



Recueil des résumés des Thèses 2004

Ce recueil présente les résumés
des Thèses 2004 de :

Magalie CASSIAUX
Eric FERRAGE
Emmanuelle FERRAND
André FOURNO
Hélène GAILHANOU
Richard GIOT
Sophie MAILLANT
Emmanuel RINNERT
Caroline SIMONUCCI
Thomas VERCOUTER



Sommaire

Sommaire

- Pétrographie et pétrophysique des matrices granitiques :
relation entre porosité et propriétés de transport.
par Magalie CASSIAUX p. 5
- Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00 ℓ de diffraction
des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de
l'argile du site Meuse-Haute Marne.
par Eric FERRAGE p. 15
- Etude de la spéciation en solution, de la rétention dans les sols et du transfert
sol-plante du Zr.
par Emmanuelle FERRAND p. 31
- Modélisation multi-échelle des transferts en milieux fracturés : application au site
de Äspö (Suède)
par André FOURNO p. 45
- Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures
de minéraux argileux
par Hélène GAILHANOU p. 59
- Interprétation des mesures de contraintes par relaxation dans les formations argileuses profondes.
par Richard GIOT p. 71
- Conséquences d'un refroidissement climatique sur le comportement de radionucléides
dans les sols du Barrois
par Sophie MAILLANT p. 87
- Etats d'hydratation d'argiles suivis par analyses vibrationnelles de l'eau et des hydroxyles dans
le proche infrarouge : Applications aux systèmes saponite et bentonite.
par Emmanuel RINNERT p. 99
- Migration de l'iode et de l'uranium à travers les interfaces naturelles d'oxydoréduction :
cinétique expérimentale et modélisation du transport réactif dans les sédiments aquatiques
par Caroline SIMONUCCI p. 113
- Complexes aqueux de lanthanides(III) et actinides(III) avec les ions carbonate et sulfate.
Etude thermodynamique par spectrofluorimétrie laser résolue en temps et spectrométrie
de masse à ionisation électrospray.
par Thomas VERCOUTER p. 129

Avant-propos

Dans le cadre de sa mission de recherche, l'Andra a souhaité, dès 1998, inscrire un volet de formation par la recherche dans sa politique scientifique. Cette volonté s'est traduite par la mise en place de conventions de thèse, permettant d'accorder une bourse à des étudiants issus de différents champs disciplinaires, et à leur laboratoire d'accueil de bénéficier d'un budget de fonctionnement couvrant les trois années de recherche doctorale.

Cette politique a facilité les interactions avec un ensemble de partenaires scientifiques nationaux, et positionné l'Agence comme un acteur dynamique de la recherche, dans les domaines techniques et scientifiques associés à sa mission. Plus précisément, l'implication de l'Agence dans sa formation par la recherche doit se traduire principalement par :

- Une relation directe avec les acteurs scientifiques, permettant d'explicitier au travers de thématiques réactualisées les principaux questionnements de l'Andra
- Une animation scientifique de qualité autour d'objets, de processus ou de disciplines
- Un interfaçage entre recherche amont et objectifs finalisés
- Un complément aux diverses relations partenariales associant l'Andra aux acteurs de la recherche scientifique
- Une production scientifique de qualité, dont la large diffusion participe à la reconnaissance internationale des travaux menés par l'Agence
- La formation de docteurs sensibilisés aux grands axes R&D de l'Agence, à son fonctionnement interne et à ses missions.

Afin de donner à la communauté scientifique concernée l'opportunité de s'impliquer dans cette démarche, l'Andra diffuse chaque année un appel d'offres à plus de 500 correspondants relevant de laboratoires de recherche, de DEA, d'écoles doctorales, d'universités ou d'établissements de recherche. Cet appel d'offres couvre les grandes priorités de recherche de l'Agence en cohérence avec le programme scientifique associé aux projets dédiés à l'étude du stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité à vie longue. Chaque année, un comité ad-hoc constitué de scientifiques externes à l'Andra se réunit pour sélectionner et classer 10 à 12 dossiers sur la base de critères précis, concernant la qualité de l'étudiant et de son laboratoire d'accueil, ainsi que sur la pertinence du programme de recherche. Il veille à équilibrer la répartition des bourses en fonction des thématiques et des champs disciplinaires.

Soucieuse de contribuer à une diffusion optimale des travaux réalisés dans le cadre de ces recherches doctorales, l'Andra publie 100 exemplaires de chacune des thèses dans sa collection « Les Rapports ». L'Agence a souhaité également produire pour chaque promotion de docteurs une compilation de résumés d'une dizaine de pages rédigés par les docteurs qui permet de dresser un panorama des recherches réalisées.

Le présent document concerne les 10 thèses initiées en 2001.

Thèse

par **Magalie CASSIAUX**

Présentée pour l'obtention du grade de
Docteur de l'Université
de Poitiers

Spécialité :
Terre solide et enveloppe
superficielle

Pétrographie et pétrophysique des matrices granitiques : relation entre porosité et propriétés de transport.

Soutenue publiquement le 17 décembre 2004
devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Président :

D. Read

Directeur de thèse :

P. Sardini

Co-Directeur de thèse :

M. Siitari-Kauppi

Rapporteurs :

D. Read

M. Montoto

Examineurs :

P. Pezard

D. Proust

Invités :

Y. Leutsch

K.H. Hellmuth



Agence nationale
pour la gestion des déchets radioactifs

POSITIONNEMENT DE LA THESE DANS LE PROGRAMME SCIENTIFIQUE DE L'ANDRA

APPORTS SCIENTIFIQUES DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Yannick Leutsch (Andra)

Cette thèse s'inscrit dans la thématique des études de l'Andra sur le milieu granitique et plus particulièrement sur la caractérisation de la matrice cristalline.

L'objectif était notamment de mettre au point une méthodologie permettant la quantification de la porosité, la définition des relations entre porosité et minéralogie et par la suite d'apprécier le rôle de ces relations sur les propriétés de diffusion de la matrice.

Les études ont été faites sur des échantillons de carottes prélevées au cours de la reconnaissance du massif granitique sous couverture de Charroux-Civray en Vienne, réalisée de 1994 à 1996 par l'Andra. Afin de disposer de résultats sur des compositions différentes, quatre faciès ont été choisis pour ces études : tonalite, granodiorite, monzogranite et leucogranite. Des échantillons sains et altérés de chaque faciès ont été sélectionnés.

La thèse encadrée par le laboratoire Hydr'ASA (Hydrogéologie, Sols et Altérations) de l'Université de Poitiers a bénéficié également de la collaboration avec le laboratoire de Radiochimie de l'Université d'Helsinki.

L'originalité de cette étude a été d'utiliser la méthode PMMA (PolyMethylMethAcrylate), mise au point en Finlande et des traitements d'images des surfaces d'échantillons colorés pour localiser précisément la porosité connectée et caractériser les relations porosité – minéralogie. En effet, l'association de la méthode ^{14}C -PMMA et d'une carte minéralogique permet d'étudier qualitativement et quantitativement la relation entre la porosité et les minéraux constituant la roche.

La mise en oeuvre cette méthode résultant en l'obtention d'autoradiographies à partir desquelles sont établies les cartes de porosité a été faite à Helsinki; les mesures de porosité sont effectuées de manière totale ou spécifiquement pour chaque catégories de minéraux. Les cartes minéralogiques sont établies par coloration sélective.

Un autre objectif était d'étudier le transport au sein des matrices granitiques par des mesures expérimentales et par modélisation de la diffusion externe (out-diffusion).

Les études minéralogiques et mesures de diffusion ont été réalisées à Poitiers.

Principaux résultats

Ces travaux ont d'abord conduit à l'amélioration des techniques utilisées, plus particulièrement dans le traitement des images, de surface d'échantillons après coloration pour une meilleure reconnaissance des minéraux, des autoradiographies pour une définition plus précise des joints inter grains, et de la superposition des deux résultats pour l'étude de la distribution de la porosité en rapport avec la minéralogie.

Les porosités apparentes mesurées par autoradiographie sont comparables à celles obtenues par imprégnation à l'eau. La méthode utilisée montre bien les différences de distribution de la porosité connectée sur les différents faciès : par exemple, la porosité connectée de la tonalite est principalement constituée de microfissures et quelques patchs correspondant aux minéraux ferromagnésiens alors que pour le monzogranite, la proportion de minéraux ferromagnésiens poreux est plus importante. Les joints de grains liés aux minéraux ferromagnésiens sont plus poreux que ceux liés au quartz. Les joints de grains ayant la plus faible porosité sont ceux qui sont situés entre plagioclases et feldspaths potassiques.

Les comparaisons faites avec les statistiques d'ouvertures de joints de grains obtenues par MEB (porosité totale) suggèrent pour la tonalite qu'une partie importante des joints de grains ne sont pas connectés dans le volume. Pour le granite, la présence de petits cristaux visibles au MEB et non sur autoradiographies peut expliquer une corrélation moins nette entre les deux méthodes.

Un résultat intéressant est également la caractérisation de la différence de distribution de la porosité connectée dans les roches saines et altérées, et la caractérisation des porosités spécifiques des minéraux dans une roche saine et une roche altérée, et également dans ce dernier cas en fonction de leur distance par rapport à la fracture qui provoque l'altération.

Dans les zones altérées, les minéraux ferromagnésiens sont toujours les plus poreux, mais le réseau poreux s'étend également aux zones albitisées des plagioclases. Les feldspaths potassiques restent très peu poreux.

La modélisation de la diffusion faite en milieu homogène et en milieu hétérogène montre que cette dernière donne de meilleurs résultats, plus comparables aux profondeurs de pénétration réellement observées lors de l'essai en in-diffusion. Dans ces milieux très faiblement perméables, il est donc préférable de modéliser la diffusion en tenant compte de l'hétérogénéité.

Perspectives

Une étude des phénomènes d'altération et de dissolution / cristallisation pour un fluide donné pour chaque minéral primaire, en utilisant notamment les méthodes mises en œuvre dans le présent travail, pourrait conduire à une meilleure compréhension des relations entre altération et diffusion.

Les expériences de diffusion faites aux cours de ces travaux de thèse ont porté uniquement sur des échantillons non altérés.

Elles pourraient être utilement complétées par des simulations sur des échantillons présentant différents degrés d'altération permettant d'obtenir des coefficients de diffusion apparents en fonction de la distance à la fracture. Il serait alors possible de corréler les résultats de diffusion à ceux de la porosité qui évolue elle-même en fonction des phases d'altération, et ainsi de mieux comprendre les phénomènes de diffusion matricielle au cours des écoulements dans les réseaux de fracture.

Pétrographie et pétrophysique des matrices granitiques : relation entre porosité et propriétés de transport.

Le stockage de déchets radioactifs en milieu profond est l'option la plus couramment étudiée dans de nombreux pays comme la France, la Finlande, la Suède, la Suisse, l'Allemagne les Etats Unis et le Canada. De multiples formations géologiques sont étudiées telles que les argiles, le tuf et les roches cristallines. En effet, les roches hôtes constituent la dernière barrière retardant la migration des radionucléides vers la biosphère. L'avantage principal des roches cristallines comparées à d'autres formations géologiques, est sa très faible perméabilité intrinsèque. Néanmoins, ces roches sont affectées par la fracturation qui apparaît à différentes échelles. Les discontinuités que sont les fractures, les joints, les fissures et les microfissures constituent les chemins de circulation des fluides. La diffusion qui intervient dans la matrice cristalline est un des paramètres majeurs qui permet de retarder la migration des radionucléides à travers le réseau poreux vers la surface (Neretnieks, 1980).

Le travail de recherche de cette thèse a pour objectif de déterminer les propriétés de la matrice cristalline et de mettre en évidence le rôle joué par la relation existant entre la porosité et la minéralogie concernant le transfert des éléments chimiques, en particulier la diffusion dans la matrice.

Ce travail se focalise sur la caractérisation de la matrice cristalline et insiste sur le rôle joué par la relation porosité/minéralogie sur le transport des radionucléides. La porosité conditionne le transport, et la minéralogie associée à cette porosité conditionne les interactions fluides/roche.

L'échantillonnage des granitoïdes de Charroux - Civray (département de la Vienne) a été réalisé de manière à étudier des roches ayant subies la même histoire mais présentant de nombreuses pétrographies, granulométries et degrés d'altération. L'objectif scientifique est de savoir si (i) les granitoïdes présentent les mêmes réseaux de porosité en relation avec la minéralogie et (ii) quel est l'impact de ces différentes roches sur le processus de diffusion. Une perte au feu inférieure à 2 % est la limite supérieure exigée pour différencier les roches non altérées. Des échantillons ayant les minéraux primaires les moins altérés possibles ont

alors pu être étudiés. Les échantillons altérés ont principalement été prélevés à proximité de fracture pour étudier l'évolution de la porosité en fonction de la distance à la fracture.

PETROGRAPHIE QUANTITATIVE

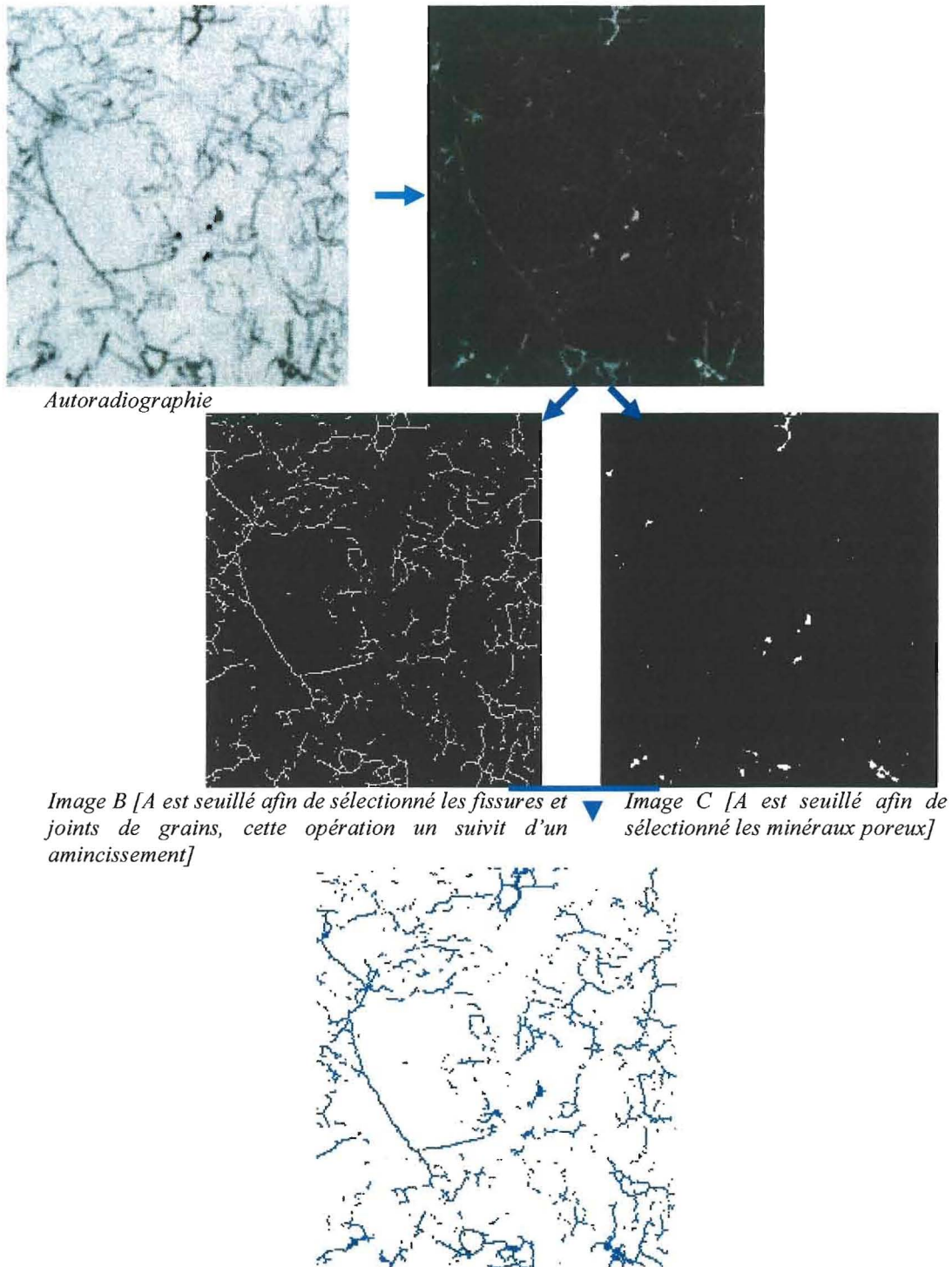
Le premier but de cette étude est donc la création d'un outil permettant la quantification de la porosité et de son lien avec la minéralogie ; ceci de manière à compléter les données classiques obtenues par le biais de la pétrographie en terme de localisation spatiale de la porosité de l'échelle décimétrique à l'échelle sub-micrométrique. Si l'on prend en compte cette approche multi-échelle, la relation entre les processus d'altération et la porosité est étudiée pour la première fois à l'aide de la méthode PMMA dans le contexte de « barrière ultime ». En effet, la relation porosité/minéralogie contrôle le comportement macroscopique des éléments chimiques à travers la matrice avant leur re-largage dans les fractures.

La méthode ^{14}C -PMMA (ou « autoradiographie ») est une nouvelle technique qui permet la localisation et la quantification de la porosité 3D-connectée sur un film 2D (nommé autoradiographie) à différentes échelles. Cette méthode est basée sur l'imprégnation d'une carotte à l'aide d'une résine radioactive nommée Methyl-Meth-Acrylate (MMA) dopé avec du ^{14}C qui est alors polymérisé en Poly-Methyl-Meth-Acrylate (PMMA). L'association de la méthode ^{14}C -PMMA et d'une carte minéralogique a été précédemment exploré (Kemppainen *et al.*, 2001; Oila *et al.*, 2005; Siitari-Kauppi, 2005). Cette association offre l'opportunité d'étudier qualitativement et quantitativement la relation entre la porosité et les minéraux constituant la roche (minéraux primaires, aussi bien que leurs phases d'altération).

MODELISATION DU TRANSPORT

Le second objectif de cette étude s'est attaché à :

- La mesure expérimentale du transport au sein des matrices granitiques (perméabilité et diffusion) associée à des paramètres de calculs, en considérant la roche comme un matériau homogène ;
- La modélisation de la diffusion externe (out-diffusion) dans la matrice cristalline en considérant la roche comme un matériau hétérogène.



Traitement et analyse d'images afin d'obtenir le réseau poreux de la tonalite (CHA 112). Les mêmes opérations morphologiques ont été appliquées au granite (CHA 106), avec des valeurs de seuillage adapté

La diffusion et la sorption des radionucléides à travers la matrice granitique dans les minéraux localisés sur une face des microfissures ainsi qu'au sein des minéraux poreux constitue un mécanisme majeur permettant de retarder leur migration. Les expériences concernant la mesure des phénomènes de transport au sein des granites sont généralement délicates et longues à mener car les granites sont des matériaux ayant une très faible porosité

et perméabilité ainsi que de très faibles coefficients de diffusion. De plus, les mesures de coefficient de diffusion sont généralement réalisées en ne tenant pas compte des hétérogénéités de la roche (Hespe, 1971).

CONTENU DE LA THESE

Le premier chapitre présente la localisation du site de Charroux - Civray et le plan d'échantillonnage des différentes matrices granitiques. L'objectif de cet échantillonnage était d'obtenir la meilleure représentation des différents granitoïdes en terme de :

- Pétrographie avec le choix d'une tonalite, d'une diorite, d'un monzogranite et d'un leucogranite ;
- Granulométrie avec des grains homogènes ainsi que des échantillons porphyroïdes ;
- Degré d'altération d'échantillons fissurés ainsi que d'échantillons localisés à proximité d'une fracture dont la roche développe un profil d'altération à une échelle pluricentimétrique.

La caractérisation pétrographique des échantillons sélectionnés est réalisée à l'échelle macroscopique ainsi qu'à l'échelle microscopique (basé sur une étude en microscopie optique).

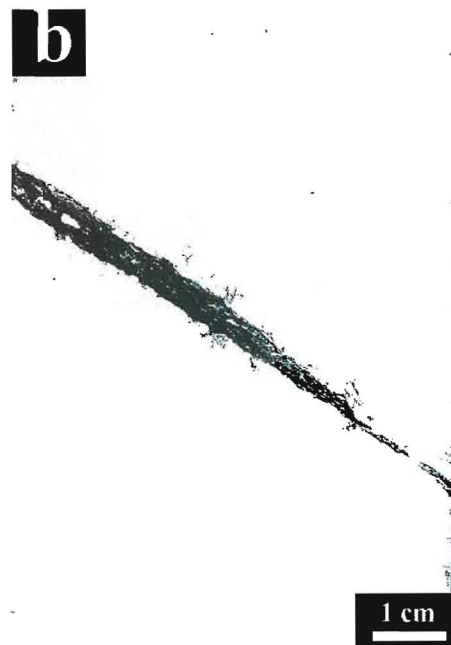
Puis, une définition de la porosité des granitoïdes est donnée dans le second chapitre de manière à préciser la nécessité d'une étude multi-échelles. Les ouvertures de microfissures et des pores sont en effet inférieures au micromètre alors que la taille des grains peut facilement atteindre une échelle pluricentimétrique. De plus, deux approches permettent de quantifier la porosité :

- La mesure de la porosité apparente donnée par imprégnation d'eau ou de ^{14}C -PMMA ;
- La mesure de la porosité locale qui est principalement étudiée via la méthode ^{14}C -PMMA associée à une carte minéralogique obtenue par traitement chimique. Cette technique est comparée au MEB (Microscopie Electronique à Balayage) qui permet également d'étudier la relation entre porosité et minéralogie.

Dans le but d'améliorer la précision de la carte minéralogique obtenue par traitement chimique, un logiciel a été développé en langage C++. De plus, le traitement et l'analyse des images a été largement appliquée dans le but de transformer et de filtrer les images obtenues.

Le troisième chapitre présente les résultats de l'association porosité/ minéralogie. Il est divisé en quatre parties qui correspondent successivement à :

- La mesure classique de la porosité apparente de l'échantillon réalisée par imprégnation d'eau et la présentation des résultats obtenus pour l'imprégnation au ^{14}C -PMMA. Le réseau de porosité pour les différents types de granitoïdes altéré ou non est également présenté ;
- L'étude statistique de la distribution de l'ouverture des microfissures de la tonalite et du granite non altérés. La superposition de l'autoradiographie et de la carte minéralogique permet d'obtenir de nouveaux résultats. La distribution de porosité et des taux d'ouverture de joints de grains 3D connectées est étudiée, en particulier les joints de grains inter-espèces (ISGB). Cette comparaison permet de mesurer le degré de connectivité des microfissures ;
- L'étude de l'altération propylitique correspondant à une éponte de fracture représentative de la roche et de son évolution est liée à l'étude de la porosité. Le but est de caractériser et de quantifier de la manière la plus précise possible les processus d'altération en terme de variations locales de porosité ;
- Des résultats complémentaires sur les autres granitoïdes précédemment sélectionnés : (i) granite altéré et fissuré, (ii) diorite altérée et non altérée et (iii) leucogranite altéré et non altéré.



Tonalite altérée séchée à 80 °C pendant 31 jours et saturé pendant 30 jours. La seule zone poreuse correspond à la fissure

Les mesures expérimentales et les évaluations numériques du transport sont présentées dans le chapitre quatre. Elles caractérisent les propriétés principales de la matrice : coefficients de perméabilité et de diffusion. La caractérisation de la diffusion est mise en valeur car il s'agit du phénomène de transport majeur au sein de la matrice granitique. Concernant les études numériques, les méthodes utilisées prennent en compte le cas d'un matériau homogène puis le cas d'un matériau hétérogène.

Finalement, le dernier chapitre de cette thèse présente les mesures de transport aussi bien que les résultats numériques. Le lien entre les distributions de porosité est établi via deux approches utilisant :

- L'autoradiographie obtenue après les expériences d'in-diffusion d'un traceur radioactif dans la roche,
- L'autoradiographie en tant que grille de calcul de la distribution de la porosité locale et de la carte minéralogique qui lui est associée.



Thèse

par **Eric FERRAGE**

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université
Joseph Fourier - Grenoble I

Spécialité :
Géochimie environnementale

Etude expérimentale de l'hydratation des
smectites par simulation des raies 00ℓ de
diffraction des rayons X. Implications
pour l'étude d'une perturbation thermique
sur la minéralogie de l'argilite
du site Meuse-Haute Marne.

Soutenue publiquement le 6 Octobre 2004
devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Président :

J. Cuadros
Professeur, Natural History Museum, Londres, U.K.

Directeur de thèse :

B. Lanson
Chargé de Recherches, LGIT, Grenoble, France

Rapporteurs :

V.A. Drits
Professeur, Russian Academy of Sciences, Moscou, Russie
L. Michot
Directeur de Recherches, LEM, Nancy, France

Examineurs :

J. Cuadros
Professeur, Natural History Museum, Londres, U.K.
B. Lanson
Chargé de Recherches, LGIT, Grenoble, France
A. Delville
Chargé de Recherches, CRMD, Orléans, France
E. Jacquot
Docteur, ANDRA, Châtenay-Malabry, France

Encadrant Andra

E. Jacquot
Docteur, ANDRA, Châtenay-Malabry, France

POSITIONNEMENT DE LA THESE DANS LE PROGRAMME SCIENTIFIQUE DE L'ANDRA ET APPORT EN TERMES DE RESULTATS

Emmanuel JACQUOT (ANDRA)

Contexte et objectif

L'activité thermique des déchets vitrifiés et des combustibles usés s'étend du millier à quelques milliers d'années. Dans le contexte d'un éventuel stockage en formation géologique, il résulterait de cette activité thermique un échauffement de la roche. L'amplitude de l'échauffement dépend non seulement de la densité de stockage des déchets exothermiques mais également des propriétés intrinsèques de la couche géologique, notamment de sa conductivité thermique et de sa capacité calorifique. Ces grandeurs ont été mesurées pour l'horizon d'argilite du Callovo-Oxfordien dans lequel un stockage serait susceptible d'être construit. Sur cette base, des concepts de stockage ont été dimensionnés pour induire un échauffement maximal de 90°C à l'interface que les conteneurs au surconteneurs de stockage dans la roche. Cette augmentation de température peut potentiellement induire une modification de l'organisation texturale de la roche et une évolution de la stabilité thermodynamique de ses phases minérales constitutives qu'il s'agit d'évaluer dans le cadre de la thèse d'Eric Ferrage. Les propriétés intéressantes de la formation géologique pour l'implantation d'un éventuel stockage (gonflement sous hydratation, capacité d'échange cationique, absence de fracturation...) résultent principalement des minéraux argileux. C'est donc leur évolution qu'il s'agit de comprendre plus particulièrement.

La finesse de l'approche mise en œuvre dans la thèse dérive intrinsèquement des possibilités offertes par la diffraction des rayons X. Elle permet de caractériser les transformations ténues des minéraux argileux. Pour cela, les diffractogrammes des raies de diffraction $00l$ acquis expérimentalement sont interprétés et simulés en termes d'hétérogénéité d'hydratation des argiles gonflantes. Cette hétérogénéité est mise en relation avec la distribution des charges au sein des couches tétraédriques et octaédriques dans les feuillets argileux. L'évolution de cette distribution de charges constitue un phénomène précurseur de l'illitisation, principale transformation attendue au sein des argiles gonflantes soumises à une augmentation de température.

Résultats

Dans une première partie de la thèse (chapitre I à III), Eric Ferrage introduit le contexte de l'étude, rappelle la structure des phyllosilicates et présente la théorie de la diffraction des rayons X.

Le développement méthodologique, présenté dans le chapitre IV, constitue une partie importante de ce travail de thèse. Il vise à démontrer que la diffraction des rayons X permet, au travers des propriétés d'hydratation des smectites, de déduire la distribution charges au sein des feuillets argileux ainsi que l'éventuelle évolution de cette distribution du fait d'une perturbation thermique. Pour cela, à partir d'une série conséquente d'expériences, Eric Ferrage a acquis les diffractogrammes de plusieurs smectites présentant des quantités et des localisations de charge contrastées, à des degrés d'hydratation variables, sous atmosphère à humidité relative contrôlée. Les diffractogrammes sont alors interprétés en supposant a priori que les smectites sont homoioniques, c'est-à-dire que la charge interfoliaire est compensée par un seul type de cation, du calcium en l'occurrence. Bien que le protocole de préparation des

échantillons vise à atteindre ce caractère homoionique, il est vraisemblable qu'il subsiste toujours une certaine hétérogénéité dans la nature des cations en position interfoliaire. Cependant, cette hétérogénéité résiduelle est de faible ampleur et elle ne remet pas en cause l'interprétation faite sur la base d'une hypothèse purement homoionique. Ainsi, les diffractogrammes acquis expérimentalement ont été modélisés avec succès à partir d'une représentation conceptuelle visant à rendre compte des hétérogénéités d'hydratation des smectites et faisant intervenir trois types de feuillets (anhydre, hydraté à une couche d'eau et hydraté à deux couches d'eau) coexistant au sein d'une structure interstratifiée.

Dans le chapitre V, Eric Ferrage utilise la méthode mise au point pour suivre l'évolution des propriétés d'hydratation des smectites après qu'elles aient été soumises à une augmentation de température d'amplitude et de durée fixées. Il en déduit l'évolution de la répartition des charges au sein des feuillets entre les couches tétraédriques et octaédriques, ce qui permet d'établir un modèle de réactivité des smectites sous charge thermique. Ainsi, l'étude a mis en évidence la très faible réactivité des minéraux argileux présents dans l'argilite du Callovo-Oxfordien. En effet, il n'a pas été possible, malgré la sensibilité de la méthode d'investigation, de mettre en évidence la création de substitutions tétraédriques et l'augmentation de la charge foliaire, phénomènes précurseurs de l'illitisation. Il est probable que le caractère calcique dominant des eaux interstitielles des argilites constitue un facteur défavorable à la transition smectite-illite, celle-ci nécessitant une disponibilité importante en potassium.

A partir de cette constatation, il est apparu intéressant d'évaluer comment les conditions physico-chimiques du milieu conditionnent l'évolution des smectites. Cette analyse fait l'objet du chapitre VI de la thèse dans lequel l'impact du pH et de la concentration en chlorure des eaux interstitielles ont été examinés. Dans les deux cas une interprétation des observations est donnée.

Enfin, dans le chapitre VII de la thèse, le sujet est élargi à la caractérisation de la structure de l'eau dans l'espace interfoliaire, toujours en employant la diffraction des rayons X.

Conclusions et perspective

La démonstration de la faible réactivité de l'argilite du Callovo-Oxfordien face à une perturbation thermique constitue un apport majeur de la thèse pour l'Andra. Compte tenu de la charge thermique limitée induite par un éventuel stockage, on peut exclure des transformations minéralogiques du type transition smectite-illite.

Cependant, s'il est acquis que l'augmentation de température induite par l'implantation d'un éventuel stockage comportant des déchets exothermiques ne provoque pas de changements de phases au sein de la roche hôte, on n'a pas établi de relation entre la température et le degré d'hydratation des smectites in situ. Dans la mesure où une variation du degré d'hydratation des argiles gonflantes peut entraîner une variation de leur volume molaire, il peut en résulter une réorganisation texturale pour la roche. On observe ainsi que l'augmentation des coefficients de diffusion effectifs au sein de l'argilite avec la température est plus importante que ce que prévoit la loi de Stokes-Einstein. Cette observation peut être interprétée par l'évolution de l'organisation texturale de la roche avec l'augmentation de température. Pour établir l'origine de cette évolution texturale, on peut envisager de compléter le travail de thèse d'Eric Ferrage par l'évaluation des grandeurs thermodynamiques caractéristiques des

smectites en fonction de leurs compositions cristallochimiques et de leurs degrés d'hydratation.

Il est à noter que le travail de thèse d'Eric Ferrage a généré, outre les communications orales aux congrès scientifiques, cinq publications parues en 2005 dans des revues à comité de lecture et une publication soumise en 2006.

Contexte

Cette thèse s'intéresse à la réactivité des argiles vis-à-vis d'une perturbation thermique dans le contexte général du programme de recherches développé par l'ANDRA sur le comportement de la barrière géologique d'un concept de stockage de déchets radioactifs dans le Callovo-Oxfordien. Selon le concept ANDRA, l'activité intrinsèque du colis de déchets pourrait en effet engendrer une augmentation des températures jusqu'à ~100°C à l'interface colis-barrière ouvragée et jusqu'à ~80°C à la limite entre la barrière ouvragée et le milieu géologique. Dans les paragenèses argileuses des séries sédimentaires des argilites du Callovo-Oxfordien et décrites par Claret (2001), les propriétés d'adsorption et d'incorporation de cations sont contrôlées par la smectite. La réactivité de ce minéral en réponse aux diverses perturbations physiques et chimiques pouvant survenir dans un contexte de stockage de déchets radioactifs a donc été particulièrement étudiée. Claret *et al.* (2002) a par exemple pu montrer que la phase smectite présente dans l'argilite du site Meuse – Haute Marne (MHM) était peu réactive dans des solutions à haut pH telles que celles générées par la dégradation des bétons. Des études visant à déterminer la réactivité de la smectite en présence de fer ont également été réalisées. Par exemple, Guillaume (2002) a mis en évidence des modifications cristallochimiques de la smectite en présence d'oxydes de fer à haute température (300°C). Lorsque du fer métal est ajouté au système, la formation d'une chlorite ferro-magnésienne est également observée. Dans le système fer métal/smectite à plus faible température (80°C), les études de Lantenois (2003) ainsi que celles de Habert (2000) et de Perronnet (2004) ont mis en évidence la formation d'un phyllosilicate 1:1 (« phase à 7 Å ») ferrique.

D'autre part, les nombreuses études visant à déterminer expérimentalement la stabilité thermique de la smectite ont systématiquement conduit à sa déstabilisation au profit de phyllosilicates de plus haute charge (Whitney et Northrop, 1988; Whitney, 1990; Mosser-Ruck *et al.*, 1999, 2001). Historiquement, ces études ont été réalisées dans le but de déterminer les cinétiques de la transformation smectite-illite, commune dans la diagenèse des sédiments argileux. La plupart de ces expériences ont été réalisées à des températures comprises entre 250 et 500°C et peu d'études expérimentales ont été réalisées à des températures compatibles avec celles envisagées dans le contexte du stockage de déchets radioactifs (100°C à proximité du colis de déchets). Beaufort *et al.* (2001) ont cependant montré qu'à de telles températures (100 et 200°C) aucune néoformation d'illite n'était observée, même après un an de réaction, la seule transformation mise en évidence étant une dissolution partielle de la montmorillonite et la création de charges tétraédriques (feuillet beidellite). Au bout d'un an, les proportions de feuillet beidellite néoformés sont proches de 20 et 30% (à 100 et 200°C respectivement). Les modifications structurales attendues dans ces conditions thermiques, proches de celles attendues dans le site MHM, sont donc limitées et impliquent principalement une relocalisation et une augmentation du déficit de charge foliaire qui risquent *in fine* d'impacter la capacité de confinement de ces espèces.

Ces caractéristiques structurales (localisation et importance du déficit de charge foliaire) conditionnent également pour une large part les propriétés d'hydratation des smectites. Le présent travail de thèse s'est donc focalisé sur la possibilité de caractériser l'évolution de ces caractéristiques structurales au travers de l'effet attendu sur les propriétés d'hydratation. En particulier, nous nous sommes attachés à décrire l'évolution des propriétés d'hydratation (proportion des feuillets ayant des états d'hydratation contrastés, épaisseur des feuillets hydratés, organisation de l'eau interfoliaire) de smectites ayant des caractéristiques structurales contrastées (quantité et localisation de la charge foliaire, cation interfoliaire) afin d'améliorer notre connaissance des hétérogénéités structurales résidant dans les smectites mais aussi de connaître les possibles modifications structurales affectant la smectite soumise à une perturbation thermique.

Hydratation et hétérogénéités d'hydratation des smectites

L'espace interfoliaire des smectites peut présenter différentes configurations thermodynamiquement stables, correspondant à l'intercalation de 0, 1, 2 ou 3 couches de molécules d'eau (**Fig. 1**). Le "gonflement" associé s'observe sur un diffractogramme de rayons X par une augmentation discontinue de la distance basale avec l'humidité relative d'environ ~ 10 Å dans un état déshydraté jusqu'à ~ 20 Å dans un état très saturé, voire plus dans le cas des gels.

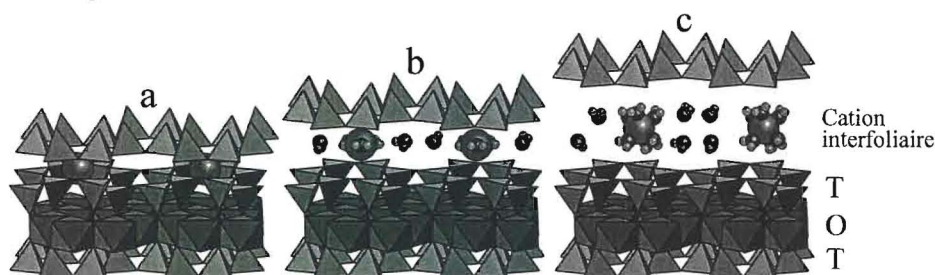


Figure 1. Structure et les différents états d'hydratation de la smectite : déshydraté (0W - **a**), mono-hydraté (1W - **b**) et bi-hydraté (2W - **c**).

Dans les smectites naturelles, des hétérogénéités de distribution des substitutions peuvent apparaître dans les couches tétraédriques et octaédriques et conduire à la présence d'états d'hydratation mixtes au sein d'un même cristal (coexistence de feuillets présentant des états d'hydratation contrastés, **Fig. 2**).

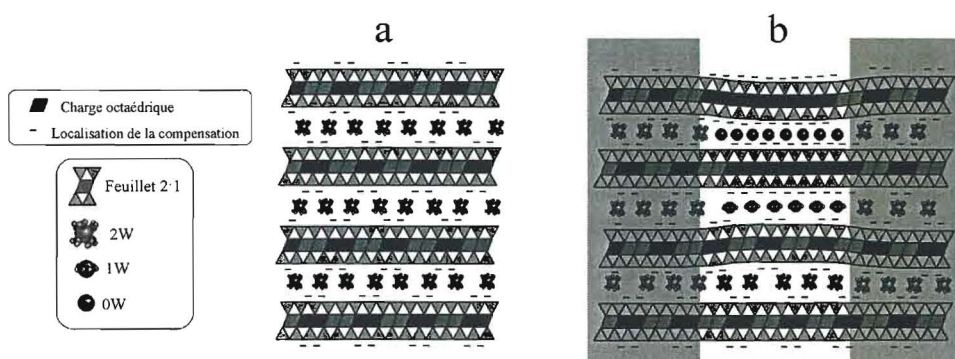


Figure 2. Distribution de charges homogène (**a**) et hétérogénéités de distribution de charges (**b**) conduisant la coexistence d'états d'hydratation mixtes. Etat déshydraté (0W), mono-hydraté (1W) et bi-hydraté (2W).

Les distances à mesurer étant de l'ordre de l'angstroem (10^{-10} m), la diffraction des rayons X est particulièrement adaptée à l'étude de telles modifications cristallographiques. Plus spécifiquement, nous nous sommes basés dans ce travail de thèse sur une approche par modélisation des diffractogrammes de rayons X expérimentaux sur la base de modèles structuraux réalistes. Quelques auteurs ont appliqué ce type de calcul pour reproduire les diffractogrammes expérimentaux de smectites présentant des hétérogénéités d'hydratation (Bérend *et al.*, 1995; Cases *et al.*, 1997; Cuadros, 1997; Christidis et Eberl, 2003). Cependant, si les modèles proposés par ces auteurs permettent de reproduire l'allure générale des diffractogrammes expérimentaux (position approximative des différents maxima), ils ne permettent à l'évidence pas d'en reproduire les particularités (**Fig. 3a**). Ces modèles simplistes ne rendent en effet pas compte de la complexité réelle de ce type de structure.

Le premier objectif des travaux entrepris dans le cadre de cette thèse a donc été le développement d'une méthodologie permettant de caractériser précisément et complètement l'hydratation des smectites, en intégrant en particulier les hétérogénéités intrinsèques, dans la perspective de pouvoir ensuite décrire les possibles transformations induites par une perturbation thermique.

Dans notre étude, une montmorillonite basse-charge du Wyoming (SWy-1 fraction $<1\mu\text{m}$) a été saturée avec différents cations (K^+ , Na^+ , Li^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Pour chacune de ces

saturations, des diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés à différentes humidités relatives (0%, 20%, humidité ambiante, 40%, 60% et 80%). La stratégie mise au point a permis d'obtenir des reproductions très fidèles des diffractogrammes de rayons X (**Fig. 3b**) et donc d'obtenir une description de l'hydratation de la smectite étudiée avec une précision inégalée. Il a été montré que l'hétérogénéité d'hydratation (coexistence de feuillets ayant des états d'hydratation différents) est un phénomène majeur, observé pour tous les échantillons étudiés.

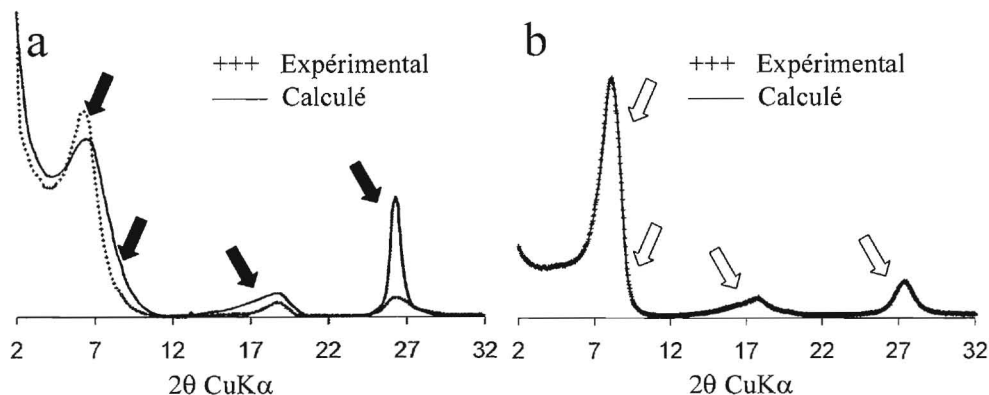


Figure 3. Modélisation des diffractogrammes de rayons X de montmorillonite basse charge : Otay d'après Christidis et Eberl (2003 - **a**) et SWy-1 d'après Ferrage et al. (2005a - **b**), saturées au potassium.

