquat' du calcul est utilisé pour estimer les proportions de cet oxyde supposé présent (sans qu'il y ait un a priori sur sa nature minéralogique).

Tous les autres minéraux ont des éléments chimiques communs et, pour certains d'entre eux (les phyllosilicates notamment), des compositions chimiques variables. En conséquence, il est évident que, pour eux, les intervalles "minimum-maximum" fournis seront plus larges que ceux des minéraux cités ci-dessus.

N°	Référence de l'échantillon	Mica III	I/S R=0	I/S R=1	Kaol.	Clorite	Quartz	Calcite	Dol/Ank.	Feldsp. K	Plagio-clases	Pyrite	Sid./Hém./Fe-mx	TiO ₂	Gypse.
1	EST34999	15-23	14-22	-	-	1-6	20-26	21-24	3-7	1-5	1-4	1-3	0-2	0-0,6	-

Tableau 5 : Estimation semi-quantitative des proportions de minéraux dans l'échantillon EST34999. Abréviations : **Mica+III** : mica, illite et I/S à plus de 90% d'illite ; **I/S R 0** : interstratifiés illite/smectite désordonnés (de type R=0) ; **I/S R=1** : interstratifiés illite/smectite ordonnés (de type R=1) ; **Kaol.** : kaolinite ; **Dol/Ank.** = ⊥ dolomite ⊥ ankérite ; **Feldsp.K** = feldspath potassique ; **Sid./Hém./Fe mx** = minéraux ferifères (sidérite, hématite, autres...) ; **TiO₂** : oxyde de titane (rutile ?, anatase ?).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

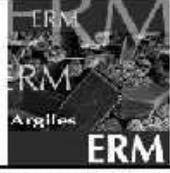
- Bouchet A. (1992) - Mise au point d'un programme de détermination automatique des minéraux argileux. Comptes Rendus du Colloque de Rayons X-Siemens, 2, 52-61.
- Brindley G.W. (1980) - Quantitative X-ray mineral analysis of clays. In : Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Brindley G.W. & Brown G. Eds., Miner. Soc., London, 411-438.
- Brown G. & Brindley G.W. (1980) - X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In : Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Brindley G.W. & Brown G. Eds., Miner. Soc., Londres, 305-360.
- Calvert C.S., Palkowsky D.A. & Pevear D.R. (1989) - A combined X-ray powder diffraction and chemical method for the quantitative mineral analysis of geologic samples. In : C.M.S. Workshop Lecture, Vol. 1, Quantitative mineral analysis of clays. D.R. Pevear and F.A. Mumpton Eds., Boulder, Colorado, 153-166.

- E.R.M. (2001) - Manuel d'assurance qualité de la société E.R.M. *Document interne à la société.*
- McManus D.A. (1991) - Suggestions for authors whose manuscripts include quantitative clay mineral analysis by X-ray diffraction. *Marine Geol.*, 98, 1-5.
- Moore D.M. & Reynolds R.C. (1989) - X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford university press, New York, 332 p.
- Pevear D.R. (1989) - Introduction: "... but can you tell me how much is there?". In : C.M.S. Workshop Lecture, Vol. 1, Quantitative mineral analysis of clays. D.R. Pevear and F.A. Mumpton Eds., Boulder, Colorado, 1-2.
- Reynolds R.C. (1980) - Interstratified clay minerals. In : Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification. G.W. Brindley and G. Brown Eds., Miner. Soc., Londres, 249-303.
- Reynolds R.C. (1985) - Description of program NEWMOD[®] for the calculation of the one-dimensional X-ray diffraction patterns of mixed-layered clays. Manuel d'utilisation : R.C. Reynolds Ed., 8 Brook Road, Hanover, New Hampshire, 03755.
- Reynolds R.C. (1989) - Principles and techniques of quantitative analysis of clay minerals by X-ray powder diffraction. In : C.M.S. Workshop Lecture, Vol. 1, Quantitative mineral analysis of clays. D.R. Pevear and F.A. Mumpton Eds., Boulder, Colorado, 3-36.

FICHES PAR ECHANTILLON

Voir pages 9 à 11 : 1 fiche.

Les résultats ci-dessus ne sont applicables qu'à l'échantillon fourni à la Société ERM tel qu'il est défini dans le présent document. La reproduction de ce rapport d'essai n'est autorisée que dans sa forme intégrale. Il comporte quinze pages. La reproduction partielle ne peut être réalisée qu'avec l'accord écrit de la Société ERM.

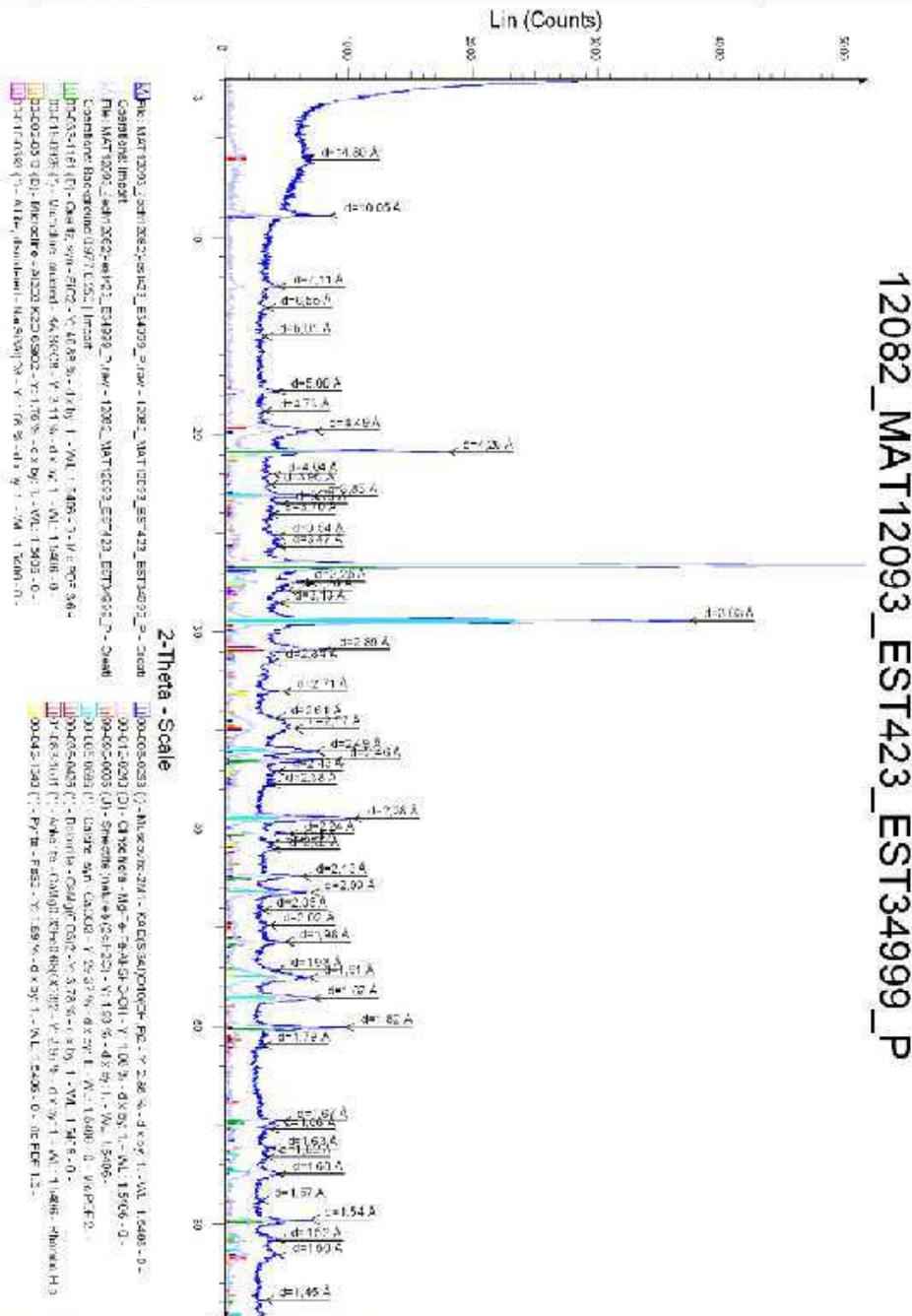
	FICHE D'ANALYSES		Opérateur : A. Bouchet		
	Référence échantillon : n°1 EST34999		Date d'émission : 18/07/2012		
Réf. commande : Commande ARMINES N°443153AD du 15 mai 2012 Date de réception : 21/05/2012 (lot ERM n°12-082, Affaire MAT 12-093) Adresse de livraison : Mme C. LANDESMAN, SUBATECH, 4 rue Alfred Kastler, 44307 NANTES cedex 3					
ANALYSES MINÉRALOGIQUES PAR DIFFRACTION DE RAYONS X					
Minéraux identifiés sur préparation désorientée : Quartz, feldspaths potassiques, plagioclases, micas, chlorite, minéraux argileux gonflants, calcite, dolomite ± ankerite, pyrite			Minéraux argileux identifiés sur préparation orientée : Micas (= illite), chlorite, I/S R=0		
ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES					
CEC Opérateur : BRGM		17,8 méq/100 g		Calcimétrie Opérateur : N. Bélin 26 % de carbonates	
ANALYSE CHIMIQUE Opérateur : BRGM			ESTIMATION SEMI-QUANTITATIVE DES PHASES MINÉRALES EN %		
Oxydes	Résultats	Unité	Minéraux	Minimum	Maximum
SiO ₂	45,7	%	Mica+illite	15	23
Al ₂ O ₃	9,9	%	I/S R-1	-	-
MnO	0,03	%	I/S R-0	14	22
MgO	2,4	%	Kaolinite	-	-
CaO	14,9	%	Chlorite	1	6
Na ₂ O	0,3	%	Quartz	20	26
K ₂ O	2,67	%	Calcite	21	24
TiO ₂	0,59	%	Dolomite / Ankerite	3	7
Fe ₂ O ₃	3,78	%	Feldspaths K	1	5
P ₂ O ₅	0,05	%	Plagioclases	1	4
PF 1000°C	18,7	%	TiO ₂	0	0,6
			Oxy-hydroxydes de fer	0	2
			Pyrite	1	3
			Gypse	-	-
Abréviations Mica+Illite ⇒ mica+illite+glauconite+minéraux argileux interstratifiés illite/smectite >90% illite ; I/S R-0 ⇒ minéraux argileux interstratifiés illite/smectite R-0 (± Glauconite/Smectite R-0) ; I/S R-1 ⇒ minéraux argileux interstratifiés illite/smectite R-1 ; n.d. : non déterminé.					
REMARQUE : Néant.					
Certaines phases minérales utilisées en quantification ne sont pas identifiées en diffraction de rayons X soit parce qu'elles sont en proportion inférieure au seuil de détection de la technique, soit parce qu'elles sont utilisées par défaut dans le calcul en l'absence de porteurs identifiés (exemple : TiO ₂ - rutile ou anatase ?).					
Les résultats de cette fiche d'analyse ne sont applicables qu'à l'échantillon fourni à la Société ERM tel qu'il est défini dans le présent document.					