La modélisation des diffractogrammes expérimentaux a en outre permis de déterminer l'évolution de chaque type de feuillet en fonction du cation et de l'humidité relative. Il a été possible de déterminer que pour un cation donné, l'épaisseur des feuillets hydratés (mono-hydraté - 1W et bi-hydraté - 2W) coexistant dans la structure augmentait linéairement en fonction de l'humidité relative. Cette évolution semble gouvernée par l'affinité du cation interfoliaire pour l'eau. En effet, une relation générale reliant l'épaisseur des feuillets 1W et 2W en fonction du potentiel ionique (v/r avec v : valence et r : rayon) du cation considéré et de l'humidité relative a pu être établie.

Dans la perspective de pouvoir décrire de possibles modifications structurales affectant la smectite soumise à une perturbation thermique (augmentation et/ou relocalisation de la charge foliaire), nous nous sommes attachés à caractériser les propriétés d'hydratation d'une montmorillonite haute charge de référence (SAz-1) saturée Ca et Sr et de deux beidellites de référence, saturées Sr (Sbld-1 et SbCa-1) respectivement basse- et haute-charge. Du point de vue de l'état d'hydratation, nous avons pu mettre en évidence que l'augmentation de la charge foliaire, pour les montmorillonites et les beidellites étudiées, conduisait systématiquement à un décalage de la transition 2W-1W et 1W-0W vers les plus basses humidités relatives. Ce décalage est attribué à l'augmentation de la quantité de cations interfoliaires et donc de la quantité de molécules d'eau associées, nécessitant une plus basse humidité relative pour provoquer la désorption de ces dernières. De plus, il n'a pas été possible de mettre en évidence la diminution de l'épaisseur des interfoliaires que ce soit avec l'augmentation de la charge foliaire ou bien la présence d'une charge tétraédrique en comparaison d'une charge octaédrique. En effet, pour tous les échantillons étudiés, les évolutions des épaisseurs des feuillets 1W et 2W sont similaires à celles déterminées précédemment pour la montmorillonite basse-charge SWy-1. Pour ce qui concerne l'influence de la localisation de la charge (tétraédrique vs. octaédrique) sur les propriétés d'hydratation des smectites, il a été montré que les beidellites naturelles présentaient des structures plus hétérogènes. En effet, les diffractogrammes expérimentaux des beidellites naturelles présentent systématiquement une raie de surstructure vers 25 Å pour les humidités relatives comprises entre 35% et 80%. Cette raie correspond vraisemblablement à la présence de séquences d'empilement ordonnées 2W-0W. De plus nous avons pu montrer pour ces échantillons la coexistence, en fortes proportions, de feuillets présentant des états d'hydratation différents. Par exemple, même à 80% d'humidité relative, les beidellites présentent une forte proportion de feuillets 1W et 0W alors que les montmorillonites comprennent presque exclusivement des feuillets bi-hydratés. La simulation des

diffractogrammes obtenus pour les beidellites après solvation à l'éthylène-glycol a permis de mettre en évidence la présence de feuillets non expansibles ainsi que de feuillets présentant une seule couche de molécules d'éthylène-glycol (1EG). La présence de ces types de feuillets est attribuée aux plus fortes interactions feuillet-cation dans les beidellites en comparaison des montmorillonites.

Impact d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne

Dans notre étude, les transformations potentiellement attendues sont très limitées à moyen terme (1-2 ans) et leur caractérisation requiert donc une attention toute particulière, obtenue dans notre étude par simulation des diffractogrammes de rayons X. L'étude expérimentale d'altération de ces argilites a été réalisée à partir de la fraction <2 µm de 4 échantillons naturels du site MHM, choisis comme représentatifs de la série Callovo-Oxfordienne de ce site (Claret, 2001; Claret *et al.*, 2002, 2004). Les échantillons les plus superficiels (-447 et -490m) contiennent une proportion significative de smectite alors que les échantillons plus profonds (-494 et -516m) sont beaucoup plus illitiques. Les échantillons ont été mis au contact d'une solution représentative de l'eau interstitielle du site MHM dans un rapport eau/roche de 20/1 pour favoriser leur réactivité. Parallèlement, les mêmes expériences ont été réalisées sur une bentonite de type Wyoming (montmorillonite SWy-2), qui peut être considérée comme « système modèle » pour les échantillons du site MHM.

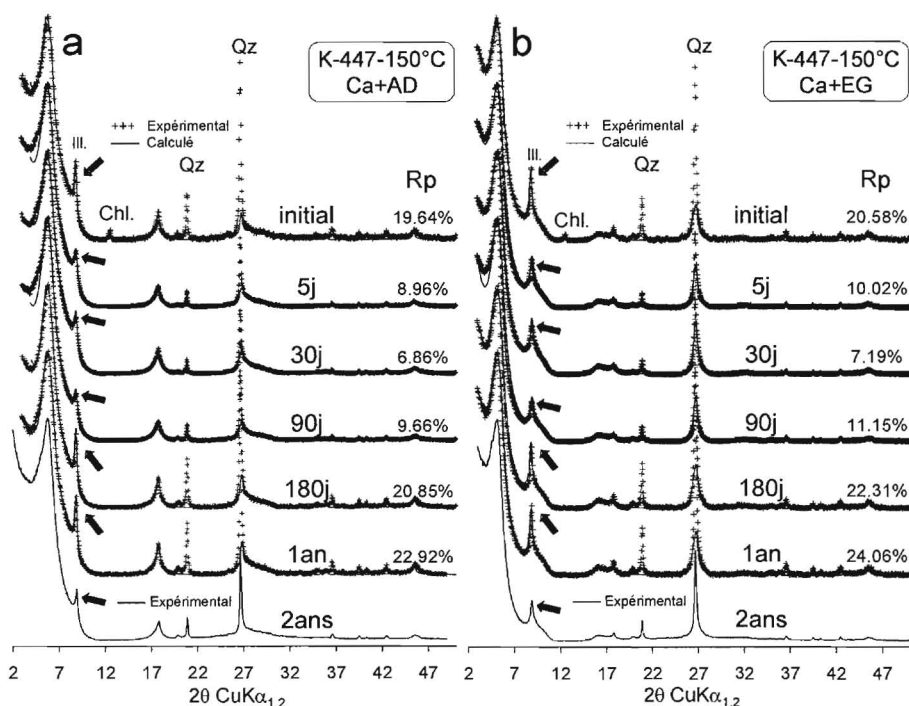


Figure 4. Comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux (croix) et calculés (trait plein) pour l'échantillon 447 saturé au potassium et chauffé à 150°C (K-447-150°C). (a) état Ca+AD et (b) état Ca+EG. Les positions des raies caractéristiques du quartz, illite et chlorite sont respectivement nommées Qz., Ill. et Chl..

Les résultats de cette étude ont mis en évidence la très faible réactivité des minéraux argileux présents dans les séries du Callovo-Oxfordien dans la gamme de température considérée (80-150°C) et pour les durées d'observation considérées (jusqu'à 2 ans). L'étude du système modèle constitué principalement de smectite, qui est considérée comme la phase la plus réactive du système, a également montré une grande stabilité structurale. Il n'a pas été possible, malgré la méthodologie mise en œuvre, de mettre en évidence la création de substitutions tétraédriques ou l'augmentation de la charge foliaire comme suggéré dans la littérature. Une des raisons possibles pour cette apparente contradiction pourrait être l'échange rapide du potassium interfoliaire, dont la présence est considérée comme un

facteur déstabilisant pour les smectites, par des cations provenant de la solution représentative des eaux du site MHM (Ca en particulier), favorisant ainsi la stabilité des smectites.

La modélisation des diffractogrammes de rayons X des échantillons du site MHM a confirmé le modèle polyphasique proposé par Claret pour ces séries (2001 - **Fig. 4**). La seule modification structurale significative observée pour les échantillons du site MHM concerne une déstabilisation de la chlorite pour les profondeurs -447 et -490m alors qu'aucune modification n'est observée pour ce minéral dans les échantillons plus profonds. Cette différence de réactivité semble, à priori, liée à une cristalochimie différente en fonction de la profondeur, avec a priori des chlorites plutôt ferrifères en haut de la série et des chlorites plutôt magnésiennes dans les échantillons plus profonds. Nous avons ainsi montré qu'outre l'influence de la température, la mise en place dans nos expériences de conditions acides, liées à l'oxydation de la pyrite, semblait être le facteur prépondérant pour la déstabilisation de ce minéral. Nous avons vérifié lors d'expériences réalisées sur l'argilite, et non sur la seule fraction argileuse, que la présence de carbonates en forte proportion induit un fort effet tampon sur le pH, inhibant alors la déstabilisation des chlorites.

Evolution de l'état d'hydratation des smectites en réponse à une modification physico-chimique du milieu

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'influence des conditions physico-chimiques du milieu sur la structure et en particulier sur les propriétés d'hydratation des smectites.

Dans une première étude, nous nous sommes focalisés sur la possibilité d'incorporer, ou non, des paires ioniques CaCl^+ dans l'espace interfoliaire d'une montmorillonite (SWy-2). Une telle possibilité a été évoquée initialement par Sposito *et al.* (1983a, 1983b). Elle est depuis largement utilisée dans la modélisation chimique des échanges. La simulation des diffractogrammes de rayons X a donc été appliquée afin de vérifier la possibilité d'une telle sorption et de caractériser les modifications induites sur la structure du minéral. Nous avons pu montrer qu'en comparaison avec une smectite ayant subi une saturation classique (saturation puis rinçages successifs à l'eau bi-distillée), une smectite préparée par filtration d'une solution saline concentrée présentait systématiquement une signature diffractométrique distincte et spécifique. Ces particularités affectent principalement la distance basale, qui augmente, les largeurs des bandes, qui diminuent, et finalement les intensités relatives des raies 00 ℓ qui sont modifiées. Il a été montré que les variations d'intensité relative des diverses raies 00 ℓ étaient principalement liées à une augmentation de la densité électronique dans l'espace interfoliaire, compatible avec la présence de paires ioniques MeCl^+ (Me = Ca, Sr ou Mg). Les paires ioniques sont en effet monovalentes et pour compenser la même quantité de charge foliaire il faut deux fois plus de paires ioniques que de cations bivalents, ce qui modifie fortement la densité électronique dans l'espace interfoliaire. La simulation des diffractogrammes obtenus pour une smectite avec Ca^{2+} ou bien CaCl^+ dans l'interfoliaire a confirmé cette hypothèse. Pour l'échantillon incorporant des paires ioniques CaCl^+ , la modélisation structurale a mis en évidence l'existence d'un état d'hydratation unique 2W alors qu'une telle homogénéité n'a jamais été atteinte au cours de l'étude des propriétés d'hydratation de cet échantillon et ce même pour de très fortes humidités relatives. De plus, cet état bi-hydraté est stable et persiste même à une humidité proche de 20%. La modélisation a également permis de déterminer que l'épaisseur des feuillets 2W était plus grande pour cet échantillon, probablement en raison de la présence d'une plus grande quantité d'espèces interfoliaires ainsi que de leur occupation stérique intrinsèque (rayon ionique 1.81 Å pour Cl^- et 1.00 pour Ca^{2+} - Shannon, 1976).

Cette étude de la réactivité structurale des smectites s'est également intéressée à l'influence du pH et visait à confronter les résultats issus de la simulation des diffractogrammes de rayons X avec ceux provenant de la modélisation chimique (collaboration C. Tournassat - BRGM, Orléans). Dans le contexte du stockage des déchets radioactifs, cette étude vise à connaître l'impact d'une perturbation chimique sur le comportement de la barrière ouvragée. En effet, l'utilisation de sur-containers en béton ou l'utilisation des liants hydrauliques pour des ouvrages de génie civil pourrait conduire à une augmentation du pH et nous avons vu

précédemment que l'oxydation des pyrites conduisait pour les échantillons du site MHM à une baisse du pH. Pour cette étude nous avons donc déterminé l'influence du pH sur la composition de l'interfoliaire et sur l'état d'hydratation d'une montmorillonite SWy-2 saturée Ca.

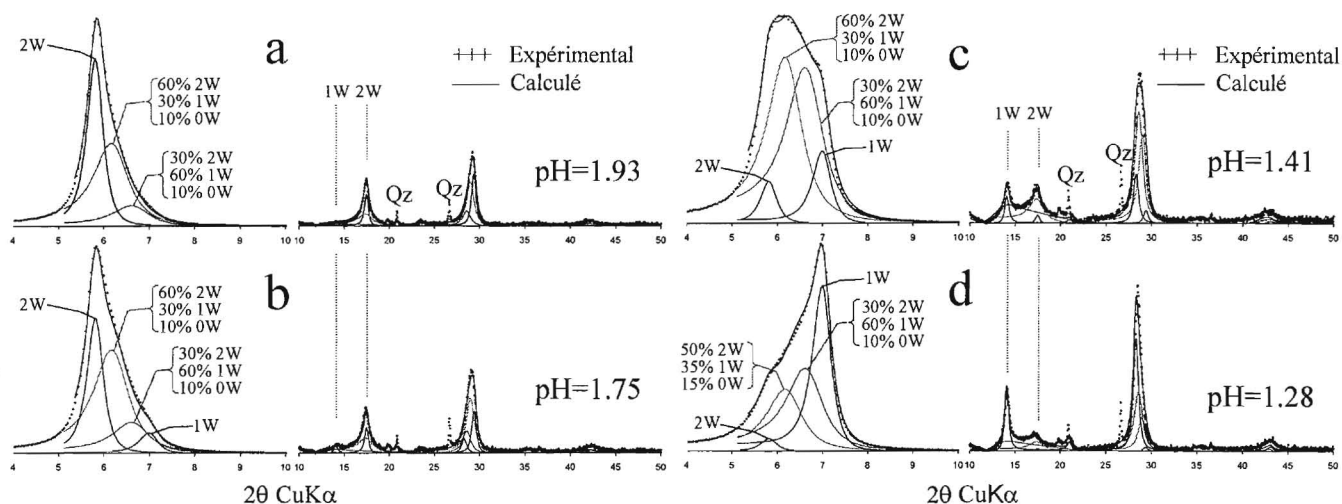


Figure 5. Modélisation des diffractogrammes de rayons X de montmorillonite basse charge saturée Ca en fonction du pH du milieu. A pH=1.93 (a), 1.75(b), 1.41 (c) et 1.28 (d). Qz=quartz.

En conditions acides, un changement de l'état d'hydratation initialement 2W (pH neutre) vers un état principalement 1W (pH = 0.14) est observé (**Fig. 5**). Ce changement est corrélé avec l'échange des cations Ca^{2+} par des protons, observé par l'analyse chimique et prédit par la modélisation chimique. Pour la simulation des diffractogrammes de rayons X nous avons associé les feuillets 1W aux feuillets saturés par des protons et les feuillets 2W à ceux saturés par des cations Ca^{2+} . Une parfaite corrélation des données quantitatives acquises par la modélisation structurale et la modélisation chimique a mis en évidence la complémentarité de ces deux techniques pour la caractérisation de l'échange Ca-protons mais aussi la pertinence de chacune de ces deux méthodes (**Fig. 6**). La combinaison de ces deux techniques a en outre permis d'obtenir des informations complémentaires dans la caractérisation de cet échange qui s'opère feuillet par feuillet. De plus, l'analyse des modèles structuraux issus de la modélisation des diffractogrammes a permis de considérer que cet échange se produisait aléatoirement dans l'empilement de feuillets.

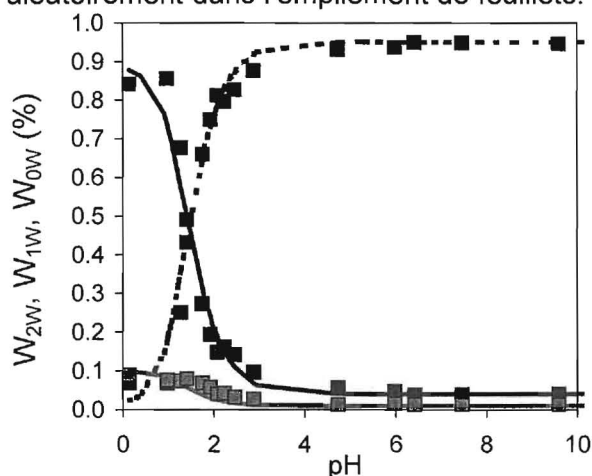


Figure 6. Comparaison entre les abondances relatives des différents types de feuillets obtenus par modélisation des diffractogrammes de rayons X (symboles) et par modélisation chimique (lignes) en fonction du pH. Les feuillets bi-hydratés, mono-hydratés et deshydratés sont respectivement indiqués en noir, gris foncé et gris clair.

En conditions basiques, aucune modification significative de l'état d'hydratation n'a été observée. Pour expliquer l'augmentation de la teneur en calcium apparemment sorbé dans l'argile, certains auteurs ont émis l'hypothèse de l'incorporation de paires CaOH^+ dans l'espace interfoliaire des smectites (Tournassat *et al.*, 2004a, 2004b; Charlet et Tournassat, 2004). Pour vérifier cette hypothèse la même méthodologie que celle appliquée pour tester la présence de paires CaCl^+ a été utilisée. D'un point de vue de la diffraction des rayons X et du proche infrarouge il ne semble pas que des paires CaOH^+ soient incorporées dans l'interfoliaire, rejetant ainsi l'hypothèse précédemment émise. L'augmentation de la teneur en Ca sorbé résulterait plutôt de la cristallisation de phases CSH additionnelles en accord avec les résultats de Claret *et al.* (2002).

Apport à la modélisation des diffractogrammes de rayons X des smectites

La dernière partie de ce travail de thèse a porté sur deux études visant à mieux contraindre le nombre et la configuration des molécules d'eau présentes dans l'espace interfoliaire. La première étude a permis de caractériser les propriétés d'hydratation d'une saponite de synthèse pour laquelle un effort particulier a été fait pour simuler au mieux les zones de transition entre les états d'hydratation dominants.

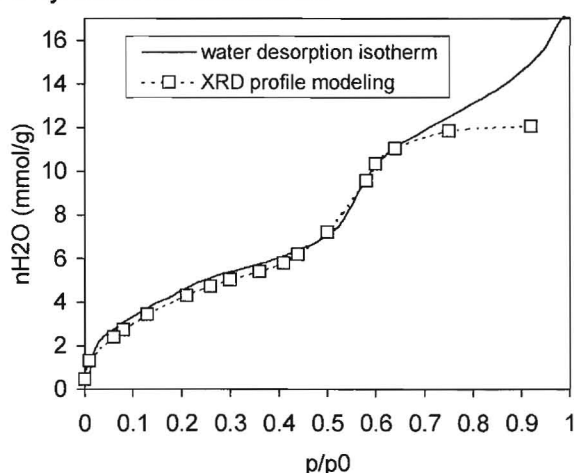


Figure 7. Comparaison entre les quantités d'eau obtenues par modélisation des diffractogrammes de rayons X (symboles) et par gravimétrie de désorption de vapeur d'eau (ligne) pour une saponite de synthèse en fonction de l'humidité relative.

Pour cet échantillon, les quantités d'eau adsorbées ont été déterminées quantitativement par des isothermes d'adsorption/désorption de vapeur d'eau (collaboration L. Michot - LEM, Nancy). Il a donc été possible de contraindre ce paramètre à l'aide de ces données indépendantes et d'améliorer ainsi la précision sur les paramètres structuraux potentiellement corrélés (Fig. 7).

Dans une seconde étude, nous nous sommes attachés à reproduire le mieux possible les diffractogrammes expérimentaux des états bi-hydratés, ce qui nous a conduit à proposer un nouveau modèle structural pour la configuration de l'eau dans l'espace interfoliaire des smectites. Dans le cas des feuillets monohydratés ou déshydratés, les différentes études présentes dans la littérature et réalisées par affinement des données de diffraction des rayons X, décrivent un modèle selon lequel les molécules d'eau et les cations compensateurs sont positionnés le plus souvent près du plan médian de l'interfoliaire (Walker, 1956 ; Le Renard et Mamy, 1971 ; Telleria *et al.*, 1977 ; Rausell-Colom *et al.*, 1980 ; Calle *et al.*, 1984 ; Suquet *et al.*, 1981 ; Suquet *et al.*, 1982 ; Pons *et al.*, 1989).

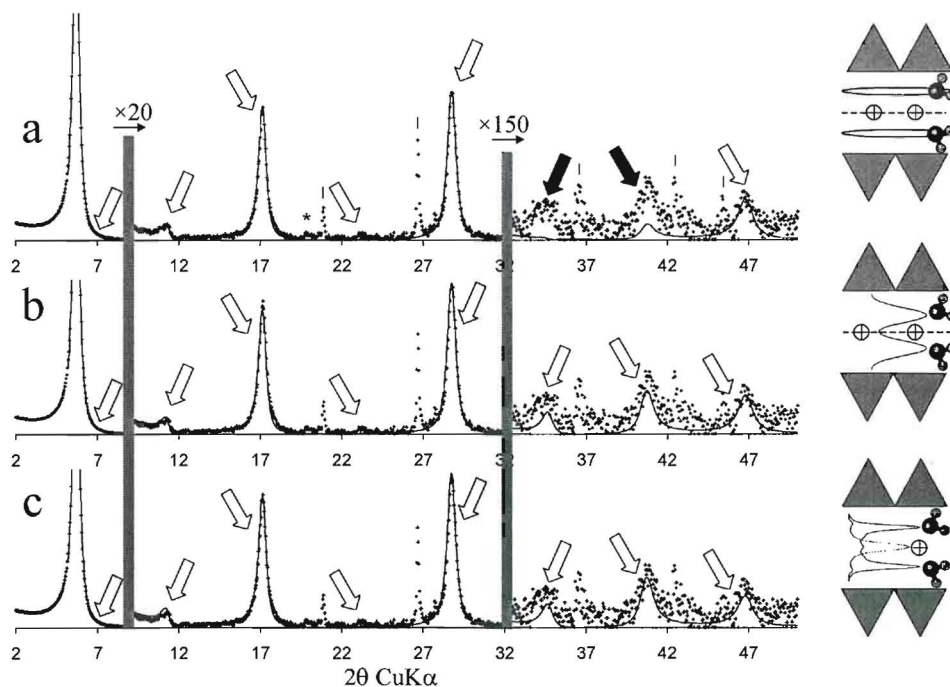


Figure 8. Modélisation des diffractogrammes de rayons X de montmorillonite basse charge bi-hydratée, saturée Na en fonction de la configuration de l'eau dans l'espace interfoliaire. Configuration en deux plans d'eau (a), avec une distribution gaussienne autour de deux plans d'eau (b) et configuration issue de calculs Monte-Carlo (c). Les barres verticales indiquent la présence de quartz.

Pour les feuillets bi-hydratés, les modèles décrits dans la littérature sont beaucoup plus controversés et en particulier ils diffèrent d'un cation à l'autre. Dans chacun de ces modèles le désordre positionnel des molécules d'eau est, classiquement, décrit par le facteur de Debye – Waller d'agitation thermique. Dans le cas des montmorillonites, la nécessité d'introduire des valeurs très élevées et irréalistes pour obtenir des ajustements de qualité dans la région des grands angles, nous a conduit à rechercher une autre description de ce désordre. Le concept proposé est inspiré des simulations réalisées par Monte-Carlo (collaboration N. Malikova - LI2C, Paris) qui permettent de rendre compte de l'équilibre des forces d'attraction des molécules d'eau avec le cation interfoliaire et la surface des feuillets 2:1. Ainsi, nous ne considérons plus pour nos simulations des molécules dont les positions fluctuent du fait de la seule agitation thermique mais plutôt un profil de distribution de type gaussienne de ces molécules d'eau autour de deux positions "moyennes" (Fig. 8). Ce modèle permet, d'une part d'obtenir une qualité de simulation jamais atteinte auparavant et d'autre part de rendre compte de manière plus réaliste des quantités d'eau obtenues par les isothermes d'adsorption - désorption de vapeur d'eau. Enfin, ce modèle permet d'unifier la description de la structure de l'interfoliaire des feuillets 2W pour l'ensemble des phyllosilicates 2:1 expansibles (montmorillonites, saponites et vermiculites). Il remet donc potentiellement en cause la nomenclature actuellement utilisée pour décrire ces espèces, qui est en partie basée sur la structure interfoliaire de ces minéraux.

Publications issues de la thèse

Ferrage E., Lanson B, Sakharov, B.A., & Drits V.A. (2005) Investigation of smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles. Part 1. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, **90**(1-2), 1358-1374.

Ferrage E., Lanson B, Sakharov, B.A., Geoffroy N., Jacquot E. & Drits V.A. (2006) Investigation of smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles. Part 2. Influence of layer charge and charge location. *American Mineralogist*, accepté.

Ferrage E., Tournassat C., Rinnert E., Charlet L. & Lanson B. (2005) Evidence for calcium-chloride ion pairs in the interlayer of montmorillonite and implications on hydration state. A XRD profile modelling approach. *Clays & Clay Minerals*, **53**(4), 348-360.

Ferrage E., Tournassat C., Rinnert E. & Lanson B. (2005) Influence of pH on interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: a XRD profile modelling combined to an analytical and modelling chemical study. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, **69**(11), 2797-2812.

Ferrage E., Lanson B., Malikova N., Plançon A., Sakharov, B.A. & Drits V.A.. (2005) New insights on the distribution of interlayer water in bi-hydrated smectite from X-ray profile modeling of 00 ℓ reflections. *Chemistry of Materials*, **17**(13), 3499-3512.

Bibliographie

Beaufort, D., Berger, G., Lachapagne, J.C. and Meunier, A. (2001) An experimental alteration of montmorillonite to a di + trioctahedral smectite assemblage at 100 and 200°C. *Clay Minerals*, **36**, 211-225.

Bérend, I., Cases, J.M., François, M., Uriot, J.P., Michot, L.J., Masion, A. and Thomas, F. (1995) Mechanism of adsorption and desorption of water vapour by homoionic montmorillonites: 2. the Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ and Cs⁺ exchanged forms. *Clays & Clay Minerals*, **43**, 324-336.

Calle de la, C., Pezerat, H. and Gasperin, M. (1977) Problèmes d'ordre-désordre dans les vermiculites - Structure du minéral calcique hydraté à deux couches. *J. Phys.*, **38**, C7 128-133.

Cases, J.M., Bérend, I., François, M., Uriot, J.P., Michot, L.J. and Thomas, F. (1997) Mechanism of adsorption and desorption of water vapour by homoionic montmorillonite: 3. the Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ exchanged forms. *Clays & Clay Minerals*, **45**, 8-22.

Charlet, L. and Tournassat, C. (2005) Fe(II)-Na(I)-Ca(II) cation exchange on montmorillonite in chloride medium; evidence for preferential clay adsorption of chloride – metal ion pairs in seawater. *Aquatic Geochemistry*, (Accepted).

Christidis, G.E. and Eberl, D.D. (2003) Determination of layer-charge characteristics of smectites. *Clays & Clay Minerals*, **51**, 644-655.

Claret, F. (2001) *Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans les formations argileuses : contrôles et implications géochimiques des processus d'illitisation. Cas particulier d'une perturbation alcaline dans le Callovo-Oxfordien, Laboratoire souterrain Meuse-Haute-Marne*, University of Grenoble, pp. 160.

Claret, F., Bauer, A., Schafer, T., Griffault, L. and Lanson, B. (2002) Experimental Investigation of the interaction of clays with high-pH solutions: a case study from the Callovo-Oxfordian formation, Meuse-Haute Marne underground laboratory (France). *Clays & Clay Minerals*, **50**, 633-646.

Cuadros, J. (1997) Interlayer cation effects on the hydration state of smectite. *American Journal of Science*, **297**, 829-841.

Guillaume, D. (2002) *Etude expérimentale du système fer-smectite en présence de solution à 80°C et 300°C*, University of Nancy, pp. 211.

Habert, B. (2000) *Réactivité du fer dans les gels et les argiles*, University of Paris, pp. 268.

Lantenais, S. (2003) *Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80°C*, University of Orléans, pp. 188.

Le Renard, J. and Mamy, J. (1971) Etude de la structure des phases hydratées des phlogopites altérées par des projections de fourier monodimensionnelles. *Bull. Gr. Fr. Arg.*, **23**, 119-127.

Moore, D.M. and Reynolds, R.C., Jr (1997) *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, Oxford and New York, 322pp.

Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., Baronnet, A. and Trouiller, A. (1999) Hydrothermal reactivity of K-smectite at 300°C and 100 bar: dissolution-crystallization process and non-expandable dehydrated smectite formation. *Clay Minerals*, **34**, 275-290.

Mosser-Ruck, R., Pironon, J., Cathelineau, M. and Trouiller, A. (2001) Experimental illitization of smectite in K-rich solution. *European Journal of Mineralogy*, **13**, 829-840.

Pons, C.H., Pozzuoli, A., Rausel-Colom, J.A. and Calle, C.d.l. (1989) Mécanisme de passage de l'état hydraté à une couche à l'état "zero couche" d'une vermiculite-Li de Santa-Olalla. *Clay Minerals*, **24**, 479-493.

Rausel-Colom, J.A., Fernandez, M., Serratos, J.M., Alcover, J.F. and Gatineau, L. (1980) Organisation de l'espace interlamellaire dans les vermiculites monocouches et anhydres. *Clay Minerals*, **15**, 37-58.

Sposito, G., Holtzclaw, K.M., Charlet, L., Jouany, C. and Page, A.L. (1983a) Sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on Wyoming bentonite in perchlorate and chloride background ionic media. *Soil Science Society of America Journal*, **47**, 51-56.

Sposito, G., Holtzclaw, K.M., Jouany, C. and Charlet, L. (1983b) Cation selectivity in sodium-calcium, sodium-magnesium, and calcium-magnesium exchange on Wyoming bentonite at 298 K. *Soil Science Society of America Journal*, **47**, 917-921.

Suquet, H., Malard, C., Copin, E. and Pezerat, H. (1981) Variation du paramètre b et de la distance basale d001 dans une série de saponites à charges croissantes: II. Etats "zero couches". *Clay Minerals*, **16**, 181-193.

Suquet, H., Prost, R. and Pezerat, H. (1982) Etude par spectroscopie infrarouge et diffraction X des interactions eau-cation-feuillet dans les phases à 14.6, 12.2 et 10.1 Å d'une saponite-Li de synthèse. *Clay Minerals*, **17**, 231-241.

Telleria, M.I., Slade, P.G. and Radoslovitch, E.W. (1977) X-ray study of the interlayer region of a barium-vermiculite. *Clays & Clay Minerals*, **25**, 119-125.

Tournassat, C., Greneche, J.M., Tisserand, D. and Charlet, L. (2004a) The titration of clay minerals. Part I. Discontinuous backtitration technique combined to CEC measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, **273**, 228-237.

Tournassat, C., Ferrage, E., Poinson, C. and Charlet, L. (2004b) The titration of clay minerals. Part II. Structural-based model and implications for clay reactivity. *Journal of Colloid and Interface Science*, **273**, 238-250.

- Walker, G.F. (1956) The mechanism of dehydration of Mg-vermiculite. *Clays & Clay Minerals*, **4**, 101-115.
- Whitney, G. (1990) Role of water in the smectite-to-illite reaction. *Clays & Clay Minerals*, **38**, 343-350.
- Whitney, G. and Northrop, H.R. (1988) Experimental investigation of the smectite to illite reaction: Dual reaction mechanisms and oxygen-isotope systematics. *American Mineralogist*, **73**, 77-90

Thèse

par **Emmanuelle FERRAND**

Présentée pour l'obtention du grade de
Docteur de l'Université Paris VI
Pierre et Marie Curie

Spécialité :
Sciences de l'environnement

Etude de la spéciation en solution, de la rétention dans les sols et du transfert sol-plante du Zr

Soutenue publiquement le 19 décembre 2005
devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Président :

G. Calas
Professeur, Université Paris VI

Directeur de thèse :

M. Benedetti
Professeur, Université Paris VII

Rapporteurs :

M. Guirresse
Maître de Conférence, ENSAT

P. Hinsinger
Chargé de Recherche, Inra

Examineurs :

C. Dumat
Maître de Conférence, Université Paris VI

E. Leclerc
Ingénieur d'études, Andra

Invité :

S. Denys
Ingénieur d'études et de recherches, INERIS

Etude de la spéciation en solution, de la rétention dans les sols et du transfert sol-plante du Zr

Elisabeth LECLERC, correspondante Andra

Dans le cadre des études de sûreté menées par l'Andra sur les stockages de déchets radioactifs, il est nécessaire de prévoir le comportement à long terme des radionucléides dans l'environnement. Il s'agit alors de caractériser et de déterminer l'évolution des facteurs de distribution, de rétention et de transfert des radionucléides en fonction des conditions physico-chimiques et biologiques du milieu concerné. Les recherches menées par l'Andra depuis 15 ans en radio écologie visent à (i) améliorer la compréhension des processus à l'origine des changements de spéciation et de comportement des radionucléides et (ii) à réduire ensuite les incertitudes associées au modèle biosphère.

Le Zirconium est un radionucléide présent dans les gaines de zircaloy contenant les pastilles d'uranium enrichi et intervient lors du processus de retraitement du combustible usé (isotopes radioactifs ^{93}Zr et ^{95}Zr). Le ^{93}Zr , en particulier, a une durée de demi-vie très longue de 1.5×10^6 ans et fait donc partie des éléments radioactifs présents dans les déchets de haute activité et à vie longue. Devant la pénurie de donnée sur le comportement du zirconium dans la biosphère au niveau international, l'Andra a décidé de lancer des études expérimentales sur cet élément peu étudié.

Les scientifiques ont montré depuis plusieurs années que la concentration totale en élément polluant (métaux lourds, radionucléides) ne permet pas d'interpréter son devenir dans l'environnement et son impact sanitaire. La spéciation (forme chimique) et les caractéristiques environnementales du milieu considéré gouvernent sa solubilité et sa biodisponibilité. Il est donc important pour l'Andra d'étudier les processus principaux à l'origine de l'évolution de la spéciation et de la rétention d'un élément. Le sol étant le réservoir de nutriments et d'eau des végétaux, il est un compartiment essentiel et central de nombreuses chaînes alimentaires. La rétention et la disponibilité du zirconium dans les sols vont conditionner le prélèvement par les plantes cultivées et ainsi l'exposition de l'homme à l'ingestion de produits végétaux.

La gouvernance des conditions environnementales implique également de bien connaître celles-ci et de faire des mesures avec des matériaux représentatifs du site considéré. C'est pourquoi, ces travaux ont été réalisés avec deux sols aux caractéristiques différentes prélevés dans le secteur du site de Meuse/Haute-Marne, retenu pour l'implantation potentielle d'un stockage en couche géologique destiné aux déchets à vie longue.

La modélisation de la rétention des radionucléides dans le sol fait classiquement intervenir le coefficient de distribution phase solide/phase liquide ou K_d (exprimé en L/kg). Les résultats obtenus lors de ces travaux montrent que la variabilité est très importante (environ trois ordres de grandeur) pour un même sol et dépend des

conditions expérimentales et environnementales. De plus, la linéarité entre la quantité de métal absorbé et la quantité de métal en solution n'a pas été montrée ce qui met en défaut le modèle basé sur le coefficient de distribution. Un modèle de spéciation peut alors permettre d'extrapoler la rétention de cet élément.

La très faible mobilité du Zr a été confirmée, il se trouve essentiellement sous forme adsorbée sur les sols et les matières en suspension. Les expériences d'adsorption sur la goethite ont mis en évidence la formation de complexes de type sphère interne et le transport potentiel sous forme de colloïdes minéraux. La faible réactivité vis-à-vis des acides humiques écarte a priori le transport par les colloïdes organiques mais le zirconium peut former des complexes organiques solubles. Le transfert à la plante est négligeable mais peut fortement varier en fonction des composés formés.

Ces travaux ont permis d'acquérir de nouvelles données et connaissances sur le comportement du zirconium dans la biosphère. Néanmoins, du fait de sa faible solubilité dans les matériaux cimentaires et de sa très forte rétention dans les argiles, le ^{93}Zr est fortement retenu dans les formations géologiques et ne constitue pas un enjeu majeur pour les évaluations d'impact à l'homme.

Publication

E. FERRAND, C. DUMAT, E. LECLERC-CESSAC , M. F. BENEDETTI (2006), Phytoavailability of zirconium in relation to its initial added form and soil characteristics, *Plant & Soil*, 287:313–325.

Introduction

Contexte et objectif de l'étude

Le travail réalisé au cours de cette thèse s'inscrit dans le cadre du deuxième axe de recherche de la loi Bataille de 1991 visant à étudier la possibilité d'un stockage de déchets radioactifs de haute activité et à vies longues (HAVL) dans des couches géologiques profondes. Le zirconium (Zr) est un radionucléide présent dans le système de stockage des déchets nucléaires (gaines en zircaloy contenant les pastilles d'uranium enrichi) ainsi que dans les processus de retraitement du combustible usé (isotopes radioactifs ^{93}Zr et ^{95}Zr). Le ^{93}Zr , en particulier, a une durée de demi-vie très longue de 1.5×10^6 ans et fait donc partie des éléments radioactifs qui posent des problèmes de stockage à long terme. Dans le cadre de la politique de prévention des risques, l'Andra doit modéliser le transfert du Zr radioactif dans l'environnement à partir des colis de stockage.

En raison de sa faible solubilité et de sa forte tendance à polymériser en solution, le Zr est habituellement considéré comme étant un élément immobile. Plusieurs auteurs ont, toutefois, montré la mobilité du Zr dans certaines conditions telles que l'altération en climat tropical (Duvallet *et al.*, 1999; Kurtz *et al.*, 2000; Hodson, 2002). Cependant, actuellement peu d'études ont porté sur la solubilité, la spéciation, et les réactions de sorption du Zr (Curti and Hummel, 1999; Aja *et al.*, 1995). Dans ce contexte, le travail réalisé au cours de cette thèse vise à acquérir des données (coefficients de distribution sol-solution, ou K_d , et facteurs de transfert sol- plante du Zr, ou FT) et des informations sur les processus contrôlant la mobilité et la phytodisponibilité du Zr dans les sols, en liaison, en particulier, avec sa spéciation.

Les phénomènes de précipitation/dissolution et d'adsorption/désorption exercent une influence déterminante sur la spéciation des métaux et sur leur mobilité dans le milieu. De ce fait, dans un premier temps, nous avons mesuré la **solubilité du Zr** sous forme d'oxyde et d'hydroxyde afin de valider les constantes thermodynamiques inhérentes au système étudié. Les données thermodynamiques sont, en effet, nécessaires si l'on veut pouvoir calculer la spéciation et la solubilité des radioéléments en solution aqueuse. De plus, dans le domaine de la gestion des sites pollués et de l'évaluation de l'impact radiologique, des paramètres de calcul de transfert dans l'environnement (K_d ou constantes thermodynamiques) sont utilisés afin de simuler le devenir des métaux dans le milieu naturel. Des **mesures de K_d** sur deux sols caractéristiques de ceux présents aux alentours du laboratoire de recherche souterrain (Meuse) ont donc été réalisées afin d'être utilisées ensuite dans les calculs effectués par l'Andra. Ces sols correspondent à un **sol brun acide sous prairie** et un **sol brun calcaire** sous culture de blé d'hiver (sols notés 3 et 10 dans la note technique Andra CNT ABSE 01-056 de juin 2001: Caractérisation pédologique des environs du site Meuse/Haute Marne). L'objectif à terme est d'évaluer et comprendre la distribution du Zr entre phases solides (sols) et liquide (les eaux souterraines). Les expériences réalisées sur un oxyde de fer, la **goethite**, en fonction de divers paramètres variables (pH, [Zr], [ligand] et force ionique) permettent d'affiner la compréhension des mécanismes de rétention du Zr par les sols. Enfin, les **cultures** menées au laboratoire en conditions contrôlées permettent d'évaluer la bio-disponibilité effective du Zr présent dans les sols. Deux types de végétaux comestibles, le **petit pois** (*Pisum sativum* L.) et la **tomate** (*Lycopersicon esculentum* L. cv St Pierre) sont donc cultivés

sur les sols prélevés dopés en Zr (différentes sources). Les différentes étapes suivies pendant cette thèse sont résumées dans le tableau 1 suivant.

Tableau 1: Résumé de l'approche expérimentale suivie pendant la thèse

Questions scientifiques	Expériences réalisées	Résultats attendus
(1) Quelle est la spéciation du Zr en solution dans le contexte du stockage Andra ?	(a) Mesure de la concentration en Zr dissous (b) Mesure de la solubilité (c) Modélisation	Spéciation du Zr en fonction du pH, de la concentration en Zr, de la nature et concentration des ligands.
(2) Dans quelle proportion le Zr reste t-il dans la phase solide du sol ou passe t-il dans la solution du sol ?	Expériences en batch et réacteurs pour mesurer l'adsorption ou la complexation du Zr	K_d et isothermes d'adsorption pour les sols et leurs constituants
(3) le Zr est-il absorbé par les plantes potagères ?	Cultures en pots, couches minces de sol et hydroponie	$[Zr]_{\text{plantes}}$ et facteurs de transfert
(4) Quels sont les paramètres qui influencent la phytodisponibilité du Zr ?	Cultures en pots, couches minces de sol et hydroponie dans des conditions variées.	Absorption du Zr en fonction de la nature des plantes, de l'organe, de la spéciation initiale, du type de sol.

Synthèse des résultats

Modélisation et mesure de la solubilité du Zr

De nombreuses études concernant la corrosion de l'oxyde de Zr dans l'eau ont été réalisées à haute température, favorisant ainsi sa solubilité. Cependant, malgré la présence in fine de cet élément dans des déchets radioactifs stockés en formation géologique, peu d'études ont porté sur sa solubilité dans l'eau à 25°C (Curti and Degueldre, 2002).

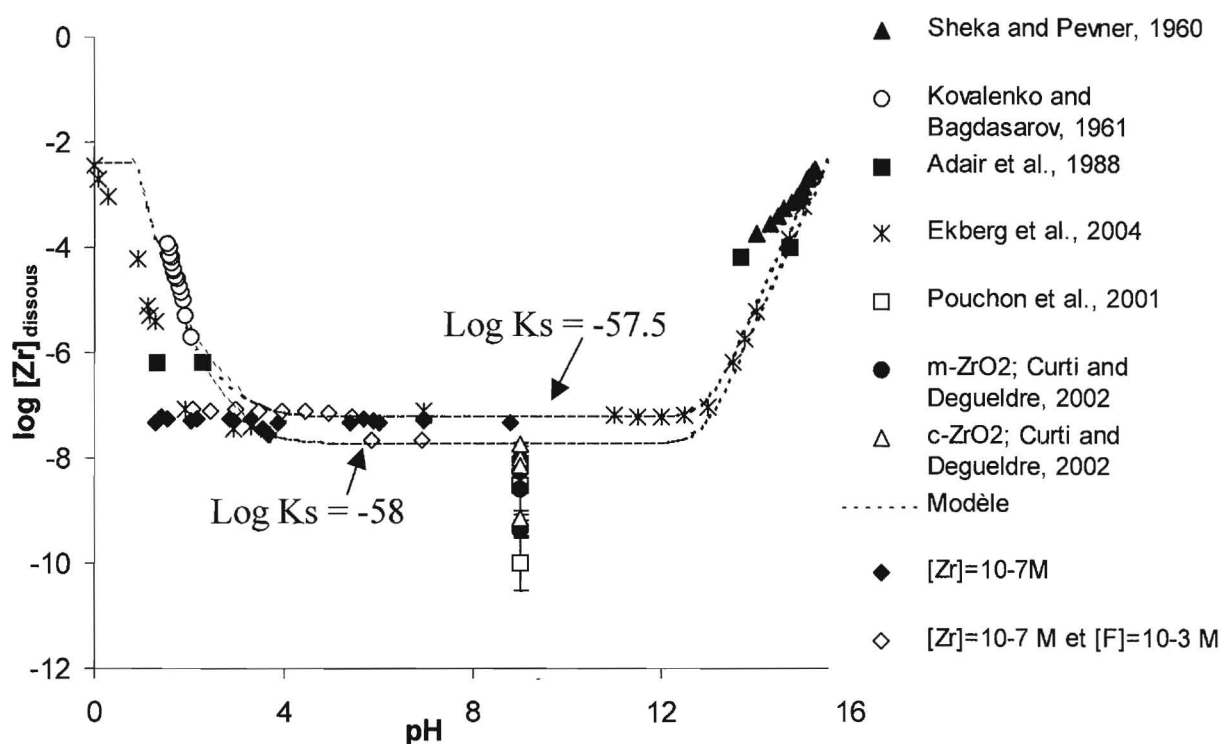
Des expériences de solubilité de l'hydroxyde de Zr, $Zr(OH)_4(s)$ et de l'oxyde de Zr, $ZrO_{2(s)}$, en présence d'un complexant fort, le fluor, ont donc été réalisées. Ces mesures ont permis d'estimer les constantes de complexation avec les ions hydroxydes et fluor et les constantes de solubilité de ces deux phases. La phase liquide est analysée (a) directement par ICP-MS (Zr dissous après filtration à 0.2 μm), (b) indirectement par électrode sélective au F (Zr libre). Les résultats sont confrontés à ceux du programme de spéciation ECOSAT (Keizer and Van Riemsdijk, 1999).

Les mesures de solubilité de l'oxyde de Zr naturel, la baddeleyite de formule $ZrO_{2(s)}$, et de l'hydroxyde de Zr obtenu en solution par précipitation, de formule $Zr(OH)_4(s)$ ou $ZrO_{2(s)} \cdot x H_2O$ (aussi appelé oxyde de Zr hydraté), varient considérablement d'un auteur à l'autre (Figure 1). En particulier, la nature des phases amorphes précipitant en solution n'est pas toujours déterminée avec exactitude. Les données de ces différents auteurs ainsi que les données expérimentales acquises au cours de cette thèse sur la solubilité de $Zr(OH)_4(s)$ s'accordent bien avec la courbe théorique (Figure 1, $\log K_s = -57.75 \pm 0.25$). De même, la valeur de la constante de solubilité de l'oxyde de Zr, $ZrO_{2(s)}$, a été évaluée à partir de la

comparaison des résultats expérimentaux et du modèle ($\log K_s = -62.5 \pm 0.3$). Les constantes thermodynamiques sélectionnées peuvent donc servir à modéliser la spéciation du Zr dans des systèmes aqueux simples.

Pour le Zr, la solubilité dépend des réactions chimiques (hydrolyse, complexation...) se produisant dans le milieu et qui sont principalement influencées par le pH et les espèces présentes en solution. Entre les valeurs de pH habituellement rencontrés pour les eaux naturelles, entre 6.5 et 8, la solubilité du Zr en l'absence de complexant forts est très faible, de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-7} M. Cependant, dans les milieux naturels, la présence de ligands inorganiques, comme le fluor ou les carbonates, ou de ligands organiques, comme les acides humiques et fulviques, fortement réactifs vis-à-vis du Zr, entraîne une augmentation de cette solubilité de plusieurs ordres de grandeur (jusqu'à 10^{-3} M).

Figure 1: Solubilité des phases solides du Zr: comparaison des résultats modélisés (traits pointillés) avec les données de la littérature et les résultats expérimentaux acquis au cours de la thèse (losanges).



Comportement du Zr dans le sol et interaction avec un oxyde de fer (goethite)

L'adsorption du Zr sur les constituants des sols limite la mobilité de cet élément dans l'environnement. Les expériences menées au laboratoire, en conditions contrôlées, sur les sols prélevés dans la zone d'étude permettent de quantifier l'importance de ce mécanisme et de déterminer les facteurs pouvant l'influencer. Le terme sorption pour les sols est utilisé plutôt que le terme adsorption car il permet d'englober tous les processus de rétention du Zr sur la phase solide.

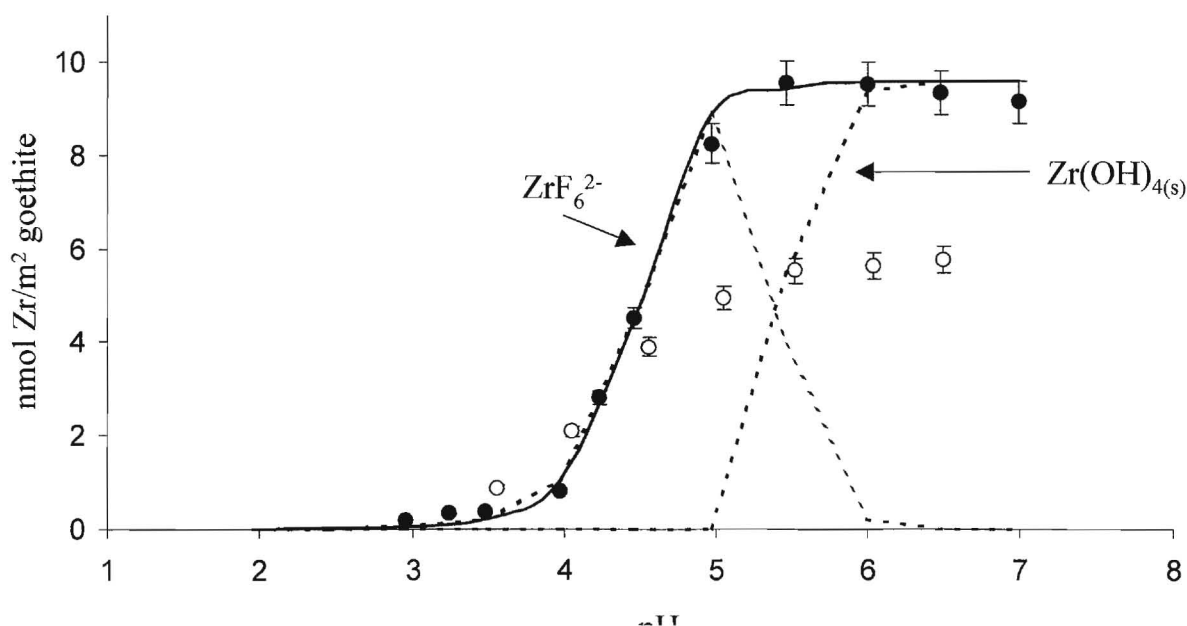
La cinétique de sorption du Zr sur les deux sols est très rapide. Après 30 minutes de contact, 88 % (sol acide) à 99.5 % (sol calcaire) de la solution initiale de Zr (10^{-7} M) est sorbé sur le sol. Les résultats de K_d obtenus montrent que, pour des faibles concentrations en Zr, la rétention de cet élément est favorisée pour le sol calcaire ($\text{pH}=8.3$, $2000 < K_d < 30\,000$ L/kg) et l'est moins sur le sol acide ($\text{pH}=5.4$, $100 < K_d < 10\,000$ L/kg).

Cependant, la valeur du K_d dépend des conditions d'expériences (rapport solide-solution, méthode de séparation, température, concentration initiale en contaminant...) mais également dépend très fortement de la composition chimique de la phase aqueuse et de la phase solide mises en jeu. La variabilité spatiale d'un même sol peut modifier les valeurs de K_d de cinq ordres de grandeur (Sheppard *et al.*, 1992). De plus, la notion de K_d sous-entend qu'il existe une relation linéaire entre la quantité de métal sorbée et la quantité de métal en solution, ce qui n'est pas le cas pour le Zr. Les résultats de sorption obtenus pour les deux sols ne peuvent donc pas être généralisés à tous types de sols ou de conditions environnementales naturelles. Seule la prise en compte des différents phénomènes d'adsorption et de la spéciation en solution permet d'avoir une approche plus complète de la rétention du Zr dans les sols.

Le modèle CD - MUSIC (Charge Distribution Multi Sites Complexation) à trois plans (TPM) à 1 pK (Venema, 1997) est utilisé pour décrire l'adsorption du Zr sur un des constituants des sols, la goéthite. Ce modèle permet de tenir compte de la composition et de la structure de la surface (Hiemstra *et al.*, 1989, 1996).

En raison de la forte affinité du Zr pour le fluor, une électrode sélective au fluor (Baumann, 1971) a été utilisée afin de déterminer indirectement la quantité de Zr adsorbé sur la goéthite. Les résultats obtenus sous atmosphère inerte montrent que l'adsorption du Zr s'effectue principalement entre pH 4 et 5 (Figure 2). Dans cette gamme de pH, l'espèce majoritaire en solution s'adsorbant sur la goéthite est ZrF_6^{2-} . L'adsorption peut alors être modélisée par une réaction de type sphère interne entre cette espèce et deux groupements fonctionnels de la surface minérale (liaison de type bidentate). La formation de la phase solide, $\text{Zr}(\text{OH})_{4(s)}$, expliquerait les faibles concentrations en Zr mesurées pour les pH supérieurs à 5. Des expériences supplémentaires d'adsorption du zirconium sur les oxydes de fer avec l'aide de la spectroscopie EXAFS permettraient de confirmer la nature exacte des complexes de surface.

Figure 2: Adsorption du Zr sur la goéthite en présence de fluor à 25°C en fonction du pH. Comparaison des données expérimentales obtenues à pH croissants (●) et à pH décroissants (○)



(○). $[Zr] = 1.27 \times 10^{-7}$ M, $[F] = 10^{-3}$ M, $[KNO_3] = 0.1$ M, $[goethite] = 200$ mg/L, $pH = 1.5$ à 8 . Les résultats obtenus à l'aide du modèle TPM sont représentés par un trait plein. L'adsorption des différentes espèces est représentée en pointillés.

Etude de la phyto-disponibilité du Zr

Trois types de dispositifs de culture ont été comparés: la culture en pots, en dispositif sur couche mince (Niebes *et al.*, 1993) et en hydroponie. Différentes sources de Zr sont utilisées pour contaminer les sols: sous forme solide (286 mgZr/kg sol sec sous forme d'hydroxyde de Zr, $Zr(OH)_4(s)$, 97%, Aldrich) et sous formes solubles (100 mgZr/kg sol sec sous forme d'oxychlorure de Zr, $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$, 98%, Sigma-Aldrich et d'acétate de Zr, $Zr(CH_3COO)_4$, Sigma-Aldrich). En raison de la faible épaisseur de sol utilisée, le dispositif sur couche mince permet d'obtenir un sol totalement rhizosphérique et homogène. Une grille sert de support pour les graines et permet une séparation facile des parties aériennes et des racines. Toutefois, une limite de ce dispositif est l'augmentation artificielle de l'interface sol-racine. Le dispositif en pot permet d'être plus proche des conditions en champ, mais des particules de sol sont susceptibles de rester adsorbées sur les racines. Une expérience de transfert sans sol (culture hydroponique), avec les mêmes formes de Zr et l'ajout d'un acide humique en solution (Acide humique insolubilisé Aldrich, Weber *et al.*, 2006), est réalisée afin de différencier les phénomènes liés au sol de ceux liés à la plante.

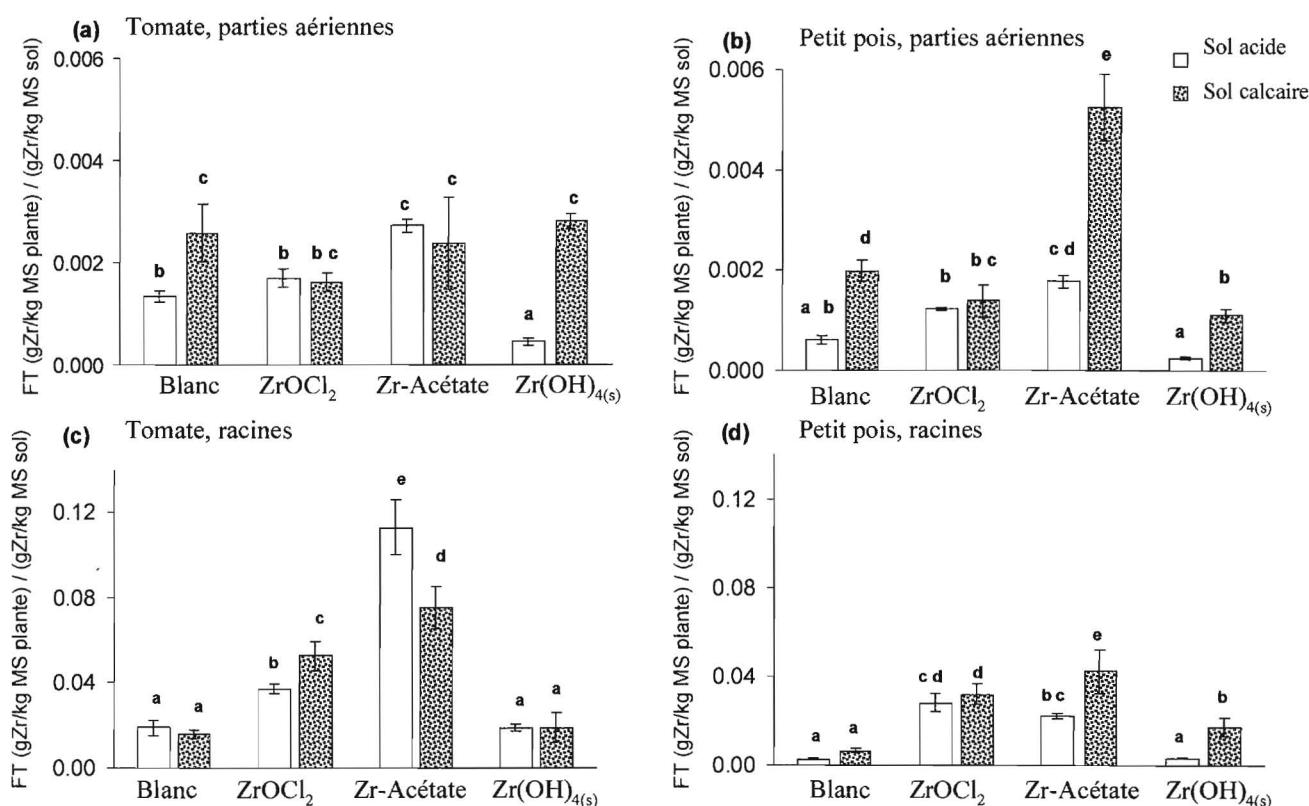
Les plantes âgées de 21 jours sont mises en contact pendant 8 jours avec ces sols contaminés en Zr et arrosées régulièrement avec de l'eau déminéralisée. Elles sont réparties de façon aléatoire dans chaque dispositif à raison de deux plantes par dispositif pour les petits pois et 10 plantes par dispositif pour les tomates. Chaque condition opératoire est réalisée en cinq répliques et une série de blancs, constituée de plantes non contaminées, est réalisée pour chaque expérience.

De manière générale, le Zr présente une faible capacité de translocation, il s'accumule **principalement dans les racines de tomate et de petit pois** quelle que soit la forme apportée. Les teneurs mesurées dans les racines sont, en effet, de 3 à 40 fois (cultures en pot) et de 4 à 50 fois (cultures en hydroponie) plus importantes que les teneurs dans les parties aériennes. La quantité de Zr adsorbée à la surface des racines (mesure après extraction HCl; Chaignon and Hinsinger, 2003) est très inférieure à la quantité de Zr absorbée (mesure après attaque totale $HClO_4/HNO_3$). L'adsorption du Zr en surface des racines paraît être un mécanisme mineur de rétention de cet élément pour les deux plantes étudiées mais dépend également de la forme de Zr. Elle peut représenter jusqu'à 30 % du Zr total prélevé par la plante pour la forme oxychlorure qui présente donc le plus d'affinité pour les groupements de surface des racines.

Pour les deux types de plantes et de sol, les valeurs de facteurs de transfert (FT) obtenues à partir de la mesure des teneurs totales en Zr par ICP-MS sont comprises entre 2×10^{-4} et 8×10^{-3} pour les parties aériennes et entre 2.5×10^{-3} et 0.1 pour les racines (Figure 3). Pour les parties aériennes, ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles données généralement dans la littérature pour les légumineuses ($10^{-5} < FT < 10^{-3}$; Karlsson and Bergström, 2002; IAEA, 1994). Les valeurs de FT mesurées pour les racines sont de 10 (pour le petit pois) à 100 fois (pour la tomate) plus importantes que les valeurs données dans ces différentes revues. Sous certaines formes chimiques, le Zr peut donc être prélevé par les racines des légumes. Néanmoins, comparativement à d'autres éléments, tels que le Se ou le Cd, le transfert du Zr vers les racines des plantes reste limité.

Les valeurs de FT mesurées dans le cadre de cette étude sont spécifiques aux conditions physico-chimiques du milieu considéré. Elles dépendent fortement des formes de Zr apportées aux sols et du type de sol. La forme présentant la valeur de transfert racinaire la plus élevée est la forme acétate (en particulier pour la tomate cultivée sur le sol acide), suivie de la forme oxychlorure puis de la forme hydroxyde. Les mesures par DGT dans les cultures hydroponiques confirment la labilité de la forme acétate en solution comparativement aux autres formes. D'après [Whicker et Schultz \(1982\)](#) le Zr est facilement prélevé par les racines des plantes sous forme de cation tétravalent. Pourtant, d'après les résultats de spéciation, le Zr ne peut pas se trouver sous forme d'ion libre dans l'environnement. Lorsqu'il est apporté sous forme soluble, l'ion s'hydrolyse rapidement à partir de pH supérieurs à 1. Au contact du sol, la solution d'oxychlorure de Zr, est majoritairement composée par l'espèce neutre $ZrOH_4(l)$ qui peut s'échanger avec les groupements de surface des racines mais est peu absorbée par la plante. D'après les résultats de transfert sol-plante obtenus, la présence de petits ligands organiques même faiblement complexant vis à vis du Zr, tel que l'acétate, dont la teneur dans les sols varie entre 10^{-7} et 10^{-4} mol/L, semble favoriser la mobilité du Zr. Les formes peu solubles du Zr initialement contenu dans les sols (zircon et baddeleyite) ne sont quant à elle pas mobilisées par la rhizodéposition (ensemble des substances organiques) émise par la racine et les organismes associés de la rhizosphère.

Figure 3: Facteurs de transfert mesurés pour les plantes cultivées en pots exprimés en (gZr/kg de matière sèche)/(gZr/kg sol sec). Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type calculé pour cinq répliques. Les valeurs moyennes comportant des lettres différentes sont significativement différentes ($p < 0.05$) après analyse avec un test de Fisher (Statistica Edition'98).



A l'exception de la forme acétate pour les cultures de tomate, les facteurs de transfert racinaires sont légèrement plus élevés pour le sol calcaire que pour le sol acide (*Figure 3*). Ce type de comportement a également été observé lors d'une étude sur des plants de soja ([Wang](#)

et al., 2000). Dans le cas d'un apport en Zr sous forme d'oxychlorure ou d'hydroxide, l'hypothèse d'une libération de petits acides organiques dans le sol calcaire, en raison du manque de nutriments, favorisant ainsi l'absorption du Zr par les plantes sur ce type de sol reste à confirmer.

Les extractions sélectives par NaPP et les expériences de transfert en hydroponie montrent l'importance de la matière organique sur la disponibilité du Zr. La présence d'acide humique diminue la quantité de Zr prélevée par les plantes. Les deux méthodes physico-chimiques utilisées pour évaluer la biodisponibilité du Zr, extraction sélective avec DTPA sur les sols cultivés et mesure par DGT dans les solutions hydroponiques, n'ont pas permis d'estimer correctement la quantité effective de Zr prélevée par les plantes.

Les expériences de culture en pot montrent que le transfert sol-plante du Zr est plus important pour la tomate que pour le petit pois. Pour la forme acétate, les concentrations en Zr mesurées dans les racines de tomate ayant poussé sur le sol acide A sont environ 5 fois plus élevées que celles mesurées pour le petit pois. La différence de nature des exsudats racinaires de ces deux plantes pourrait expliquer ces différences de prélèvement.

Bien que des quantités significatives de Zr soient mesurées dans les racines des plantes, l'apport de différentes formes Zr dans les deux types de dispositifs, même en quantité assez importante (100 mg Zr/ kg sol sec sous forme soluble) n'affecte pas significativement la croissance des plantes. Dans les conditions d'expériences réalisées durant cette thèse **aucun effet visible majeur de toxicité liée à la présence de Zr** n'a été observé. Toutefois, la croissance des racines sur le sol acide contaminé avec les deux formes de Zr les plus biodisponibles, l'acétate et l'oxychlorure, est légèrement plus faible par rapport aux plantes non contaminées.

Cette étude constitue une première approche dans la compréhension de la phytodisponibilité du Zr. Des expériences supplémentaires avec différents végétaux (comme les légumes feuilles ou racines) et différentes formes de ligands organiques permettrait de confirmer l'effet de la forme chimique sur la biodisponibilité.

Conclusions

La concentration totale en Zr, ne permet pas d'évaluer son devenir dans l'environnement, car la **spéciation** (forme chimique) et les **caractéristiques physico-chimiques et biologiques** du milieu pouvant évoluer au cours du temps (variations climatiques ou saisonnières) gouvernent sa solubilité et sa biodisponibilité. En complément des mesures de K_d sur les deux sols prélevés sur le site de Bure, le modèle de spéciation utilisé au cours de cette thèse permet d'extrapoler le comportement du Zr dans diverses conditions.

La distribution du Zr entre la phase liquide et la phase solide a un effet direct sur la mobilité de cet élément et donc sur son risque de dispersion dans l'environnement. La répartition du Zr disponible à court terme (**solution du sol**), moyen terme (**complexe adsorbant**) ou long terme (**minéraux**), dépend dans une large mesure des **variations de sa solubilité**. Dans les eaux souterraines, très peu de Zr devrait donc se trouver à l'état dissous en raison de sa très faible solubilité. L'effet de l'apport de Zr sous une forme donnée a été étudié pour plusieurs systèmes naturels tels que les constituants des sols, le sol et la plante.

D'après les mesures de K_d , le Zr est essentiellement présent sous **forme adsorbée sur les sols** et les matières en suspension. Dans l'hypothèse de fluides profonds contaminés en radionucléides remontant en surface, le transport de cet élément devrait donc être retardé par rapport au transport de la phase liquide en raison de sa réactivité élevée vis-à-vis des constituants solides du sol.

Par ailleurs, les expériences d'adsorption du Zr sur un oxyde de fer, la goethite, ont mis en évidence la formation de complexes de surface de type sphère interne. Le transport du Zr dans la solution du sol peut donc s'effectuer par des colloïdes minéraux. La faible réactivité du Zr pour les acides humiques reste à confirmer mais le transport du Zr par les colloïdes organiques devrait être peu important. De plus, la diminution de la biodisponibilité du Zr en présence d'acide humique, mise en évidence par les expériences de culture en hydroponie, confirme que la mobilité du Zr est réduite en présence de ce type de ligand.

Les études de transfert réalisées sur des sols de surface prélevés à proximité du site Meuse/ Haute Marne montrent que très peu de Zr est transporté vers les légumes à fruits ou à graines comme la tomate et le petit pois. Dans l'hypothèse de l'utilisation de l'eau d'un puits contaminé en radioélément pour arroser ces légumes destinés à la consommation, ce type de transfert ne contribue pas de façon importante à la dose quotidienne reçue par habitant.

Une fois absorbé, le Zr reste principalement dans les racines de la tomate et du petit pois et est faiblement transporté à l'intérieur de la plante vers les parties aériennes. Ce comportement laisse envisager de très faibles concentrations en Zr dans les parties comestibles de nombreuses plantes même lors d'une forte contamination des sols.

Certaines formes de Zr, tels que l'acétate ou l'oxychlorure, sont plus facilement mobilisées que d'autres par la plante. Après un apport de 100 mgZr/kg sol sec, les teneurs en Zr mesurées dans les racines sont de respectivement 2 à 20 fois et 2 à 10 fois plus importantes que les teneurs mesurées dans les plantes non contaminées. Les phénomènes d'adsorption/désorption (au niveau de particules de natures diverses) et les réactions chimiques (hydrolyse, échange ionique ou complexation) conduisent donc à la formation de dérivés présentant des biodisponibilités différentes des espèces initiales présentes dans les sols. Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant aux mécanismes d'absorption. La mobilisation du Zr dans les sols rhizosphériques pourrait dépendre des acides organiques de faibles poids moléculaires produits au niveau des racines mais également des micro-organismes présents dans le sol. La plante peut aussi expulser des protons permettant une meilleure assimilation du Zr.

Perspectives

En raison de la faible quantité d'information disponibles sur le Zr, des expériences supplémentaires, réalisées en conditions contrôlées de laboratoire, permettrait d'affiner notre compréhension des mécanismes de rétention de cet élément dans les sols:

- Adsorption du Zr sur d'autres constituants des sols que ceux étudiés au cours de cette thèse, tels que les oxydes de manganèse ou les argiles de type kaolinite ou montmorillonite.
- Etude de l'effet d'ions compétiteurs.

- Etude de l'absorption du Zr par différents types de végétaux (légumes feuilles, racines...) et effet de sa toxicité.
- Etude des phénomènes physico-chimiques se produisant dans la rhizosphère, et le rôle des micro-organismes afin de mieux comprendre l'assimilation du Zr par les plantes.
- Etude de la spéciation par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT) ou spectrométrie de masse par electrospray (ES-MS) et étude des interactions entre le Zr et les différentes phases solides par spectroscopie d'absorption X (EXAFS).

Références bibliographiques

- Adair J.H., Denkwicz R.P., Arriagada F.J. and Osseo-Asare K., 1988, Precipitation and *In-Situ* Transformation in the Hydrothermal Synthesis of Crystalline Zr Dioxide, *Cer. Trans.*, **1**, 135-145.
- Aja S.U., Wood S.A. and William-Jones A.E., 1995, The aqueous geochemistry of Zr and the solubility of some Zr-bearing minerals, *Applied Geochem.*, **10**, 603-620.
- Chaignon V. and Hinsinger P., 2003, A biotest for evaluating copper bioavailability to plants in a contaminated soil, *J. Env. Qual.*, **32**, 824-833.
- Curti E. and Degueldre C., 2002, Solubility and hydrolysis of Zr oxides: a review and supplemental data, *Radiochim. Acta*, **90**, 801-804.
- Curti E. and Hummel W., 1999, Modeling the solubility of zirconia in a repository for high-level radioactive waste, *J. nucl. mater.*, **274**, 189-196.
- Duvallet L., Martin F., Soubiès F., Salvi S., Melfi A.J. and Fortuné J.P., 1999, The mobility of Zr and identification of secondary Zr-bearing phases in bauxites from Poços de Caldas, Minas gerais, Brazil: a mass balance and X-ray absorption spectroscopy study, *Can. Mineral.*, **37**, 635-652.
- Ekberg C., Källvenius G., Albinsson Y. and Brown P.L., 2004, Studies on the hydrolytic behavior of Zr(IV), *J. Sol. Chem.*, **33** (1), 47-79.
- Hiemstra T., Van Riemsdijk W. H., and Bolt G. H., 1989, Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach. I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants, *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 91-104.
- Hiemstra T., Venema P. and Van Riemsdijk W. H., 1996, Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: The bond valence principle, *J. Colloid Interface Sci.*, **184**, 680-692.
- Hodson M. E., 2002, Experimental evidence for mobility of Zr and other trace elements in soils, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66** (5), 819-828.

- IAEA, 1994, Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in temperate environments (Produced in collaboration with the International Union of Radioecologists). International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, Technical Reports Series No. 364.
- Keizer M.G. and Van Riemsdijk W.H., 1999, ECOSAT: a computer program for the calculation of speciation and transport. User Manual Version 4.7. Wageningen University, The Netherlands, 76p.
- Karlsson S. and Bergström U., 2002, Element specific parameter values used in the biospheric models of the safety assessments SR97 and SAFE, SKB rapport R-02-28, 159 p.
- Kovalenko P.N. and Bagdasarov K.N., 1961, The solubility of Zr hydroxide, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **6** (3), 272-275.
- Kurtz A. C., Derry L. A., Chadwick O. A. and Alfano M. J., 2000, Refractory element mobility in volcanic soils, *Geology*, **28** (8), 683-686.
- Niebes J. F., Hinsinger Ph., Jaillard B. and Dufey J. E., 1993, Release of non exchangeable potassium from different size fractions of two highly K-fertilized soils in the rhizosphere of rape (*Brassica napus* cv Drakkar), *Plant and Soil*, **155/156**, 403-406.
- Pouchon M.A., Curti E., Degueldre C. and Tobler L., 2001, The influence of carbonate complexes on the solubility of zirconia: new experimental data, *Prog. Nucl. Ener.*, **38** (3-4), 443-446.
- Sheka I.A. and Pevner Ts. V., 1960, Solubility of Zr and Hf hydroxides in sodium hydroxide solution, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **5**, 1119-1121.
- Venema P., 1997, Charging and ion adsorption behaviour of different ion (hydr)oxides, Ph.D. Thesis, Wageningen Agricultural University, 209 p.
- Wang H.F, Takematsu N. and Ambe S., 2000, Effect of soil acidity on the uptake of trace elements in soybean and tomato plants, *Appl. Radiat. Isot.*, **52**, 803-811.
- Weber T., Allard T. and Benedetti M.F., 2006, Iron speciation in interaction with organic matter: Modelling and experimental approach, *J. Geochem. Expl.*, **88**, 166-171.
- Whicker F.W. and Schultz V., 1982, Radioecology: Nuclear energy and the environment, Vol. II., CRC Press, Boca Raton, FL, 125 pp.



Thèse

par **André FOURNO**

Présentée pour l'obtention du grade de
Docteur de l'Université
de Poitiers

Spécialité :
Modélisation hydrogéologique

Modélisation multi-échelle des transferts en milieux fracturés : application au site de Äspö (Suède)

Soutenue publiquement le 3 juin 2005
devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Président :

M. Quintard

Directeur de thèse :

F. Delay

Co-Directeur de thèse :

C. Grenier

Rapporteurs :

M. Quintard

P. Ackerer

Examineurs :

B. Noetinger

H. Benabderrahmane

Invités :

E. Mouche

J. Selroos



POSITIONNEMENT DE LA THESE DANS LE PROGRAMME SCIENTIFIQUE DE L'ANDRA ET APPORTS SCIENTIFIQUES DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Hakim Benabderrahmane (Andra)

Le développement d'outils pour la modélisation des transferts de solutés dans les milieux fracturés rentre dans le cadre des recherches scientifiques engagées par l'Andra pour l'examen des phénomènes de transport et de rétention des radionucléides dans la barrière géologique saturée en eau d'un stockage profond de déchets radioactifs. Il s'agit d'estimer la capacité de cette dernière à confiner les radionucléides. L'influence des champs d'écoulements dans les fractures, de la diffusion matricielle et de l'adsorption sur le transfert des radionucléides, est étudiée à l'aide de modèles de caractérisation de site et de modèles intégrés/simplifiés d'évaluation de performance.

Plusieurs approches de modélisation et de mise à l'échelle des données expérimentales sont utilisées pour la construction de ces modèles, telles que :

- la modélisation discrète des réseaux de fractures (DFN);
- la modélisation discrète des réseaux de chenaux (CN) ;
- la modélisation milieu poreux équivalent (SC).

Les travaux de recherche menés par André Fournio concernent le développement, la mise en oeuvre informatique et l'application sur un site expérimental de stockage géologique profond de déchets radioactifs, de la nouvelle approche SMEARED FRACTURE (SF). C'est une approche hybride qui résulte de la méthode de modélisation des réseaux discrets de fractures et celle du milieu poreux continu.. Les objectifs sont :

- de disposer d'un outil de modélisation performant (gain de temps de calcul, etc....),
- d'exploiter les données disponibles du site expérimental d'Äspö en Suède afin d'améliorer notre compréhension des phénomènes de transport et de la rétention des radionucléides dans la barrière géologique (géosphère) en phase post-fermeture d'un stockage.

L'approche SF s'impose par rapport aux exigences multi échelles (spatiale et temporelle) des transferts dans la géosphère qui imposent des ressources importantes de calcul. En effet, elle consiste à modéliser le milieu fracturé (fracture et matrice de la roche) à l'aide d'un maillage structuré. Les propriétés hydro-dispersives des fractures sont calculées en fonction de leurs géométries et de la taille de la maille en respectant la conservation du flux et de la masse. L'approche SF est implémentée dans le code CAST3M du CEA, sur la base de la méthode des éléments finis mixte hybride qui permet de bien contrôler l'erreur sur les flux. Les grandeurs équivalentes calculées pour chaque maille (SF) sont le tenseur de perméabilité pour l'écoulement, la porosité et le tenseur de dispersion hydrodynamique pour le transport eulérien.

L'approche est validée par comparaison avec des résultats dits de référence obtenus à partir d'un maillage explicite non structuré d'un bloc fracturé en utilisant la même méthode des Eléments Finis Mixte et Hybride (EFMH) de résolution numérique.

Les résultats de la validation d'abord sur des modèles en 2D, puis sur des modèles 3D indiquent que l'erreur sur l'estimation :

- des flux est inférieure à 20 % quels que soient le pas de discrétisation et l'orientation du gradient de charge ;
- des temps de maxima (pics) de flux massique sont de quelques pourcents.

Le pic du flux massique s'avère dépendant de la discrétisation spatiale (taille de la maille) et de la dispersion numérique liée à l'utilisation des EFMH pour le calcul du transport. Cette dispersion se traduit par un étalement de la courbe des flux massiques. Le décalage entre les temps d'arrivée des pics indique une légère erreur de correction des propriétés équivalentes liée à un effet de bord du maillage. La dispersion numérique (EFMH) s'atténue pour des régimes dispersifs lents dans les fractures ou pour une diffusion matricielle importante. Des critères numériques sont établis en fonction des paramètres de transferts pour conserver la monotonie de la solution et aboutir à une bonne modélisation de la diffusion matricielle. L'approche SF est appropriée à la modélisation des prédictions des transferts dans les sites de stockage géologique qui sont généralement caractérisés par des cinétiques lentes et une bonne capacité de diffusion dans la matrice rocheuse.

En l'état actuel de son développement, l'approche SF est opérationnelle pour la simulation des écoulements en conditions naturelles ou en conditions perturbées. Elle est utilisable pour la reconnaissance des structures qui participent le plus aux écoulements et celles par lesquelles transitent les solutés, permettant ainsi de simplifier le réseau de fractures pour des calculs d'évaluation de la performance.

Le calcul du transfert des radionucléides (^{129}I , ^{47}Ca , ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{99}Tc et ^{241}Am) dans le milieu granitique fracturé du site d'Äspö en phase de post-fermeture est effectué par l'attribution d'un coefficient de retard équivalent, exprimé en fonction de l'adsorption instantanée et de la porosité des différents matériaux de la matrice. Les radionucléides les plus sorbés ont des temps de transfert plus grands associés à des pics de flux massique plus faibles.

Ce travail peut être poursuivi par l'intégration de développements plus ou moins importants pour étendre l'application de l'approche SF :

- la reformulation de l'approche pour un schéma numérique en volumes finis réduira les problèmes de non-monotonie et permettra d'effectuer un couplage chimie/transport ;
- l'implémentation d'une solution analytique 1D basée sur l'hypothèse d'une diffusion matricielle 1D orthogonale permettra une bonne gestion numérique du front de concentration à l'interface fracture/matrice pour une cinétique rapide dans les fractures (tests de traçage dans un bloc fracturé) ou des matrices très peu diffuses.

Résumé

Dans le cadre des travaux de recherche et de développement des laboratoires souterrains dédiés à la problématique du stockage des déchets radioactifs en milieux géologiques profonds, l'étude des transferts dans les milieux fracturés nécessite des outils de modélisation performants. Ces outils permettent d'analyser la phénoménologie du transport et de la rétention des radionucléides à l'échelle des expérimentations et de contribuer à la construction des modèles conceptuels de sûreté du stockage sur plusieurs centaines de milliers d'années.

La complexité géométrique a conduit à la mise au point de deux principaux types d'approches pour modéliser l'écoulement et le transport. Une première famille connue sous le nom "d'approches discrètes" limite la résolution des transferts aux réseaux de fractures. Dans le cadre de ces approches, différents outils de génération du maillage ont été mis au point (maillage des fractures déterministes et/ou maillages stochastiques de fractures de différentes échelles). Une seconde classe, appartenant à la famille des approches continues, s'appuie sur la notion de volume élémentaire représentatif (VER) et repose sur des processus d'homogénéisation pouvant comporter différents continua. L'inconvénient de ces approches est que, pour les approches discrètes, la modélisation de la diffusion matricielle conduit à des coûts informatiques élevés tandis que, pour les approches continues, la géométrie des fractures n'est pas prise en compte. Ainsi, des approches hybrides ont été mises au point. Les approches hybrides combinent la représentation en différents continua des fractures secondaires avec une représentation discrète des principales fractures. Néanmoins, bien qu'étant efficaces pour la résolution de l'écoulement, les approches hybrides n'ont pas été étendues à la résolution du transport. L'approche Smeared fractures, objet de ce travail, appartient à cette dernière classe d'approches.

Le principe des approches smeared fractures consiste à modéliser les milieux fracturés à l'aide d'un maillage régulier afin de représenter à la fois les fractures et les zones matricielles. Les différentes zones constituant le milieu sont représentées par un champ hétérogène de propriétés. Une fracture (ou une zone fracturée) est représentée, pour des approches Smeared Fractures, par un chenal coudé de section carrée pour le 2D ou par des strates successives d'épaisseur Δ pour le 3D de fortes perméabilités. Cette représentation géométrique particulière des fractures est une conséquence directe de l'utilisation d'un maillage régulier. En effet, pour le 2D, si une fracture est alignée suivant une direction principale du maillage, elle sera représentée par une ligne de mailles sinon des groupes

de deux mailles formant des coudes apparaîtront rendant compte de l'inclinaison de la fracture tout en assurant la connection des mailles. De la même manière pour le 3D, si une fracture est parallèle à un plan principal du maillage, elle sera représentée par un plan de mailles (ou strate) sinon des mailles apparaîtront afin de modéliser correctement l'inclinaison de la fracture en assurant la connectivité de différentes strates. La matrice correspond quant à elle aux zones les moins perméables dont les propriétés peuvent faire l'objet de différents choix : il est en effet possible d'affecter les propriétés réelles des blocs sains ou de prendre en compte une fracturation de petite échelle par un travail d'homogénéisation. Le choix de la discrétisation est directement lié à l'échelle de travail. Le maillage des zones matricielles correspond au complémentaire du maillage des fractures sur le maillage régulier. Ces deux maillages obtenus à partir du maillage régulier de base, sont composés de mailles carrées ou cubiques de côté Δ . Ainsi le maillage associé aux fractures a une épaisseur de Δ avec Δ supérieur aux ouvertures des fractures ou des zones fracturées. Cette représentation géométrique des fractures impose au préalable la détermination de propriétés équivalentes.

L'approche Smeared Fractures, développée dans un code de calcul du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), CAST3M, pour des problèmes 2D, se différencie des autres approches de type Smeared Fractures présentes dans la littérature ([Svensson 2001], [Svensson 1999a], [Tanaka et al. 1996] et [Gomez-Hernandez et al. 1999]) par le schéma numérique utilisé lors de la résolution de l'équation de Darcy. Ce code utilise les éléments finis mixtes hybrides, EFMH, dont l'avantage est d'avoir un bilan de flux exact par maille. De cette manière, les flux sont parfaitement contrôlés et, pour une maille carrée ou cubique, il est possible de déterminer leur expression pour une direction d'écoulement donnée. Ce schéma constitue une innovation par rapport à ces différentes approches en permettant l'obtention des flux réels pour le 2D et pour le 3D. La résolution, toujours en éléments finis mixtes hybrides (EFMH), de l'équation de transport par l'approche Smeared Fractures constitue un apport supplémentaire à ce type d'approches, jusqu'à présent uniquement destinées à la résolution de l'écoulement.

Précédemment amorcée par [Thouvenin et Grenier 2000], l'approche a été remaniée et étendue pour l'écoulement et le transport eulérien pour des géométries 2D et 3D en tenant compte des phénomènes de diffusion, dispersion au sein des fractures ainsi que de la diffusion matricielle.

A la suite du travail théorique, un gros effort de développement informatique a été nécessaire que ce soit pour le 2D et le 3D et en particulier pour la génération du maillage. Les stratégies de maillages, d'implémentation des propriétés ont été nombreuses avec toujours un souci d'optimisation de l'approche. Après avoir établi les propriétés équivalentes de manière à avoir un bon contrôle de l'erreur commise sur les flux (hydriques et massiques), l'approche a été validée. On s'est intéressé en particulier :

- ⇒ à la cohérence des résultats lorsque plusieurs fractures entrent en jeu. Les propriétés équivalentes ont, en effet, été établies pour une fracture unique. L'influence du passage à un réseau de fractures sur la qualité des résultats est à établir.
- ⇒ à l'influence de la matrice pour différents écoulements. La précision des résultats permettra de valider le choix de ne pas corriger les propriétés de la matrice lors

d'une modélisation avec l'approche Smeared Fractures.

De cette manière, les erreurs commises et le domaine d'application de l'approche seront identifiés.

Les outils de résolution des équations de Darcy et de transport du code CAST3M, s'appuyant sur des schémas en EFMH, [Dabbene et al. 1998], ont été validés sur différents cas tests, [Bernard-Michel et al. 2004]. Leur utilisation pour la modélisation de transferts en milieux fracturés est donc parfaitement justifiée. Partant de cette constatation, l'approche Smeared Fractures est validée par comparaison des résultats obtenus avec des résultats dits de 'références'. Ces résultats de références sont obtenus :

- ★ en modélisant les transferts avec les mêmes outils de résolution utilisés par l'approche Smeared Fractures
- ★ en utilisant un maillage explicite du bloc fracturé : la géométrie du milieu fracturé est par conséquent parfaitement respectée, en particulier la surface de contact fracture-matrice. La discrétisation est, de plus, suffisamment fine pour modéliser correctement l'ensemble des phénomènes physiques rencontrés.
- ★ les propriétés physiques considérées sont les propriétés réelles du bloc modélisé.