Etudes
Recherches
ERM Matériaux

Technique : DIFFRACTION DE RAYONS X

* Diffractogramme brut
* Diffractogramme après
soustaction du bruit de fond



Date : 22/05/2012
Opérateur : A. Bouchet

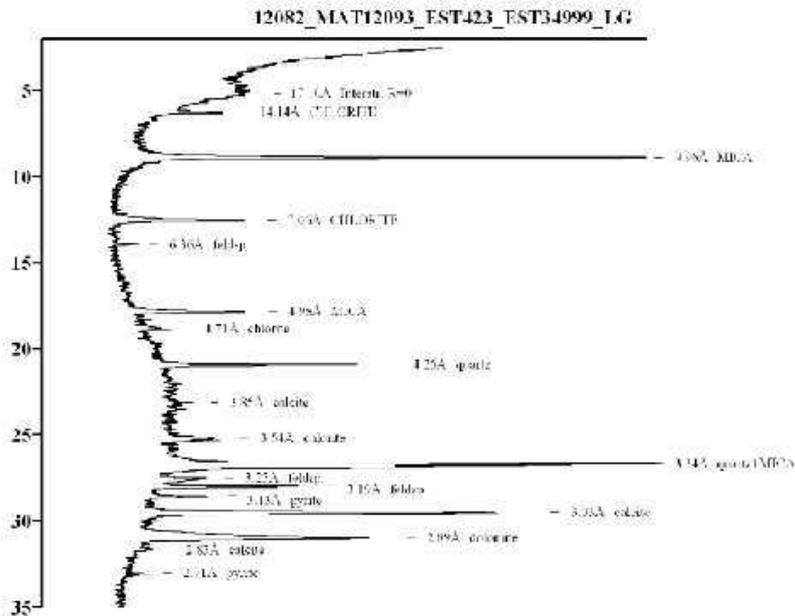
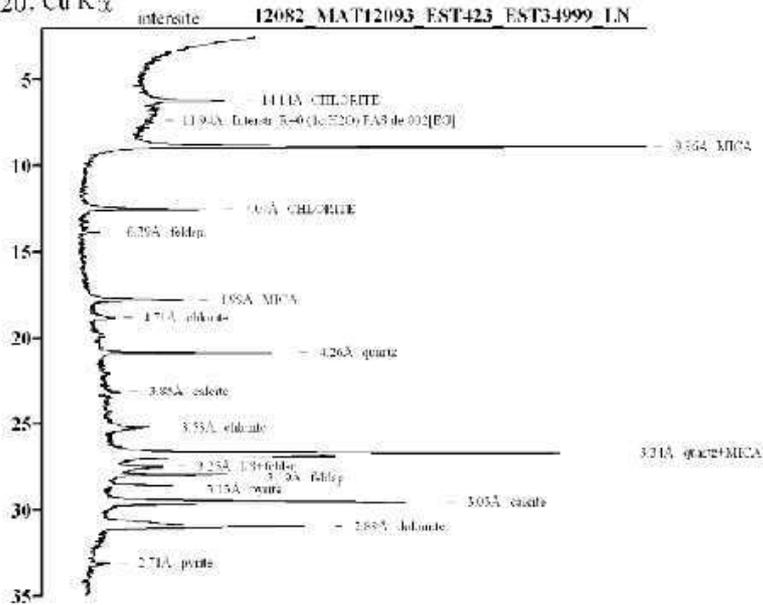
Préparation désorientée
(Zoom)
(Radiation Cu Kα : 1,54 Å)

N° d'identification :
EST34999
ERM 12-082



Etudes
Recherches
Matériaux
20. Cu K α

Technique : DIFFRACTION DE RAYONS X



Dates : 24/05/2012 & 24/05/2012
Opérateur :
A. Bouchet

Préparation orientée
séchée à l'air (LN) et
saturée à l'éthylène glycol (I.G).
(Radiation Cu K α : 1,54 Å)

N° d'identification :
EST34999
ERM 12-082

ANNEXE 1. Rapport d'essais fourni par le BRGM

RAPPORT D'ESSAIS	12-3-018-C / 2
-------------------------	-----------------------

Provenance : n° entrée ERM: 12032 Nature échantillon : ROCHE Nombre: 1 Echantillons réceptionnés le : 25/05/2012 Analyses commencées le : 28/05/12 Référence commande : BC12-017	Demandeur : Alain BOUCHIET Adresse: ERM Bâtiment B8 7 rue Albert Turpain 86000 POITIERS
--	---

Secteur analytique	Ingénieur technique
Analyse inorganique des eaux et des sols des	T. CONTE

Résultats validés par le(s) Ingénieur(s) technique(s)

Visa: D.MARTINEAU Responsable enregistrement et suivi des dossiers d'analyses
 Téléphone: 02.38.64.30.17 Télécopie: 02.38.64.39.25

le : 12 JUL 2012

Nombre de pages: 4

>>> ATTENTION AUX COMMENTAIRES DU LABORATOIRE

Les résultats exprimés ne concernent que les échantillons soumis à essais.
 La reproduction de ce rapport et/ou ses résumés n'est autorisée qu'à usage interne.

Siège:
 Tour Atlas-J - 38-42, quai André - Boën, 75758 Paris Cedex 15 - France
 Tél. 01 40 38 42 09 - Fax 01 40 38 42 23

Centre scientifique
 3, avenue Claude-Guillemain, BP 36000, 43060 Orléans Cedex 2 - France
 Tél. 02 33 64 34 34 - Fax 02 33 64 35 18

brgm Etablissement public à caractère industriel et commercial - RCS 5516 5614 Paris - SIRET 59205614800419

www.brgm.fr

brgm
LISTE DES MODES OPERATOIRES

Id soumission : 100027546

Rapport d'essais : 12-3-015-C / 2

Les analyses suivantes ont été réalisées dans le secteur analytique : Analyse organique des eaux et des solides.

Le mode opératoire	NF X 31.130	DEC-99	Détermination de la capacité échange cationique et des cations extractibles.
est utilisé pour coder :			
CFC (Capacité d'échange cationique)			

Commentaire du laboratoire :**Les résultats sont exprimés sur produit tel que reçu.****Commentaire général :**

Tout échantillon concernant des études d'environnement est livré 11 mois après la remise des résultats sauf demande du client.
 Les incertitudes des paramètres accrédités peuvent être fournis sur demande.
 REFSI / TATS : les limites de quantification ont été établies sur des matrices synthétiques, des solutions étalon ou des matériaux de référence. Elles sont susceptibles d'être modifiées en fonction de la nature des échantillons.
UNITES : Elles peuvent être différentes de ce qui est mentionné :
 g/l (mg/l), µg/l (1 µg/l = 0.001 mg/l),
 % (pourcentage massique),
 mg/kg (1 mg/kg = 0.0001 % = 1 µg/l), µg/g = 0.001 mg/kg = mg/l),
 µg/microgramme, t=tonne

brgm
LISTE DES MODES OPERATOIRES

Id soumission : 100027546

Rapport d'essais : 12-3-018-G/2

Les analyses suivantes ont été réalisées dans le secteur analytique : Analyse inorganique des eaux et des solides

Le mode opératoire MO010 Analyse par Spectrométrie de Fluorescence X

est utilisé pour doser :

Al ₂ O ₃ (Alumine)	CaO (Oxyde de Calcium)
Fe ₂ O ₃ (Fer total exprimé en Fe ₂ O ₃)	K ₂ O (Oxyde de Potassium)
MgO (Oxyde de Magnésium)	MnO (Oxyde de Manganèse)
Na ₂ O (Oxyde de Sodium)	P ₂ O ₅ (Phosphates en P ₂ O ₅)
SiO ₂ (Silice)	TiO ₂ (Oxyde de Titane)

Le mode opératoire MO011 Mesure de la perte au feu à 1000°C

est utilisé pour doser :

PF (Perte au feu à 1000°C)

Commentaire du laboratoire :**Les résultats sont exprimés sur produit tel que reçu.**

Commentaire général :

RESULTATS : Sauf remarque particulière, les résultats sont exprimés en valeurs pondérales sur produit brut. Fe₂O₃ seul est la teneur en fer total dans l'échantillon, exprimée sous forme d'oxyde. Fe₂O₃ exprime la teneur en fer ferrique de l'échantillon lorsque le fer ferreux est dosé (exprimé sous la forme FeO). Les incertitudes des paramètres accrédités peuvent être fournis sur demande.

brgm TABLEAU DE RESULTATS

Id soumission : 10C027546

Rapport d'essais : 12-3-016-D / 2

Elément	Unité	LQ**	Lim's
			Labo Client
			200179/33 1 EST.34000
Al ₂ O ₃ (Alumine)	%	0.2	0.0
CaO (Oxyde de Calcium)	%	0.1	14.0
CEC (Capacité d'échange cation)	meq	0.1	17.6
Fe ₂ O ₃ (Fer tota, exprimé en Fe ₂ O ₃)	%	0.05	3.76
K ₂ O (Oxyde de Potassium)	%	0.05	2.67
MgO (Oxyde de Magnésium)	%	0.2	2.4
MnO (Oxyde de Manganèse)	%	0.02	0.03
Na ₂ O (Oxyde de Sodium)	%	0.2	0.3
PF (Perte au feu à 1000°C)	%	0.1	18.7
P ₂ O ₅ (Phosphates en P ₂ O ₅)	%	0.05	0.05
SiO ₂ (Silice)	%	0.2	45.7
TiO ₂ (Oxyde de Titane)	%	0.05	0.59

** LQ Limite de quant ification

FIN DU RAPPORT D'ESSAIS

ANNEXE C : COMPARAISON DE SPECTRES D'EMISSION EN SLRT

Les échantillons de concentrations sorbées $C_s=6.10^{-7}$ mol/L et $C_s=2.10^{-6}$ mol/L n'ont pu être exploités du point de vue de la SLRT. En effet, leur concentration sorbée est trop faible pour obtenir un spectre convenable. Ainsi, la Figure montre que le signal détecté dans l'échantillon (Sub-Arg)-Eu 2.10^{-6} mol/L n'est pas significatif par rapport au signal de l'argilite seule.