Tout d'abord les études menées sur une fracture unique ont permis de constater que les résultats sont tout à fait satisfaisants que ce soit pour des études de sensibilité aux :

- variations d'inclinaison des fractures
- variations de discrétisation
- variations des propriétés du milieu modélisé

Lors de la résolution du transport dans les fractures, seules ou avec la matrice, la physique des milieux fracturés est correctement modélisée. On constate, néanmoins, que la dispersion des courbes obtenues avec l'approche Smeared Fractures augmente avec le pas de discrétisation. Cette dispersion est directement liée à la dispersivité des EFMH. Cependant, le raffinement en temps conduit à une bonne précision des résultats. Les différentes études de sensibilité, sur la cinétique de la fracture ou le coefficient de diffusion matricielle, tendent à montrer que plus la diffusion matricielle joue un rôle important moins l'utilisation d'un raffinement important est nécessaire.

L'étude du réseau de quatre fractures, outre le fait d'avoir confirmé les observations précédentes, a permis de déterminer un premier critère géométrique pour le choix de la discrétisation : le pas de discrétisation doit être suffisamment fin pour conserver la géométrie réelle du réseau de fractures. En outre, les gains en temps de calculs sont tout à fait intéressants (jusqu'à 70% de gain).

Enfin, grâce à la dernière étude d'un réseau de 11 fractures, deux critères ont pu être établis de manière à modéliser correctement les phénomènes physiques :

- ★ pour la résolution du transport dans le réseau de fractures seul : $\Delta < 2\alpha$
- ★ pour la résolution du transport dans les fractures et la matrice : $\Delta < \sqrt{\frac{3}{10}d.R_p.\tau_w}$

$$\text{avec} \left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ le coefficient de dispersivité } (m) \\ d \text{ le coefficient de diffusion matricielle de pore } (m^2.s^{-1}) \\ R_p \text{ le coefficient de retard lié à la diffusion matricielle } (-) \\ \tau_w = \frac{L_{traj}\omega_{fr}}{q} \text{ le temps d'arrivée du pic pour un écoulement purement convectif } (s) \\ L_{traj} \text{ la longueur estimée de parcours du soluté } (m) \\ \omega_{fr} \text{ la porosité de la fracture } (-) \\ q \text{ la vitesse de Darcy } (m.s^{-1}) \end{array} \right.$$

L'utilisation optimale de l'approche correspond, d'une part, aux simulations de l'écoulement et du transport avec une diffusion matricielle ne jouant aucun rôle, (les transferts sont modélisés uniquement dans les fractures) et, d'autre part, pour des simulations pour lesquelles la diffusion dans les zones matricielles est importante et se traduit par une forte profondeur de pénétration de la matière dans la matrice et un retard dans les temps de sortie de la matière (simulation au temps longs). Ce second domaine d'application correspond aux conditions des études de la faisabilité d'un site de stockage de déchets nucléaires en profondeur.

Dans le cadre de la problématique du stockage de produits radioactifs à vie longue, différents sites expérimentaux ont été créés afin de caractériser des milieux susceptibles d'accueillir un stockage de déchets nucléaires, d'établir une base de données nécessaires à la compréhension des phénomènes physiques présents, de fournir aux modélisateurs les informations nécessaires au conditionnement des modèles ou encore de tester en grandeur réelle les prototypes pouvant être utilisés sur le site. La prédiction des sorties d'éléments radioactifs d'un site de stockage repose, en effet sur la modélisation et nécessite de gros efforts de caractérisation de site. La France ne disposant pas de laboratoire implanté en milieu granitique, l'ANDRA collabore pour ce type de roche encaissante avec des laboratoires étrangers, entre autres le SKB (Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, SKB) sur le site d'Äspö en Suède.

Dans le but de confronter l'approche à des applications concrètes et d'aborder quelques problèmes physiques, différentes applications ont été testées sur la base des données du laboratoire souterrain de Äspö (Suède) dans le cadre de la tâche 6 (échelle d'un bloc de 200m), [Benabderrahmane et al. 2000].

- ★ Tout d'abord des applications 2D ont été effectués sur un bloc fracturé composé des 11 fractures déterministes, de propriétés et de géométries rencontrées en milieu naturel. L'influences de deux types de fractures ainsi qu'une comparaison entre l'action d'une matrice altérée et non altérée ont été étudiées. Deux difficultés vont donc être abordées :

⇒ difficultés géométriques liées au milieu modélisé

⇒ difficultés liées à l'hétérogénéité du milieu

La géométrie 2D de cette simulation est obtenue à partir d'une coupe de la géométrie 3D du bloc fracturé fournie par la Tâche 6C. Étant donné qu'en 3D,

les fractures sont connectées, une connectivité maximale, obtenue en étendant les longueurs des fractures jusqu'aux limites du domaine, est considérée. A partir de cette géométrie, un maillage Smeared Fractures et un maillage dédié sont générés. Ce dernier permettra de réaliser des calculs servant de référence. [Dershowitz et al. 2003] fournissent les caractéristiques des fractures classées en deux types. Ces deux types de fracture se différencient par les matériaux entourant les fractures. Quatre matériaux différents entourent les fractures de types I (bordure de fracture, matériaux de remplissage, cataclasite, granite altéré), alors que deux matériaux seulement sont présents autour des fractures de type II (bordure de fracture et granite altéré). La différence entre ces deux types de fracturation est liée à leur mode de formation : les fractures de type I se classent plutôt dans la catégorie des fractures de cisaillement, tandis que les fractures de type II plutôt comme des fractures dilatées. Ainsi, à chaque fracture est associé un facteur de complexité traduisant la répartition des différents types de fracturation la composant.

Lors d'une première modélisation, différentes configurations vont être étudiées pour lesquelles toutes les fractures vont être prises de type I puis de type II constituant les cas extrêmes de répartition des différents types de fracturation. Suivant le type de fracturation, la diffusion dans la matrice va être plus ou moins favorisée. Cette étude va donc permettre de déterminer la rétention minimale et maximale des différentes zones voisines des fractures.

Dans un second temps la prise en compte de l'action de la matrice va être étudiée pour deux types de matrice, granite altéré ou granite non-altéré.

- ★ Une première modélisation 3D a consisté en la calibration d'un modèle d'écoulement et de transport sur les données d'un test de traçage à plusieurs traceurs, Tâche 6D. Le but de la Tâche 6D est d'identifier les zones d'écoulement ainsi que les paramètres de transport associés aux principales fractures composant le bloc fracturé à l'échelle de 200 m. L'identification de ces paramètres s'appuie sur un test de traçage (le test C2).

L'écoulement est donc forcé (débit de pompage de $3.25.10^{-5} \text{ m}^3.s^{-1}$) et les vitesses d'écoulement dans les fractures sont importantes (gradient de charge estimé à 30%). Les conditions en charge autour du bloc sont fournies sur un maillage régulier. Ces conditions d'écoulement sont très éloignées de celles rencontrées en écoulement naturel (gradient de charge voisin de 10^{-3}). Seules quatre fractures sont traversées par les traceurs, formant un chemin direct entre le point d'injection et le point de pompage. La stratégie de modélisation proposée est, [Grenier et al. 2004] :

1. de modéliser l'écoulement en condition de pompage dans les 11 fractures par l'approche Smeared Fractures. Pour l'écoulement, un raffinement important n'est pas nécessaire.
2. Ensuite, les quatre fractures intervenant dans le test de traçage sont modélisées grâce à un maillage dédié avec une faible épaisseur de zones matricielles. La matrice est composée d'une zone unique étant donné que l'information fournit par le test porte sur une moyenne des propriétés des différents maté-

riaux la formant. La carte de charge obtenue avec l'approche Smeared Fractures pour le réseau de 11 fractures sert de conditions aux limites à ce modèle de quatre fractures lors de la modélisation du transport des solutés.

La raison pour laquelle cette modélisation n'est pas uniquement effectuée avec l'approche Smeared Fractures réside dans le fait que, pour ce test, la diffusion matricielle ne joue pas un rôle dominant. La pénétration dans la matrice est faible ce qui nécessite, pour une approche Smeared Fractures, une discrétisation fine et un coût informatique important. La prise en compte de la matrice avec l'approche Smeared Fracture n'est donc pas possible. Néanmoins, les résultats obtenus par l'approche Smeared Fractures pour l'écoulement peuvent servir de conditions aux limites à la modélisation du transport et être appliquées aux quatre fractures modélisées de façons déterministes.

★ Une seconde application 3D a été effectuée dans le cadre de la Tâche 6E.

L'objectif de la Tâche 6E est d'étendre les calculs de transport de la Tâche 6D aux échelles de temps et aux conditions rencontrées après fermeture du site. Le système étudié reste le bloc de $200 \times 200 \times 200$ m étudié précédemment. Aux 11 fractures déterministes de ce bloc sont associées 25 fractures synthétiques et 5660 fractures de fond. Une charge de 1m est affectée au coté est du cube ($X=2000$ m) et une charge nulle au coté ouest ($X=1800$ m). Ces conditions de charge conduisent à créer un gradient de charge orienté est-ouest d'intensité 0.5%. La zone d'injection du traceur est identique à celle utilisée pour la Tâche 6D. Elle est située dans la fracture 23D, à proximité du centre du bloc. La modélisation de l'écoulement et du transport est effectuée dans ce bloc pour différents traceurs. Le but est de prédire les temps de sorties d'éléments radioactifs en écoulements naturels.

La stratégies de modélisation choisie est, dans un premier temps, de classer l'ensemble des fractures dans l'ordre décroissant de surfaces. Les principales fractures jouant un rôle dans l'écoulement vont être ainsi identifiées.

⇒ Une étude de sensibilité au nombre de fractures, pour l'écoulement, est alors effectuée afin de déterminer l'influence des fractures sur le flux hydrique sortant.

Pour des conditions aux limites identiques, on s'est intéressé à la variation du flux hydrique sortant du domaine en fonction du nombre de fractures présentes dans le réseau. A partir des résultats obtenus, il a été facile de comprendre l'augmentation brutale du flux sortant en présence de certaines fractures.

⇒ Dans un deuxième temps, à partir des résultats de sensibilité, le réseau de fracture va être simplifié. Seules les fractures ayant une influence importante sur la variation du flux hydriques sortant sont conservées. Le calcul du transport est alors effectué sur ce réseau simplifié.

Les principales fractures, parcourues par le traceur, ont été identifiées. Les temps de sortie et les courbes de flux des différents traceurs, ont été évalués en différents points.

Ces modélisations ont montré que l'approche Smeared Fractures est un outil souple et parfaitement opérationnel pour la modélisation de l'écoulement et du transport dans un milieu fracturé. D'autres modélisations appliquées au site Äspö sont en cours. Le bon comportement de l'approche Smeared Fractures que ce soit lors de la qualification et la validation ou dans les applications au site d'Äspö permet d'envisager de nombreuses perspectives.

★ les enrichissements dont la mise en oeuvre est rapide :

⇒ Prise en compte de l'hétérogénéité.

Une fracture naturelle est en réalité assez éloignée de la représentation simplifiée d'un plan de propriétés homogènes. En effet, les propriétés d'une fracture sont en réalité fortement hétérogènes. On peut par conséquent être amené à représenter, voire simplifier cette hétérogénéité. Les propriétés équivalentes, que ce soit pour le 2D ou le 3D, peuvent être exprimées par maille. La prise en compte de l'hétérogénéité d'une fracture ne nécessite pas de développements supplémentaires étant donné que la correction dépend des groupes de mailles et de leurs propriétés associées.

De plus, dans le cadre d'études statistiques afin de déterminer les propriétés du milieu (problèmes inverses), on est souvent contraint d'utiliser des processus de Monte Carlo. En d'autres termes, de nombreuses simulations d'un même scénario sont lancées, pour différents jeux de caractéristiques (inclinaison, ouverture, orientation, propriétés physiques des fractures ou leur nombre). Pour cela, l'approche utilisée doit être rapide et maniable. Or, l'utilisation d'un maillage régulier permet d'envisager facilement toutes ces variations. L'approche Smeared Fractures est donc parfaitement adaptée aux processus de type Monte Carlo.

⇒ Monotonie de la solution.

En envisageant, par exemple, d'effectuer un couplage transport-chimie via l'approche Smeared Fractures, les problèmes de non-monotonie de la solution (concentrations négatives) représentent une difficulté importante. Afin d'éviter les problèmes de monotonie, une reformulation de l'approche pour un schéma numérique en volumes finis (VF) semble être tout à fait intéressante. Pour cela, il existe un moyen rapide de passer d'un schéma en éléments finis mixtes hybrides à un schéma en volumes finis. Cette technique appelée "mass lumping" consiste à évaluer les fonctions d'interpolations par des formules de quadrature. Cette approximation revient à sommer la valeur absolue des termes des lignes de la matrice hybride et à affecter cette somme aux termes diagonaux. La matrice diagonale obtenue est identique à celle obtenue par un schéma VF. Néanmoins, quel que soit le modèle, un raffinement important du maillage est nécessaire à la capture d'une diffusion matricielle faible. De plus, le passage à un schéma VF n'apporte pas de solution à la diffusion numérique rencontrée avec les EFMH étant

lui aussi dispersif.

★ les enrichissements nécessitant des développements plus importants :

⇒ Modélisation d'une diffusion matricielle faible.

L'approche Smeared Fractures est parfaitement opérationnelle pour la modélisation de l'écoulement et du transport dans les fractures seules ou dans les fractures et la matrice lorsque la diffusion matricielle est importante (décalage des temps d'arrivée des maximums de concentration). La configuration où la diffusion matricielle ne joue qu'un rôle de lissage des courbes n'est pas traitée de manière satisfaisante par l'approche Smeared Fractures. Aussi, un travail est en cours de développement, permettant de palier à cette lacune.

Étant donné le bon comportement de l'approche pour la modélisation du transport dans les fractures seules, l'idée retenue pour les cas de faible diffusion matricielle est de calculer l'écoulement et le transport uniquement dans les fractures. L'action de la matrice est, alors, modélisée par un terme source évalué à partir d'une solution analytique 1D, basée sur l'hypothèse d'une diffusion matricielle 1D orthogonale.

De cette manière, l'approche couvrirait l'ensemble des conditions rencontrées en milieux naturels, allant d'une faible diffusion matricielle à une diffusion matricielle importante.

⇒ Modélisation de l'écoulement dans la matrice.

L'écoulement dans un granite non-altéré est par hypothèse nul. Il existe cependant de nombreux matériaux où une fracturation à petite échelle et/ou une porosité connectée font de la matrice rocheuse un milieu potentiellement soumis aux écoulements. Une refonte du code Smeared Fractures actuel permettrait d'intégrer ces écoulements dans la matrice. Cette refonte reste possible attendu que la matrice est, de fait, maillée.

⇒ En écoulements forcés, des travaux ont montré l'aspect chenalisé de l'écoulement dans une fracture, le traceur suivant alors des chemins préférentiels. Dans une perspective de détermination des propriétés du milieu (problème inverse), un choix de modélisation peut alors être de représenter la fracture par différents chenaux.

En suivant une philosophie de modélisation différente pour la résolution de l'écoulement et du transport en 3D, le développement d'une version chenalisée est tout à fait envisageable via une approche Smeared Fractures. Le flux, pour un chenal, peut être déterminé de manière exacte en suivant le même raisonnement que lors de la détermination des propriétés équivalentes pour le 2D. Les expressions des propriétés équivalentes affectées à chaque chenal seraient alors proches de celles mises au point pour l'approche 2D.

Bibliographie

- [Benabderrahmane et al. 2000] H. Benabderrahmane, B. Dershowitz, J. Selroos, Uchida, A. Winberg. Task 6 : 'Performance Assessment Modeling Using Site Characterisation Data (PASC)'. Disponible sur le site www.skb.se, 2000.
- [Bernard-Michel et al. 2004] G. Bernard-Michel, C. Le Potier, A. Beccantini, S. Gounand et M. Chraïbi. The ANDRA Couplex 1 test case : Comparaisons between finite element, mixed hybrid finite element and finite volume element discretizations. *Computational Geosciences* 8 : pp. 187-201. Kluwer Academic Publishers 2004.
- [Dabbene et al. 1998] F. Dabbene, H. Paillere et J.P. Magnaud. Mixed-hybrid finite elements for transport of pollutant by underground water. 10th Int. Conf. on Finite Elements in fluids, Tucson, Arizona, 1998.
- [Dershowitz et al. 2003] B. Dershowitz, A. Winberg, J. Hermanson, J. Byegard, E. Tullborg, P. Anderson, M. Mazurek. Asemi-synthetic model of block scale conductive structures at the Äspö hard rock laboratory. Äspö task force IPR-03-13, 2003.
- [Gomez-Hernandez et al. 1999] J. Gomez-Hernandez, H. Henricks Franssen, A. Sahuquillo, J. Capilla. Calibration of 3D transient groundwater flow models in fractured rocks. Proceedings of the ModelCare'99 conference. Calibration and reliability in ground water modelling - coping with uncertainty, Zurich, pp. 20-23, 1999.
- [Grenier et al. 2004] C. Grenier, A. Fournio, E. Mouche, F. Delay, H. Benabderrahmane. Assessment of retention processes for transport in a fractured system at Äspö (Sweden) granitic site : from short-time experiments to long-time predictive models. 2004.
- [Svensson 1999a] U. Svensson. Representation of fracture networks as grid cell conductivities. Technical report SKB. TR-99-25, 1999.
- [Svensson 1999b] U. Svensson. A laboratory scale analysis of groundwater flow and salinity distribution in the Aspo area. Technical report SKB. TR-99-24, 1999.
- [Svensson 2001] U. Svensson. A continuum representation of fracture networks. Part I : Method and basic test cases. *Journal of Hydrology*, 250, pp. 170-186, 2001.
- [Tanaka et al. 1996] Y. Tanaka, K. Minyakawa, T. Igarashi, Y. Shigeno. Application of three-dimensional smeared fracture model to the hydraulic impact of the Aspo tunnel. International cooperation report SKB. ICR 96-07, 1996.
- [Thouvenin et Grenier 2000] G. Thouvenin et C. Grenier. Représentation des milieux fracturés naturels par des approches de types champs continus hétérogènes - modélisation des transports par une approche smeared fractures. Rapport DMT. SEMT/MTMS/RT/00-024/A, 2000.



Thèse

par **Hélène GAILHANOU**

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université
de Aix-Marseille

Spécialité :

Physico-chimie des minéraux
et thermodynamique

Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures de minéraux argileux

Soutenue publiquement le 27 septembre 2005
devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Directeur de thèse :

J. Olives

Chargé de Recherche, CNRS Marseille

Co-Directeur de thèse :

J. Rogez

Directeur de Recherche, CNRS Marseille

Rapporteurs :

P. Richet

Directeur de Recherche, CNRS Paris

J. Cuadros

Directeur de Recherche, The Natural History Museum, Londres

Examineurs :

J.M. Cases

Ancien Directeur de Recherche classe except., CNRS Nancy

M. Amouric

Professeur, Université Paul Cézanne, Marseille

E. Gaucher

Docteur Ingénieur, BRGM Orléans

N. Michau

Docteur Ingénieur, Andra Châtenay-Malabry

POSITIONNEMENT DE LA THESE DANS LE PROGRAMME SCIENTIFIQUE DE L'ANDRA ET APPORTS SCIENTIFIQUES DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Nicolas Michau (Andra)

Contexte

Les minéraux argileux sont les constituants essentiels de deux types de barrières étudiées dans le cadre des recherches conduites par l'Andra sur la faisabilité d'un stockage en formation géologique profonde pour les déchets radioactifs de haute activité à vie longue : la couche du Callovo-Oxfordien et les ouvrages de confinement en bentonite. Les études du comportement géochimique à long terme des argiles reposent en partie sur la simulation numérique des phénomènes de transformation minéralogique. Dans ce schéma, les fonctions thermodynamiques des phases minérales sont des données d'entrée cruciales des modèles et conditionnent pour partie la fiabilité des calculs. Afin de réduire les incertitudes identifiées sur les données thermodynamiques des argiles, l'Andra et le BRGM ont décidé en 2002 de cofinancer une thèse sur leur acquisition expérimentale, avec le soutien de l'ANRT (thèse CIFRE).

La thèse dans le programme scientifique de l'Andra

Le programme scientifique de l'Andra identifie différentes actions à entreprendre pour mieux comprendre le comportement des minéraux argileux. Ainsi, il note d'une part que « La stabilité géochimique des phases minérales argileuses associées aux phases minérales accessoires, notamment vis-à-vis des interactions chimiques avec l'environnement, constitue la base de l'évaluation de l'utilisation des argiles gonflantes dans le stockage ». D'autre part, il propose « d'acquérir l'ensemble des données sur les chemins réactionnels et les paramètres caractéristiques associés, afin de construire les modèles conceptuels géochimiques d'interaction, par l'identification des constantes réactionnelles caractéristiques : constante d'équilibre thermodynamique, constante cinétique de dissolution et de précipitation, énergie d'activation. »

En ce sens, la thèse d'Hélène Gailhanou s'inscrit clairement dans le programme de recherche de l'Andra.

La définition du travail de thèse

L'objectif de la thèse est d'acquérir expérimentalement l'ensemble des constantes thermodynamiques (enthalpies de formation $\Delta H_f(T)$, entropies $S(T)$, enthalpies libres de formation $\Delta G_f(T)$) de trois minéraux argileux extraits de matériaux de référence : la smectite de la MX-80 du Wyoming, l'illite IMt-2 de Silver Hill dans le Montana et l'interstratifié Illite/Smectite ISCz-1 de Slovaquie.

Cette acquisition couvre à la fois les aspects de caractérisation à petite échelle par microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR), et d'influence de la température et de l'hydratation des phases argileuses. Elle fait appel à deux méthodes : la calorimétrie et la mise en solution. La thèse couvre également les aspects liés à l'examen de la cohérence des données acquises suivant ces deux voies. Enfin, la série complète d'interstratifiés illite/smectite de Shinzan au Japon, sert d'élément de comparaison et de validation des résultats.

Résultats

L'acquisition de données thermodynamiques sur les minéraux argileux passe par une étape préalable de caractérisation des phases étudiées. L'objectif est de déterminer avec une bonne précision la formule structurale moyenne de chaque argile de référence afin de mettre au point les mesures calorimétriques et d'interpréter des valeurs acquises expérimentalement. Cette étude est menée à partir des résultats issus d'un large éventail de moyen analytiques, du plus global (diffraction des rayons X, analyse élémentaire) au plus spécifique (METHR au CRMCN à Marseille). Les analyses révèlent notamment que l'illite IMt-2 présente une composante trioctaédrique, assez

inhabituelle pour ce type d'argile, et que la smectite MX-80, généralement décrite comme une montmorillonite, peut être représentée par un mélange beidellite-montmorillonite.

Cette phase est complétée par la détermination des états d'hydratation des minéraux, grâce à l'acquisition d'isothermes d'adsorption d'eau entre 25°C et 105°C, à l'aide d'une thermobalance à suspension magnétique (en collaboration avec la Faculté Polytechnique de Mons en Belgique). L'utilisation d'un modèle de type BET a permis d'obtenir les quantités d'eau adsorbées et les chaleurs d'adsorption en fonction du degré d'hydratation et de la température.

Les enthalpies de formation des minéraux argileux ont été obtenues par calorimétrie isotherme de dissolution, à 25°C et 1 bar. Les enthalpies standards de formation des minéraux anhydres et hydratés ont été également déterminées. Ces données ont permis de montrer que les enthalpies d'hydratation, pour un état d'hydratation donné, sont négatives, de -12 à -18 kJ/mol $O_{10}(OH)_2$. Il est également possible de mettre en évidence une enthalpie de mélange négative pour les interstratifiés illite/smectite, attestant de leur plus grande stabilité par rapport à leurs pôles purs.

Les capacités calorifiques ont été mesurées par calorimétrie adiabatique entre 0K et 400K, en collaboration avec l'Université d'Utrecht aux Pays-Bas et par calorimétrie différentielle à balayage, entre 300K et 500K, au TECSEN à Marseille. Ceci permet de calculer les enthalpies d'échauffement et les entropies de formation. Ces dernières sont toutes négatives.

L'ensemble des données acquises permet alors de calculer les enthalpies libres de formation des minéraux argileux anhydres et hydratés. Les valeurs sont toutes négatives. Ceci montre que les minéraux sont plus stables que leurs oxydes constitutifs, et que le minéral hydraté est plus stable que l'association minérale anhydre+eau. Le classement des minéraux par ordre décroissant de leurs enthalpies libres standards de formation (du « moins stable » au « plus stable ») donne l'ordre suivant : smectite MX-80 anhydre ; illite IMt-2 ; interstratifié ISCz-1 anhydre ; interstratifié ISCz-1 hydraté ; smectite MX-80 hydratée.

Les expériences de mise en solution des argiles, effectuées au BRGM à Orléans, ont permis de réaliser des isothermes d'échanges d'ions et les produits ioniques d'activité des minéraux sur une durée de deux ans, à 25°C dans des milieux de forces ioniques différentes. L'interprétation des résultats s'est faite par modélisation et conclue sur un doute quant à l'équilibre minéraux-solutions dans ces conditions, et donc à une incertitude importante sur le produit de solubilité obtenu par cette voie.

Apports des travaux et perspectives

Les travaux d'Hélène Gailhanou permettent de dégager plusieurs points marquants.

- La phase de caractérisation des minéraux est un important préalable à l'acquisition de toute donnée thermodynamique
- La calorimétrie permet de déterminer des données thermodynamiques précises sur les phases argileuses. On constate cependant un écart faible entre les différents minéraux, pour une même variable.
- Les incertitudes sur le produit de solubilité acquis par la mise en solution sont encore importantes

La thèse confirme également que :

- Un interstratifié Illite/Smectite est plus stable que les pôles qui le constituent
- Une phase hydratée est plus stable qu'une association phase anhydre+eau

Au-delà des aspects méthodologiques et fondamentaux abordés dans la thèse, l'Andra retient deux aspects des résultats de la thèse d'Hélène Gailhanou, en termes de perspectives. Tout d'abord, les étapes de purification et caractérisation des phases argileuses étudiées se doivent d'être mieux maîtrisées pour diminuer les incertitudes sur les formules structurales moyennes. Enfin, la cohérence entre les données issues de la calorimétrie et celles obtenues par mise en solution est perfectible.

Néanmoins, les connaissances acquises dans cette thèse vont permettre, en particulier, de mieux contraindre les modélisations couplées géochimie-transport faisant intervenir des argiles. L'Andra envisage également de poursuivre les acquisitions de données thermodynamiques sur des phases clés pour la compréhension de la phénoménologie du stockage.

Résumé

Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures de minéraux argileux.

Les minéraux argileux sont des **nanomatériaux** (épaisseur des feuillets ~ 1 nm ; taille : quelques feuillets) dont les **applications sont extrêmement nombreuses**, grâce à leurs **propriétés physico-chimiques variées** : gonflement, adsorption, propriétés catalytiques, capacité d'échange d'ions, acidité de surface, propriétés colloïdales, faible perméabilité, forte plasticité. Ces propriétés permettent notamment leur utilisation comme : liant, céramique, décolorant, stockage des déchets industriels et radioactifs, craquage, cosmétique, médicament, nanocomposites argile-polymère...

En particulier, les argiles de type smectite, illite et interstratifiés illite-smectite, sont étudiées en vue de leur utilisation comme barrières de confinement des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue, notamment dans le site de Meuse-Haute Marne investi par l'Andra. **Il est donc crucial de pouvoir prédire, à très long terme, le comportement chimique, thermodynamique, thermo-hydrromécanique,... des argiles** (subissant une élévation de température due aux déchets radioactifs, interagissant avec des matériaux cimentaires et/ou métalliques, des fluides interstitiels,...).

Cependant, **il n'existe, actuellement, pratiquement aucune donnée thermodynamique fiable sur ces minéraux**. Leurs propriétés thermodynamiques ont, jusqu'à présent, été étudiées essentiellement par la méthode de mise à l'équilibre des argiles avec des solutions, à 298 K. L'interprétation des résultats obtenus est délicate étant donné qu'il est difficile de savoir si l'état d'équilibre des phases minérales a bien été atteint (May *et al.*, 1986 ; Aja and Rosenberg, 1992). D'autre part, les minéraux étudiés sont souvent mal caractérisés. Les données utilisées dans la littérature proviennent souvent de modèles plus ou moins sophistiqués, parfois ajustés en fonction de données obtenus par des équilibres en solution (Chermak et Rimstidt, 1990 ; Ransom et Helgeson, 1994 ; Olives *et al.*, 2000 ; Perbost, 2001 ; Vieillard, 2002).

L'objectif principal de la thèse est **de déterminer expérimentalement, pour la première fois, l'ensemble complet de toutes les propriétés thermodynamiques de minéraux argileux de type illite, smectite et interstratifiés illite-smectite, à partir de plusieurs méthodes calorimétriques, sur une gamme de température comprise entre 0 K et 500 K**. Au préalable, **une caractérisation très poussée des minéraux, jusqu'à l'échelle nanométrique**, est indispensable de manière à connaître les nanostructures des minéraux (ordre/désordre de l'interstratification, défauts cristallins,...) et leurs compositions chimiques à l'échelle de quelques feuillets élémentaires.

Des expériences de mise en solution des minéraux sont également réalisées, afin de tenter d'estimer des produits de solubilité des argiles et de les comparer aux constantes obtenues par calorimétrie.

Les argiles étudiées sont des **minéraux de référence internationale** : l'**illite IMt-2** de Silver Hill, Montana (Hower and Mowatt, 1966), l'**interstratifié illite-smectite ISCz-1** de Slovaquie (Chipera et al., 2001), la **smectite MX-80** du Wyoming (Madsen, 1998 ; Guillaume et al., 2004), et la **série complète d'interstratifiés illite-smectite de Shinzan**, Japon (Inoue et al., 1987 ; Perbost, 2001).

1. Nanostructures

Les argiles, pour certaines traitées et conditionnées à l'ion sodium (IMt-2, MX-80 et ISCz-1), ont tout d'abord été caractérisées globalement par DRX, IRTF, fluorescence X, ATD/ATG, RMN, ... L'étude réalisée par METHR, couplée à la microanalyse EDX, a ensuite permis de caractériser très précisément ces échantillons (structure et chimie) à l'échelle des feuillets élémentaires. L'analyse statistique des microanalyses EDX a été réalisée à l'aide d'une méthode basée sur la matrice de covariance des compositions.

En ce qui concerne l'**illite IMt-2**, les observations METHR et les microanalyses EDX ont conduit à des résultats très originaux. Elles ont révélé la présence probable d'un minéral inconnu jusqu'à présent : une « illite trioctaédrique » magnésienne (l'illite étant classée comme dioctaédrique dans la nomenclature internationale). Ainsi, on montre que **l'illite est en fait un mélange (ou interstratification) d'illite dioctaédrique ID à teneur nulle en Mg, et d'« illite trioctaédrique » IT magnésienne** : les proportions molaires sont de **75% ID et 25% IT**.

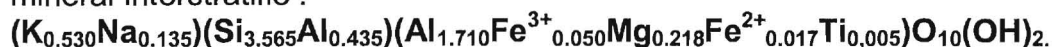
La formule structurale moyenne de ces illites a été déterminée à partir des analyses globales, en retranchant 7,5% de quartz, 2% de microcline, 0,87% de rutil et 0,3% de kaolinite : $(K_{0,762}Na_{0,044})(Si_{3,387}Al_{0,613})(Al_{1,427}Fe^{3+}_{0,292}Mg_{0,241}Fe^{2+}_{0,084})O_{10}(OH)_2$.

Concernant la **smectite MX-80**, l'analyse statistique des compositions chimiques obtenues par EDX, révèle une présence importante de SiO₂ en impuretés. La comparaison des microanalyses EDX de smectite - non dispersées par les impuretés SiO₂ – et de la chimie globale de l'échantillon conduit à une quantité d'**impuretés SiO₂ d'environ 20% en masse**. En prenant en compte l'analyse globale par IRTF, on en déduit les proportions probables d'impuretés suivantes : 7,5% de quartz, 7,5% de cristobalite et 5% de silice amorphe. En outre, la composition de la smectite MX-80 ne correspond pas à celle d'une montmorillonite, comme elle est habituellement référencée. Il s'agit en fait **d'un mélange d'une beidellite et d'une beidellite-montmorillonite**. Après avoir retranché 20% de SiO₂ à l'analyse chimique globale, on obtient la formule structurale moyenne de la smectite :



Dans le cas de l'**interstratifié illite-smectite ISCz-1**, les impuretés sont présentes en très faibles quantités : 0,75% de quartz et 1,5% de kaolinite. Les microanalyses EDX montrent une teneur en K à peu près constante; c'est-à-dire que **la proportion de feuillets d'illite et de smectite est à peu près constante**. Par contre, ces microanalyses mettent en évidence des **variations** de composition chimique, **intrinsèques aux feuillets** eux-mêmes, notamment en Si, Al et Mg. On

déduit des analyses globales, la formule structurale moyenne suivante pour le minéral interstratifié :



Quant à la **série d'interstratifiés de Shinzan**, nous avons montré que la plupart des compositions chimiques sont situées **sur la droite reliant l'illite (dioctaédrique) et la montmorillonite de Shinzan**, c'est-à-dire qu'il s'agit **d'interstratifiés illite-montmorillonite**. Quelques compositions d'interstratifiés sont néanmoins situées en dehors de cette droite, mais **l'ensemble des compositions reste en fait situé dans un plan**. Chaque composition peut alors être considérée comme un mélange de trois pôles : la montmorillonite, l'illite et l'interstratifié (F), qui présente une composante céladonite.

2. Etats d'hydratation des échantillons

Dans ce travail, les minéraux ont été étudiés sous **plusieurs états d'hydratation (anhydres et hydratés) :**

- Les états anhydres des minéraux illite IMt-2, smectite MX-80 et interstratifié ISCz-1 ont été obtenus par déshydratation à 150°C, sous vide primaire, pendant environ 5 heures.
- En ce qui concerne les états hydratés des minéraux, hormis dans le cas de l'illite IMt-2, ils ont été obtenus en maintenant l'argile dans une atmosphère à une humidité relative donnée, à 20°C, pendant plus de quinze jours. La smectite MX-80 a été étudiée sous deux états hydratés, obtenus respectivement sous une humidité relative de 84% et 91%, l'interstratifié ISCz-1 a été hydraté sous H.R. = 91%, et la série d'interstratifiés de Shinzan, sous H.R. = 65%. Les états d'hydratation correspondants, ont été déterminés par ATG et à partir des isothermes d'adsorption d'eau (voir ci-dessous).

Afin de mieux comprendre le comportement de l'eau adsorbée dans les minéraux hydratés, au cours des mesures calorimétriques, **un réseau d'isothermes complets d'adsorption de vapeur d'eau, entre 25°C et 105°C**, a été obtenu sur les échantillons smectite MX-80 et interstratifié ISCz-1, à l'aide d'une thermobalance à suspension magnétique. Pour un échantillon donné, les isothermes acquis aux différentes températures, représentés en fonction de la pression relative en eau, sont assez proches. **Ces isothermes ont pu être correctement interprétés en utilisant un modèle adapté, de type BET, à trois couches d'eau adsorbées sur deux types de sites, correspondant aux surfaces externes et aux espaces interfoliaires.** Ce modèle permet d'obtenir notamment les quantités d'eau adsorbées pour former une monocouche complète, sur chaque type de site : 0,12 mmol d'eau/g d'échantillon, pour ISCz-1, et 0,19 mmol/g pour MX80, sur les surfaces externes ; 2,83 mmol/g pour ISCz-1 et 5,34 mmol/g pour MX80, dans les espaces interfoliaires.

D'autre part, **le modèle BET permet également d'obtenir la chaleur d'adsorption de la vapeur d'eau (à P et T constants) en fonction du degré d'hydratation, et de la température.** Nous avons calculé cette chaleur L_B dans le cas de l'adsorption d'eau dans les espaces interfoliaires. Il apparaît, dans le cas de la smectite MX-80, que L_B est inférieur de quelques kJ/mol à la chaleur de condensation L_0 de la vapeur d'eau (cet écart augmentant avec la température), pour les premières molécules d'eau adsorbées dans les espaces interfoliaires. **Cette**

chaleur L_B croît lorsque le degré d'hydratation de la smectite augmente (à température constante), et finit par être égale à L_0 pour les états les plus hydratés (le comportement de l'eau dans le minéral tend alors vers celui de l'eau liquide).

3. Propriétés thermodynamiques déterminées par calorimétrie

Les enthalpies de formation de l'illite di-tri IMt-2, de la beidellite-montmorillonite MX-80, de l'interstratifié ISCz-1, et de l'illite, de la montmorillonite et de l'interstratifié F (à composante céladonite) de Shinzan, ont été obtenues par calorimétrie isotherme de dissolution, à 25°C et 1 bar, à partir :

- (i) des enthalpies de dissolution des échantillons ;
- (ii) des enthalpies de dissolution des mélanges des constituants (oxydes et hydroxydes) de même composition que les minéraux, et des impuretés ;
- (iii) de termes d'enthalpie de dilution de solutions.

Le solvant de référence choisi pour toutes ces dissolutions est une solution HF(13M)-HNO₃(2M). Les enthalpies de formation par rapport aux oxydes obtenues pour les minéraux anhydres et hydratés sont toutes négatives. Les enthalpies standard de formation des minéraux anhydres et hydratés ont été également déterminées, avec une précision de $\pm 0,2-0,3\%$.

La comparaison des enthalpies de formation des minéraux anhydres et hydratés, permet de déterminer les enthalpies d'hydratation (à partir de l'eau liquide), pour un état d'hydratation donné. Ainsi, dans le cas de la beidellite-montmorillonite MX-80 et de l'interstratifié ISCz-1 très hydratés, on obtient des enthalpies d'hydratation négatives, de -12 à -18 kJ/mol O₁₀(OH)₂. On constate par ailleurs, que les valeurs des enthalpies moyennes d'hydratation sont de -4 à -5 kJ/mol d'eau, du même ordre de grandeur que les chaleurs d'adsorption L_B-L_0 , à partir de l'eau liquide (voir ci-dessus).

Concernant la série complète d'interstratifiés de Shinzan, les opposées des enthalpies de dissolution des interstratifiés ont été modélisées par une surface polynomiale du second degré à deux paramètres chimiques. Celle-ci a la particularité de présenter une légère concavité vers le haut, dans toutes les directions. Ainsi, les enthalpies de mélange des interstratifiés sont faibles et négatives, la valeur la plus basse étant de -4 kJ/mol (interstratifiés 50% illite - 50% smectite). Pour les interstratifiés situés sur la droite illite-montmorillonite (majorité des cas), ces enthalpies correspondent au mélange des feuillets illite et smectite. Finalement, il semble que les minéraux interstratifiés soient légèrement plus stables que l'association des trois pôles montmorillonite, illite, et interstratifié F.

Les enthalpies de formation de l'ensemble des interstratifiés hydratés sous H.R. = 65%, à 25°C, ont également été obtenues, à partir des enthalpies de formation des trois pôles et des enthalpies de mélange modélisées. Les enthalpies de formation de tous les interstratifiés par rapport aux oxydes, ainsi calculées, sont toutes négatives.

Par ailleurs, les compositions chimiques de l'illite, de la montmorillonite et des interstratifiés de la série de Shinzan, de l'illite di-tri IMt-2, de la beidellite-

montmorillonite MX-80 et de l'interstratifié ISCz-1, ont été comparées, en utilisant la méthode statistique basée sur la matrice de covariance des compositions. Il apparaît clairement que (i) **l'interstratifié ISCz-1 est situé sur la droite reliant l'illite et la montmorillonite de Shinzan**, et (ii) **l'illite di-tri IMt-2 et la beidellite-montmorillonite MX-80 sont très différents** des autres échantillons. En utilisant les valeurs obtenues des enthalpies de formation de l'interstratifié ISCz-1, de l'illite et de la montmorillonite de Shinzan, on en déduit **l'enthalpie de mélange de l'interstratifié ISCz-1 : -10 kJ/mol**, en bon accord avec les enthalpies de mélange des interstratifiés de Shinzan. Il en résulte que **l'interstratifié ISCz-1 est un interstratifié illite-montmorillonite du même type que les interstratifiés de Shinzan**. En outre, la comparaison de l'illite di-tri IMt-2 avec l'illite de Shinzan, et de la beidellite-montmorillonite MX-80 avec la montmorillonite de Shinzan, semble montrer que (i) **la présence d'une composante trioctaédrique dans une illite (initialement dioctaédrique), produit une augmentation de l'enthalpie standard de formation** et (ii) **la présence d'une composante beidellite dans une montmorillonite engendre également une augmentation de l'enthalpie standard de formation**.

Les capacités calorifiques $C_p^\circ(T)$ ont été mesurées sur les échantillons anhydres illite di-tri IMt-2, beidellite-montmorillonite MX-80 et interstratifié ISCz-1, par calorimétrie adiabatique, entre 0 K et 400 K, et par DSC, entre 300 K et 500 K. Les valeurs de C_p° ont été également déterminées sur deux échantillons de smectite MX-80 hydratés à $n = 4,183$ mol $H_2O/mol O_{10}(OH)_2$ (H.R. = 84%) et à $n = 5,441$ mol/mol $O_{10}(OH)_2$ (H.R. = 91%) et sur l'échantillon interstratifié ISCz-1 hydraté à $n = 2,966$ mol/mol $O_{10}(OH)_2$ (H.R. = 91%), par calorimétrie adiabatique entre 0 K et 350 K.

La chaleur mesurée comprend, outre la chaleur « thermique » due au C_p , une chaleur de compression du gaz, et des chaleurs de réaction ($H_2O_{arg} \rightarrow H_2O_g$ et $H_2O_c \rightarrow H_2O_g$, c désignant l'eau condensée, liquide ou solide) (dans le cas des minéraux hydratés). On montre, dans le cas des échantillons anhydres, que la **chaleur de compression du gaz est négligeable**, entre 0 K et 500 K ; et, dans le cas des échantillons hydratés, que la **chaleur de compression du gaz et la chaleur de vaporisation de l'eau (à partir de l'eau adsorbée ou de l'eau libre condensée) sont négligeables** jusqu'à ~ 350 K. **La capacité calorifique du minéral** est ensuite calculée en retranchant au C_p de l'échantillon, les capacités calorifiques des impuretés. Cette correction due aux impuretés est particulièrement importante, dans le cas de la smectite.

Dans le cas des échantillons anhydres, **les capacités calorifiques des minéraux obtenues par calorimétrie adiabatique et par DSC sont en bon accord**, et **les courbes de C_p° des trois minéraux sont parfaitement distinguées**, grâce à la précision des mesures.