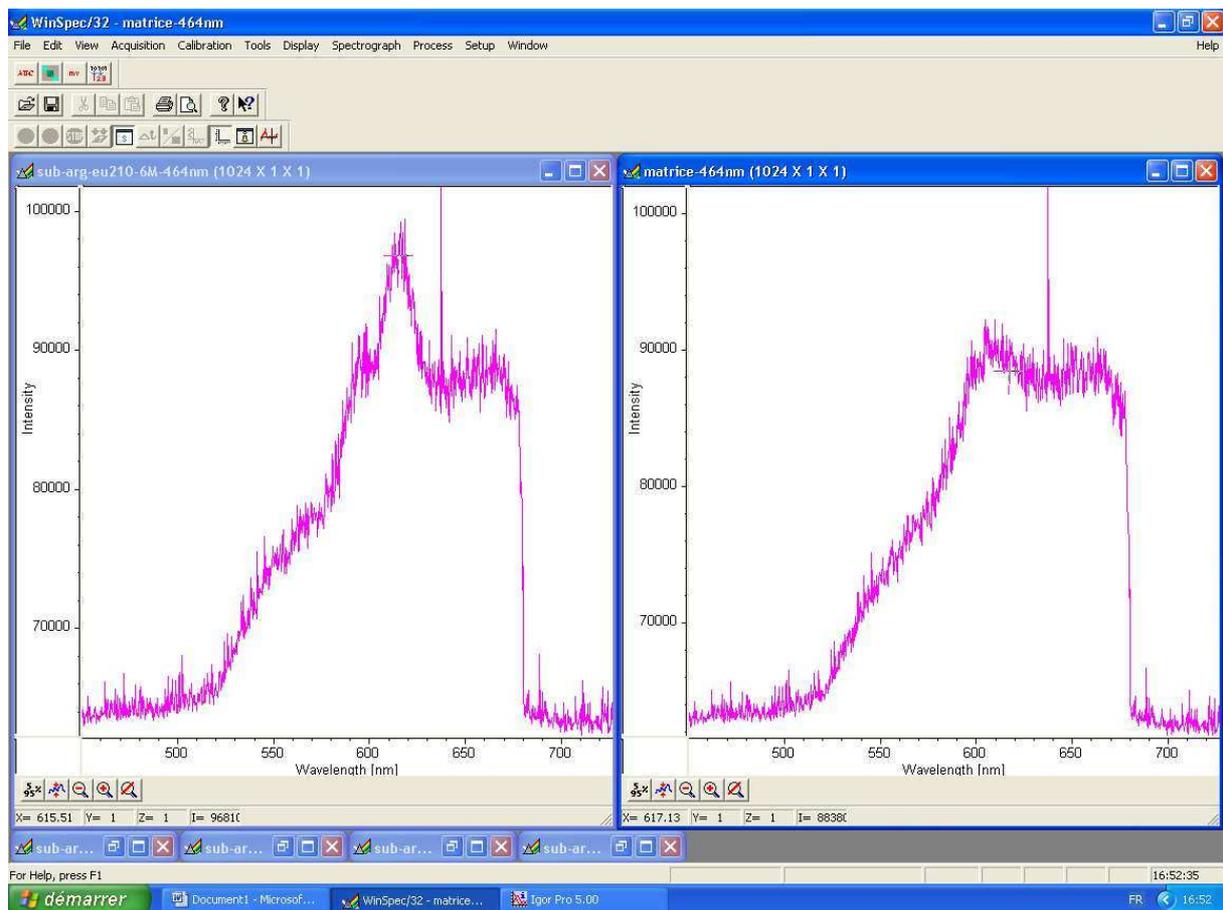


Figure C-1 : Comparaison des spectres d'émission de l'échantillon (Sub-Arg)-Eu 2.10^{-6} mol/L (à gauche) et de la matrice argilite (à droite)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALLIOT, 2006 : ALLIOT C., BION L., MERCIER F., TOULHOAT P. , « Effect of aqueous acetic, oxalic, and carbonic acids on the adsorption of europium(III) onto α -alumina », *Journal of Colloid and Interface Science*, 298 (1), p 573-581, 2006.

ANDRA a : Site internet de l'ANDRA, « Comment sont classés les déchets radioactifs ? », consulté le 08/01/2012.

<http://www.andra.fr/pages/fr/menu1/les-dechets-radioactifs/comment-sont-classes-les-dechets-radioactifs-r-9.html>

ANDRA b : Site internet de l'ANDRA, « Cigéo : Centre industriel de stockage géologique pour les déchets HA et MA-VL », consulté le 15/05/2012.

<http://www.andra.fr/pages/fr/menu1/les-solutions-de-gestion/concevoir-un-centre-de-stockage-pour-les-dechets-ha-et-ma-vl-84.html>

ANDRA c : Dossier 2005 Argile, « Evolution phénoménologique du stockage géologique ».

ANDRA d : Site internet de l'ANDRA, « Pourquoi la Meuse et la Haute-Marne ? », consulté le 28/04/2012.

<http://www.andra.fr/andra-meusehautemarne/pages/fr/menu18/la-demarche-d-implantation/pourquoi-la-meuse-et-la-haute-marne-r-1503.html>

ANDRA e : Dossier 2005 Argile, « Référentiel du comportement des radionucléides et des toxiques chimiques d'un stockage dans le Callovo-Oxfordien jusqu'à l'homme ».

AUPIAIS, 2010 : « Critical evaluation of organic anion », communication personnelle.

BAIZE, 2000 : BAIZE D., « Guide des analyses en pédologie, 2^e édition revue et augmentée », Editions Quae, 2000.

BAUER, 2005 : BAUER A., RABUNG T., CLARET F., SCHAFER T., BUCKAU G., FANGHANEL T., « Influence of temperature on sorption of europium onto smectite: the role of organic contaminants », *Applied Clay Science*, 30, p 1-10, 2005.

BHAT, 1978 : BHAT S. N., RAO R., RANGANAYAKULU K., « pK_a values of protonated α,β -unsaturated cyclic carboxylic acids - Effect of ring size on acidities », *Can. J. Chem*, 56, p 2003-2007, 1978.

BILLIARD, 2004 : BILLIARD I., « Spectroscopie de luminescence résolue en temps (SLRT) : applications aux lanthanides et aux actinides », séminaire du Laboratoire PROTEE du 18 mars 2004.

BOUCHET, 2000 : BOUCHET A., MEUNIER A., SARDINI P., « Minéraux argileux : structure cristalline, identification par diffraction de rayons X », Ed Elf Exploration Production, 2000.

BOUCHOUX, 2005 : BOUCHOUX G., SABLIER M., « Spectrométrie de masse – Principe et appareillage », *Techniques de l'ingénieur*, ref P2645, publié en juin 2005.

BRADBURY, 2005 : BRADBURY M. H., BAEYENS B., GECKEIS H, RABUNG Th., « Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 2: Surface complexation modelling », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No. 23, p 5403–5412, 2005.

BRADBURY, 2009 : BRADBURY M. H., BAEYENS B., « Sorption modelling on illite Part I : Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 2009, p 990-1003.

BRUNAUER, 1938 : BRUNAUER S., EMMETT P.H., TELLER E., « Adsorption of gases in multimolecular layers », *J.Am.Chem.Soc.*, 1938, 60, p 309-319.

CCM : Site internet du Centre de Caractérisation des Matériaux, « Granulométrie Laser », consulté le 15/06/2012.

[http://www.ccm.usherbrooke.ca/fr/services/ccm/LCG/pdf/granulométrie laser.pdf](http://www.ccm.usherbrooke.ca/fr/services/ccm/LCG/pdf/granulométrie%20laser.pdf)

CHOPPIN, 1997 : CHOPPIN G.R. and WANG Z.M., « Correlation between ligand coordination number and the shift of the ${}^7F_0-{}^5D_0$ transition frequency in Europium (III) complexes » *Inorganic Chemistry*, 1997, 36, p 249-252.

COCHEPIN, 2008 : COCHEPIN B., « Evaluation de l'effet des complexants organiques issus de déchets MA-VL alpha sur la migration du plutonium à l'aide de la simulation en transport réactif », Audition CNE-ANDRA du 17 décembre 2008 - colis et simulation.

COMBARIEU, 2007 : G. de COMBARIEU, P. BARBOUX, Y. MINET, « Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: from experiments to thermodynamic/kinetic modeling », *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, p 346-358, 2007.

COPPIN, 2002 : COPPIN F., « Etude expérimentale de l'adsorption des lanthanides sur une kaolinite et une montmorillonite à 25°C », thèse de l'Université Toulouse III, soutenue en 2002.

COURDOUAN, 2007 : COURDOUAN A., CHRISTL I., MEYLAN S., WERSIN P., KRETZSCHMAR R., « Isolation and characterization of dissolved organic matter from the Callovo-Oxfordian formation », *Applied Geochemistry*, 22, p 1537-1548, 2007.

DAGNELIE, 2012 : DAGNELIE R., « Organiques anthropogéniques - Bilan 2012 et perspectives », Réunion du GL Transfert ANDRA du 3-4 juillet 2012.

DUC, 2002 : DUC M., « Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide : application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes », thèse de l'Ecole Centrale Paris, soutenue le 29 novembre 2002.

DUC, 2004 : DUC M., GABORIAUD F., THOMAS F., « Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement: 1.Literature review », *Journal of Colloid and Interface Science*, 289 (1), p 139-147, 2005.

DURCE, 2011 : DURCE D., « Interactions et transfert de macromolécules organiques et de colloïdes dans l'argilite nanoporeuse du Callovo-Oxfordien », thèse de l'Université de Nantes, soutenue le 17 janvier 2011.

EPA, 1999 : United States Environmental Protection Agency, Rapport EPA n°402-R-99-004A, « Understanding variation in partition coefficient K_d values », 1999.

ESLINGER, 1988 : ESLINGER E. and PEAVER D., « Clay minerals for petroleum geologists and engineers », *SEPM Short Course Notes no. 22, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists*, 1988.

FAIRHURST, 1995 : FAIRHURST A. J., WARWICK P., RICHARDSON S., « The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH », *Colloids Surface A*, 99, p 187, 1995.

FINCK, 2006 : FINCK N., « Effets de la température sur les mécanismes d'interaction entre les ions europium (III) et uranyle et le diphosphate de zirconium », thèse de l'Université Paris-Sud, soutenue le 31 octobre 2006.

GAINES, 1997 : GAINES R. V., SKINNER H. C. W., FOORD E. E., MASON B., ROSENZWEIG A., « Dana's New Mineralogy: the System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana », Ed John Wiley & Sons, New York, 1997.

GAUCHER, 2007 : GAUCHER E. C., LEROUGE C., BLANC P., TOURNASSAT C., « Caractérisation géochimique des forages PAC et nouvelles modélisations THERMOAR », BRGM/RP-54416-FR, 2007.

GAUCHER, 2009 : GAUCHER E. C., TOURNASSAT C., PEARSON F. J., BLANC P., CROUZET C., LEROUGE C., ALTMANN S., « A robust model for pore-water chemistry of clayrock », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73, p 6470-6487.

GIFFAUT, 2009 : GIFFAUT E., « Comportement des radionucléides en condition de stockage - Contexte du Callovo-Oxfordien », enseignement donné à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, secteur nucléaire, année 2008-2009.

GLAUS, 2005 : GLAUS M. A., BAEYENS B., LAUBER M., RABUNG T., VAN LOON L. R., « Influence of water-extractable organic matter from Opalinus Clay on the sorption and speciation of Ni(II), Eu(III) and Th(IV) », *Applied Geochemistry*, 20, p 443, 2005.

GRAMBOW, 2007 : Rapport du projet FUNMIG n°FP6-516514, 2007.

HIEMSTRA, 1989 : HIEMSTRA T., VAN RIEMSDIJK W.H., BOLT G.H., « Multisite proton adsorption modelling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach », *J. Colloid Interface Sci.*, 133, p 91-117, 1989.

HUCLIER-MARKAI, 2010 : HUCLIER-MARKAI S., LANDESMAN C., ROGNIAUX H., MONTEAU F., VINSOT A. and GRAMBOW B., « Non-disturbing characterization of natural organic matter (NOM) contained in clay rock pore water by mass spectrometry using electrospray and atmospheric pressure chemical ionization modes », *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2010, 24, p 1-12.

HUSSAIN, 1996 : HUSSAIN S. A., DEMIRCI S., OZBAYOGLU G., « Zeta potential measurements on three clays from Turkey and effects of clays on coal flotation », *Journal of Colloid and Interface Science*, 184 (2), p 535-541.

ICDD, 2002 : International Centre for Diffraction Data, base de données PDF-2 version 2002, volumes 1 à 52, 65 et 70 à 89 (<http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>).

IRSN: Site internet de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, « Le cycle du combustible nucléaire », consulté le 18/06/2012.
http://www.irsn.fr/FR/base_de_connaissances/Installations_nucleaires/cycle_combustible/cycle/Pages/cycle_combustible.aspx

JOLIVET, 1994 : JOLIVET J.P., « De la solution à l'oxyde », CNRS Editions, EDP Science, Paris, 1994.

KANG, 2007 : KANG S., XING B., « Adsorption of dicarboxylic acids by clay minerals as examined by *in situ* ATR-FTIR and *ex situ* DRIFT », *Langmuir*, 23, p 7024-7031, 2007.

KETTLE, 1999 : KETTLE S. F. A., « Physico-chimie inorganique - Une approche basée sur la chimie de coordination », 1^{ère} édition, Ed De Boeck, 1999.

KITANO, 2006 : KITANO H., ONISHI Y., KIRISHIMA A., SATO N., TOCHIYAMA O., « Determination of the thermodynamic quantities of complexation between Eu(III) and carboxylic acids by microcalorimetry », *Radiochimica Acta*, 94, p 541-547, 2006.

KOWAL-FOUCHARD, 2002 : KOWAL-FOUCHARD A., « Etude des mécanismes de rétention des ions U(IV) et Eu(III) sur les argiles : influence des silicates », thèse de l'Université Paris Sud, soutenue le 27 novembre 2002.

KREPELOVA, 2006 : KREPELOVA A., SACHS S., BERNHARD G., « Uranium(VI) sorption onto kaolinite in the presence and absence of humic acid », *Radiochimica Acta*, 94, p 825, 2006.

KRIAA, 2008 : KRIAA A., HAMDANI N., SRASRA E., « Surface properties and modeling potentiometric titration of aqueous illite suspensions », *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 44, p 217-229, 2008.

LACKOVIC, 2003 : LACKOVIC K., JOHNSON B. B., ANGOVEM. J., WELLS J. D., « Modeling the adsorption of citric acid onto Mulloorina illite and related clay minerals », *J. of Colloid and Interface Science*, 267, p 49-59, 2003.

LAD : Site internet du Laboratoire suisse d'Analyse du Dopage, « L'électrophorèse capillaire », consulté le 23/03/2012.
http://www.doping.chuv.ch/lad_home/lad-prestations-laboratoire/lad-prestations-laboratoire-appareils/lad-prestations-laboratoire-appareils-ec.htm

LAKSHTANOV, 2004 : LAKSHTANOV L. Z., STIPP S. L. S., « Experimental study of europium (III) coprecipitation with calcite », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 4, p 819-827, 2004.

LEROY, 2005 : LEROY Ph., « Transport ionique dans les argiles - Influence de la microstructure et des effets d'interface - Application aux argilites du site de Bure (Meuse/Haute Marne) », thèse de l'Université d'Aix-Marseille III, soutenue le 14 décembre 2005.

MANSOUR, 2007 : MANSOUR C., « Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression », thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, soutenue le 1^{er} octobre 2007.

MARKAI, 2002 : MARKAI S., « Distribution de l'euporium entre l'acide polymaléique en solution ou adsorbé sur l'alumine et *Bacillus subtilis* », thèse de l'Université de Nantes, soutenue le 8 juillet 2002.

MEDDE a : Site internet du Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie, « Origine de la loi du 28 juin 2006 : la loi « Bataille » », consulté le 02/06/2012.
<http://www.developpement-durable.gouv.fr/Origine-de-la-loi-du-28-juin-2006.html>

MEDDE b : Site internet du Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie, « Gestion des déchets de Haute Activité (HA) et de Moyenne Activité à Vie Longue (MA-VL) », consulté le 02/06/2012.
<http://www.developpement-durable.gouv.fr/Gestion-des-dechets-de-Haute.html>

MOULIN, 1997 : MOULIN C., DECAMBOX P., MAUCHIEN P., « State of art in time-resolved laser-induced fluorescence for actinides analysis : applications and trends », *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1997, 226 1-2, p 135-138

MURPHY, 1995 : MURPHY E.M., ZACHARA J.M., « The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater », *Geoderma*, 67, p 103-124, 1995.

NAGRA, 2001 : Rapport technique Nagra (National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste) - PSI (Paul Scherrer Institut) Bericht, « Water-extractable Organic Matter from Opalinus Clay : Effect on Sorption and Speciation of Ni(II), Eu(III) and Th(IV) », 2001.

NF V03-110, 2010 : Norme AFNOR, « Analyse des produits agricoles et alimentaires - Protocole de caractérisation en vue de la validation d'une méthode d'analyse quantitative par construction du profil d'exactitude », mai 2010.

NF X31-130, 1999 : Norme AFNOR, « Qualité des sols - Méthodes chimiques - Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles », décembre 1999.

PATHAK, 2007 : PATHAK P.N., CHOPPIN G.R., « Effect of complexing anions on europium sorption on suspended silica: a TRLFS study for ternary complex formation », *Radiochimica Acta*, 95, p 267, 2007.