En ce qui concerne les échantillons hydratés, les courbes $C_p^\circ(T)$ présentent des allures très originales. On peut alors calculer la contribution de l'eau adsorbée dans le C_p° du minéral, et la comparer au C_p° de l'eau libre. Il semble que l'eau adsorbée dans la smectite hydratée à $n = 4,183$ présente **une transition vitreuse eau_{ads} (verre) $\rightarrow$ eau (liq), entre 150 K et 250 K, avec un point d'inflexion à $T_g \sim 190$ K**. Dans le cas de la smectite à $n = 5,441$ et de l'interstratifié à $n = 2,966$, obtenus sous une humidité relative plus élevée (HR=91%), il apparaît sur les courbes de C_p° un autre phénomène se manifestant par **la présence d'un pic, entre 240 K et 273 K, avec un maximum à 264 K pour la smectite et 258 K pour**

l'interstratifié, qui peut être interprété comme **une deuxième transition vitreuse** eau_{ads} (verre 2) $\rightarrow$ eau (liq). La première transition vitreuse concerne donc probablement les **molécules d'eau relativement liées aux cations interfoliaires**, et la deuxième transition, **les dernières molécules d'eau adsorbées, peu liées aux cations interfoliaires, et ayant un comportement proche de l'eau liquide**.

Les entropies $S^\circ(T)$ et enthalpies d'échauffement $H^\circ(T)-H^\circ(0)$ ont été déterminées à partir des valeurs de C_p° des minéraux anhydres et hydratés. Le calcul des entropies ne tient cependant pas compte du terme $S^\circ(0\text{K})$, qui n'est pas tout à fait nul, en particulier à l'état hydraté, où l'eau adsorbée est sous forme de verre aux basses températures. **Les entropies de formation de ces minéraux** ont été déterminées, par rapport aux oxydes et par rapport aux éléments, à 298,15K et **ont toutes des valeurs négatives**.

Finalement, **les enthalpies libres de formation des minéraux anhydres et hydratés** ont été obtenues, **par rapport aux oxydes**, à 1 bar et 298,15 K, à partir des enthalpies de formation et des entropies de formation par rapport aux oxydes. Les valeurs de ces enthalpies libres sont toutes négatives. Par conséquent, **les minéraux argileux sont plus stables que l'association correspondante des oxydes**. De même, **les enthalpies libres standard de formation des minéraux anhydres et hydratés** ont été calculées, avec une précision de $\pm 0,3\%$.

La comparaison des enthalpies libres de formation des minéraux anhydres et hydratés, permet de déterminer **les enthalpies libres d'hydratation** (à partir de l'eau liquide), pour un état d'hydratation donné. Ainsi, dans le cas de la beidellite-montmorillonite MX-80 et de l'interstratifié ISCz-1 très hydratés, on obtient **des enthalpies libres d'hydratation négatives, de -8 à -11 kJ/mol $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$** . Ceci prouve que **le minéral hydraté est plus stable que l'association minéral anhydre + eau liquide**. On obtient des valeurs des **enthalpies libres moyennes d'hydratation de -2 à -3 kJ/mol d'eau**.

4. Expériences de mise en solution des argiles

Dans un premier temps, une étude des **réactions d'échange des ions Na-K, Na-Ca et Na-Mg** sur les trois échantillons conditionnés au sodium, illite IMt-2, smectite MX-80 et illite-smectite ISCz-1, a été réalisée. Des isothermes d'échanges d'ions et des **constantes d'échanges** ont été obtenues. On remarque notamment que ces dernières dépendent de la concentration en cation échangeable, dans la solution.

En parallèle, **les argiles ont été mises en solution**, dans trois milieux aqueux de forces ioniques différentes, et pouvant contenir des minéraux accessoires (hématite, goéthite et kaolinite), pour une durée totale de deux ans, à 25°C et sous agitation. Les concentrations des ions ont été analysées à diverses échéances. **Les produits ioniques d'activité** des minéraux ont été calculés au bout de deux ans, pour tous les systèmes. Les valeurs obtenues sont assez différentes en fonction des milieux, pour un minéral donné. En outre, nous avons montré, en interprétant l'évolution des concentrations des ions en fonction du temps dans le cas du système smectite-Eau, que les phénomènes intervenant au cours de la mise en solution de l'argile, sont complexes (dissolution/précipitation, échanges d'ions) et que **l'atteinte**

de l'équilibre au bout de deux ans est incertaine. Pour ces raisons, la réalisation des expériences de mise en solution des argiles permet difficilement de conclure sur un produit de solubilité du minéral.

Les produits de solubilité des minéraux argileux, déterminés à partir des mesures en calorimétrie, sont des données fiables de référence ; la comparaison des produits ioniques d'activité avec ces valeurs montre que les écarts à l'équilibre peuvent être plus ou moins importants selon les systèmes, et finalement, que l'interprétation des produits ioniques d'activité en produits de solubilité est délicate. En conclusion, **l'introduction des constantes thermodynamiques obtenues par calorimétrie, dans des logiciels tels que PHREEQC, permettra de mieux modéliser les équilibres chimiques entre minéraux argileux et solutions aqueuses, dans les milieux géologiques.**

REFERENCES :

Chipera et al., 2001, Madsen, 1998 ; Guillaume *et al.*, 2004, Inoue *et al.*, 1987.

Aja S.U. and Rosenberg P.E. (1992) The thermodynamic status of compositionally-variable clay minerals: A discussion. *Clays and Clay Minerals*, **40**, N°3, 292-299.

Chermak J.A. and Rimstidt J.D. (1990) Estimating the free energy of formation of silicate minerals at high temperature from the sum of polyhedral contributions. *Amer. Miner.*, **75**, 1376-1380.

Chipera S.J. and Bish D.L. (2001) Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: powder X-ray diffraction analyses, *Clays and Clay Miner.*, 49, 5, 398-409.

Guillaume D., Neaman A., Cathelineau M., Mosser-Ruck R., Peiffert C., Abdelmoula M., Dubessy J., Villiéras F. et Michau N. (2004) Experimental study of the transformation of smectite at 80 and 300°C in the presence of Fe oxides. *Clay Minerals*, **39**, 17-34.

Hower J. and Mowatt T.C. (1966) The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites, *The Am. Miner.*, **51**, 825-854.

Inoue A., Kohyama N., Kitagawa R. and Watanabe T. (1987) Chemical and morphological evidence for the conversion of smectite to illite. *Clays and Clay Miner.*, **35**, 111-120.

Madsen F.T. (1998) Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals*, **33**, 109-129.

May H.M., Kinniburgh D.G., Helmke P.A. and Jackson M.L. (1986) Aqueous dissolution, solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicate clay minerals: Kaolinite and Smectites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 1667-1677.

Olives J., Amouric M. and Perbost R. (2000) Mixed layering of illite-smectite : results from high-resolution transmission electron microscopy and lattice-energy calculations. *Clays and Clay Minerals*, **48**, 2, 282-289.

Perbost (2001) Structure et stabilité de phyllosilicates interstratifiés – Expérimentations et modélisations. Thèse Université Aix Marseille III, 138pp.

Ransom B. and Helgeson H.C. (1994) A Chemical and Thermodynamic Model of Aluminous Dioctahedral 2:1 Layer Clay Minerals in Diagenetic Processes – Regular Solution Representation of Interlayer Dehydration in Smectite. *Amer. J. Sci.*, **294**, 449-484.

Vieillard P. (2002) A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of phyllosilicates (10 Å and 14 Å) based on the electronegativity scale. *Clays and Clay Minerals*, **50**, 352-363.



Thèse

par **Richard GIOT**

Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'I.N.P.L
(Institut national Polytechnique
de Lorraine)

Spécialités :
Génie Civil - Hydrosystèmes -
Géotechnique

Interprétation des mesures de contraintes par relaxation dans les formations argileuses profondes

Soutenue publiquement le 17 décembre 2004
devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Directeur de thèse

A. Giraud

Rapporteurs :

B. Cambou

J-F. Shao

Examineurs :

F. Homand

K. Su

C. Chavant

POSITIONNEMENT DE L'ATHESE DANS LE PROGRAMME SCIENTIFIQUE DE L'ANDRA ET APPORTS SCIENTIFIQUES DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Kun SU (Andra)

Contexte et objectifs

La mesure des contraintes naturelles s'inscrit dans le cadre de l'étude pluri-disciplinaire menée par l'Andra sur les argilites du Callovo-Oxfordien de Meuse / Haute-Marne en vue d'évaluer la faisabilité d'un stockage de déchets radioactifs de haute activité et à vie longue. En effet, la valeur des contraintes naturelles est une donnée d'entrée indispensable pour prévoir et analyser le développement et l'évolution des perturbations mécaniques dans les argilites adjacentes aux ouvrages pendant différentes phases de vie de stockage : excavation, mise en place des colis, fermeture et post-fermeture du stockage.

Les contraintes naturelles régnant dans une formation géologique ne peuvent être mesurées sans induire de nouvelles perturbations dans la roche liées à l'installation des sondes et des capteurs. Ces nouvelles perturbations affectent les mesures et les propriétés de la roche étudiée. Pour cette raison, la détermination des contraintes naturelles dans les formations géologiques ayant un comportement non-linéaire est un sujet complexe et demeure toujours d'actualité en Mécanique des Roches.

La thèse de R. Giot, effectuée à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy, au Laboratoire Environnement, Géomécanique et Ouvrages (LAEGO), avait ainsi pour objectif de développer une méthode d'interprétation des mesures de contraintes par relaxation et de l'appliquer aux mesures *in situ* qui seront réalisées dans le cadre de l'expérimentation GIS (Caractérisation Géomécanique *In Situ*) prévue dans le Laboratoire souterrain de recherche de Meuse / Haute-Marne.

Résultats

Une synthèse bibliographique exhaustive a été réalisée pour faire le point des connaissances actuelles sur les contraintes naturelles sur le site de Meuse / Haute-Marne, ainsi que sur les diverses méthodes de relaxation utilisées *in situ* pour déterminer les contraintes. Elle est suivie d'une introduction des différentes méthodes d'interprétation des mesures, telles que : méthodes de recherche directe, méthodes stochastiques, méthodes déterministes et méthodes probabilistes. Sur la base de l'essai de surcarottage, l'importance de la prise en compte des phénomènes plastiques a été montrée.

Une nouvelle méthode d'interprétation des essais de relaxation, particulièrement applicable au surcarottage, a été ensuite développée. La méthode applique la théorie des problèmes inverses à l'identification des contraintes naturelles en tenant compte des lois de comportement élastoplastique. Cette théorie a été également utilisée pour

l'identification des paramètres des lois de comportement des argilites dans la thèse de B. Lecampion (Thèse Andra 2002).

Le problème inverse dans le cas du surcarottage consiste à retrouver les contraintes vierges dans le massif rocheux, connaissant les déformations enregistrées au cours du surcarottage par les jauges de déformation.

La méthode proposée fait appel à des méthodes probabilistes pour minimiser une fonctionnelle coût quantifiant l'écart entre des grandeurs calculées et des grandeurs mesurées en surcarottage. Les grandeurs calculées sont obtenues à l'aide d'un code de calcul aux éléments finis permettant une simulation de l'essai *in situ* considéré. Une stratégie d'optimisation est développée afin de minimiser efficacement l'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées. Cette stratégie consiste à incorporer dans la fonctionnelle coût les informations statistiques sur les mesures *in situ*, les informations *a priori* sur les paramètres à identifier ainsi que les informations sur la loi de comportement de la roche.

La méthode d'inversion retenue nécessite le calcul du gradient de la fonctionnelle qui correspond à un calcul de sensibilité de la fonctionnelle coût par rapport aux contraintes naturelles. Afin de minimiser la fonctionnelle, on utilise l'algorithme de Levenberg-Marquardt présentant à la fois les avantages des méthodes de plus grande pente et de la méthode Gauss-Newton, avec une convergence rapide pour les premières itérations et une plus grande précision en fin d'inversion.

Cette méthode d'inversion a été appliquée avec succès à des essais de surcarottage réalisés dans les argiles à Opalinus du laboratoire souterrain du Mont Terri. Les déformations calculées ont requis des modélisations tridimensionnelles du surcarottage en éléments finis sous l'hypothèse d'un comportement anisotrope. Le tenseur des contraintes naturelles sur le site du Mont-Terri a été identifié et analysé.

Perspectives

La méthode développée sera utilisée pour préciser les contraintes naturelles par l'interprétation des données expérimentales *in situ* de l'expérimentation GIS.

L'aspect générique de la méthode inverse développée dans cette thèse permet d'effectuer l'inversion des données expérimentales *in situ* non seulement pour déterminer les contraintes naturelles, mais aussi pour identifier les paramètres des lois rhéologiques et les paramètres du couplage thermohydromécanique des argilites du Callovo-Oxfordien.

La géométrie complexe des expérimentations *in situ*, due notamment à la disposition des forages dans lesquels sont mis en place les dispositifs de mesures, conduira à considérer des simulations aux éléments finis tridimensionnelles, relativement lourdes, mais qui peuvent être prises en charge par le programme d'inversion développé. Par ailleurs, ce problème met en relief l'intérêt de développer un programme d'inversion intégrant directement un code de calculs aux éléments finis.

INTERPRETATION DES MESURES DE CONTRAINTES PAR RELAXATION DANS LES FORMATIONS ARGILEUSES PROFONDES

L'interprétation des mesures de contraintes par relaxation dans les formations argileuses profondes s'inscrit dans le cadre de l'étude des Argilites du Callovo-Oxfordien du site de Bure en vue d'évaluer la possibilité de stocker les déchets radioactifs en formations argileuses profondes. La détermination des contraintes naturelles et/ou induites est une donnée d'entrée indispensable pour prévoir et analyser le comportement des ouvrages souterrains. Le surcarottage est un essai *in situ*, basé sur la relaxation des contraintes, permettant de déterminer ces contraintes naturelles. L'inversion des données du surcarottage est classique si le terrain a un comportement élastique. Cependant, les matériaux auxquels on s'intéresse dans ces travaux, tels que les argilites de Meuse / Haute-Marne, ont un comportement élasto-plasto-endommageable pénalisant une analyse élastique linéaire.

1. CADRE GENERAL DES TRAVAUX

Le **premier chapitre** du mémoire pose le **cadre général des travaux de thèse** [6]. On y rappelle notamment les principales techniques de détermination des contraintes *in situ* [1] et leurs limites, en insistant plus particulièrement sur les différentes méthodes de surcarottage. Les connaissances préalables sur les contraintes initiales dans la zone du laboratoire de Meuse / Haute-Marne permettent d'établir un objectif vis à vis de ces contraintes : confirmer et affiner ces connaissances préalables. Un bref résumé des principales caractéristiques du comportement mécanique des argilites [7] laisse apparaître les limitations d'une analyse élastique de l'essai de surcarottage dans le cas de ces matériaux. Il faut ainsi envisager une méthode permettant de prendre en compte des lois de comportement complexes. On ramène alors le problème du surcarottage à un problème inverse d'identification, le principe duquel est posé dans ce premier chapitre.

2. SURCAROTTAGE ET METHODES D'IDENTIFICATION EN GEOMECHANIQUE

Le **deuxième chapitre** du mémoire est consacré à l'essai de **surcarottage** et aux **méthodes d'identification en géomécanique**. Le surcarottage consiste à isoler un anneau de roche du reste du massif rocheux. C'est une méthode de détermination des contraintes par relaxation : une saignée induit un relâchement des contraintes provoquant des déformations, mesurées par des jauges de déformations. Dans ces travaux de thèse, on se concentre sur la cellule de mesure CSIRO, de type inclusion creuse. Cette cellule présente 12 jauges de déformation, disposées selon différentes orientations, fournissant des informations redondantes, et permettant de déterminer l'intégralité du tenseur des contraintes à partir d'un seul essai de surcarottage. L'aspect redondant permet en outre un traitement statistique des mesures. Le principe de l'essai ainsi que le schéma de la cellule de mesure CSIRO sont reportés sur la figure 1.

L'interprétation classique du surcarottage suppose un comportement élastique du massif rocheux. Des solutions analytiques, permettant de retrouver les contraintes initiales, existent alors et ont été proposées par différents auteurs [3,15,16]. Cependant, des études antérieures à ces travaux de thèse [9,11] ont montré la non validité de ces solutions dans le cas de modèles de comportement élasto-plastiques. Notamment, l'ensemble du trajet de chargement subi par l'anneau de surcarottage doit être pris en compte dans l'interprétation :

une plastification, même localisée en cours de carottage, modifie l'état d'équilibre mécanique en fin de carottage. Par effet de structure, l'influence d'une plastification en cours de carottage est sensible dès le début du surcarottage, alors que le trajet de chargement est situé dans le domaine élastique. Une plastification en cours de carottage peut induire une replastification en cours de surcarottage. Fouial [4] a montré l'intérêt d'utiliser non pas seulement les paliers de déformations finales du surcarottage, mais la totalité des courbes enregistrées. Les limites de la méthode d'interprétation classique nous amènent à envisager une nouvelle méthode d'interprétation et à ramener le problème du surcarottage à un problème plus général d'identification de paramètres. Les recherches bibliographiques permettent d'établir un état de l'art du problème d'identification en géomécanique [5,8]. Le problème d'identification des contraintes initiales est un problème inverse, dont différentes techniques de résolution sont proposées par Tarantola [12]. Plusieurs familles de méthodes inverses peuvent être envisagées. Les méthodes de recherche directe (Simplex, Rosenbrock) et les méthodes stochastiques (algorithmes génétiques, algorithme d'évolution continue) doivent être abandonnées de par les temps de calcul qu'elles requièrent. On se concentre alors sur les méthodes de type gradient, et plus particulièrement sur les méthodes probabilistes.

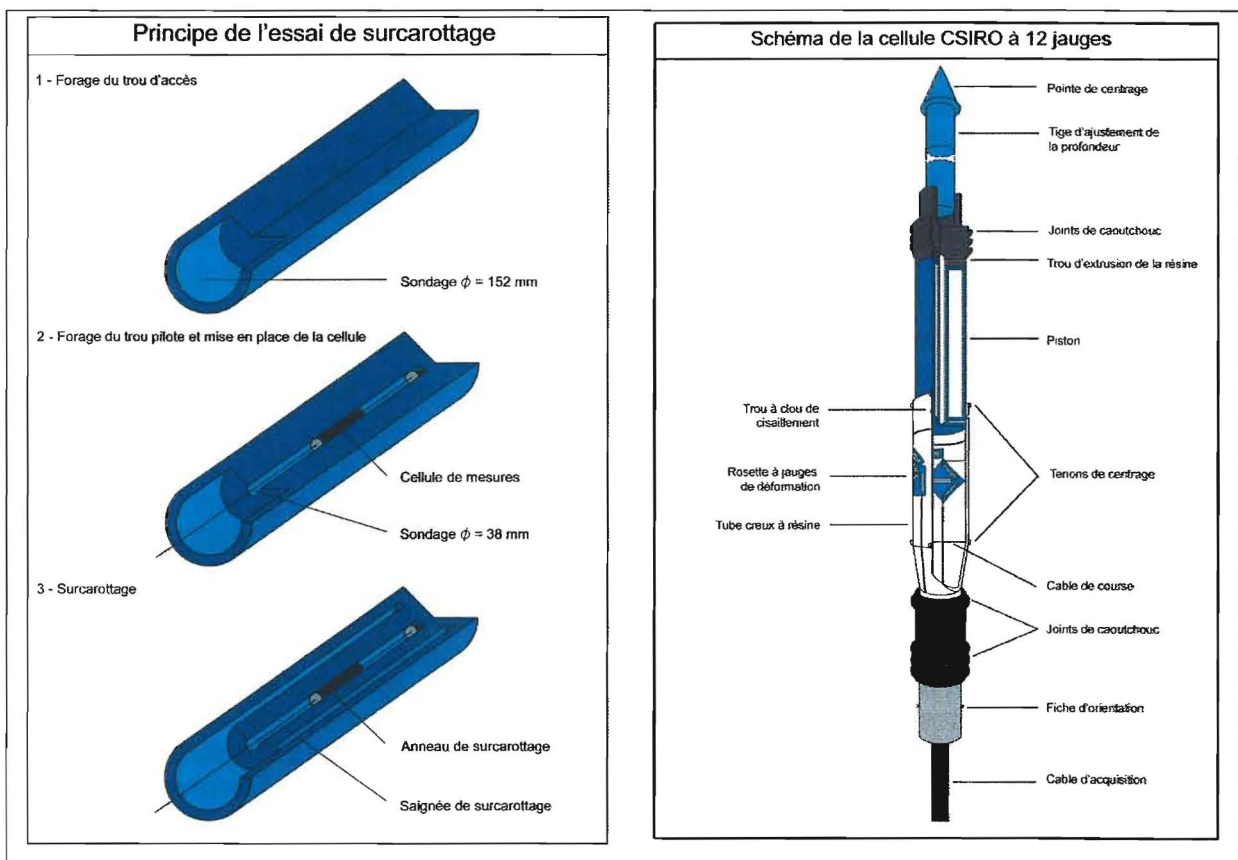


Figure 1 – Principe de l'essai de surcarottage et schéma de la cellule CSIRO

3. METHODOLOGIE DEVELOPPEE

Le **troisième chapitre** est consacré à la **présentation et la validation de la méthode et des programmes d'inversion** développés dans le cadre de la thèse. La méthode développée est de type probabiliste et consiste en la minimisation d'une fonctionnelle coût quantifiant la distance entre mesures et prédictions :

$$f(\underline{p}) = \frac{1}{2} \left(\left[\overline{M} \theta^c(\underline{p}) - \underline{\theta}^m \right]^T \cdot \underline{C}_\theta^{-1} \cdot \left[\overline{M} \theta^c(\underline{p}) - \underline{\theta}^m \right] + \left[\underline{p} - \underline{p}_{prior} \right]^T \cdot \underline{C}_p^{-1} \cdot \left[\underline{p} - \underline{p}_{prior} \right] \right)$$

Dans cette expression f est la fonctionnelle à minimiser, $\underline{p}$ est le jeu de paramètres que l'on cherche à identifier, c'est-à-dire les contraintes initiales dans le cas du surcarottage, $\underline{\theta}^m$ représente les mesures, par exemple les déformations enregistrées par les jauges de déformations au cours du surcarottage, $\theta^c(\underline{p})$ sont les déformations calculées à partir du jeu de paramètres à identifier considéré, $\overline{M}$ est un opérateur sélectionnant dans le modèle les points correspondant aux points de mesures, $\underline{p}_{prior}$ est un vecteur des valeurs supposées des paramètres à identifier issues des connaissances *a priori* sur ces paramètres et $\underline{C}_\theta$ et $\underline{C}_p$ sont les matrices de covariance sur les mesures et l'information *a priori* respectivement.

La technique développée fait donc appel à un terme d'information *a priori* et à des matrices de covariance sur les données du problème. Ce point est important car il permet, d'une part, de prendre en compte de manière rigoureuse les informations *a priori* disponibles sur le problème direct considéré et les paramètres à identifier, et, d'autre part, de faciliter la convergence de l'algorithme d'inversion voire, dans certains cas, d'éviter les minima locaux. Une des originalités du travail présenté dans ce mémoire se situe au niveau de la fonctionnelle coût et de l'incorporation dans cette fonctionnelle des outils et méthodes probabilistes : informations *a priori* sur les paramètres à identifier et informations statistiques, via des matrices de covariance, sur les mesures et les informations *a priori*. De manière générale, les techniques probabilistes permettent d'inclure, dans l'inversion, de manière explicite, l'incertitude, dont la gestion est essentielle en géomécanique.

Le problème direct, permettant le calcul des grandeurs $\theta^c(\underline{p})$ intervenant dans la fonctionnelle, fait appel à un code de calcul aux éléments finis. Le problème direct du surcarottage a ainsi nécessité des modélisations tridimensionnelles phasées de l'essai. La procédure d'inversion est donc couplée à la méthode des éléments finis.

La stratégie d'identification envisagée aboutit au développement de différents programmes d'inversion, faisant intervenir un code d'optimisation, pour gérer l'algorithme de minimisation (boucle externe), et un code aux éléments finis, pour simuler le problème direct (boucle interne). La structure générale des programmes d'inversion développés est présentée sur la figure 2.

Dans certains programmes, le code d'inversion et le code éléments finis sont différents, ce qui nécessite une interface entre les deux codes. Dans le cadre de ce travail, Mathematica a été utilisé pour la partie optimisation et l'appel du code éléments finis (CAST3M du CEA ou Code_Aster de EDF).

Certains programmes développés intègrent en revanche le processus d'optimisation au sein du code éléments finis, permettant ainsi de s'affranchir des problèmes d'interfaces. Le langage de programmation Python utilisé par le Code_Aster, notamment pour la création du jeu de commande (à partir du fichier de commande utilisateur) et le superviseur, et les

nombreuses possibilités offertes par Numerical Python (calcul numérique, etc.) ont permis de développer ces programmes au sein du Code_Aster.

L'algorithme de minimisation considéré est l'algorithme de Levenberg-Marquardt, et les calculs du gradient et du Hessien de la fonctionnelle font intervenir les méthodes d'analyse de sensibilité : méthode des différences finies et méthode de différentiation directe [14]. Les programmes d'inversion développés dans le cadre de la thèse utilisent la méthode des différences finies, qui a été privilégiée dans un premier temps de par la souplesse qu'elle confère au programme d'inversion : en effet, les programmes d'inversion développés pour l'identification des contraintes naturelles par surcarottage pourront être aisément adaptés à l'identification plus générale des paramètres géotechniques, pour n'importe quel essai, de laboratoire ou *in situ*. Le calcul de gradient par différentiation directe est également envisagé. En effet, la méthode des différences finies, bien que facile à implanter et générale, doit être utilisée avec précaution, du fait d'un certain manque de précision dans les calculs de sensibilité, et des temps de calculs qu'elle peut engendrer dans le cas de modélisations élasto-plastiques tridimensionnelles. Ainsi, afin de diminuer les temps et d'augmenter la précision des calculs, nous devons considérer un calcul de gradient de la fonctionnelle par différentiation directe. Le point crucial dans ce cas est d'accélérer la convergence de l'algorithme d'inversion.

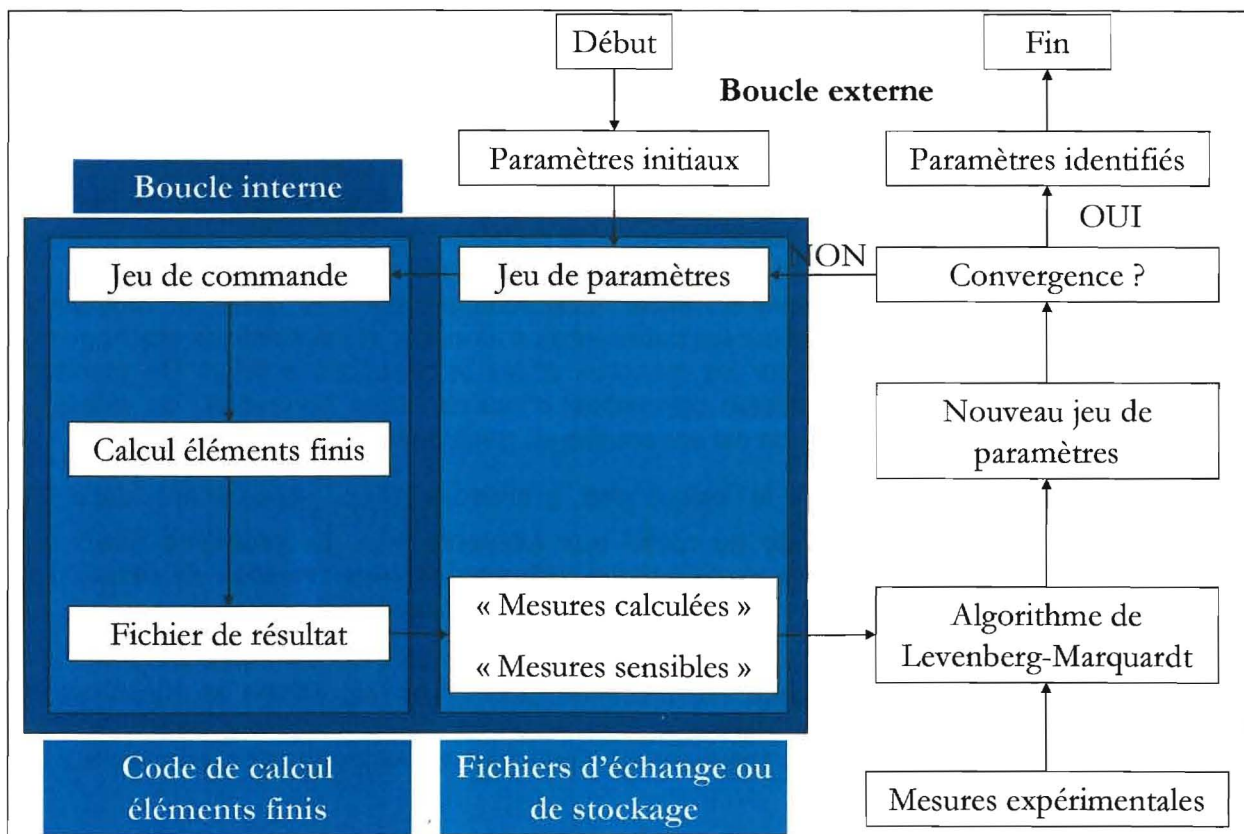


Figure 2 – Structure des programmes d'inversion développés

De manière générale, la méthode de différentiation directe est beaucoup plus précise mais nécessite un travail souvent important, et spécifique à chaque modèle de comportement, au

cœur du code éléments finis, dont la structure doit, de plus, être adaptée. A chaque loi de comportement considérée pour le calcul direct, une loi de comportement sensible associée doit être développée, par dérivation semi-analytique de la loi directe, afin de pouvoir mener une analyse de sensibilité par différentiation directe. Le programme d'inversion en cours de développement est implanté au sein du Code_Aster, dont la méthode de résolution du problème direct [13] (algorithme de Newton-Raphson) favorise la mise en œuvre de la différentiation directe.

Des exemples de calculs d'inversion de surcarottage en déformations planes et axisymétrie illustrent sur des cas simples, avec un modèle de comportement élasto-plastique de type Drucker-Prager, le bon fonctionnement des programmes d'inversion développés.

4. CARACTERISATION ET MODELISATION DU COMPORTEMENT ELASTO-PLASTIQUE DES ARGILES A OPALINUS

Le **quatrième chapitre** expose le développement de la **loi de comportement élasto-plastique anisotrope pour les argiles à Opalinus**, dans lesquelles ont été réalisés les essais de surcarottage interprétés dans ce mémoire. Des essais de caractérisation du comportement mécanique ont été réalisés au LaEGO [2] : il s'agit d'essais de compression triaxiale à différentes pressions de confinement, ainsi que d'essais d'extension latérale, pour différentes directions de charge par rapport aux plans d'isotropie. Les argiles à Opalinus sont des matériaux isotropes transverses, et un rapport de 2,5 a été établi entre les modules de Young dans le plan et perpendiculaire au plan d'isotropie. Les tracés des critères de rupture et de plastification ont montré que l'anisotropie plastique se caractérise par une dépendance directionnelle des paramètres de résistance. L'anisotropie est donc vue comme un biais des paramètres de résistance dans les différentes directions par rapport à une valeur moyenne de ces paramètres. Les critères montrent, de plus, qu'il est possible d'utiliser un modèle de comportement élasto-plastique isotrope développé au LaEGO, pour les argilites de Meuse / Haute Marne, comme base du modèle élasto-plastique anisotrope, pour les argiles à Opalinus. Ce modèle de base peut en outre prendre en compte l'endommagement, ainsi qu'un couplage de cet endommagement et de la plasticité. Aucun endommagement n'a été mis en évidence par les essais de laboratoire si bien que cette partie de la loi de comportement isotrope a été désactivée. La fonction de charge est de type Mohr-Coulomb généralisée et le potentiel plastique est de type Drucker-Prager. Au niveau de la surface de charge, un écrouissage positif est pris en compte sur l'angle de frottement interne, décrit par une fonction exponentielle de la variable d'écrouissage, qui est la distorsion plastique. Au niveau du potentiel plastique, l'évolution du paramètre de l'angle de dilatance est décrite par une fonction exponentielle de la distorsion plastique.

La prise en compte de l'anisotropie du comportement plastique des argiles à Opalinus est basée sur une approche proposée par Pietruszczak et *al.* [10] et consiste en la description de l'anisotropie par un tenseur du second ordre dit de microstructure dont les valeurs propres définissent les directions principales du matériau. La formulation utilise des paramètres scalaires d'anisotropie, exprimés en fonction des invariants des tenseurs des contraintes et de microstructure, qui prennent ainsi en compte la dépendance directionnelle des paramètres de résistance du matériau. Les paramètres scalaires d'anisotropie considérés sont les paramètres de résistance de la roche. L'anisotropie plastique est ainsi considérée comme une variation directionnelle des paramètres de résistance des argiles à Opalinus. Ces paramètres de résistance sont, dans un premier temps, calculés en fonction des directions relatives des contraintes et de la structure de la roche, puis dans un deuxième temps, réinjectés dans les équations classiques de la loi de comportement de base, établies pour un matériau isotrope.

Dans le modèle élasto-plastique isotrope de base, les paramètres de résistance de la roche sont l'angle de frottement interne et la cohésion. A ces paramètres, on ajoute l'angle de dilatançe afin de décrire l'évolution de la plasticité. Ce sont donc ces paramètres qui sont réécrits et exprimés, dans le cas anisotrope, en fonction des invariants mixtes des tenseurs des contraintes et de microstructure de la roche, et qui servent donc de paramètres scalaires d'anisotropie. Ils sont alors réinjectés dans les équations de base du modèle élasto-plastique isotrope, permettant ainsi de prendre en compte l'anisotropie dans la partie plastique de la loi de comportement.

La prise en compte de l'anisotropie plastique consiste donc à incorporer dans les équations du modèle plastique isotrope des paramètres de résistance (angle de frottement interne, cohésion, angle de dilatançe) dont la valeur est fonction des directions relatives des contraintes et de la structure du matériau. Au total, la partie plastique du comportement est caractérisée par la donnée de 19 paramètres.

Les calculs de dérivations du potentiel plastique et de la fonction de charge par rapport aux contraintes, nécessaires à l'évaluation de l'incrément de déformation plastique, doivent prendre en compte les paramètres scalaires d'anisotropie, fonction des contraintes, qui interviennent dans la loi de comportement plastique anisotrope.

5. MODELISATION DU PROBLEME DIRECT DE SURCAROTTAGE

Le **cinquième chapitre** présente le **problème direct du surcarottage par éléments finis**. Il montre l'importance de considérer des simulations tridimensionnelles du surcarottage. En effet, seules les simulations tridimensionnelles prennent en compte l'anisotropie (contraintes, matériaux) et l'ensemble des géométries possibles. Elles sont également les seules à utiliser l'ensemble des jauges de déformation et les six composantes du tenseur des contraintes, notamment du tenseur des contraintes initiales. Par ailleurs, ces simulations tridimensionnelles permettent de modéliser l'avancement du carottier de manière plus réaliste que les calculs en déformations planes, permettant ainsi une meilleure reproduction du chemin de contraintes, ce qui est fondamental pour les calculs en élasto-plasticité. On montre en effet que le fait de simuler le surcarottage par la simple diminution d'une pression en paroi, selon la théorie de convergence-confinement, méthode utilisée pour les simulations en déformations planes, conduit à d'importantes erreurs de calculs en élasto-plasticité. Ceci s'explique notamment par le relâchement de contraintes de cisaillement à l'avant de l'anneau de surcarottage ; c'est donc un effet de géométrie propre au surcarottage. La simulation tridimensionnelle du surcarottage est un calcul phasé, l'état d'équilibre au début d'une phase correspondant à l'équilibre mécanique de la fin de la phase précédente. L'avancement du carottier au cours des phases de carottage et de surcarottage est pris en compte par suppressions successives d'éléments du forage pilote et de la saignée de surcarottage respectivement. On considère des calculs court terme non drainés, en contraintes totales, sans couplages Hydro-Mécaniques, donc des calculs purement mécaniques.

On présente, en outre, le modèle numérique utilisé pour les simulations, dont le maillage, qui contient approximativement 5500 éléments cubiques à 20 nœuds, soit environ 25000 nœuds, avec une attention particulière portée au positionnement des points de mesure. Ce maillage est représenté sur la figure 3.

La validation des calculs directs, par comparaison, notamment avec des solutions analytiques, est évoquée. On présente également des simulations élastiques montrant l'importance de la prise en compte de l'anisotropie des argiles à Opalinus. Un premier calcul tridimensionnel avec le modèle élasto-plastique anisotrope semble indiquer un effet moins important des phénomènes plastiques.

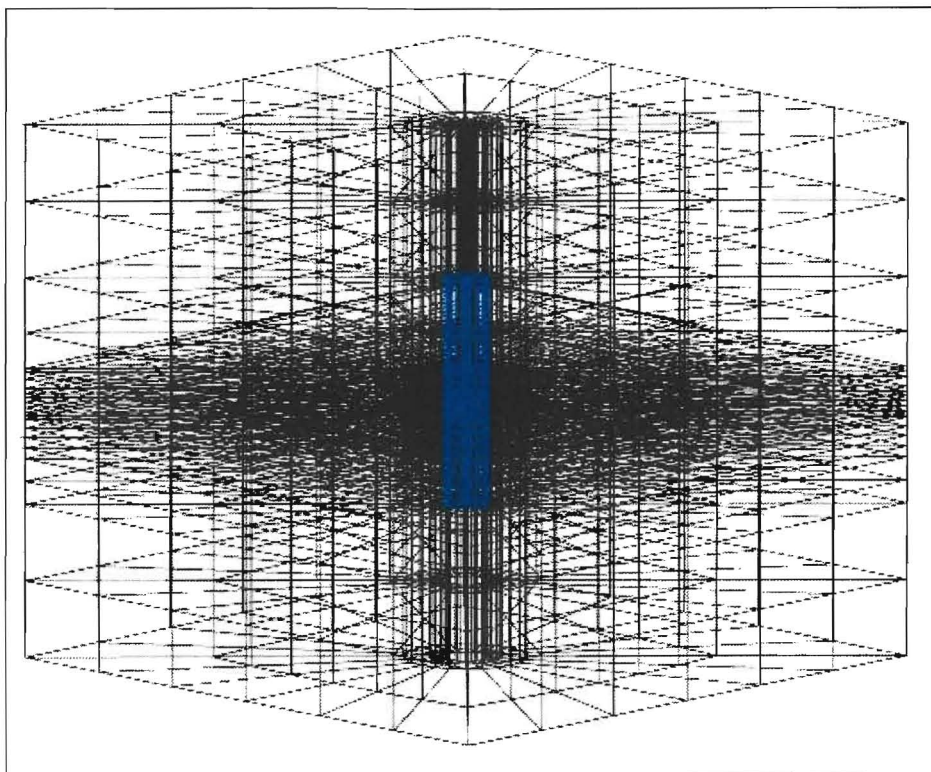


Figure 3 – Maillage type utilisé pour les simulations tridimensionnelles du surcarottage

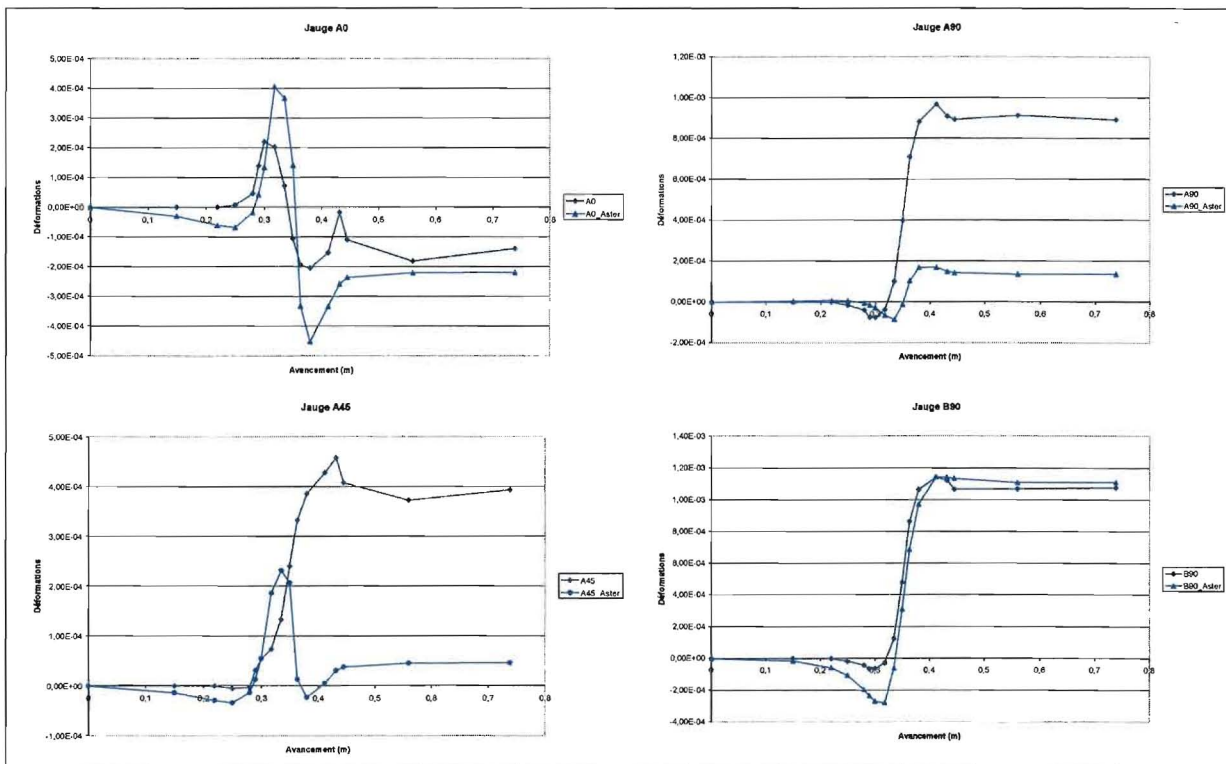
6. PROBLEME INVERSE DU SURCAROTTAGE ET APPLICATION A DES ESSAIS AU MONT TERRI

L'inversion des essais de surcarottage effectués au Mont Terri est présentée au **sixième chapitre** du mémoire. Les programmes d'inversion du surcarottage développés dans ces travaux ont été utilisés pour interpréter des essais réels s'étant déroulés en Mars 2004. Du fait des retards de travaux au Laboratoire de Recherche Souterrain de Meuse / Haute-Marne, les essais de surcarottage n'ont pu y être menés comme initialement prévu, et ces essais ont donc eu lieu au laboratoire du Mont Terri. Les résultats obtenus en considérant un modèle élastique anisotrope sont encourageants, et semblent indiquer une contrainte principale majeure orientée dans la direction de la poussée alpine. Ils sont reportés dans le tableau 1. Une même inversion sur l'ensemble des essais de surcarottage menés au Mont Terri devrait permettre de vérifier ces résultats. Cependant, cette analyse montre l'insuffisance d'une interprétation purement élastique de ces essais de surcarottage, une partie des déformations enregistrées ne pouvant être expliquée avec cette hypothèse, comme le montre la figure 4. Une interprétation de ces essais avec la loi de comportement élasto-plastique anisotrope développée au cours de cette thèse semble donc nécessaire. Etant donné le planning des essais de surcarottage, aucune inversion de ces essais avec le modèle élasto-plastique anisotrope n'a pu être menée au cours de cette thèse et ce travail sera effectué dans le cadre des prochains développements des programmes d'inversion. Une autre explication à envisager est l'occurrence de l'endommagement, que ne peut reproduire le modèle élasto-plastique anisotrope dans sa version actuelle et qui devrait être envisagé dans une version améliorée. Sur la base des essais de laboratoire, on a en effet négligé l'endommagement. Cependant, le trajet de chargement de l'essai de surcarottage est très différent de celui des essais de compression triaxiale, et on ne peut donc écarter cette hypothèse pour expliquer l'écart entre les déformations calculées et mesurées. Il serait

nécessaire de vérifier, sur la base d'autres essais de laboratoire, de trajets de chargement plus proches de l'essai de surcarottage (tels que les essais d'extension latérale), la possibilité d'un développement de l'endommagement.

Tableau 1 – Résultats du calcul inverse avec loi de comportement élastique anisotrope.

Paramètre	Valeur initiale	Valeur <i>a priori</i>	Valeur finale
Valeur σ_1	- 6,5 MPa	- 6,5 MPa	- 11,79 MPa
Azimuth σ_1 / Pendage σ_1	N0E / 90	N0E / 90	N329E / 51
Valeur σ_2	- 3,5 MPa	- 3,5 MPa	- 3,92 MPa
Azimuth σ_2 / Pendage σ_2	N320E / 0	N320E / 0	N71E / 15
Valeur σ_3	- 2,5 MPa	- 2,5 MPa	0,52 MPa
Azimuth σ_3 / Pendage σ_3	N50E / 0	N50E / 0	N178E / 47
Valeur finale de la fonctionnelle		$9,31.10^{-6}$	
Gradient de la fonctionnelle		$5,54.10^{-9}$	
Nombre d'itérations		10	



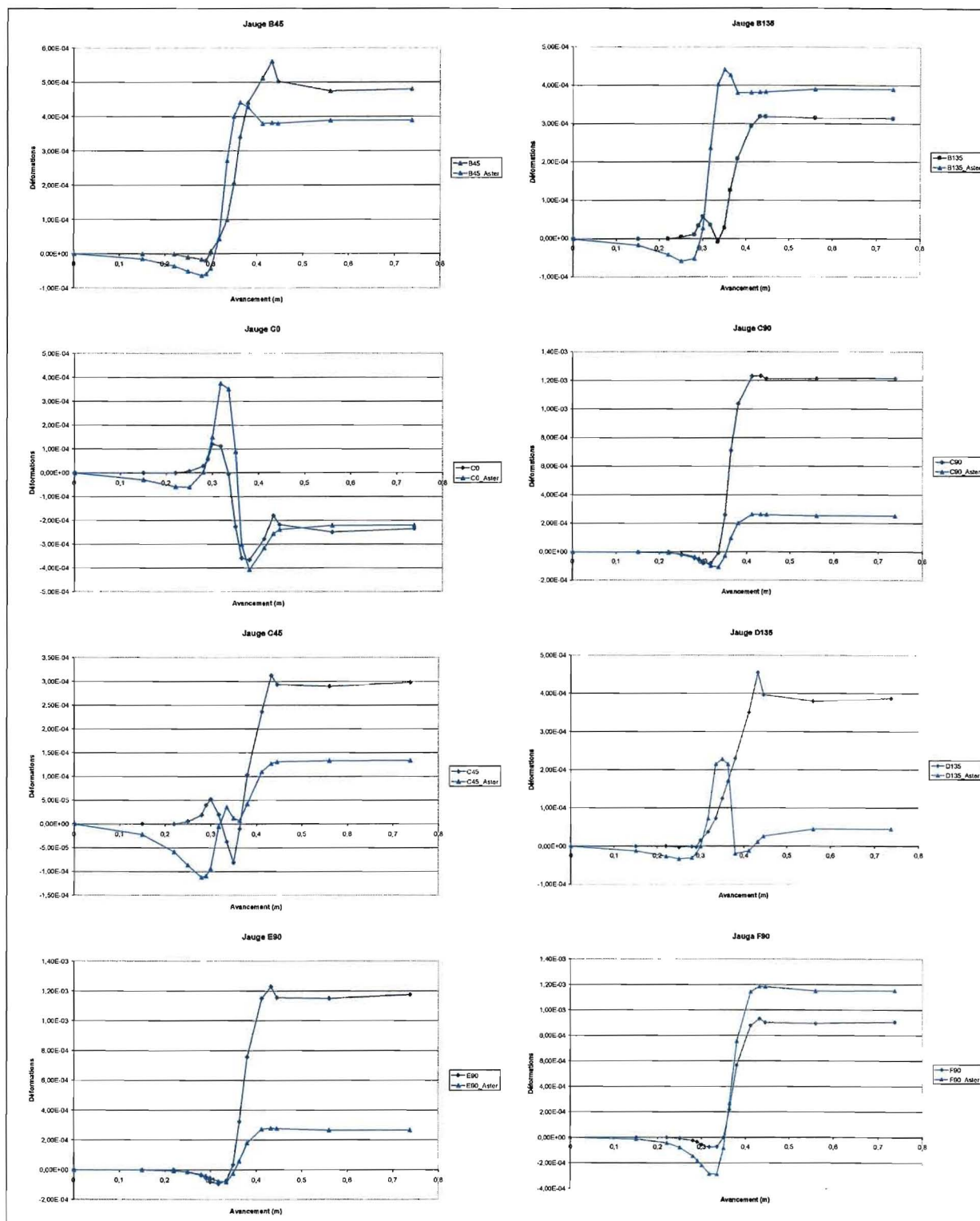


Figure 4 – Comparaison des courbes de surcarrottage expérimentales et calculées

7. IDENTIFICATION DES CONTRAINTES NATURELLES A PARTIR D'AUTRES ESSAIS *IN SITU*

Le **septième chapitre** présente l'adaptation des programmes d'inversion à l'**identification des contraintes initiales sur la base d'essais dilatométriques**, dans les argilites de Meuse / Haute-Marne. En effet, afin d'utiliser les programmes d'inversion pour l'identification des contraintes initiales dans les Argilites de Meuse/Haute-Marne, nous avons procédé à une réinterprétation des essais dilatométriques menés dans le forage EST204. Le principe du dilatomètre est reporté en figure 4.

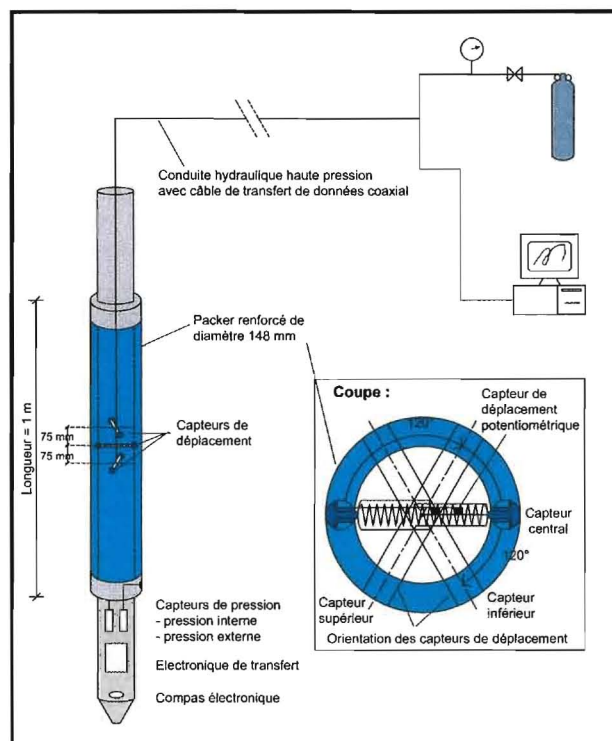


Figure 5 – Schéma de principe du dilatomètre

Nous avons, pour ce faire, considéré une loi de comportement élasto-plastique complexe avec écrouissage négatif afin de tester le comportement du programme d'inversion dans le cas d'un problème fortement non linéaire. Cette étude a permis d'illustrer qu'une loi de comportement complexe avec écrouissage négatif pénalise l'utilisation seule d'une méthode probabiliste telle que celle développée dans ces travaux de thèse. Il est alors nécessaire de recourir à l'emploi préalable d'une méthode de type recherche directe. Dans le cas des essais dilatométriques, le recours à la méthode probabiliste est gêné par le caractère mal posé du problème direct. L'écrouissage négatif du modèle de comportement élasto-plastique soulève d'importantes difficultés de convergence de l'algorithme de projection plastique et ne garantit pas l'unicité de la solution du calcul direct. La non-linéarité et la non-unicité du problème direct peuvent alors conduire à une non-unicité du résultat de l'inversion et l'identification d'un minimum local.

En outre, signalons que la méthode d'inversion probabiliste peut être mise en œuvre grâce à une bonne connaissance préalable du problème direct, dont on tire profit via les matrices de

covariance et le terme d'information *a priori* de la fonctionnelle. Cela est permis grâce aux études antérieures de l'ANDRA dans le cadre de l'étude des argilites du Callovo-Oxfordien du laboratoire de recherche souterrain de Meuse / Haute-Marne. Ces connaissances préalables facilitent de plus la phase de recherche directe. Le but de la méthode probabiliste est alors d'améliorer la précision du résultat fourni par la recherche directe, de trouver le minimum local associé au résultat de la recherche directe.

Cette inversion illustre également l'importance de la matrice de covariance sur les mesures, permettant de prendre en compte les incertitudes sur ces mesures et de pondérer les mesures douteuses. De fait, ce calcul inverse est la combinaison d'une méthode de recherche directe et d'une méthode probabiliste avec un dosage délicat de l'information *a priori* et des incertitudes sur les mesures.

Le calcul inverse de l'essai dilatométrique montre que les méthodes inverses en géomécanique doivent être utilisées avec prudence, et de préférence après une analyse approfondie du problème direct, particulièrement dans le cas de modèles de comportement et de problèmes directs complexes. Dans de tels cas, il est nécessaire, sur la base d'une bonne connaissance du problème direct, de prendre en compte plus particulièrement l'information *a priori* et les incertitudes sur les paramètres et les mesures. De nombreux points sont ainsi à préciser : incertitudes sur les mesures, voire sur le modèle numérique, valeurs attendues des paramètres recherchés et domaine de variation possible, confiance dans cette information *a priori*... A l'issue de cette étude fine du problème direct, il est possible d'avoir une première idée, la plus précise possible, des valeurs des paramètres que l'on recherche et au minimum de l'objectif à atteindre, c'est-à-dire la précision recherchée du résultat de l'inversion : cherche-t-on la gamme de valeurs des paramètres dont on ne connaît rien, ou la valeur précise de paramètres dont on a déjà une bonne connaissance ? On peut alors définir la fonctionnelle la mieux adaptée à l'objectif recherché et aux connaissances du problème direct, en fonction des informations disponibles, et adopter la technique d'inversion probabiliste développée dans ces travaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] AMADEI B. et STEPHANSSON O. (1997). – Rock stress and its measurement. *Ed. Chapman & Hall*, 2 ed., London, pp. 104-116, 201-276.
- [2] AUVRAY C. (2004). – Essais mécaniques sur les argilites du Mont Terri. Rapport ANDRA C RP 0ENG 04 0183/A.
- [3] DUNCAN FAMA M.E. et PENDER M.J. (1980). - Analysis of the Hollow Inclusion Technique for Measuring *In Situ* Rock Stress. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. And Geomech. Abstr.*, vol. 17, pp. 137-146.
- [4] FOUIAL K. (1997). – Nouvelle méthode d'interprétation des mesures des contraintes par surcarottage adaptée aux roches à comportement non linéaire ou fracturées. Thèse de doctorat présentée à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy, Spécialité Génie Civil.
- [5] GIODA G. et SAKURAI S. (1987). – Back Analysis Procedures for the Interpretation of Field Measurements in Geomechanics. *Int. J. Numer. Anal. Meth. in Geomech.*, vol. 11, pp. 555-583.
- [6] GIOT R. (2004). – Interprétation des mesures de contraintes par relaxation dans les formations argileuses profondes. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine – Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy.

- [7] HOXHA D. et GIRAUD A. (2003). – Modélisation du comportement poro-élasto-plasto-endommageable de l'argilite de Meuse / Haute-Marne. Rapport ANDRA C RP 0ENG 03 0379/A.
- [8] LECAMPION B. (2002). – Sur l'identification des paramètres des lois de comportement des roches argileuses. Thèse de l'Ecole Polytechnique.
- [9] NECHNECH A. (1998). – Modélisation numérique du problème du surcarottage : influence de la loi de comportement de la roche. Thèse de doctorat présentée à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy, Spécialité Génie Civil.
- [10] PIETRUSZCZAK S., LYDZBA D. et SHAO J.F. (2002). – Modelling of inherent anisotropy in sedimentary rocks. *International Journal of Solids and Structures*, vol. 39, pp. 637-648.
- [11] QUIERTANT M. (1999). – Etude des contraintes *in situ* : influences des comportements anélastiques et application de la méthode inverse. Thèse de doctorat de l'Université de Lille I, Spécialité Génie Civil.
- [12] TARANTOLA A. (1987). – Inverse Problem Theory – Methods for Data Fitting and Model Parameter Estimation, Ed. Elsevier.
- [13] TARDIEU N., VAUTIER I. et LORENTZ E. (2001). – Algorithme non linéaire quasi-statique. Manuel de Référence du Code_Aster. Document R5.03.01.
- [14] TORTORELLI D.A. et MICHALERIS P. (1994). – Design Sensitivity Analysis : Overview and Review. *Inverse Problems in engineering*, vol. 1, pp. 71-105.
- [15] Van HEERDEN W.L. (1983). – Stress-Strain Relations Applicable to Overcoring Techniques in Transversely Isotropic Rocks. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. And Geomech. Abstr.*, vol. 20, No. 6, pp. 272-282.
- [16] WOROTNICKI G. (1993). - CSIRO Triaxial stress measurement cell, in *Comprehensive Rock Engineering*, Ed. J.A. Hudson, Pergamon Press, Oxford, Chap. 13, vol. 3, pp. 329-394.



Thèse

par **Sophie MAILLANT**

Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'INPL

Spécialité :
Sciences Agronomiques

Conséquences d'un refroidissement climatique sur le comportement de radionucléides dans les sols du Barrois

Soutenue publiquement le 6 juillet 2005
devant le jury composé de :

Membres du jury :

Directeur de thèse :

J.-L. Morel
Professeur, ENSAIA/INPL, Nancy

Co-directeur de thèse :

G. Echevarria
Maître de Conférences, ENSAIA/INPL, Nancy

Rapporteurs :

G. Shaw
Professeur, Université de Nottingham, Royaume-Uni

M. Kaemerer

Maître de Conférences, Docteur d'état, ENSAT, Toulouse

Examineurs :

E. Leclerc-Cessac
Ingénieur, Andra, Châtenay-Malabry

B. van Vliet-Lanoë
Professeur, USTL, Lille

Invité :

M. Gury
Maître de Conférences, Docteur d'état, UHP, Nancy



Agence nationale
pour la gestion des déchets radioactifs

Positionnement de la thèse dans le programme scientifique de l'ANDRA et apports scientifiques des travaux de recherche

Elisabeth LECLERC, correspondant Andra

Dans le cadre de l'étude de sûreté portant sur le stockage en couche profonde de déchets radioactifs à vie longue menée par l'Andra, il est nécessaire de prévoir le comportement à long terme des radionucléides dans les sols. Dans ce cadre, les recherches menées par l'Andra visent à déterminer l'impact potentiel des transferts de radionucléides depuis les colis de déchets jusqu'à l'Homme. La Règle Fondamentale de Sûreté n°III.2.f, 1991 stipule en particulier que « l'occurrence de glaciations majeures » doit être prise en compte dans l'analyse de sûreté. Dans le cas du site de Meuse/Haute-Marne, cet événement pourrait survenir entre 50 000 et 170 000 ans selon le scénario d'évolution envisagé : naturel ou altéré par les activités humaines (Référentiel du site de Meuse/Haute-Marne, Andra, 2005). Les reconstructions paléo environnementales ainsi que les simulations d'évolution climatique indiquent, pour l'échelle de temps considérée, une évolution vers des états climatiques plus froids et plus secs que l'état actuel. Ces climats périglaciaires correspondraient à des biomes actuels de type steppe toundra et forêt boréale. Les modèles de sûreté considèrent, entre autres, le transfert des radionucléides depuis l'eau de l'exutoire biosphère jusqu'à l'homme via la chaîne alimentaire agricole qui pourraient être maintenue même très contraignantes dans des conditions périglaciaires. Le sol étant le réservoir de nutriments et d'eau des végétaux, quelle que soit la biosphère considérée, il est un compartiment essentiel et central de nombreuses chaînes alimentaires. Il s'agit alors de déterminer l'évolution des facteurs de rétention et de transfert des radionucléides dans les futures conditions bio pédoclimatiques potentielles. Dans ce contexte, l'objectif de la thèse était de déterminer l'impact d'un refroidissement du climat sur l'évolution des sols, en prenant en compte les spécificités d'une région de référence (le Barrois, plateau calcaire bordé de vallées marneuses) et d'en déduire le comportement de radionucléides modèles dans les sols dans ces nouvelles conditions. Nous avons limité l'étude à deux radionucléides : l'iode et le technétium.

Les besoins Andra rejoignent ainsi l'un des enjeux majeurs de la science du sol moderne à savoir la prédiction de l'évolution du fonctionnement des sols à court, moyen et long terme. La démarche prospective utilisée dans ce travail de thèse repose i) sur l'analogie permettant de prévoir l'évolution des sols sous l'influence d'un refroidissement climatique et ii) sur des études en laboratoire et *in situ* en radioécologie montrant le devenir de radioéléments à vie longue dans ces conditions. Elle s'appuie donc dans un premier temps sur la recherche de régions analogues à la région de référence sur le plan géologique mais soumises à des environnements bioclimatiques plus froids. Cette démarche présente trois étapes. La première étape est une caractérisation des sols actuels de la région de référence, ainsi que de leur contexte géologique et topographique. La deuxième étape repose sur la prospection de biomes froids actuels, afin de déterminer les mécanismes pédologiques actifs dans ces conditions et qui pourraient affecter les sols du Barrois en climat froid. La troisième étape est la transposition à la région de référence des résultats obtenus sur les sols analogues, pour prévoir l'évolution des sols de cette région, en conditions froides, en fonction des processus pédologiques.

Le refroidissement climatique pourra affecter le comportement des radionucléides dans les sols d'une part, en modifiant la dynamique de l'eau et donc la mobilité des éléments en solution, et d'autre part, en provoquant des changements dans les propriétés physico-chimiques de ces sols. Les résultats obtenus sur la rétention du technétium et de l'iode dans les sols analogues semblent indiquer qu'en conditions aérobies la diffusion dans la microporosité pourrait favoriser la rétention de ces éléments. En effet, nous avons observé que la dessiccation des terres (processus fréquent dans un sol en conditions naturelles) pourrait augmenter la rétention des éléments en favorisant leur migration vers l'eau piégée dans la microporosité. Pour le technétium, les valeurs du coefficient de distribution eau/sol (K_d) obtenues restent proches de zéro en conditions oxydantes malgré cette rétention. Des valeurs relativement plus élevées ont été obtenues pour cet élément dans les sols de forêt boréale que dans les sols de steppe froide et au bout d'un an d'incubation : K_d était supérieur à 1 L.kg^{-1} dans les premiers. Les sols de forêt boréale étant plus riches en matière organique que les sols de steppe, ces résultats confirment que la matière organique joue un rôle dans la rétention du technétium en

conditions aérobies. L'augmentation du K_d au bout d'un an de temps de contact, montre qu'il est nécessaire de faire des études suivies sur de longues durées. Pour l'iode, les résultats semblent indiquer une relation entre la rétention de cet élément et l'activité biologique. En particulier, nous avons montré que la rétention est plus faible à basse température. En conclusion, ces éléments peuvent être considérés comme mobiles dans les sols analogues en conditions oxydantes. Dans les deux biomes périglaciaires, les sols les plus favorables à la rétention de I et de Tc seraient des sols hydromorphes organiques situés dans les fonds des vallées sur matériaux marneux. En effet, ces sols pourraient devenir des tourbières eutrophes, donc des milieux réducteurs et organiques, avec une zone de battement de nappe, ce qui maximiserait la possibilité de rétention à la fois du technétium et de l'iode.

Par ailleurs, l'étude originale du devenir d'une contamination artificielle en iode stable introduite 15 ans auparavant, dans une tourbière au Canada, prise comme modèle de ces sols organiques a permis d'observer à plus long terme (plus de 10 ans) et en conditions réelles les effets d'une contamination iode. Les résultats obtenus ont montré que deux ans n'avaient pas suffi pour que la contamination de la tourbière atteigne un état d'équilibre. En effet, l'iode s'est dispersé dans la tourbière au cours des dix dernières années ; la quantité d'iode retenue par la tourbe a augmenté, surtout à la surface de la tourbière (K_d multiplié par 6 en 15 ans) ; cette rétention a pu être associée à la présence de substances polyphénoliques dans la tourbe. La dynamique de l'eau dans la tourbière a probablement joué un rôle important sur la répartition de l'iode. L'iode s'est accumulé en surface grâce à la fois aux mouvements ascendants dus à l'évapotranspiration, mais aussi à l'alternance de conditions oxydantes et réductrices dues à la présence d'une zone de battement de la nappe. La tourbe de surface constitue donc un piège pour l'iode. En profondeur, les conditions réductrices maintiennent l'iode sous forme soluble. Cette approche montre la complexité des processus mis en jeu dans les cycles biogéochimiques des éléments dans l'environnement *in-situ* sur le long terme et la nécessité d'études intégrées prenant en compte tous les éléments de l'environnement.

Ces travaux de thèse ont permis de préciser les fourchettes de variation des valeurs des paramètres de transfert utilisés pour les calculs de dose dans les études de sûreté à très long terme dans les conditions spécifiques des biosphères définies dans le contexte du site de Meuse/Haute-Marne. Suivant le biome, ces paramètres devraient être plus ou moins modifiés. Il semble en effet que les caractéristiques des sols du biome boréal puissent être au moins en partie les mêmes que celles du biome tempéré actuel. En revanche, pour la steppe toundra, les paramètres pourraient nécessiter une adaptation afin de prendre en compte l'hydromorphie présente dans la plupart des sols. Par ailleurs, outre l'application spécifique au site Andra, cette démarche de pédologie prospective pourrait également être transposée à d'autres cas similaires, dans un même contexte géologique, sous d'autres conditions climatiques (e.g. réchauffement).

Conséquences d'un refroidissement climatique sur le comportement de radionucléides dans les sols du Barrois

Dans le cadre de l'étude de sûreté du stockage en couche profonde de déchets radioactifs à vie longue menée par l'Andra, il est nécessaire de prévoir le comportement des polluants dans les sols qui pourraient être présents dans plusieurs dizaines de milliers d'années, en réponse aux changements climatiques. Dans le cas particulier du site du laboratoire de recherche de Meuse/Haute-Marne (Est de la France) les reconstructions paléo-environnementales ainsi que les simulations indiquent, pour l'échelle de temps considérée, une évolution vers des états climatiques plus froids et plus secs que l'état actuel. Ces climats périglaciaires correspondraient à des biomes actuels de type steppe-toundra et forêt boréale. Certains scénarios de l'étude de sûreté de l'Andra prennent en compte l'influence de ces évolutions climatiques, géomorphologiques et pédologiques sur le transfert potentiel des radionucléides depuis le stockage jusqu'à la biosphère via un exutoire (eau d'un aquifère). Or les modèles de sûreté considèrent, entre autres, que cette eau puisse servir à l'irrigation de cultures et, bien que très contraignantes, les conditions périglaciaires pourraient permettre le développement d'une agriculture. Le sol étant le réservoir de nutriments et d'eau des végétaux, quelle que soit la biosphère considérée, il est un compartiment essentiel et central de nombreuses chaînes alimentaires. Il s'agit alors de déterminer l'évolution des facteurs de rétention et de dissipation des radionucléides dans les futures conditions biopédoclimatiques potentielles. Dans ce contexte, l'objectif de la thèse était de déterminer l'impact d'un refroidissement du climat sur l'évolution des sols, en prenant en compte les spécificités d'une région de référence (le Barrois, plateau calcaire bordé de vallées marneuses) et d'en déduire le comportement de radionucléides modèles dans les sols dans ces nouvelles conditions. Nous avons limité l'étude à deux radionucléides : l'iode et le technétium.

La période glaciaire pourrait survenir d'ici 50 000 à 170 000 ans selon le scénario d'évolution envisagé : naturel ou altéré par les activités humaines. Le biome steppe-toundra dominerait pendant les périodes les plus froides du refroidissement, avec une végétation herbacée, caractéristique d'un milieu aride : dans ce type de milieu, la température moyenne annuelle (TMA) varie de -17°C à -5°C et les précipitations moyennes annuelles (PMA) varient de 100 à 400 mm et l'eau n'est disponible pour les plantes que pendant deux à trois mois dans l'année. Pendant les périodes moins rigoureuses, la biosphère serait de type forêt boréale, dont le climat est caractérisé par une TMA variant de -4°C à $+5^{\circ}\text{C}$, et des PMA variant de 300 à 1500 mm. La forêt boréale est caractérisée par l'omniprésence des conifères (épicéa, mélèze et sapin). On trouve également des feuillus (charme, chêne), dans les zones les plus chaudes, en particulier dans les zones humides (tremble, bouleau, saule aulne). Dans les biomes froids, et notamment en toundra, la répétition des alternances gel-dégel provoque dans la plupart des matériaux, des phénomènes tels que la cryoturbation, la gélifraction et permet parfois la formation d'un horizon gelé tout au long de l'année (pergélisol). Cette couche de matériau gelé, continue ou discontinue, modifie l'hydrodynamique du sol et du sous-sol en limitant la migration verticale de l'eau. L'absence de drainage, associée à l'occurrence du gel, conditionne alors le fonctionnement des sols et leurs caractéristiques physico-chimiques ainsi que le type de couvert végétal. En effet, la présence de ce pergélisol favorise les phénomènes d'oxydo-réduction dans la couche de sol sus-jacente qui dégèle, tandis que la cryoturbation provoque un mélange des horizons de cette couche. L'accumulation de matière organique (MO) peu décomposée est également caractéristique de nombreux sols dans ces milieux. Il résulte de ces phénomènes des sols de type Cryosols

gleyiques, histiques qui dominent sous toundra. En steppe froide, les sols zonaux sont marqués par la sécheresse du climat et les grandes amplitudes thermiques (chernozem). Les sols de forêt boréale typiques sont des podzols. Cependant sur roche calcaire, les sols peuvent être très différents des sols zonaux et leurs caractéristiques physico-chimiques dépendent surtout du bilan de la dissolution du calcaire. La différenciation des profils est en effet liée au bilan entre la quantité de carbonates fournie au sol par le matériau parental ou par l'eau de ruissellement et la quantité de carbonates dissoute par les précipitations (elle-même liée au degré de fractionnement et à la porosité du matériau). La pluviométrie est donc la première caractéristique du climat qui détermine l'état de carbonatation de la terre fine et, par conséquent, la possibilité d'observer d'autres processus dans le sol. En biome froid sec, les sols restent carbonatés et sont assimilables à des rendzines tandis qu'en biome froid humide, le sol est le plus souvent décarbonaté et présente une accumulation de MO humifiée (sol humo-calcaïque, sol brun calcaïque). Dans ce deuxième cas, la teneur et la texture des insolubles du calcaire mais aussi la situation topographique peuvent permettre certains processus (podzolisation sur calcaire gréseux, hydromorphie en bas de pente). De ce fait, les sols sur calcaire sont plus variés dans ce type de climat froid.

Les processus pédologiques et les caractéristiques des sols déterminent le comportement des éléments radioactifs introduits dans les sols. Les deux radionucléides étudiés, le technétium et l'iode, peuvent être retenus dans les sols sur la matière organique et les oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium. Ils sont sensibles aux conditions rédox. Le technétium est totalement sous forme anionique soluble dans les sols en conditions oxydantes, mais s'associe à la phase solide (notamment la matière organique) lors du passage à des conditions réductrices. La réduction du Tc peut être réalisée par des microorganismes. L'iode est stable sous forme soluble quelles que soient les conditions rédox mais peut être désorbé lors du passage de conditions oxydantes à réductrices. Il peut être adsorbé sur la phase solide (matière organique) grâce à l'activité des microorganismes, qui permettent notamment la réaction de l'iode avec des groupements phénoliques. Dans les conditions physico-chimiques correspondant à celles de la plupart des sols cultivés, ces deux éléments sont disponibles, à la fois pour le prélèvement racinaire par les plantes et pour migrer à travers le profil dans la solution du sol. Dans le végétal, le Tc est réduit lors de réactions avec des molécules organiques. L'iode est prélevé en faibles quantités par la plupart des végétaux, sauf par les espèces aquatiques et semble rester à l'état anionique dans les plantes.

La première étape de notre travail était de proposer un scénario de l'évolution des sols, en tenant compte des spécificités géologiques et géomorphologiques de la région étudiée. Dans ce but, nous avons construit une méthodologie de pédologie prospective et l'avons appliquée au cas particulier de la région du Barrois. Cette démarche pourrait être appliquée à d'autres régions et à d'autres types de changements climatiques. Elle s'appuie sur la recherche de régions analogues à la région de référence sur le plan géologique mais soumises à des environnements bioclimatiques plus froids. Les sols de ces régions pourraient correspondre aux futurs sols de la région de référence. Cette démarche présente trois étapes. La première étape est une caractérisation des sols actuels de la région de référence, ainsi que de leur contexte géologique et topographique. La deuxième étape repose sur la prospection de biomes froids actuels, afin de déterminer les mécanismes pédologiques actifs dans ces conditions et qui pourraient affecter les sols du Barrois en climat froid. La troisième étape est la transposition à la région de référence des résultats obtenus sur les sols analogues, pour prévoir l'évolution des sols de cette région, en conditions froides, en fonction des processus pédologiques. Nous avons identifié les processus pédologiques actifs dans chacune des régions étudiées, ainsi que les caractéristiques des phases minérale et organique dans chaque

type de sol. La matière organique a été analysée plus finement afin d'établir les relations entre l'humification et la structure chimique d'une part et le biome considéré d'autre part. Ces analyses ont consisté en une extraction, suivie du fractionnement chimique de la MO en humines, acides humiques (AH) et acides fulviques (AF). La fraction AH a ensuite été analysée pour sa composition élémentaire et ainsi que par spectroscopie infra-rouge pour déterminer l'abondance relative des différents groupements fonctionnels des molécules.

La région de référence est localisée dans le Barrois qui est constitué de calcaires massifs formant un plateau, parfois surmontés de reliques sableuses et qui alternent avec des bancs marneux formant de larges vallées humides. Nous avons identifié huit unités de sols, pour la majorité calci-magnésiques. Les sols dominants sont les rendzines et les sols bruns calcaires et calciques. La plupart de ces sols sont bien drainés, cultivés et présentent une MO humifiée relativement riche en chaînes aliphatiques. Seuls les sols d'apport alluvio-colluvial sur marnes sont marqués par l'hydromorphie et sont riches en MO fraîche.

Nous avons échantillonné quatre régions analogues sur des matériaux parentaux calcaires : Pays de Bray (tempéré, calcaire massif), Jura (montagnard, calcaire massif), Ontario (tempéré continental, moraine dolomitique), Manitoba (boréal, moraine dolomitique), Saskatchewan (steppe, moraine dolomitique). La première région analogue a permis de valider la méthode. Les sols présents dans le Pays de Bray subissent en effet les mêmes processus et présentent les mêmes caractéristiques que ceux de la région de référence. Les sols du Jura sont assez différents de ceux de la région de référence, en particulier à cause des précipitations importantes qui conduisent à la décarbonatation totale des profils sur roche mère calcaire en place. Seuls les matériaux finement divisés donnent lieu à des sols carbonatés. Les sols prélevés dans cette région analogue mettent aussi en évidence l'importance de la position topographique : les sols sont peu profonds et rajeunis dans les pentes (zones sensibles à l'érosion) alors qu'ils peuvent être très épais et lessivés dans les zones de colluvionnement. Dans les sols de l'étage montagnard, la MO est peu humifiée, contient une faible proportion d'humine, beaucoup d'AF, et les AH sont riches en groupements « oxygénés » (carboxyles). En forêt boréale, les sols peuvent varier rapidement en fonction du régime hydrique local. Ainsi des sols carbonatés légèrement brunifiés se forment en conditions drainantes tandis que des sols très organiques se forment en conditions hydromorphes. Malgré l'humidité et le froid, l'activité biologique de ces sols est assez bonne, grâce au contexte calcaire qui maintient un pH élevé. Grâce à cette activité biologique, la MO évolue vers des formes condensées. Les sols échantillonnés en forêt boréale sont souvent bien pourvus en MO, en relation avec la couverture végétale forestière et les faibles températures de la longue saison hivernale qui limitent la biodégradation dans ces sols. Les sols de steppe froide continentale sont caractérisés par un profil de type chernozem (mélanisation et calcification), parfois marqué par l'hydromorphie en bas de pente, ou par l'érosion avec départ ou accumulation de particules et notamment de MO. La MO de ces sols présente quelques analogies avec celle des sols calcaires tempérés (rendzine et sol brun calcaire), du point de vue du taux d'humification et de la teneur en humine. Le contexte calcaire est en effet favorable, particulièrement sous des climats assez secs, à une stabilisation de la MO. Cependant, les AH et les humines des sols de steppe froide seraient plus condensés que ceux de climat tempéré.

Les régions analogues étudiées correspondent à une gamme de bilans hydriques climatiques avec dans l'ordre décroissant, montagne > tempéré > boréal > steppe. Les deux premiers biomes sont caractérisés par des précipitations assez bien réparties dans l'année, tandis que les deux derniers sont au contraire caractérisés par des climats très contrastés. Dans ces régions analogues, dans les sols bien drainés sur matériau parental calcaire, les processus principaux sont : la décarbonatation (montagne et tempéré), la brunification (montagne, tempéré et boréal), la mélanisation (steppe). Cependant dans toutes ces régions, les processus

pédologiques sont largement influencés par le régime hydrique et les mouvements de l'eau dans le sol, qui dépendent non seulement du contexte climatique local mais aussi de la topographie. Le régime hydrique détermine en effet l'abondance du calcaire, qui bloque l'évolution de la MO et du profil de sol. Ces informations ont permis de construire des scénarios d'évolution des huit unités de sols de la région de référence en conditions périglaciaires. Les sols de forêt boréale seraient peu différents des sols actuels, de type Cambisol et Leptosol. Ils pourraient s'enrichir en MO fraîche suite à un ralentissement de la minéralisation dû à plusieurs facteurs : la présence d'une forêt de résineux, le ralentissement de l'activité biologique par le froid et la stabilisation de la MO par le calcium. Des reliques de pergélisol pourraient être présentes dans les versants exposés au Nord, lorsque la forêt boréale ferait suite à un biome de type steppe-toundra. Des sols hydromorphes, parfois organiques, mais avec une MO évoluée grâce au contexte calcaire (tourbière eutrophe), pourraient se former dans les vallées creusées dans les matériaux marneux. En contexte de steppe-toundra, la couverture pédologique de la région de référence pourrait être dominée par des sols caillouteux, cryoturbés ou non, similaires à des rendzines (Leptosols et Regosols) et des sols cryoturbés hydromorphes liés à la présence d'un pergélisol (Cryosols stagniques). La couverture végétale serait probablement discontinue, peu dense, liée à l'occurrence de cryoturbation. En outre, les zones d'écoulement de l'eau seraient érodées et peu végétalisées (sauf en contexte marneux). Un humus de type moder pourrait se constituer là où la végétation serait la plus abondante. Mis à part la cryoturbation et la solifluxion, les processus mineurs seraient la brunification, la carbonatation secondaire et la gleyification. Les plus grandes différences entre les sols de steppe-toundra et les sols actuels concerneraient la disparition des sols colluviaux, l'extension des zones hydromorphes (apparition de tourbières peu acides dans les fonds de vallée sur matériaux marneux) et l'accumulation de MO humifiée dans des humus de type moder dans ce biome. Vu la similarité des sols entre le biome boréal et le biome tempéré, le passage de l'un à l'autre n'impliquerait pas de changement majeur. Le passage de la forêt boréale à la steppe-toundra correspondrait à l'apparition du pergélisol et de cryoturbation dans les sols présents. Lors de la transition inverse, la MO fraîche accumulée serait minéralisée et humifiée, des colluvions et alluvions pourraient s'accumuler dans les zones basses des paysages, notamment si les sols étaient cultivés. Les faibles différences observées entre les sols périglaciaires et les sols actuels sont liées à l'aridité des climats boréaux et de steppe-toundra et à la nature calcaire du sous-sol de la région. Les caractéristiques physico-chimiques les plus affectées par ce changement climatique semblent être d'une part la quantité et le type de MO, ce qui se répercuterait sur la valeur de la CEC, et d'autre part le potentiel rédox, dans certains cas. Ces changements pourraient avoir des conséquences sur le comportement de radionucléides.

Le refroidissement climatique pourra affecter le comportement des radionucléides dans les sols d'une part, en modifiant la dynamique de l'eau et donc la mobilité des éléments en solution, et d'autre part, en provoquant des changements dans les propriétés physico-chimiques de ces sols. Nous avons étudié en conditions contrôlées, les propriétés de rétention de sols ayant évolué en conditions climatiques froides, prélevés dans les régions analogues, pour deux radioéléments, l'iode (isotope 127, stable) et le technétium (isotope 99, radioactif). Ces deux éléments sont réputés mobiles dans les sols cultivés. Les études de rétention de l'iode et du technétium ont été réalisées à partir d'une méthode alternative aux suspensions de terre en solution aqueuse, pour se rapprocher davantage des conditions réelles. Le principe de cette méthode est d'incuber les terres à leur capacité au champ en les humectant avec la solution contenant l'élément étudié. Pour le technétium, ces incubations ont eu lieu à température ambiante. Pour l'iode, les incubations ont été réalisées à deux températures -

ambiante et à 6°C- et ce tout en surveillant l'activité biologique par mesure des émissions du CO₂ respiré. Les sols étudiés présentaient des teneurs en MO similaires. Les résultats de ces expériences ont ensuite été combinés aux scénarios possibles d'évolution des sols pour prévoir le transfert potentiel de l'iode et du technétium dans les sols de la région d'étude, en conditions climatiques froides. Cette étude sur la rétention du technétium et de l'iode dans les sols analogues semble indiquer qu'en conditions aérobies la diffusion dans la microporosité pourrait favoriser la rétention de ces éléments. En effet, nous avons observé que la dessiccation des terres (processus fréquent dans un sol en conditions naturelles) pourrait augmenter la rétention des éléments en favorisant leur migration vers l'eau piégée dans la microporosité. Pour le technétium, les valeurs de K_d obtenues restent proches de zéro en conditions oxydantes malgré cette rétention. Des valeurs relativement plus élevées ont été obtenues pour cet élément dans les sols de forêt boréale que dans les sols de steppe froide et au bout d'un an d'incubation : K_d était supérieur à 1 l kg⁻¹ dans les premiers. Les sols de forêt boréale étant plus riches en MO que les sols de steppe, ces résultats confirment que la MO joue un rôle dans la rétention du Tc en conditions aérobies. L'augmentation du K_d au bout d'1 an de temps de contact, montre qu'il est nécessaire de faire des études de longue durée. Pour l'iode, les résultats semblent indiquer une relation entre la rétention de cet élément et l'activité biologique. En particulier, nous avons montré que la rétention est plus faible à basse température. Les résultats obtenus sur l'iode et le technétium permettent d'évaluer les zones de rétention et de mobilité de ces deux éléments dans les sols de la région de référence. D'après nos scénarios d'évolution des sols et les caractéristiques des deux éléments étudiés, le Tc serait globalement plus retenu dans les sols de steppe-toundra que dans ceux de forêt boréale du fait de la présence d'un pergélisol et des conditions réductrices induites, dans le premier cas et ce malgré la plus grande proportion de MO dans les sols de forêt boréale. L'iode en revanche, moins sensible aux variations du potentiel redox, serait davantage retenu dans les sols de forêt boréale, plus riches en MO que ceux de steppe-toundra. Cependant, les valeurs de K_d obtenues, tant pour Tc que pour I, étant assez faibles, ces éléments peuvent être considérés comme mobiles dans les sols analogues en conditions oxydantes. Dans les deux biomes périglaciaires, les sols les plus favorables à la rétention de I et de Tc seraient des sols hydromorphes organiques situés dans les fonds des vallées sur matériaux marneux. En effet, ces sols pourraient devenir des tourbières eutrophes, donc des milieux réducteurs et organiques, avec une zone de battement de nappe, ce qui maximiserait la possibilité de rétention à la fois du technétium et de l'iode. Nous avons exprimé ces résultats sous forme de cartes prévisionnelles de rétention pour chacun de ces éléments, pour les deux biomes périglaciaires.