PHILIPPINI, 2007 : PHILIPPINI V., « Mise en évidence d'un changement de stœchiométrie du complexe carbonate limite au sein de la série des lanthanides(III) », thèse de l'Université Paris-Sud XI, soutenue le 10 décembre 2007.

PIRIOU, 1997 : PIRIOU B., FEDOROFF M., JEANJEAN J., BERCIS L., « Characterization of the sorption of europium on calcite by site-selective and time resolved luminescence spectroscopy », *J. of Colloid and Interface Science*, 194, p 440-447, 1997.

POINTEAU, 2001 : POINTEAU I., PIRIOU B., FEDOROFF M., BARTHES M.-G., MARMIER N., FROMAGE F., « Sorption mechanisms of Eu³⁺ on CSH phases of hydrated cements », *J. of Colloid and Interface Science*, 236, p 252-259, 2001.

PRIKRYL, 2001 : PRIKRYL J. D., JAIN A., TURNER D. R., PABALAN R. T., « Uranium VI sorption behavior on silicate mineral mixtures », *Journal of Contaminant Hydrology*, 47, p 241-253, 2001.

RAHNEMAIE, 2006 : RAHNEMAIE R., HIEMSTRA T., VAN RIEMSDIJK W.H., « A new surface structural approach to ion adsorption: tracing the location of electrolyte ions », *J. Colloid Interface Sci.*, 293, p 312-321, 2006.

ROUESSAC, 2004 : ROUESSAC F., ROUESSAC A., « Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes », 6^e édition, Ed Dunod, 2004.

SAMADFAM, 2000 : SAMADFAM M., JINTOKU T., SATO S., OHASHI H., MITSUGASHIRA T., HARA M., SUZUKI Y., « Effect of humic acid on the sorption of Am(III) and Cm(III) on kaolinite », *Radiochimica Acta*, 88, p 717-721, 2000.

SAMMARTINO, 2001 : SAMMARTINO S., BOUCHET A., PARNEIX J. C., « Construction d'un modèle conceptuel d'organisation de la porosité et de la minéralogie dans les argilites du site de Bure », Rapport ANDRA (D RP 0ERM 01-018/A), 2001.

SASAKI, 2006 : SASAKI T., KUBOA S., KUBOTA T., TAKAGI I., MORIYAMA H., « Complex formation of lanthanides(III) and actinides(III) with dicarboxylates containing soft donor groups », *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, p 1283-1286, 2006.

SCHOTT, 2012 : SCHOTT J., ACKER M., BARKLEIT A., BRENDLER V., TAUT S., BERNHARD G., « The influence of temperature and small organic ligands on the sorption of Eu(III) on Opalinus Clay », *Radiochimica Acta*, 100, p 315-324, 2012.

SPECHT, 2001 : SPECHT C. H., FRIMMEL F. H., « An *in situ* ATR-FTIR study on the adsorption of dicarboxylic acids onto kaolinite in aqueous suspensions », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, p 5444-5449, 2001.

SPOSITO, 1999 : SPOSITO G., SKIPPER N. T., SUTTON R., PARK S., SOPER A. K., « Surface geochemistry of the clay minerals », *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96, p 3358-3364, 1999.

STUMPF, 2002 : STUMPF Th., BAUER A., COPPIN F., FANGHANEL Th., KIM J. I., « Inner-sphere, outer sphere and ternary surface complexes: a TRLFS study of the sorption process of Eu(III) on smectite and kaolinite », *Radiochimica Acta*, 90, p 345-349, 2002.

TAVERNA, 2003 : TAVERNA M., LE POTIER I., MORIN Ph., « Electrophorèse capillaire - Principe » (ref P3365), « Electrophorèse capillaire - Appareillage » (ref P3366), *Techniques de l'ingénieur* (publiés en décembre 2003).

TERTRE, 2005 : TERTRE E., « Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation », thèse de l'Université Toulouse III, soutenue le 26 octobre 2005.

TICKNOR, 1996 : TICKNOR K. V., VILKS P., VANDERGRAAF T. T., « The effect of fulvic acid on the sorption of actinides and fission products on granite and selected minerals », *Applied Geochemistry*, 11, p 555-565, 1996.

TOURNASSAT, 2003 : TOURNASSAT Ch., « Interactions cations – argiles : le cas du Fe(II). Application au contexte de stockage profond des déchets radioactifs », thèse de l'Université de Grenoble I, soutenue le 7 juillet 2003.

VAN DER LEE, 2002 : VAN DER LEE J., DE WINDT L., « CHESSTutorial and Cookbook », Ecole des Mines de Paris, Centre d'informatique géologique, avril 2002.
<http://chess.geosciences.ensmp.fr/>

WANG, 2000 : WANG X. K., DONG W. M., DAI X. X., WANG A. X., DU J. Z., TAO Z. Y., « Sorption and desorption of Eu and Yb on alumina: mechanisms and effect of fulvic acid », *Appl. Radiat. Isot.*, 52, p 165, 2000.

WANG, 2004 : WANG X. K., RABUNG T., GECKEIS H., PANAK P. J., KLENZE R., FANGHÄNEL T., « Effect of humic acid on the sorption of Cm(III) onto gamma-Al₂O₃ studied by the time-resolved laser fluorescence spectroscopy », *Radiochimica Acta*, 92, p 691, 2004.

ZALAC, 1992 : ZALAC S., KALLAY N., « Application of mass titration to the point of zero charge determination », *J. of Colloid Interface Sci.*, 1992, 149, p 233-240.

ZHANG, 2004 : ZHANG P., KIMURA T., YOSHIDA Z., « Luminescence study on the inner-sphere hydration number of lanthanide(III) ions in neutral organo-phosphorus complexes », *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2004, 22(6), p 933-945.

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Cycle du combustible nucléaire (<i>IRSN</i>).....	17
Figure 1-2 : Classification des déchets radioactifs français et leur mode de gestion (<i>ANDRA a</i>)..	18
Figure 1-3 : Schéma de principe du projet Cigéo (<i>ANDRA b</i>)	19
Figure 1-4 : Schéma de principe des installations souterraines (<i>ANDRA b</i>)	20
Figure 1-5 : Surconteneur en acier non allié et schéma en coupe avec le colis primaire.....	21
Figure 1-6 : Schéma d'une alvéole HA (<i>ANDRA c</i>).....	21
Figure 1-7 : Les couches géologiques du site de Bure (<i>ANDRA d</i>).....	23
Figure 1-8 : Concentration en Pu en fonction de la distance à l'alvéole et de la durée après stockage, en présence d'une concentration réaliste d'ISA (<i>Cochevin, 2008</i>).....	26
Figure 1-9 : Concentration en Pu en fonction de la distance à l'alvéole et de la durée après stockage, en présence d'une concentration majorante d'ISA (<i>Cochevin, 2008</i>)	26
Figure 1-10 : Formules chimiques de l'acide subérique, l'acide sorbique et l'acide tiglique.....	28
Figure 1-11 : Schéma des interactions étudiées dans ce travail de thèse	30
Figure 2-1 : Schéma représentant l'interface solide-liquide	34
Figure 2-2 : Mécanisme proposé pour l'hydratation de la surface de la silice (<i>Jolivet, 1994</i>).....	34
Figure 2-3 : Schéma de la charge de surface due aux groupes fonctionnels de surface	35
Figure 2-4 : Représentation schématique de l'interface magnétite-eau,.....	36
Figure 2-5 : Prise en compte des effets électrostatiques dans les différents modèles de complexation de surface (<i>ANDRA e, Chapitre 2</i>).....	40
Figure 2-6 : Illustration de l'isotherme de Langmuir pour un et deux sites,.....	43
Figure 2-7 : Gamme d'application des modèles empiriques pour décrire le partage solide- solution (<i>ANDRA e</i>)	43
Figure 2-8 : Structure 3D d'un tectosilicate (Si en rouge, O en bleu).....	45
Figure 2-9 : Représentation schématique de la matrice argileuse (<i>Leroy, 2005</i>)	46
Figure 2-10 : Composition stratigraphique au droit du Laboratoire souterrain de Meuse-Haute Marne, localisation des trois zones ROA, ROB et R1 (<i>ANDRA e</i>)	47
Figure 2-11 : Schéma des couches T et O des feuillets d'argile (<i>Giffaut, 2009</i>)	48
Figure 2-12 : Schéma du feuillet de la kaolinite (<i>Giffaut, 2009</i>)	49
Figure 2-13 : Schéma du feuillet de l'illite (<i>Giffaut, 2009</i>)	49
Figure 2-14 : Schéma du feuillet de la montmorillonite (<i>Giffaut, 2009</i>)	50
Figure 2-15 : Schéma des différents sites réactionnels des argiles (<i>Sposito, 1999</i>).....	50
Figure 2-16 : Dépendance des constantes de complexation des diacides carboxyliques en fonction de la longueur de la chaîne alkyl pour Eu et Gd (<i>Sasaki, 2006</i>).....	56
Figure 2-17 : Influence du pH et de la force ionique sur la sorption de Eu sur une montmorillonite-Na avec $[Eu_{tot}] = 6,6 \cdot 10^{-7}$ mol/L, en milieu $NaClO_4$, à 25°C	58
Figure 2-18 : Structures proposées pour les complexes de surface entre un diacide carboxylique et des sites aluminols, (a) monodentate, (b) monodentate pontant, (c) bidentate pontant, (d) bidentate chélate, (e) complexe de sphère externe (<i>Kang, 2007</i>)	60
Figure 2-19 : Isothermes de sorption et de désorption expérimentaux et simulés de l'acide.....	61
Figure 2-20 : Structures de l'ISA, de l'EDTA, de l'acide phthalique et de l'acide oxalique	62
Figure 2-21 : Formules de l'acide tartrique et de l'acide citrique.....	64
Figure 2-22 : Evolution du R_d en fonction de la concentration en tartrate (a) et en citrate (c).....	64

Figure 2-23 : Influence des acétate, oxalate, phtalate et de l'EDTA sur le coefficient de distribution R_d de l'euporium sur l'argilite du COx (<i>Dagnélie, 2012</i>)	65
Figure 3-1 : Echantillon d'argilite EST 34999	69
Figure 3-2 : Représentation schématique de la courbe attendue pour la charge de surface en fonction du pH, lors des expériences de titrage acide-base.....	74
Figure 3-3 : Schéma du dispositif expérimental de titrage potentiométrique.....	75
Figure 3-4 : Courbe de quenching de ^{152}Eu en matrice eau de COX et courbe de tendance associée avec $y=\varepsilon$ et $x=\text{TSIE}$	82
Figure 3-5 : Schéma des forces s'appliquant à un cation en électrophorèse.....	83
Figure 3-6 : Mobilités apparentes des cations, espèces neutres et anions	84
Figure 3-7 : Schéma de principe et photographie d'un appareil d'électrophorèse capillaire (<i>Taverna, 2003</i>).....	85
Figure 3-8 : Diagramme énergétique de l'euporium et.....	88
Figure 3-9 : Exemple de fluorescence émise en fonction du temps et de la longueur d'onde (<i>Billiard, 2004</i>).....	89
Figure 3-10 : Principe de la résolution temporelle (<i>Philippini, 2007</i>)	89
Figure 4-1 : Granulométrie de la poudre d'argilite, mesurée par voie liquide	93
Figure 4-2 : Mesures de CEC sur des échantillons d'argilite du Laboratoire Bure (<i>ANDRA e</i>)	95
Figure 4-3 : Observation MEB de la matrice argileuse à deux échelles, structure en feuillets.....	96
Figure 4-4 : Observation MEB d'un grain de quartz.....	96
Figure 4-5 : Observation MEB de grains de calcite sur la matrice argileuse	97
Figure 4-6 : Observation MEB de grains de pyrite dispersés dans la matrice argileuse	97
Figure 4-7 : Schéma des différentes surfaces de la montmorillonite et leurs aires mesurées par la méthode BET, par microscopie à force atomique (AFM) et par adsorption de gaz à très basse pression en appliquant la Derivative Isotherm Summation (DIS) (<i>Tournassat, 2003</i>).....	98
Figure 4-8 : Titrage de masse de l'argilite à 25°C dans NaCl 0,1 mol/L.....	100
Figure 4-9 : Précipitation de plusieurs solides à pH basique à partir de l'eau de COx.....	101
Figure 4-10 : Charge de surface de l'argilite en fonction du pH	101
Figure 4-11 : Dissolution des minéraux carbonatés à pH acide.	103
Figure 4-12 : Charge de surface de l'argilite sans calcite en fonction du pH.....	103
Figure 4-13 : Charges de surface en fonction du pH et phénomènes associés	104
Figure 4-14 : Observation MEB de la poudre de précipité de Eu dans l'eau de COx.....	107
Figure 4-15 : Spectre DRX du précipité d'euporium dans l'eau de COx (en noir), raies du carbonate d'euporium hydraté $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (en rouge) et raies de l'hydroxycarbonate d'euporium EuOHCO_3 (en vert)	107
Figure 4-16 : Proportions de Eu dans la phase aqueuse et dans la phase minérale en fonction de la concentration totale de Eu introduite (milieu eau de COx ; pH=7,5)	108
Figure 4-17 : Evolution de la concentration de Eu en phase aqueuse en fonction de la concentration totale de Eu et répartition des espèces dans la phase aqueuse.....	109
Figure 4-18 : Comparaison de la concentration de Eu calculée et mesurée expérimentalement	109
Figure 4-19 : Concentrations de l'euporium aqueux et des complexes $\text{Eu}(\text{Sub})^+$ et $\text{Eu}(\text{Sub})_2^-$	111
Figure 4-20 : Proportions des complexes $\text{Eu}(\text{Sub})^+$ et $\text{Eu}(\text{Sub})_2^-$ dans le Eu aqueux en fonction de la concentration de subérates introduite	112
Figure 4-21 : Variation de la concentration de Eu restante en solution en fonction du temps (milieu eau de COx, pH=7,5, $m/V = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{Eu init}} = 10^{-6} \text{ mol/L}$, $C_{\text{Eu solution}}(50j) = 2,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$) ..	114