Si les effets immédiats (1 à 5 ans) d'une contamination en Tc ou en I sont relativement bien connus grâce à des expérimentations en laboratoire avec des temps de contact courts, les effets à plus long-terme (plus de 10 ans) en conditions réelles, sont souvent extrapolés à partir de ces mêmes données. Ces valeurs introduisent un biais par rapport à la situation réelle. Les sols organiques étant particulièrement favorables à la rétention de l'iode et du technétium, et, comme nous l'avons indiqué, en conditions périglaciaires, de tels sols étant susceptibles de se former dans la région de référence, ils pourraient alors constituer des zones de rétention de certains polluants comme l'iode et le technétium, éventuellement présents dans les eaux parvenant dans ces sols. Nous avons donc étudié le devenir d'une contamination artificielle en iode stable dans une tourbière, prise comme modèle de ces sols organiques, la contamination ayant eu lieu 15 ans avant notre investigation. Ce site expérimental couvrant 0.6 ha était situé sur le bouclier canadien dans la forêt boréale. La tourbière avait évolué en conditions naturelles pendant cette période. Nous avons comparé la situation aux observations faites sur

le même site peu de temps (1 à 2 ans) après la contamination. Ceci nous a permis de tester si la contamination avait atteint un état d'équilibre rapidement et si le vieillissement pourrait favoriser ou au contraire diminuer la disponibilité de l'iode dans la tourbe. Nous avons donc caractérisé l'état de la contamination, au niveau de la tourbe, de l'eau de la nappe et de la végétation et étudié également l'ultrastructure et la structure chimique de la tourbe pour établir une relation entre celles-ci et la rétention de l'iode. Nous avons déterminé la teneur en iode totale de l'eau de la nappe en 60 points du site, grâce à des piézomètres enfoncés à 40 cm et 90 cm de profondeur, ainsi que le coefficient de distribution (K_d) « naturel » de la tourbe pour deux profondeurs (0-30 cm et 30-50 cm) et la teneur en iode des 5 espèces végétales majoritaires présentes sur le site. L'étude de l'ultrastructure de la tourbe par microscopie électronique à transmission (MET) visait à identifier les structures minérales, organiques, végétales ou microbiennes, associées à l'iode. Les résultats obtenus dans cette étude ont montré que deux ans n'avaient pas suffi pour que la contamination de la tourbière atteigne un état équilibre. En effet, l'iode s'est dispersé dans la tourbière au cours des dix dernières années ; la quantité d'iode retenue par la tourbe a augmenté, surtout à la surface de la tourbière (K_d multiplié par 6 en 15 ans) ; cette rétention a pu être associée à la présence de substances polyphénoliques dans la tourbe grâce au MET. Cependant nos résultats ne permettent pas de savoir si au moment de notre investigation, la contamination était stabilisée. Néanmoins, nos résultats signifient que les cycles géochimiques des éléments doivent être considérés sur le long terme. La dynamique de l'eau dans la tourbière a probablement joué un rôle important sur la répartition de l'iode. L'iode s'est accumulé en surface grâce à la fois aux mouvements ascendants dus à l'évapotranspiration, mais aussi à l'alternance de conditions oxydantes et réductrices dues à la présence d'une zone de battement de la nappe. La tourbe de surface constitue donc un piège pour l'iode. L'association de l'iode aux substances polyphénoliques est probablement liée à l'activité microbienne de l'acrotelme (partie vivante du tapis de la tourbière). En profondeur, les conditions réductrices maintiennent l'iode sous forme soluble et l'élément peut donc migrer vers la périphérie du site, sous l'effet de mécanismes diffusionnels et de l'écoulement de la nappe. Ces observations confirment qu'en conditions périglaciaires, à l'échelle du paysage, les sols organiques pourraient être des zones de rétention d'iode. Enfin, nous avons identifié les cypéracées (*Carex sp.*) comme étant des accumulateurs d'iode. Ces végétaux, éventuellement présents en conditions périglaciaires dans la région de référence, favoriseraient donc le transfert de l'iode vers la biosphère.

La démarche prospective reposant sur l'analogie et des études en laboratoire et *in situ* a permis de prévoir l'évolution des sols sous l'influence d'un refroidissement climatique et de prévoir le devenir de radioéléments à vie longue dans ces conditions. Ces résultats permettent de préciser les valeurs des paramètres utilisés pour les calculs de sûreté préalables au stockage de déchets radioactifs dans les conditions spécifiques du site de Meuse/Haute-Marne. Suivant le biome, ces paramètres devraient être plus ou moins modifiés. Il semble en effet que les caractéristiques des sols du biome boréal puissent être au moins en partie les mêmes que celles du biome tempéré actuel. En revanche, pour la steppe-toundra, les paramètres pourraient nécessiter une adaptation afin de prendre en compte l'hydromorphie présente dans la plupart des sols. Par ailleurs, outre l'application spécifique au site Andra, notre démarche de pédologie prospective pourrait également être transposée à d'autres cas similaires, dans un même contexte géologique, sous d'autres conditions climatiques (e.g. réchauffement) et/ou pour d'autres types de polluants (autres radionucléides et éléments en trace métalliques). Dans d'autres régions, différant notablement sur le plan géologique, ces résultats ne peuvent pas être appliqués directement, en raison du contexte spécifiquement calcaire de la région que nous avons étudiée. Cependant, la méthode de pédologie prospective

que nous avons testée pourrait être utilisée dans ce cas également. Ces applications nécessiteraient de prendre en compte les spécificités géologiques et topographiques de ces autres sites.



Thèse

par **Emmanuel RINNERT**

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université
Henri Poincaré, Nancy I

Spécialité :
Chimie et Physico-chimie
Moléculaires

Etats d'hydratation d'argiles suivis par analyses vibrationnelles de l'eau et des hydroxyles dans le proche infrarouge : Applications aux systèmes saponite et bentonite.

Soutenue publiquement le 17 décembre 2004
devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Président :

A. Delville
Directeur de recherche, CRMD, Orléans

Rapporteurs :

P. Levitz
Directeur de recherche, Ecole Polytechnique, Palaiseau

P. Turq
Professeur, LI2C Jussieu, Paris

Examineurs :

B. Humbert
Professeur, UHP Nancy I - LCPME, Villers-lès-Nancy

C. Carteret
Docteur, UHP Nancy I - LCPME, Villers-lès-Nancy

N. Michau
Docteur, Ingénieur Andra, Châtenay-Malabry

Invité :

L. Michot
Directeur de recherche, INPL - LEM, Vandœuvre

POSITIONNEMENT DE LA THESE DANS LE PROGRAMME SCIENTIFIQUE DE L'ANDRA ET APPORTS SCIENTIFIQUES DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Nicolas Michau (Andra)

Contexte

Dans le cadre des recherches conduites par l'Andra sur la faisabilité d'un stockage en formation géologique profonde pour les déchets radioactifs de haute activité à vie longue, les matériaux argileux gonflants, de type bentonite, sont envisagés pour constituer différents ouvrages de confinement : barrière ouvragée et bouchon d'alvéole, scellement de puits et de galerie. La capacité de confinement de l'argile est en partie liée à son comportement en présence d'eau. En effet, la disponibilité, la mobilité et le statut de l'eau dans les argiles sont des éléments essentiels dans le déroulement d'expérimentations portant sur l'altération géochimique, la rétention ou les couplages de thermo – hydro – mécaniques. De même, les modélisations géochimiques doivent pouvoir bénéficier de la connaissance du comportement physico-chimique de l'eau dans les ouvrages en argile de forte densité, notamment à travers la notion d'état de l'eau : « eau libre » et « eau liée ».

La thèse dans le programme scientifique

Le programme scientifique de l'Andra identifie différentes actions à entreprendre pour mieux comprendre le comportement des barrières ouvragées en bentonite, notamment le besoin « d'évaluer l'état de l'eau dans les argiles compactées (contenu en eau, statut énergétique : eau libre, eau liée, eau fortement liée) en fonction des caractéristiques cristallographiques et de compacité du matériau argileux ».

En ce sens, la thèse d'Emmanuel Rinnert s'inscrit clairement dans le programme de recherche de l'Andra.

La définition du travail de thèse

L'objectif de la thèse est d'étudier les mécanismes et les paramètres principaux de l'hydratation des matériaux argileux gonflants de type bentonite, en fonction de la température et de l'humidité relative. Les résultats visés concernent l'identification des mécanismes d'hydratation des argiles et l'évaluation qualitative et quantitative des états de l'eau dans une argile compactée.

Les travaux de thèse s'appuient sur une stratégie expérimentale en trois points :

- acquisition de spectres de vibration, en proche infrarouge et Raman, sous pression de vapeur d'eau et température contrôlées ;
- comparaison des isothermes d'adsorption ainsi construites avec celles obtenues par les techniques gravimétriques classiques ;
- traitement des profils spectraux en vue de la quantification des différents états de l'eau.

De plus, des analyses complémentaires de diffraction des rayons X et de diffraction de neutrons sont effectués afin de préciser les mécanismes d'hydratation.

Les essais en laboratoire ont porté sur deux types de matériaux argileux : des saponites de synthèse de charges connues et modulables et la bentonite du Wyoming MX-80, constituée

de smectite à 80% environ et utilisée depuis 1999 pour l'ensemble des travaux conduits sur les argiles par l'Andra. Il est à noter que des expériences de synthèse de saponites ont été tentées, mais les résultats initiaux peu convaincants ont conduit à faire appel à J.-L. Robert (Institut des Sciences de la Terre d'Orléans) pour les mettre en oeuvre.

Résultats

Cette étude nécessite l'acquisition de spectres de vibration, proche infrarouge et Raman, sous pression de vapeur d'eau et température contrôlées. Un dispositif expérimental est conçu, réalisé puis validé. Il permet des analyses dans des gammes de P/P_0 (de 10^{-6} à 0,99) et de température (de 30°C à 80°C) représentatives des conditions de stockage. Les spectres en proche infrarouge sont traités numériquement et permettent de reconstruire les isothermes d'adsorption d'eau quantitatives. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux dérivant des techniques gravimétriques classiques (collaboration avec le LEM à Nancy). Cette technique permet de disposer en chaque point de l'isotherme de la quantité d'eau et des informations relatives au matériau et à la nature de l'eau adsorbée.

L'approche pluridisciplinaire (spectroscopies de vibration, diffraction des rayons X et de neutrons, analyse thermique à vitesse contrôlée, gravimétrie d'adsorption d'eau et simulations grand canonique Monte Carlo) permet de décrire les mécanismes de l'hydratation ainsi que la localisation et l'organisation des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire des saponites. L'étude de saponites de synthèse offrant deux charges de feuillets différentes (0,4 ou 0,7) et trois cations compensateurs (Na^+ , K^+ ou Ca^{2+}) a permis de montrer que le cation est l'acteur principal de la structuration de l'eau dans l'espace interfoliaire et, par conséquent, du gonflement. Par exemple, le potassium K^+ s'avère très difficile à extraire de la cavité ditrigonale de la saponite lors de l'hydratation : pour la charge 0,7, il reste localisé au niveau de la substitution au-delà de $P/P_0=0,90$. La conséquence directe est que, à $P/P_0=0,40$ par exemple, la saponite 0,7 K adsorbe quatre fois moins de molécules d'eau que le même échantillon échangé au sodium. On note que les feuillets d'argile apparaissent comme des surfaces hydrophobes dans un milieu très hydrophile : aucune molécule d'eau n'est adsorbée à leur surface, le cation est le site préférentiel d'adsorption puis, les molécules d'eau suivantes s'adsorbent sur les molécules des cations.

L'étude de l'effet de la température sur l'hydratation des saponites sodiques tend à montrer que le film d'eau interfoliaire reste structuré en deux dimensions jusqu'à plus de 95% d'humidité relative à 80°C alors que le passage à un réseau tridimensionnel est observé dès 60% d'humidité relative à 30°C. Une autre conséquence est qu'à $P/P_0=0,80$, la quantité d'eau adsorbée par un même échantillon est trois fois plus grande à 30°C qu'à 80°C.

La méthode est ensuite appliquée à l'hydratation de la bentonite MX80. L'accent est mis sur le rôle des 20% en masse de phases minérales accessoires de cette argile naturelle : un enrichissement de l'espace interfoliaire des smectites en cations divalents (Ca^{2+} et/ou Fe^{2+}) est mis en évidence malgré l'absence d'eau liquide, indice d'un processus d'échange d'ions en conditions non saturées ; de plus, la porosité intergranulaire est modifiée par la présence des phases accessoires et, par conséquent, la quantité d'eau adsorbée à $P/P_0 > 0,80$ varie entre la fraction smectitique et la bentonite.

Enfin, un traitement des spectres permet de différencier et de quantifier deux types d'eau : de l'eau adsorbée sur les cations, et de l'eau engagée dans un réseau de liaisons hydrogène appelée eau auto associée (spectralement proche de l'eau liquide). Pour les saponites, il apparaît que, jusqu'aux alentours de $P/P_0=0,6$, l'eau des cations qui est majoritaire. Au-delà, l'eau auto associée augmente fortement jusqu'à devenir prédominante, la quantité d'eau sur les cations restant quasi-constante. Les six échantillons de saponite analysés adsorbent autour de trois molécules d'eau sur le cation dès que P/P_0 dépasse 0,3, à l'exception de la

saponite 0,7 K. La nature du cation n'influence que très peu la quantité d'eau adsorbée sur le cation. En revanche, la quantité d'eau auto associée présente des évolutions très différentes d'un échantillon à l'autre. Pour résumer les tendances, la quantité d'eau auto associée augmente avec la charge du feuillet (à l'exception de 0,7 K) et selon le cation dans l'ordre suivant : K, Na et Ca. Par exemple, l'eau auto-associée est plus abondante dans le cas de la saponite 0,7 Ca que de la saponite 0,4 K. L'application de cette méthode à l'analyse de l'eau de la bentonite révèle une évolution de l'eau auto-associée très similaire, tant en P/P_0 qu'en quantité, à celle des saponites. En revanche, la quantité d'eau des cations ne cesse d'évoluer tout au long de l'isotherme : il s'agit de molécules d'eau qui s'adsorbent sur les cations des minéraux accessoires, dans la porosité intergranulaire.

Il est tout à fait raisonnable de penser qu'il existe des échanges entre les deux types de molécules d'eau, que l'eau des cations est immobilisée par ces derniers (le cation peut toutefois être mobile) et que l'eau auto-associée est relativement mobile.

Apports des travaux et perspectives

Les travaux d'Emmanuel Rinnert permettent de dégager plusieurs points marquants.

- La spectroscopie vibrationnelle permet d'acquérir des informations qualitatives et quantitatives sur le processus d'hydratation des argiles, à humidité relative et températures contrôlées, dans les domaines de valeurs compatibles avec les conditions de stockage ;
- Le processus d'hydratation des argiles est contrôlé par le cation interfoliaire, la charge du feuillet, mais également par la nature des phases accessoires du matériau et la température ;
- La réactivité des argiles, et notamment l'échange d'ions, peut s'exprimer bien avant la saturation complète en eau du milieu argileux ;
- Il est possible de distinguer qualitativement et quantitativement une « eau libre » et une « eau liée » en fonction du type de liaison dans laquelle elle est engagée.

Au-delà des aspects méthodologiques et fondamentaux abordés dans la thèse, l'Andra retient deux aspects des résultats de la thèse d'Emmanuel Rinnert, en termes de perspectives. Tout d'abord, l'humidité relative à partir de laquelle l'échange d'ions se manifeste doit être précisé, car ce phénomène pourrait être un indicateur du seuil de déclenchement des processus géochimiques. Enfin, il a été observé une répartition entre « eau libre » et « eau liée » sur des critères spectroscopiques mais la dynamique d'échange entre les deux états reste à déterminer. Ceci doit permettre, en particulier, de mieux contraindre les modélisations couplées géochimie-transport, pour lesquelles le bilan de masse sur l'eau disponible pour le développement des réactions (l'« eau libre ») a d'importantes répercussions sur l'extension simulée des perturbations.

Etats d'hydratation d'argiles suivis par analyses vibrationnelles de l'eau et des hydroxyles dans le proche infrarouge : Applications aux systèmes saponite et bentonite.

Dans le cadre de l'étude de faisabilité du stockage en formation argileuse profonde, il est nécessaire d'évaluer les capacités de confinement des barrières géologiques et ouvragées. Dans ce but, l'eau est étudiée car elle joue un rôle majeur dans l'évolution à long terme d'un éventuel stockage. Sur une dizaine de milliers d'année, elle pourrait en effet corroder les conteneurs, dissoudre les éléments radioactifs, puis les disperser. Il est donc important de comprendre et prévoir comment les éléments radioactifs peuvent se déplacer, « migrer », dans l'eau de la couche argileuse. Un élément dissous peut être emmené par diffusion en suivant un gradient de concentration et/ou par convection en suivant le mouvement de l'eau. Ainsi, la disponibilité et la mobilité de l'eau dans les argiles doivent être connues. De plus, le statut de l'eau dans un milieu poreux particulier conditionne l'interprétation d'expériences d'altération géochimique, de rétention et de thermo – hydro – mécanique (THM). De même, les modélisations géochimiques devraient bénéficier de la connaissance du comportement physico-chimique de l'eau dans les ouvrages en argiles de forte densité. Pour répondre aux préoccupations liées à la diffusion des polluants à travers des milieux poreux, il est fondamental de décrire correctement les états de l'eau, vecteur des transports. Le but de cette étude est, par la même occasion de clarifier les notions « d'eau libre » et « d'eau liée ».

Ce travail s'intéresse à des milieux dans lesquels l'eau ne peut pas être considérée comme majoritairement en phase liquide. C'est-à-dire des milieux dans lesquels les molécules d'eau sont confinées dans des espaces dont au moins une dimension est de l'ordre de quelques nanomètres. Dans cette définition entrent des solides non déformables poreux aussi bien que des systèmes gonflants, tels que les bentonites envisagées en vue du stockage en formation argileuse profonde. Le gonflement, en présence d'eau, des smectites, par exemple extraites de bentonites, est un problème relativement ancien. Dès 1954, Norrish montre l'existence de deux régimes d'hydratation dans son article « the swelling of montmorillonite » (Norrish, 1954) : le premier régime révèle un gonflement dépendant du potentiel chimique de l'eau de manière non linéaire : il s'agit du gonflement cristallin qui apparaît lors de l'équilibre montmorillonite – vapeur d'eau. Le second régime d'hydratation a lieu à plus fort potentiel chimique de l'eau. Dans cette zone, le gonflement est proportionnel au potentiel ; il s'agit du gonflement osmotique. Cette étude s'intéresse uniquement au régime de gonflement cristallin en accord avec les humidités relatives faibles mesurées dans les formations argileuses profondes. L'eau est alors considérée comme confinée dans la matrice d'argile ; ceci a notamment pour conséquence de perturber les propriétés macroscopiques classiques d'acido - basicité, d'échange d'ions, de solvation d'espèces chargées ou non, d'oxydoréduction et d'adsorption - désorption aux surfaces (par exemple, Guillaume, 2002).

Une meilleure compréhension de ces équilibres dans de tels systèmes nécessite des approches à l'échelle moléculaire. Les compétences et les métiers en physico-chimie, notamment en spectroscopies moléculaires, acquis au sein de l'équipe de Chimie et Spectrochimie des Interfaces du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) ont déjà permis d'atteindre un tel objectif pour des solides de composition simple tels que des silices amorphes, des hydroxydes lamellaires d'aluminium et de zinc (Humbert, 1991 ; Phambu, 1996 ; Carteret, 1999 ; Merlin, 1999). Susceptible d'interagir avec des sites spécifiques, l'eau est aussi une excellente sonde moléculaire pour révéler des hétérogénéités à l'échelle nanométrique d'une surface d'un solide. Deux récentes thèses de l'équipe ont permis de développer des systèmes expérimentaux couplant spectrométries vibrationnelles infrarouge et/ou Raman à des mesures d'isothermes d'adsorption d'eau ou d'humidité relative (Carteret, 1999 ; Merlin, 1999). La spectrométrie infrarouge permet de qualifier et de quantifier les différentes structures de l'eau adsorbée

dans le milieu poreux et d'identifier les sites d'adsorption (Carteret, 1999). Parallèlement, les changements structuraux induits par l'eau adsorbée sont suivis par spectroscopie de diffusion Raman (Merlin, 1999). L'étude concomitante des spectres de vibration de l'eau et des espèces de surface fournit une vision des structures créées ou annihilées lors des processus d'hydratation.

Afin de compléter et de consolider nos interprétations spectroscopiques à l'échelle moléculaire du problème, nous avons décidé de nous appuyer sur une collaboration avec le Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) pour leur approche macroscopique et thermodynamique des matériaux argileux. La structure des couches d'eau superficielles aux interfaces solide - vapeur sont étudiées depuis de nombreuses années en raison de leur importance sur les phénomènes d'adsorption et de transfert. Les études actuelles et passées portent sur des argiles naturelles et synthétiques (Bérend, 1991 ; Villieras, 1991 ; Pelletier, 1999 ; Vantelon, 2001), des silicates lamellaires (Eypert-Blaison, 2001) et des hydrotalcites (Defontaine, 2004). Les aspects quantitatifs et énergétiques de l'adsorption d'eau (gravimétrie d'adsorption d'eau et analyses thermiques), l'évolution structurale des matériaux (diffraction des rayons X et diffraction de neutrons (ILL) sous pression de vapeur d'eau contrôlée) et l'analyse des populations d'eau par spectroscopie moyen infrarouge sont étudiés conjointement.

Le but de ce projet est d'étendre les études antérieures des matériaux relativement simples (silices, hydroxydes d'aluminium et de zinc) à des systèmes plus complexes et plus proches de ceux rencontrés dans les barrières ouvragées. Il est à noter que ceci implique une connaissance non seulement des états de l'eau mais aussi des hétérogénéités des surfaces minérales accessibles à l'eau. Afin d'extraire les paramètres pertinents à la description des phénomènes d'hydratation - déshydratation dans les argiles, nous avons choisi d'avoir, dans un premier temps, un matériau aux paramètres physico-chimiques contrôlés. Les saponites de synthèse, $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{M}^{z+}_{x/z}$, ont été sélectionnées parce que leur composition cristallographique est rigoureusement contrôlée, et leur charge x peut être modulée lors de la synthèse afin de couvrir un large domaine (saponites de basses et hautes charges, i.e. 0,3 à 0,7 par demi-maille). Nous avons réalisé des expériences de synthèse de saponites après avoir mené une revue bibliographique. Cependant, les expériences n'ayant abouti qu'à des matériaux non cristallisés, nous avons confié ces synthèses à un spécialiste, J.-L. Robert de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans. La montmorillonite naturelle, extraite de la MX-80 étudiée dans les programmes en cours de l'Andra, a pu ensuite être étudiée en se référant aux études approfondies des saponites.

Cette étude a été rendue possible grâce à l'acquisition de spectres de vibration, proche infrarouge et Raman, sous pression de vapeur d'eau et température contrôlées. Nous avons conçu, réalisé puis validé un dispositif expérimental au laboratoire (figure 1). Les caractéristiques techniques de cet appareil original permettent des analyses dans des gammes larges de P/P_0 – de 10^{-6} à 0,99 – et de température – de 30°C à 80°C –. Moyennant un traitement adéquat des spectres, nous pouvons construire des isothermes d'adsorption d'eau quantitatives qui sont en parfait accord avec les techniques gravimétriques habituellement utilisées. A chaque point de l'isotherme correspond une quantité d'eau mais également un spectre contenant les informations relatives au matériau et à la nature de l'eau adsorbée. Notre dispositif permet de plus d'acquérir des résultats dans des domaines de température proche de 100°C qui sont rarement sondés par les méthodes gravimétriques. H_2O n'est pas le seul adsorbant possible ; nous avons également effectué des mesures avec D_2O sachant que d'autres adsorbats sont envisageables.

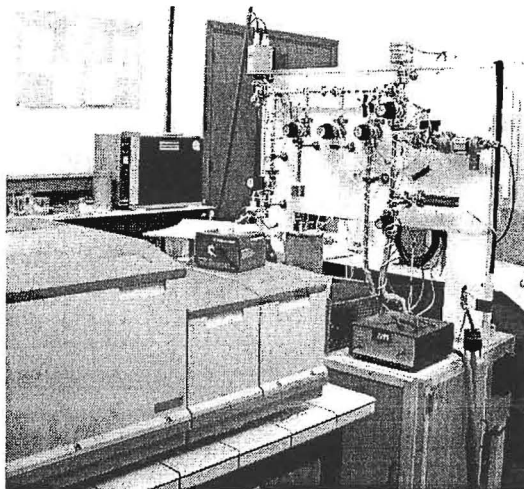


Figure 1 : photographie du dispositif d'analyse conçu pour cette étude.

L'étude concomitante des spectres de vibration et une approche pluridisciplinaire originale (Diffraction de Rayons X et de neutrons, Analyse Thermique à Vitesse Contrôlée, gravimétrie d'adsorption d'eau et simulations Grand Canonique Monte Carlo) permettent de décrire les mécanismes de l'hydratation ainsi que la localisation et l'organisation des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire des saponites (tableau 1). Grâce à la diversité des échantillons synthétiques – deux charges ($x=0,4$ ou $0,7$) et trois cations compensateurs ($M^{z+}_{x/2} = Na^+$ ou K^+ ou Ca^{2+}) –, l'influence des paramètres charge et nature du cation compensateur est établie sur l'hydratation : le cation se révèle être l'acteur principal de la structuration de l'eau dans l'espace interfoliaire et, par conséquent, du gonflement ; par exemple, le potassium K^+ s'avère très difficile à extraire de sa cavité ditrigonale lors de l'hydratation, à tel point que, pour la charge $x=0,7$, il reste localisé au niveau de la substitution au-delà de $P/P_0=0,90$. La conséquence directe sur la quantité d'eau adsorbée est que, à $P/P_0=0,40$ par exemple, la saponite $0,7 K$ adsorbe quatre fois moins de molécules d'eau que le même échantillon échangé au sodium (figures 2 et 3). Notons qu'aucune molécule d'eau n'est adsorbée sur les feuillets (si ce n'est une part infime à l'extérieur des particules). Ces derniers apparaissent comme des surfaces hydrophobes dans un milieu très hydrophile : c'est le cation qui est le site préférentiel d'adsorption puis, les molécules d'eau suivantes s'adsorbent sur les molécules des cations (figure 3).

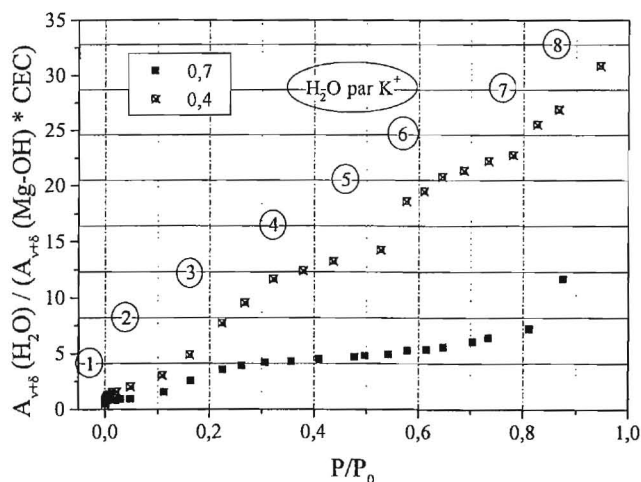


Figure 2 : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge des saponites 0,4 et 0,7 K. Normation par rapport aux nombres de cations interfoliaires. Présentation d'une échelle en nombre de molécules d'eau par cation.

Tableau 1 : récapitulatif des étapes d'hydratation de la saponite 0,7 Na. Contribution de chaque technique.

P/P ₀	N _{H₂O} par Na ⁺	ΔN _{H₂O} par Na ⁺	d ₀₀₁ Å	Environnement et localisation des molécules d'eau (●).	Remarques
3.10 ⁻⁷	0,5	0,03	10,2		Adsorption dans les cavités ditrigonales et/ou sur les sites de bordure (Na ⁺ ou Al, Mg, Si-OH) portant des charges (-OH ^{-1/2} ou -OH ₂ ^{+1/2}).
		0,06	10,2		
1,6.10 ⁻⁶	0,53	0,6	10,2		Adsorption sur les Na ⁺ des surfaces basales. Les molécules d'eau ne se "voient" pas.
0,021	0,6		10,2		Adsorption sur les Na ⁺ internes. Les deux molécules d'eau ne se "voient" pas. Les MgOH des cavités substituées sont moins perturbés. La perturbation des autres est inchangée.
0,05	2	1	Ψ11		Les Na ⁺ sortent de leur cavité ditrigonale et se retrouvent dans le plan médian de l'interfoliaire. Tous les MgOH sont perturbés identiquement. Les molécules d'eau se "voient".
0,15	3		12,3		
0,50	4	1	12,3		Le réseau de liaison hydrogène s'étend et devient très dense et structuré. Les MgOH sont perturbés légèrement par les protons de l'eau.
		2	12,3		
0,70	6	4	15,1		Même si N _{H₂O} augmente, le réseau de liaison hydrogène n'évolue pas car la densité de l'eau adsorbée diminue (gonflement). L'eau est moins structurée que précédemment. Le profil spectral de l'eau est proche de celui de l'eau liquide. Les MgOH sont moins perturbés.
0,95	10		15,1		La distance interfoliaire et la quantité d'eau simulée GCMC ne varient plus. Le profil spectral de l'eau est de celui de l'eau liquide.

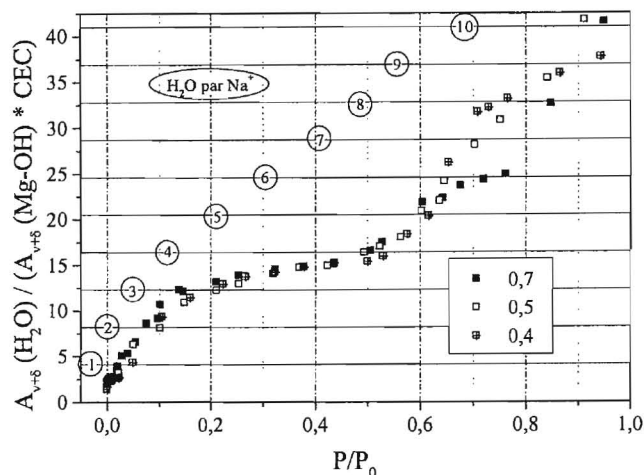


Figure 3 : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge des saponites 0,4 – 0,5 et 0,7 Na. Normation par rapport aux nombres de cations interfoliaires. Présentation d'une échelle en nombre de molécules d'eau par cation.

Ensuite, l'étude de l'effet de la température sur l'hydratation des saponites sodiques tend à montrer que le film d'eau interfoliaire reste structuré en deux dimensions jusqu'à plus de 95% d'humidité relative à 80°C alors que le passage à un réseau tridimensionnel est observé dès 60% d'humidité relative à 30°C. Une autre conséquence est qu'à $P/P_0=0,80$, la quantité d'eau adsorbée par un même échantillon est trois fois plus grande à 30°C qu'à 80°C (figure 4).

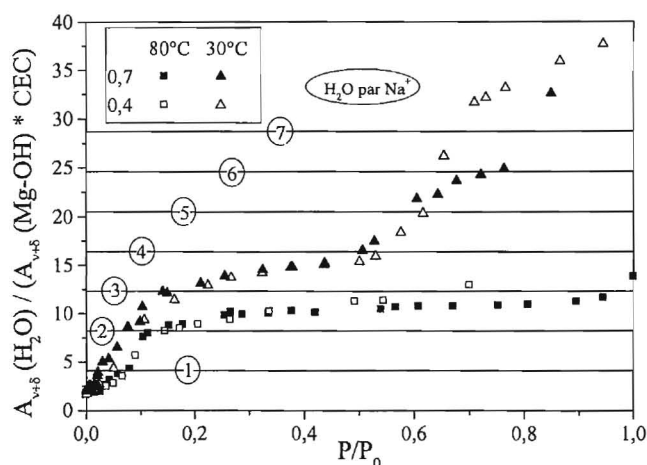


Figure 4 : comparaison des isothermes d'adsorption d'eau proche infrarouge normées à 30 et 80°C pour les saponites sodiques 0,4 et 0,7. Normation par rapport au nombre de cations. Présentation d'une échelle en nombre de molécules d'eau par cation.

Après avoir extrait les mécanismes et les paramètres principaux de l'hydratation des saponites, l'étude est étendue à l'hydratation d'une argile méthodologique de l'Andra, la bentonite MX80. L'accent est mis sur l'importance des phases minérales accessoires de cette argile naturelle qui représentent environ 20% en masse. Notamment, la composition en cations de l'espace interfoliaire n'est pas à l'équilibre avec les minéraux extérieurs aux particules de smectite ; un enrichissement de l'espace interfoliaire en cations divalents (Ca^{2+} et/ou Fe^{2+}) est mis en évidence en présence de vapeur d'eau. Les phases accessoires modifient également la porosité intergranulaire et, par conséquent, la quantité d'eau adsorbée à des P/P_0 supérieurs à 0,80 varie entre la phase smectique et la bentonite (figures 5 et 6).

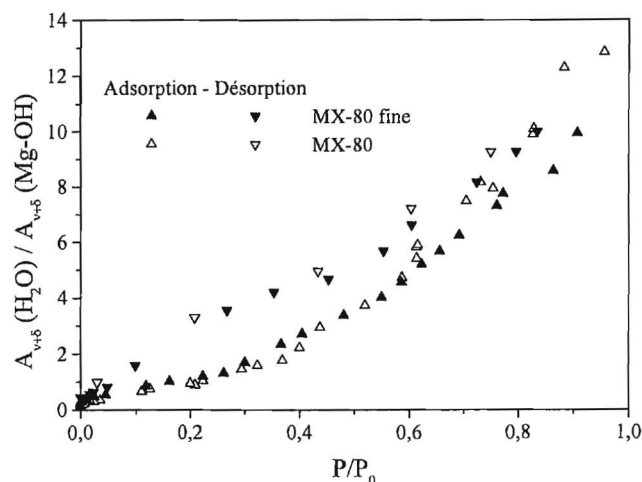


Figure 5 : comparaison des isothermes d'adsorption-désorption proche infrarouge normées de la bentonite MX-80 et de la fraction fine associée.

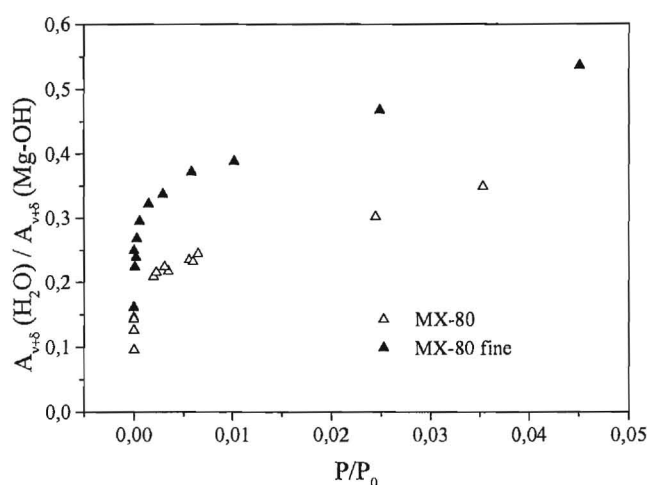


Figure 6 : agrandissement de la figure 5.

Enfin, l'acquisition de nombreux spectres de l'eau a nécessité le développement d'une méthode simple de traitement des profils spectraux. Reposant sur la mesure du barycentre du massif d'absorption des combinaisons de l'eau, elle permet de différencier deux types d'eau tout en les quantifiant (figures 7 et 8) ; de l'eau adsorbée sur les cations à haut nombre d'onde et de l'eau engagée dans un réseau de liaisons hydrogène appelée eau auto-associée (spectralement proche de l'eau liquide), à plus bas nombre d'onde. Pour les saponites, il apparaît que, jusqu'aux alentours de 0,6 en P/P_0 , c'est l'eau des cations qui est majoritaire. Au-delà, l'eau auto-associée augmente fortement jusqu'à devenir prédominante, la quantité d'eau sur les cations restant quasi-constante. Parmi les six échantillons analysés, tous adsorbent autour de trois molécules d'eau sur le cation dès 0,3 en P/P_0 , à l'exception de la saponite 0,7 K. La nature du cation n'influence que très peu la quantité de ce type d'eau. En revanche, la quantité d'eau auto-associée, type le plus proche de l'eau liquide, présente des évolutions très différentes d'un échantillon à l'autre. Pour résumer les tendances, la quantité de ce type d'eau suit, dans l'ordre croissant, K, Na et Ca pour les cations et 0,4 et 0,7 pour les charges (à l'exception de 0,7 K). Par exemple, l'eau auto-associée est plus abondante dans le cas de la saponite 0,7 Ca que de la saponite 0,4 K. L'application de cette méthode à l'analyse de l'eau de la bentonite révèle une évolution de la quantité d'eau auto-associée très similaire tant en P/P_0 qu'en quantité par rapport aux saponites. En revanche, la quantité d'eau des cations ne cesse d'évoluer tout au long de l'isotherme : il s'agit de molécules d'eau qui s'adsorbent sur les cations des minéraux accessoires, dans la porosité

intergranulaire. Nous apportons également des éléments permettant de clarifier les notions d' « eau libre » et d' « eau liée » couramment employées au sujet des états de l'eau. Les techniques d'investigation que nous employons permettent d'obtenir des informations à des échelles de temps très courtes (autour de 10^{-13} s). Les types d'eau que nous distinguons correspondent à de l'eau liée aux cations et des molécules d'eau formant un réseau de liaisons hydrogène proche de celui de l'eau liquide. Il est tout à fait raisonnable de penser qu'il existe des échanges entre les deux types de molécules d'eau, que l'eau des cations est immobilisée par ces derniers (le cation peut toutefois être mobile) et que l'eau auto-associée doit être relativement mobile.

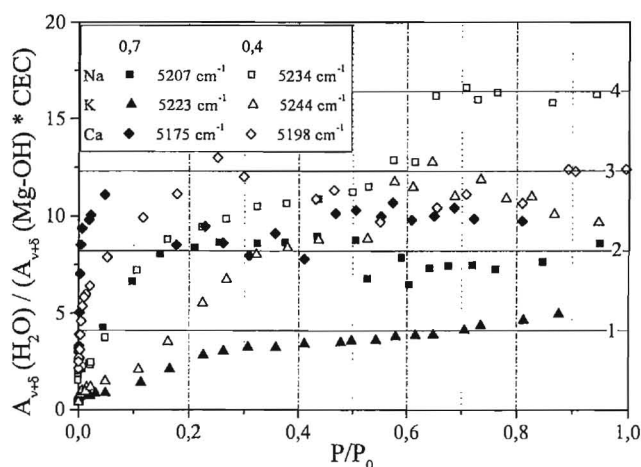


Figure 7 : comparaison des isothermes d'adsorption de l'eau sur les cations obtenues par spectroscopie proche infrarouge des saponites sodiques, potassiques et calciques de charges 0,4 et 0,7 en quantité normée par rapport aux cations.

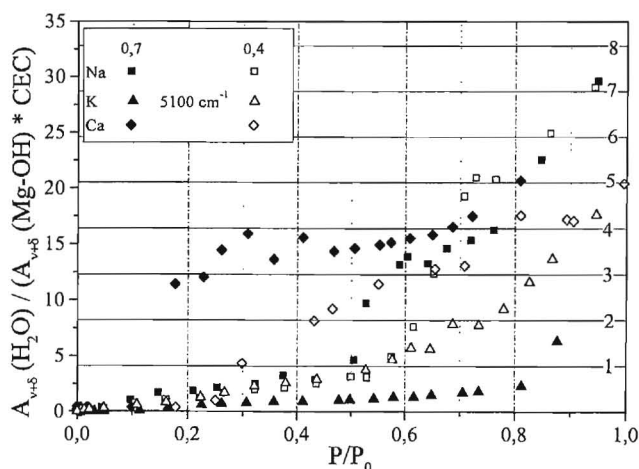


Figure 8 : comparaison des isothermes d'adsorption de l'eau auto-associée obtenues par spectroscopie proche infrarouge des saponites sodiques, potassiques et calciques de charges 0,4 et 0,7 en quantité normée par rapport aux cations.

Références bibliographiques :

- Bérend I.** Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0,95. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. 1991.
- Carteret, C.** Etude, par spectroscopie dans le proche infrarouge, et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silices amorphes. Thèse Université Henri Poincaré Nancy I. 1999.

Defontaine, G. Synthèse et hydratation des hydroxydes lamellaires doubles : études des takovites. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. 2004.

Eypert-Blaison, C. Etude des propriétés physico-chimiques de silices lamellaires synthétiques : le rôle de l'eau. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. 2001.

Guillaume, D. Etude expérimentale du système fer-smectite en présence de solution à 80°C et 300°C. Thèse Université Henri Poincaré Nancy I. 2002.

Humbert, B. Développements expérimentaux et théoriques en spectrométries infrarouge et Raman. Application à l'étude de silices divisées. Thèse Université Henri Poincaré Nancy I. 1991.

Merlin, C. Approches analytique et électrochimique de la dyrique et électrochimique de la dégradation des tôles d'acier revêtues cataphorésées en atmosphères corrosives contenant des ions sulfates. Thèse Université Henri Poincaré Nancy I. 1999.

Norrish, K. The swelling of montmorillonite. *Discussions of the Faraday Society*, **18**, 120-134. 1954.

Pelletier, M. Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude de l'organisation de l'eau aux interfaces : le cas des phyllosilicates 2:1. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. 1999.

Phambu, N. Préparation d'hydroxydes d'aluminium. Caractérisation structurale, morphologique et superficielle. Application à l'étude d'une couche de passivation d'aluminium. Thèse Université Henri Poincaré Nancy I. 1996.

Vantelon, D. Répartition des cations de la couche octaédrique des montmorillonites : répercussions sur les propriétés colloïdales. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. 2001.

Villieras, F. Etude des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. 1991.



Thèse

par **Caroline SIMONUCCI**

Présentée pour l'obtention du diplôme de
Docteur de l'Université Paris VII
Denis Diderot

Spécialité :
Géochimie Fondamentale
et Appliquée

Migration de l'iode et de l'uranium à travers les interfaces naturelles d'oxydoréduction : cinétique expérimentale et modélisation du transport réactif dans les sédiments aquatiques

Soutenue publiquement le 10 décembre 2004
devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Président du jury :

C. Rabouille

Directeurs de thèse :

G. Sarazin

E. Viollier

Rapporteurs :

J.-J. Ehrhardt

P. Anschutz

Examineur :

E. Leclerc-Cessac



Agence nationale
pour la gestion des déchets radioactifs

POSITIONNEMENT DE LA THESE DANS LE PROGRAMME SCIENTIFIQUE DE L'ANDRA ET APPORTS SCIENTIFIQUES DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Elisabeth Leclerc-Cessac (Andra)

La connaissance et la compréhension des mécanismes de mobilité et de disponibilité des éléments dans la géosphère et la biosphère constituent un enjeu capital pour permettre une bonne estimation des risques sanitaires et écologiques. Les évaluations d'impact sur l'homme et l'environnement à long terme des stockages de déchets radioactifs nécessitent la modélisation des transferts des radionucléides et toxiques à travers les différents maillons de la chaîne alimentaire depuis l'eau de l'exutoire jusqu'à l'homme. L'exutoire est le maillon clef, zone d'interface entre la géosphère et la biosphère qui détermine le terme source pour les transferts dans la biosphère. Ce maillon constitue également le passage entre un milieu essentiellement minéral aux conditions anoxiques à un milieu complexe, vivant et diversifié, aux conditions aérobies.