Figure 4-22 : Isotherme de rétention de Eu sur l'argilite, analyse par ICP-MS	115
Figure 4-23 : Isotherme de rétention de Eu sur l'argilite, analyse par ICP-MS et SL.....	115
Figure 4-24 : Interprétation de l'isotherme par des phénomènes physiques	116
Figure 4-25 : Suivi de la concentration finale en fonction de la concentration totale initiale pour les expériences 1 et 2 (milieu eau de CO _x , pH=7,5, m/V = 1 g/L, t = 21j)	117
Figure 4-26 : Comparaison de la concentration du solide en fonction de la concentration en solution pour l'expérience Eu-argilite dans eau de CO _x (symbole +, m/V = 1 g/L) et pour l'expérience Eu-eau de CO _x (symbole Δ) avec pH=7,5 et t = 21j.....	118
Figure 4-27 : Comparaison des trois modèles utilisés pour ajuster la courbe expérimentale....	119
Figure 4-28 : Contribution de chaque site à la concentration sorbée totale	120
Figure 4-29 : Illustrations graphiques du R _d de 170 L/g par la tangente à l'isotherme en C _L → 0 pour différentes échelles d'axes (milieu eau de CO _x , pH=7,5, m/V = 1 g/L, t = 21j)	121
Figure 4-30 : R _d en fonction de la concentration en solution (points rouges) et ajustement du R _d avec l'isotherme de Langmuir à 2 sites (courbe bleue).....	121
Figure 4-31 : Cinétique de sorption des subérates, des sorbates et des tiglates sur l'argilite.....	124
Figure 4-32 : Cinétique de sorption des subérates, des sorbates et des tiglates sur l'argilite.....	124
Figure 4-33 : Concentration finale en solution en fonction de la concentration initiale introduite (m/V = 10 g/L ; t = 3,5 mois).....	125
Figure 4-34 : Isotherme de sorption des anions organiques sur l'argilite.....	126
Figure 4-35 : Isothermes de sorption de Eu en présence de MO avec deux ordres d'ajout différents (milieu eau de CO _x , pH=7,5, m/V = 1 g/L, C _{MO} =10 ⁻³ mol/L)	128
Figure 4-36 : Zoom des zones de sorption de Eu sur Arg en présence de MO avec MO ajoutée en même temps que Eu (à gauche) et MO préalablement sorbée sur l'argilite (à droite)	129
Figure 4-37 : Comparaison des K _d et des constantes K ₁ et S _{1 max} du site fort.....	130
Figure 4-38 : Choix des concentrations sorbées étudiées pour les échantillons de SLRT	132
Figure 4-39 : Spectre d'excitation de l'euporium en matrice argilite	133
Figure 4-40 : Spectre d'émission de l'échantillon Eu-Arg 10 ⁻⁴ mol/g (λ _{exc} =466 nm)	134
Figure 4-41 : Spectre 3D de la fluorescence de l'euporium de l'échantillon Eu-Arg 10 ⁻⁴ mol/g (λ _{exc} =466 nm).....	135
Figure 4-42 : Courbe de décroissance de l'intensité en fonction du temps de l'échantillon Eu-Arg 10 ⁻⁴ mol/g (λ _{exc} =466 nm) et son ajustement par une fonction exponentielle décroissante	136
Figure 4-43 : Comparaison des spectres d'émission des échantillons Eu-Arg, (Eu-Sub)-Arg et	136
Figure 4-44 : Spectre 3D de la fluorescence du précipité Eu ₂ (CO ₃) ₃ , 3H ₂ O.....	137
Figure 4-45 : Spectre d'émission (à gauche) et courbe de décroissance avec son ajustement... 138	138

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Synthèse des valeurs de solubilité et de K_d de certains éléments d'intérêt dans les argilites du Callovo-Oxfordien (<i>ANDRA c</i>).....	24
Tableau 2-1 : CEC des principaux minéraux argileux de l'argilite	51
Tableau 2-2 : Composition de l'eau porale synthétique considérée (<i>Gaucher, 2007</i>).....	52
Tableau 2-3 : Valeurs de PZNPC et de PIE de différents minéraux présents dans l'argilite.....	53
Tableau 2-4 : Valeurs des constantes d'acidité des acides organiques étudiés.....	55
Tableau 2-5 : Récapitulatif des constantes de complexation de l'euporium.....	55
Tableau 2-6 : Valeurs de K_d pour la sorption de l'euporium sur des argilites	57
Tableau 2-7 : R_d de quelques acides organiques anthropogéniques sur l'argilite du COx obtenus par des expériences en batch (<i>Dagnélie, 2012</i>)	62
Tableau 3-1 : Réactifs utilisés dans la préparation de l'eau de COx.....	76
Tableau 3-2 : Concentrations des solutions d'injection de Eu	77
Tableau 3-3 : Concentrations des solutions d'injection de MO.....	78
Tableau 3-4 : Récapitulatif des conditions expérimentales.....	79
Tableau 4-1 : Phases identifiées sur le diffractogramme enregistré sur poudre désorientée.....	94
Tableau 4-2 : Teneurs en éléments majeurs.....	94
Tableau 4-3 : Estimation semi-quantitative des proportions des minéraux de l'argilite.....	95
Tableau 4-4 : Exemples de surfaces spécifiques de minéraux argileux mesurées par BET	98
Tableau 4-5 : Comparaison du K_d avec les valeurs de la littérature.....	122
Tableau 4-6 : Récapitulatif des constantes de Langmuir et du K_d résultant pour chaque système	130
Tableau 4-7 : Récapitulatif des temps de vie obtenus	138
Tableau 4-8 : Temps de vie de précipités d'euporium	139

Résumé :

Dans le contexte du stockage profond des déchets radioactifs de haute et moyenne activité à vie longue en France, l'argilite de Bure (Arg) a été choisie comme roche hôte notamment pour ses propriétés de rétention des radionucléides. Or, cette roche argileuse dite du Callovo-Oxfordien (COx) contient naturellement de la matière organique (MO). Le but de cette thèse est d'évaluer l'influence de la MO naturelle mobile sur la rétention sur l'argilite de l'europlutonium, analogue classique des actinides trivalents des déchets vitrifiés. Trois molécules organiques sont étudiées : les acides subérique, sorbique et tiglique, acides organiques de faible poids moléculaire identifiés dans l'eau porale naturelle du COx. Toutes les expériences ont été réalisées dans un milieu simulant l'eau du COx (pH=7,5 ; I=0,1 mol/L ; P_{CO2} =10⁻² bar).

La caractérisation de notre échantillon d'argilite montre sa conformité avec les études précédentes de la zone d'intérêt et que le pH de 7,5 est incontournable pour ne pas dénaturer la roche. L'étude du système Eu-MO montre que les acides organiques n'ont pas d'influence sur la spéciation de l'europlutonium dans l'eau de COx. L'étude expérimentale de l'interaction Eu-Arg confirme que la rétention se fait par sorption sur l'argilite (C_{Eu}<6.10⁻⁶mol/L) et précipitation dans l'eau de COx (C_{Eu}>6.10⁻⁶mol/L). Le coefficient de distribution R_d, qui quantifie la sorption, est de 170 ± 30 L/g, valeur élevée conforme aux valeurs documentées sur des argilites naturelles. Enfin, l'étude du système ternaire Eu-MO-Arg montre une légère augmentation de la rétention de Eu en présence de matière organique. Cet effet synergique est très satisfaisant du point de vue de la sûreté du stockage : la présence de ces petits acides organiques naturels ne remet pas en question les propriétés de rétention de l'argilite vis-à-vis de l'europlutonium et des actinides trivalents.

Mots clés : *stockage des déchets HAVL, argilite de Bure, Callovo-Oxfordien, sorption, europlutonium, matière organique, acide subérique, acide sorbique, acide tiglique*

Abstract :

Bure clay rock (CR) was chosen as host rock for the French high and intermediate level long lived radioactive waste repository. This choice is mostly explained by the retention ability of the Callovo-Oxfordian rock (COx). Bure clay rock contains natural organic matter (OM) that could have an influence on radionuclide retention. The aim of this work is to assess the influence of natural mobile OM on the retention of Eu on clay rock. Eu was chosen as a chemical model for trivalent actinides contained in vitrified waste. Three organic molecules were studied: suberic, sorbic and tiglic acids, small organic acids identified in COx pore water. All the experiments were carried out in an environment recreating COx water (pH=7.5 ; I=0.1 mol/L ; P_{CO2} =10⁻² bar).

Clay rock sample characterization showed that the sample used in this work was similar to those previously extracted from the area of interest and that it was necessary to maintain pH at 7.5 to avoid altering the clay rock. The Eu-OM system study indicated that organic acids had no influence on Eu speciation in COx water. The Eu-CR system experimental study confirmed that retention implied sorption on CR (C_{Eu}<6.10⁻⁶mol/L) and precipitation in COx water (C_{Eu}>6.10⁻⁶mol/L). Distribution coefficient R_d (quantifying sorption) was estimated at 170 ± 30 L/g. This high value is consistent with literature values obtained on clay rocks. The ternary Eu-OM-CR system study showed a slight increase of sorption in the presence of organic matter. This synergistic effect is very satisfactory in terms of storage security: the presence of small organic acids in clay rock does not question retention properties with respect to europium and trivalent actinides.

Key words: *radioactive waste storage, clay rock, Callovo-Oxfordian, sorption, europlutonium, organic matter, suberic acid, sorbic acid, tiglic acid*