Les études menées par l'Andra ont identifié l'iode comme étant le principal contributeur à impact radiologique d'un éventuel stockages de déchets radioactifs. L'uranium est quand à lui un composé majoritaire des déchets radioactifs. L'impact radiologique de l'iode-129 et l'impact toxique de l'uranium sont principalement dus à l'ingestion d'eau de boisson. Dans les modèles d'évaluation d'impact, l'eau de boisson est composée de l'eau de l'exutoire filtrée. Le processus de filtration est modélisé en faisant intervenir entre autres paramètres, le coefficient de distribution eau-sédiment, dans une approche de partage à l'équilibre. Ce modèle, simple et classiquement utilisé pour les évaluations d'impact, ne permet pas de décrire la complexité de l'ensemble des processus physico-chimiques et biologiques mis en jeu dans ce système dynamique qu'est l'interface eau-sédiment.

Les travaux et résultats de thèse de Caroline Simonucci proposent une nouvelle approche pour expliquer ces processus d'immobilisation et de remobilisation de l'iode et de l'uranium à l'interface eau-sédiment.

L'acquisition de données sur le terrain s'est faite au moyen de peepers classiques, de gels de diffusion, de chambres benthiques et de carottages. Les expériences de cinétique faites au laboratoire en bioréacteurs ont permis de reproduire les processus biogéochimiques se déroulant dans les premiers centimètres de sédiment.

Les résultats obtenus montrent que dans les sédiments marins côtiers (Etang de Thau, Golfe de Gascogne), le processus dominant de l'immobilisation de l'uranium est biotique au voisinage de l'interface eau-sédiment. Il devient abiotique plus en profondeur, au-delà de 3 cm quand le sulfure dissous dépasse $83 \mu\text{mol L}^{-1}$, pour la station C5 à l'Etang de Thau. A la station D dans le Golfe de Gascogne, les oxyhydroxydes métalliques deviennent un réactif essentiel de l'immobilisation abiotique de l'uranium. L'iode en milieu marin est remobilisé au passage de l'interface eau-sédiment, il est libéré principalement sous forme d'iodure en liaison avec la dégradation de la matière organique par le métabolisme bactérien anaérobie. A l'étang de Thau nous avons observé une zone de profondeur variable (station C5 : entre 0 et 4 cm ; station C4 : entre 0 et 20 cm) sous l'interface, dans laquelle l'iode

n'est pas remobilisé mais immobilisé. En milieu marin, l'activité biologique ne semble pas avoir une réelle influence sur le piégeage de l'iode.

Les protocoles de mesure et de prélèvement *in-situ* et les modèles en laboratoire, mis au point et validés pour des milieux marins côtiers, ont été utilisés en milieu continental, en particulier, au niveau de l'exutoire du centre de stockage de l'Aube, qu'exploite l'Andra actuellement pour les déchets de faible et moyenne activité. Les résultats obtenus sur les Noues d'Amance montrent l'intervention de processus à la fois biologiques (bactériens) et chimiques dans l'immobilisation de l'iode ou de l'uranium. La part biotique par rapport à la part chimique est différente selon la localisation des prélèvements. La réduction et l'immobilisation chimique de l'uranium et de l'iodate qui en découle sont, en effet, cinétiquement en compétition avec la réduction enzymatique biotique.

La réduction abiotique, en milieu continental, est couplée à l'oxydation de la matière organique.

Outre la mise en évidence et la compréhension des processus mis en jeu, les mesures réalisées ont permis de préciser la spéciation de l'iode (iodate et iodures produits par réduction bactérienne) au niveau des sédiments de l'exutoire. Ces travaux ont également montré le rôle accumulateur/puits des Noues d'Amance vis-à-vis de l'uranium et de l'iode.

Migration de l'iode et de l'uranium à travers les interfaces naturelles d'oxydoréduction : cinétique expérimentale et modélisation du transport réactif dans les sédiments aquatiques

Caroline Simonucci

Beaucoup de pays sont concernés par le stockage de déchets radioactifs (combustible usé : $\text{UO}_{2(s)}$ majoritairement), dont les études de sûreté modélisent un transfert par l'eau des radionucléides tels que l'uranium 238, l'iode 125 et l'iode 129, dans la biosphère. Le fait que l'uranium soit un composé majoritaire dans les déchets radioactifs, et à cause de la grande mobilité de l'iode dans l'atmosphère et les systèmes aquatiques (Toulhouat, 2002), des études spécifiques se justifient pour compléter ou valider ce que l'on sait déjà sur la géochimie des ces éléments, mais aussi pour apporter des nouvelles données aux modèles de transport réactif pour les études de risques (Hakanson, 2004). De plus, il est nécessaire d'acquérir de connaissances nouvelles sur les paramètres clés qui contrôlent la mobilité de l'uranium et de l'iode aux exutoires de centre de stockage. Afin de mieux comprendre les phénomènes existant dans les exutoires, zone d'interface géosphère-biosphère, ces travaux visent à expliquer les processus d'immobilisation-remobilisation de l'iode et de l'uranium à l'interface eau-sédiment.

Nous avons donc étudié les mécanismes et les trajets réactionnels naturels d'immobilisation et de remobilisation de l'iode et de l'uranium au passage de l'interface eau-sédiment en milieu côtier : dans le Golfe de Gascogne, au large de Bayonne (station D) et à l'Etang de Thau (Hérault, stations C4 et C5), et continental : la rivière Les Noues d'Amance (Aube, stations NA-1 et NA-2).

Cette étude se présente en trois volets complémentaires :

- 1- l'étude à haute résolution spatiale de la biogéochimie interstitielle de l'iode et de l'uranium sur des sites analogues (apports en matière organique important pour tous les sites, sédiments avec une forte teneur en minéraux argileux, interface oxique-anoxique bien marquée)
- 2- la détermination ex situ des cinétiques de réaction biotiques et/ou abiotiques.
- 3- un exercice de modélisation couplée des processus de transport et des réactions qui permettra in fine le calcul des flux locaux enfouis (puits) ou exportés (sources) vers les eaux libres.

La diagenèse précoce de l'uranium

La thermodynamique prévoit que l'uranium (VI) soluble soit réduit en U(IV) insoluble, dans les eaux naturelles anoxiques (Anderson, 1982; Barnes and Cochran, 1993) (figure 1).

La réduction de U(VI) en U(IV) formant des oxydes insolubles est contrôlée par l'existence de plusieurs « trajets réactionnels » de réduction, précédés ou non par une étape d'adsorption (Anderson, 1987; Klinkhammer and Palmer M. R., 1991) :

- la réduction à la surface des sulfures métalliques (Wersin *et al.*, 1994) ou à la surface des oxyhydroxydes de fer (Liger *et al.*, 1999),
- la réduction enzymatique par les bactéries réductrices du fer et les bactéries réductrices des sulfates (Abdelouas *et al.*, 1998; Lovley *et al.*, 1993)
- la réaction de réduction homogène par les sulfures dissous n'a été observée qu'en laboratoire pour de fortes concentrations d'uranium et de sulfures. Dans les conditions naturelles, cette réaction est extrêmement lente (Kochenov *et al.*, 1977; Mohagheghi *et al.*, 1985).

Les oxyhydroxides de fer et de manganèse fraîchement précipités au contact d'un front d'oxydation sont d'excellents pièges pour l'uranium (VI) (Barnes and Cochran, 1993; Liger *et al.*, 1999; Sato *et al.*, 1997; Suzuki, 2002).

La sorption à la surface des membranes de micro-organismes unicellulaires, ou biosorption, constitue un autre piège efficace (Lovley and Phillips, 1992), qui est difficile à distinguer à l'échelle macroscopique des autres processus de sorption dans un sédiment naturel.

Les bactéries peuvent réduire enzymatiquement l' $U(VI)$ et cette réduction peut être couplée à l'oxydation de la matière organique avec l'uranium qui se comporte comme un accepteur d'électrons (Barnes and Cochran, 1993; Cochran *et al.*, 1986).

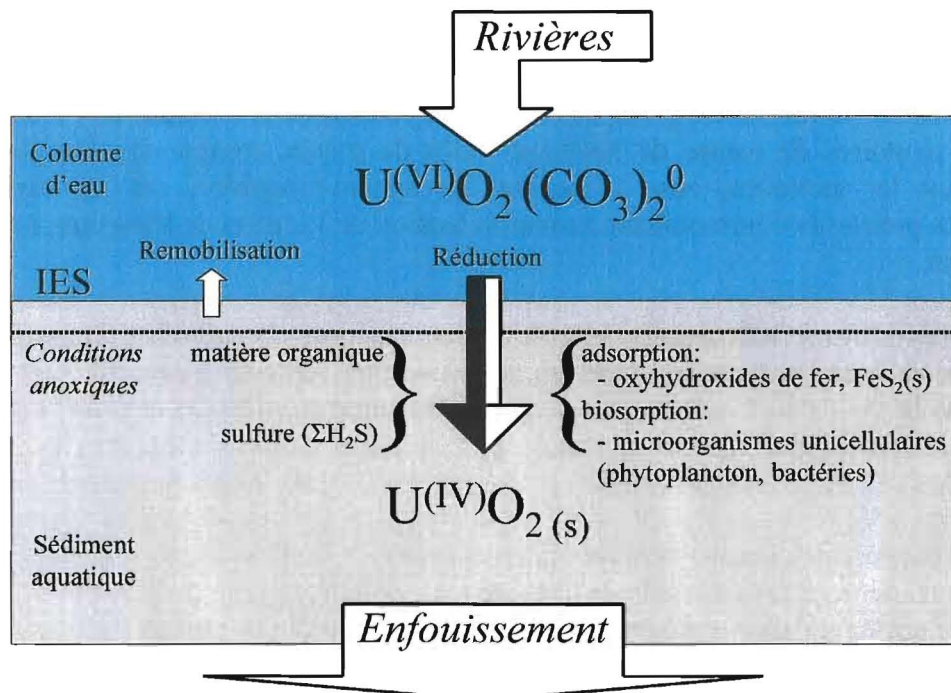


Figure 1 : Représentation schématique du cycle de l'uranium à l'interface eau-sédiment.

Beaucoup de trajets réactionnels ont été décrits dans la littérature, mais personne n'a mis en évidence le trajet réactionnel principal pour l'immobilisation de l'uranium au passage d'un front naturel d'oxydoréduction tel que l'interface eau-sédiment dans les milieux aquatiques.

La diagenèse précoce de l'iode

L'iode d'abondance naturelle ne pose pas de problèmes environnementaux. Ce sont plutôt les radio-isotopes d'origine industrielle qui sont visés dans cette étude (à travers l'étude biogéochimique de l'isotope stable ^{127}I). Les sédiments océaniques représentent le réservoir le plus important d'iode crustal (environ 70 %), suivi par les roches continentales sédimentaires (environ 28 %).

L'iode est connu pour être un élément non conservatif associé aux processus biologique de la colonne d'eau (lacustre ou océanique) (Elderfield and Truesdale, 1980; Wong and Brewer, 1977). Il est admis qu'au moins deux espèces d'iode dissous sont présentes dans l'eau de mer (Johannesson, 1958; Winckler, 1916) : l'ion iodate, IO_3^- (concentration dans l'eau de mer :

$0,4 \mu\text{mol.kg}^{-1}$; (Bruland, 1983)) et l'ion iodure, I^- (concentration dans l'eau de mer : $0,2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$; (Wong, 1991)) libre ou incorporé dans des formes méthylées. Il existe de nombreuses autres formes de l'iode (l'iode moléculaire volatil : $\text{I}_2(0)$, l'acide hypoiodieux : $\text{HOI}(+1)$).

L'apport en iode dans les eaux interstitielles n'est pas seulement dû à la dégradation de la matière organique (figure 2). En effet, selon (Price and Calvert, 1973; Price and Calvert, 1977) l'iode est adsorbé via les bactéries ou les enzymes (iodure oxydase, sous conditions oxydiques) à la surface des particules (déchets planctoniques, particules détritiques) qui sédimentent (Malcolm and Price, 1984; Price and Calvert, 1973; Price and Calvert, 1977). Lors de l'enfouissement de ces particules, l'iode va être libéré et il y aura un enrichissement des eaux interstitielles.

Ullman et Aller (1985) suggèrent que l'iode est immobilisé en tant qu'iodate (IO_3^-) à l'interface eau-sédiment par adsorption sur les oxyhydroxides de fer qui précipitent à l'interface à cause de la remobilisation diagenétique du fer.

(Francois, 1987) suggère que les matières humiques réduisent l'iodate à l'interface eau-sédiment en iodure, espèce qui est alors incorporée dans les sédiments en réagissant avec la matière organique, pour former des composés organiques de l'iode.

D'après Wong (1991), il existe un autre processus pour expliquer le flux d'iode dissous de la colonne d'eau vers le sédiment : la réduction de l'ion iodate en ion iodure. Ce processus pourrait aussi expliquer l'augmentation de la concentration d'iode dissous sous l'interface eau-sédiment.

La bioaccumulation d'iode dans les micro-organismes photosynthétique permet d'exporter une grande quantité d'iode de la surface vers le sédiment, une partie est régénérée par la minéralisation bactérienne sous forme d'ion I^- (Muramatsu *et al.*, 2004; Wong, 1991).

Les ions I^- et IO_3^- peuvent participer à des réactions d'oxydoréductions secondaires avec des trajets réactionnels soient purement minéraux, soit catalysés par des bactéries (Anschutz *et al.*, 1998).

La production d'iodure pourrait être le résultat de la dégradation de la matière organique, qui est l'ultime source d'iode, et qui libère de l'iodure dans l'eau interstitielle (Kennedy and Elderfield, 1987a; Kennedy and Elderfield, 1987b; Muramatsu *et al.*, 2004; Ullman and Aller, 1980; Ullman and Aller, 1983; Ullman and Aller, 1985; Ullman and Sandstrom, 1987). L'eau de mer constitue la principale source en iode de l'atmosphère et donc des sols et de la biosphère terrestre.

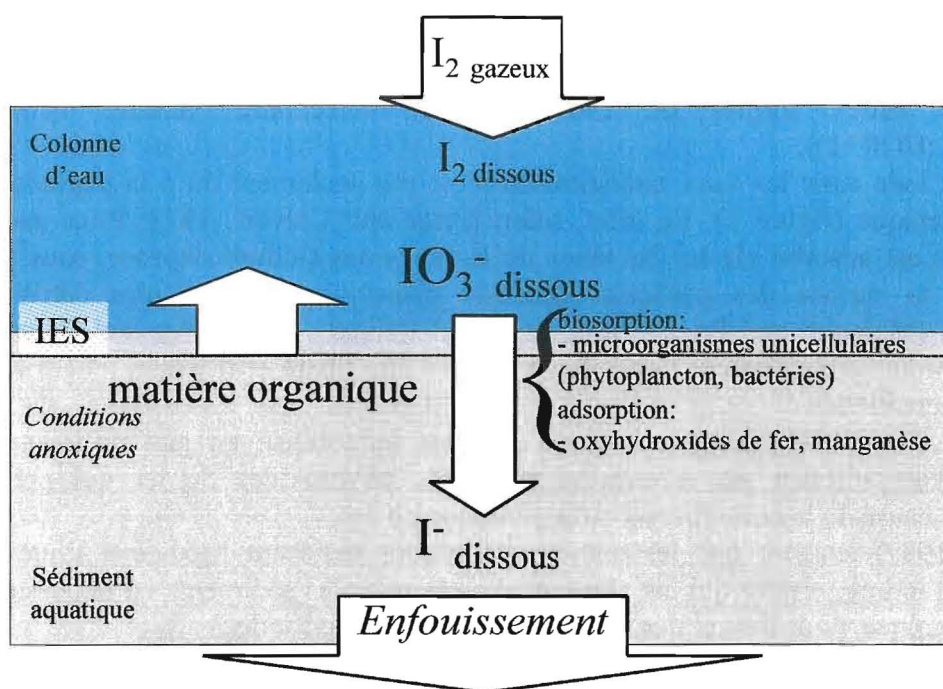


Figure 2 : Représentation schématique du cycle de l'iode à l'interface eau-sédiment.

Nous n'avons pas trouvé à ce jour d'étude cinétique des transformations des composés de l'iode dans les sédiments aquatiques en conditions naturelles.

Echantillonnages et méthodes d'analyses

L'acquisition de données sur le terrain s'est faite au moyen de peepers classiques, gels de diffusion, chambres benthiques et carottages.

La fragilité de la structure sédimentaire à l'échelle millimétrique ou sub-millimétrique et l'abondance d'espèces chimiques réduites sensibles à une contamination en oxygène, nous ont conduit à utiliser des techniques de prélèvement *in situ* plutôt que les techniques plus classiques de carottage - découpage - centrifugation (ou pressage). Les deux techniques *in situ* que l'on a considéré sont : les peepers classiques (Hesslein, 1976) et les gels de diffusion appelés les *DET* (*Diffusive Equilibration in Thin-films*) (Davison et al., 1991) (figure 3). Dans chaque cas, le fractionnement *in situ* est accompli par diffusion à travers une membrane semi-perméable. L'utilisation des chambres benthiques nous a permis de connaître les flux de différents éléments à l'interface eau-sédiment.

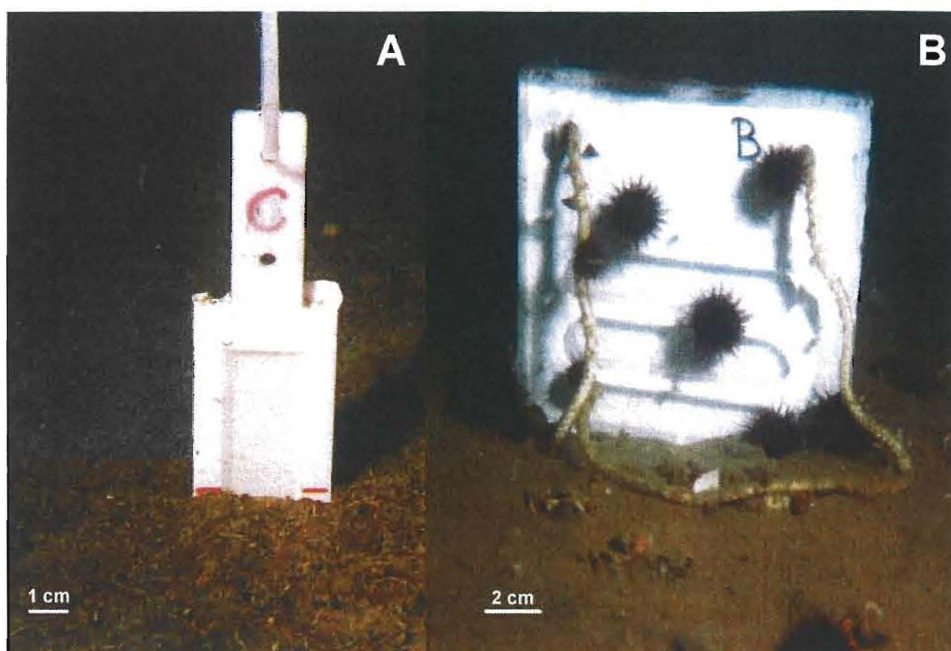


Figure 3 : A) DET en place dans le sédiment ; B) Peeper classique à l'interface eau-sédiment (photos LGE)

L'approche cinétique permet de quantifier les dépendances multiples de l'avancement des réactions, vis à vis des facteurs environnementaux que l'on peut soit contrôler (température, oxygène dissous) ou mesurer en continu (pH , concentrations en uranium, en iode), soit déterminer avant ou après les expériences (carbone organique particulaire, composition minéralogique, etc.). On a calculé d'après les expériences faites au laboratoire en bioréacteurs (Roychoudhury *et al.*, 2003; Roychoudhury *et al.*, 1998) (figure 4), les paramètres (ou constantes) des expressions cinétiques appropriées (k). On a utilisé pour cela du matériau naturel (sédiment) placé dans des conditions proches de celles existant *in situ*.

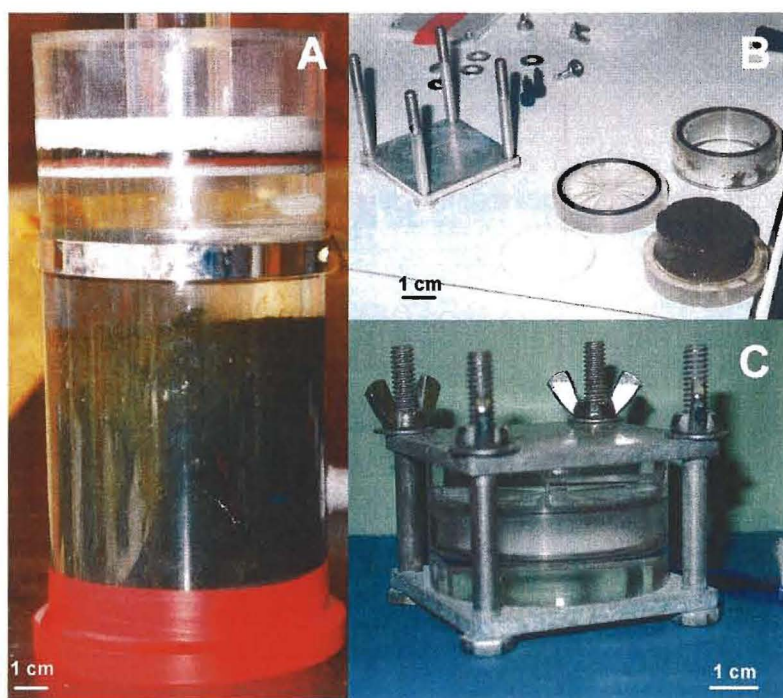


Figure 4 : A) carotte qui va servir à échantillonner le sédiment ; B) remplissage d'un réacteur avec une tranche de sédiment frais ; C) réacteur monté (photos : LGE).

L'expérience de bioréacteurs se déroule de la façon suivante :

On injecte une solution connue et une fois l'état stationnaire atteint, on injecte un inhibiteur de l'activité bactérienne, contenu dans la même solution de départ, qui va nous permettre de différencier les processus à dominance biotique de ceux abiotique et de déterminer les constantes de cinétique k , pour chaque réaction (figure 5). On obtient donc une constante k_1 , correspondant à la première partie de l'expérience, avant l'injection de l'inhibiteur, qui peut s'écrire comme étant la combinaison de la réaction biotique et de l'abiotique :

$$k_1 = k_{\text{abiotique}} + k_{\text{biotique}}$$

et une constante k_2 , correspondant à la seconde partie de l'expérience, après l'injection de l'inhibiteur et qui représente la part abiotique de la réaction puisque la part biotique est inhibée par le poison :

$$k_2 = k_{\text{abiotique}}$$

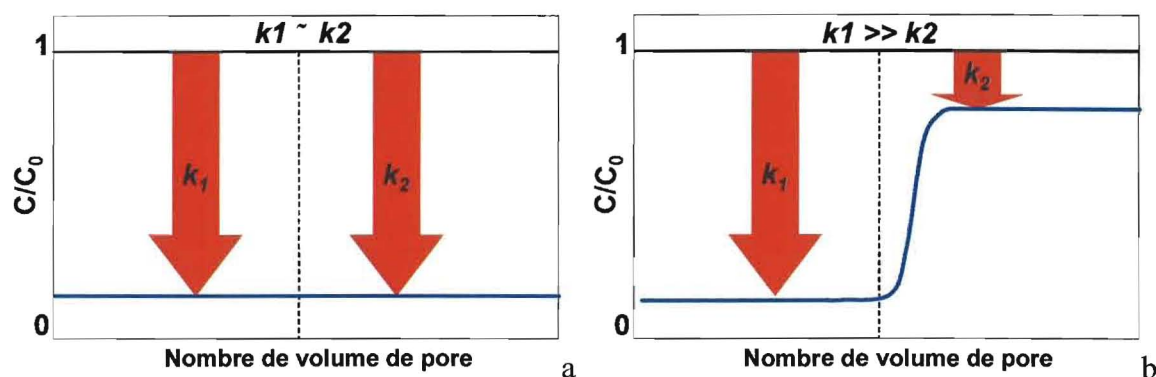


Figure 5 : a) représentation du comportement abiotique ; b) représentation du comportement biotique. Le trait vertical représente l'injection de l'inhibiteur de l'activité bactérienne. Les concentrations de sortie (C) sont normées à la concentration de la solution d'injection (C_0). Le nombre de volume de pore correspond au nombre de fois où la solution est renouvelée à l'intérieur du volume du réacteur.

Par la combinaison des conditions expérimentales, ces résultats ont permis d'identifier les trajets réactionnels effectifs se déroulant dans les premiers centimètres de sédiment.

Immobilisation de l'uranium dans les sédiments aquatiques

Nous avons montré que dans les sédiments marins côtiers de surface, le processus dominant de l'immobilisation de l'uranium est biotique au voisinage de l'interface eau-sédiment. Il devient abiotique plus en profondeur (figure 6).

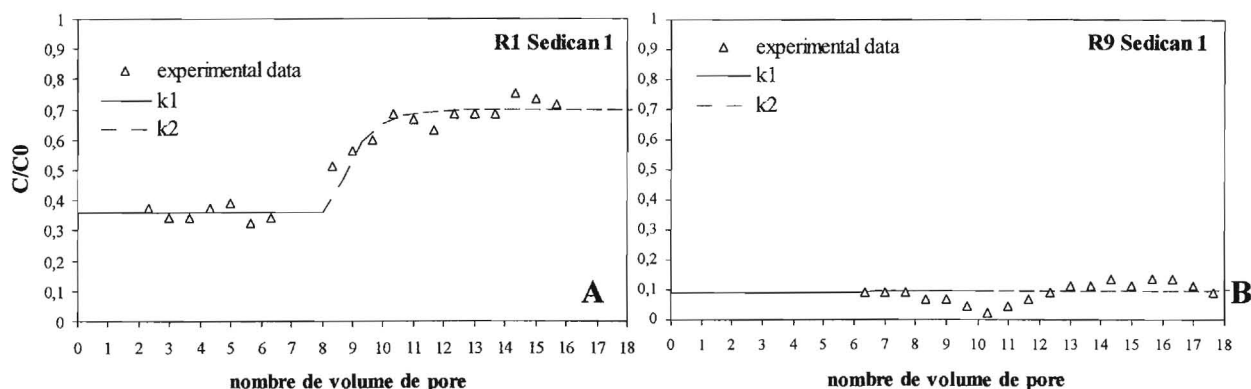


Figure 6 : Exemples de résultats pour l'immobilisation de l'uranium dans les sédiments aquatiques par l'expérience de cinétique à l'aide des bioréacteurs (Golfe de Gascogne).
A : processus biotique (profondeur : 0-1 cm) ; B : processus abiotique (profondeur : 9-10 cm)

A l'étang de Thau, le processus abiotique a lieu au-delà de 3 cm quand le sulfure dissous dépasse $83 \mu\text{mol L}^{-1}$, pour la station C5.

A la station D dans le Golfe de Gascogne, les oxyhydroxydes métalliques deviennent un réactif essentiel de l'immobilisation abiotique de l'uranium.

En milieu continental, les deux processus ont été observés à la même profondeur.

Comportement de l'iode dans les sédiments aquatiques

L'iode est un élément qui est ingéré à 100% par l'homme, cette ingestion se fait à 94% par l'eau de boisson. Il est donc primordial de comprendre son trajet réactionnel dans le milieu aquatique.

Pour l'étude de l'iode, la spéciation est primordiale pour comprendre le comportement de cet élément en milieu aquatique. L'étude de l'iodure et de l'iodate a permis de mieux comprendre le comportement de l'iode au passage de l'interface eau-sédiment en milieu aquatique.

L'iode en milieu marin est remobilisé au passage de l'interface eau-sédiment, il est libéré principalement sous forme d'iodure en liaison avec la dégradation de la matière organique par le métabolisme bactérien anaérobie (figure 7).

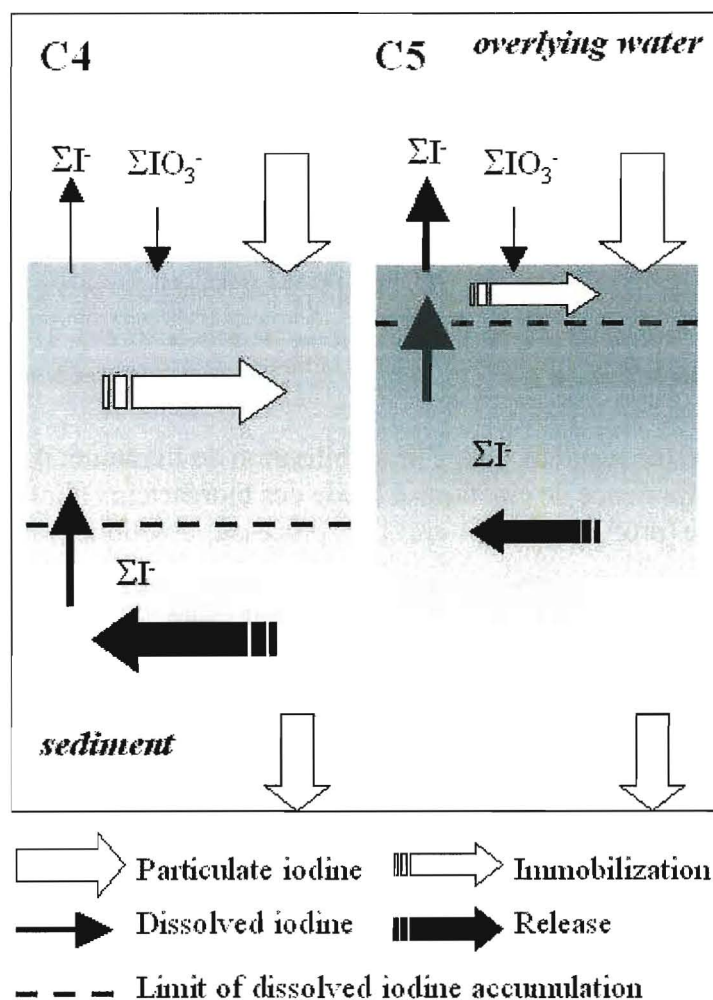


Figure 7 : Représentation schématique du comportement de l'iode à l'étang de Thau.

A l'étang de Thau nous avons observé une zone de profondeur variable (station C5 : entre 0 et 4 cm ; station C4 : entre 0 et 20 cm) sous l'interface, dans laquelle l'iode n'est pas remobilisé mais immobilisé (figure 7). En milieu marin, l'activité biologique ne semble pas avoir une réelle influence sur le piégeage de l'iode.

A la station NA-2 (milieu continental), les réacteurs nous ont permis d'observer un piégeage d'iode sous forme d'iodate par la voie biotique et abiotique (figure 8).

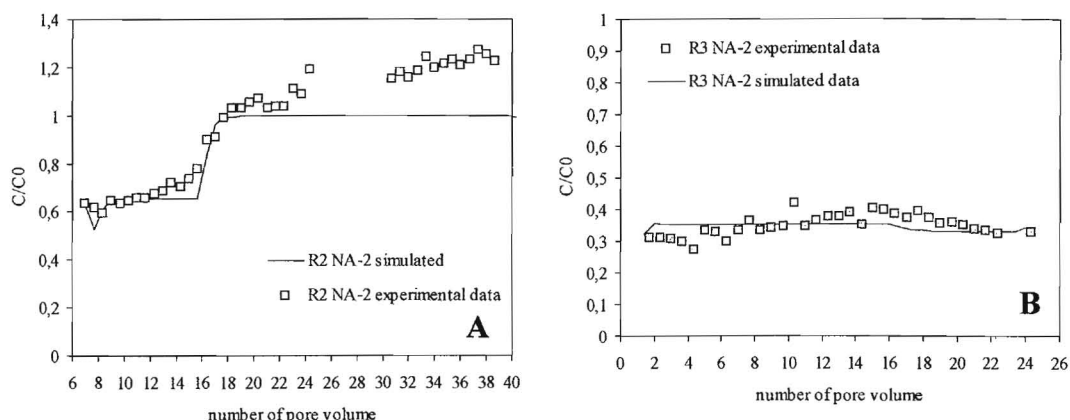


Figure 8 : Résultats des expériences de cinétique pour les échantillons de la rivière Les Noues d'Amance (NA-2). A : processus biotique (sédiment de surface) ; B : processus abiotique (sédiment de surface).

Test des constantes de cinétiques de l'uranium

Le couplage de données acquises sur le terrain avec les données expérimentales nous a permis de tester nos constantes de cinétique dans un modèle de diagenèse précoce appliqué à l'immobilisation de l'uranium (VI) dans les sédiments marins.

L'équation de la diagenèse précoce appliquée à la consommation de l'uranium dissous s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\partial(\phi(z)U)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D'(z) \frac{\partial \phi(z)U}{\partial z} \right) - k(z)\phi(z)U + r\phi(U_0 - U)$$

où $D'(z)$ est le coefficient de diffusion de l'uranium dans le sédiment, $\frac{\partial \phi(z)U}{\partial z}$ représente le gradient de concentration de l'uranium dissous corrigé de la porosité $\phi(z)$ (déterminée soit *in situ*, soit par une méthode indirecte), r représente l'irrigation (déterminée par expériences de luminophores, ou par ^{210}Pb) et $k(z)$ est la constante cinétique de premier ordre en fonction de la profondeur z (déterminée par les expériences de cinétique au laboratoire).

Les premiers tests montrent que les constantes de cinétique obtenues (k), aussi bien pour le Golfe de Gascogne que pour l'Etang de Thau, reflètent ce qui se passe pour le piégeage de l'uranium en milieu anoxique. L'uranium semble être consommé de façon significative dans la partie supérieure du sédiment, il est intéressant de faire le parallèle avec les expériences de cinétique pour lesquelles nous avons mis en évidence un piégeage préférentiellement biotique dans les premiers centimètres sous l'interface eau-sédiment.

Cette étude montre l'importance de l'activité microbienne et son impact sur le transport et le sort des contaminants.

Bibliographie

- Abdelouas A., Lutze W., and Nuttall E. (1998) Réduction des nitrates et de l'uranium par les bactéries indigènes. *Compte-rendu de l'Académie des Sciences de la Terre et des planètes* **327**, 25-29.
- Anderson R. F. (1982) Concentration, vertical flux, and remineralization of particulate uranium in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**(7), 1293-1299.
- Anderson R. F. (1987) Redox behavior of uranium in an anoxic marine basin. *Uranium* **3**, 145-164.
- Anschutz P., Sundby B., Lefrancois L., Luther III G. W., and Mucci A. (1998) High resolution profiles and fluxes of redox species in continental margin sediments: implications for the cycles of nitrogen, iodide, manganese and iron. *Goldschmidt*, 61-62.
- Barnes C. E. and Cochran J. K. (1993) Uranium geochemistry in estuarine sediments: Controls on removal and release processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**(3), 555-569.
- Bruland K. (1983) Trace elements in sea-water. In *Chemical Oceanography*, Vol. 8 (ed. J. P. Riley and R. Chester), pp. 157. Academic Press.
- Cochran J. K., Carey A. E., Sholkovitz E. R., and Surprenant L. D. (1986) The geochemistry of uranium and thorium in coastal marine sediments and sediment pore waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**(5), 663-680.
- Davison W., Grime G. W., Morgan J. A. W., and Clarke K. (1991) Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution. *Nature* **352**, 323 - 325.
- Elderfield H. and Truesdale V. W. (1980) On the biophilic nature of iodine in seawater. *Earth and Planetary Science Letters* **50**(1), 105-114.
- Francois R. (1987) The influence of humic substances on the geochemistry of iodine in nearshore and hemipelagic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**(9), 2417-2427.
- Hakanson L. (2004) Modelling the transport of radionuclides from land to water. *Journal of Environmental Radioactivity* **73**(3), 267-287.
- Hesslein R. H. (1976) An in-situ sampler for close interval pore water studies. *Limnology and Oceanography* **21**, 912-914.
- Johannesson J. K. (1958) Oxidized iodine in sea water. *Nature* **182**, 251.
- Kennedy H. A. and Elderfield H. (1987a) Iodine diagenesis in non-pelagic deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**(9), 2505-2514.
- Kennedy H. A. and Elderfield H. (1987b) Iodine diagenesis in pelagic deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**(9), 2489-2504.
- Klinkhammer G. P. and Palmer M. R. (1991) Uranium in the oceans: Where it goes and why. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**(7), 1799-1806.
- Kochenov S. V., Korolev K. G., Dubinchuk V. T., and Mevedev Y. L. (1977) Experimental data on the conditions of precipitation of uranium from aqueous solution. *Geochemistry International* **14**, 82-87.
- Liger E., Charlet L., and Van Cappellen P. (1999) Surface catalysis, of uranium(VI) reduction by iron(II). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(19/20), 2939-2955.
- Lovley D. and Phillips E. J. P. (1992) Bioremediation of uranium contamination with enzymatic uranium reduction. *Environmental Sciences and Technology* **26**, 2228-2234.
- Lovley D. R., Roden E. E., Phillips E. J. P., and Woodward J. C. (1993) Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate-reducing bacteria. *Marine Geology* **113**, 41-53.

- Malcolm S. J. and Price N. B. (1984) The behaviour of iodine and bromine in estuarine surface sediments. *Marine Chemistry* **15**, 263-271.
- Mohagheghi A., Updegraff D. M., and Goldhaber M. B. (1985) The role of sulfate reducing-bacteria in the deposition of sedimentary uranium ores. *Geomicrobiology Journal* **4**, 153-173.
- Muramatsu Y., Yoshida S., Fehn U., Amachi S., and Ohmomo Y. (2004) Studies with natural and anthropogenic iodine isotopes: iodine distribution and cycling in the global environment. *Journal of Environmental Radioactivity* **74**(1-3), 221-232.
- Price N. B. and Calvert S. E. (1973) The geochemistry of iodine in oxidised and reduced recent marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37**(9), 2149-2158.
- Price N. B. and Calvert S. E. (1977) The contrasting geochemical behaviours of iodine and bromine in recent sediments from the Namibian shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**(12), 1769-1775.
- Roychoudhury A. N., Van Cappellen P., Kostka J. E., and Viollier E. (2003) Kinetics of microbially mediated reactions: dissimilatory sulfate reduction in saltmarsh sediments (Sapelo Island, Georgia, USA). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **56**(5-6), 1001-1010.
- Roychoudhury A. N., Viollier E., and Van Cappellen P. (1998) A plug flow-through reactor for studying biogeochemical reactions in undisturbed aquatic sediments. *Applied Geochemistry* **13**(2), 269-280.
- Sato T., Murakami T., Yanase N., Isobe H., Payne T. E., and Airey P. L. (1997) Iron nodules scavenging uranium from groundwater. *Environ. Sci. Technol.* **31**(10), 2854-2858.
- Suzuki T. (2002) Piégeage de l'uranium dans les carbonates de calcium (calcite), Université de Grenoble 1.
- Toulhouat P. (2002) Confinement and migration of radionuclides in a nuclear waste deep repository. *Comptes rendus Physique* **3**(7-8), 975-986.
- Ullman W. J. and Aller R. C. (1980) Dissolved iodine flux from estuarine sediments and implications for the enrichment of iodine at the sediment water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1177-1184.
- Ullman W. J. and Aller R. C. (1983) Rates of iodine remineralisation in terrigenous nearshore sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **47**, 1423.
- Ullman W. J. and Aller R. C. (1985) The geochemistry of iodine in near-shore carbonate sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **49**, 967.
- Ullman W. J. and Sandstrom M. W. (1987) Dissolved nutrient fluxes from the nearshore sediments of Bowling Green Bay, Central Great Barrier Reef Lagoon (Australia). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **24**, 289-303.
- Wersin P., Hochella Jr. M. F., Persson P., Redden G., Leckie J. O., and Harris D. W. (1994) Interaction between aqueous uranium (VI) and sulfide minerals : spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(13), 2829-2843.
- Winckler L. H. (1916) De Jodid und jodate iongehalt des Meereswassers. *Z. Angew. Chem.* **29**, 205.
- Wong G. T. F. (1991) The marine geochemistry of iodine. *Reviews in aquatic sciences* **4**(1), 45-73.
- Wong G. T. F. and Brewer P. G. (1977) The marine chemistry of iodine in anoxic basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**(1), 151-159.



Thèse

par **Thomas VERCOUTER**

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université
d'Évry Val d'Essonne

Spécialité :
Chimie

**Complexes aqueux de lanthanides(III)
et actinides(III) avec les ions carbonate
et sulfate. Etude thermodynamique
par spectrofluorimétrie laser résolue
en temps et spectrométrie
de masse à ionisation
électrospray.**

Soutenue publiquement le 1^{er} mars 2005
devant le jury composé de :

Membres du jury :

Président du jury :

J.-J. Ehrhardt

Directeur de Thèse :

P. Vitorge

Rapporteurs :

B. Grambow

J. Bruno

Examineurs :

J. Tortajada

E. Giffaut

POSITIONNEMENT DE LA THESE DANS LE PROGRAMME SCIENTIFIQUE DE L'ANDRA ET APPORTS SCIENTIFIQUES DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Eric GIFFAUT (Andra)

Dans le cadre global de la gestion des déchets radioactifs ultimes, l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) a la charge d'évaluer la faisabilité d'un stockage de déchets radioactifs de haute activité et à vie longue au sein d'une formation géologique profonde. Ses évaluations s'appuient sur des calculs de migration des radionucléides au sein des différents composants du stockage, et en particulier à travers la formation hôte constituée par la formation du Callovo-Oxfordien pour le site de Meuse/Haute-Marne. Outre le cadre hydrogéologique qui définit les écoulements d'eau, principal vecteur de migration, il s'agit alors d'identifier les réactions chimiques qui gouvernent le comportement des radionucléides au sein des eaux naturelles, d'en expliquer les fondements, et de définir les moyens de les modéliser de façon prédictive.

La spéciation des éléments chimiques d'intérêt est une étape préalable nécessaire à la compréhension et à la modélisation de leur comportement au sein d'un stockage ou d'un milieu naturel. Les temps de résidence de l'eau et des solutés sont ici suffisamment longs pour qu'une approche d'équilibre soit mise en œuvre, en exploitant la loi d'action de masse et le bilan de matière. La représentativité des évaluations de spéciation repose alors sur la connaissance des conditions d'environnement et sur celle du comportement chimique intrinsèque à chaque élément d'intérêt. Ce dernier point est transcrit en un ensemble de constantes d'équilibre thermodynamiques, qui permettent de rendre compte de la stabilité relative de chaque espèce aqueuse d'un élément d'intérêt pour des conditions d'environnement fixées par ailleurs.

Dès lors, un effort doit être consacré à la définition des constantes thermodynamiques afférentes aux équilibres chimiques susceptibles d'influencer le comportement des radionucléides dans les eaux présentes au sein et autour d'un stockage. Ces constantes doivent de plus permettre de rendre compte des effets d'une élévation de température, associée au dégagement thermique de certains types de déchets radioactifs.

Les travaux de thèse de Thomas Vercoeur s'inscrivent dans le contexte difficile de l'évaluation et de la détermination expérimentale de constantes thermodynamiques des équilibres en solution. Ils relèvent de trois difficultés plus spécifiques :

- l'étude de radioéléments tels que l'américium et le curium, dont l'étude impose d'adapter les protocoles expérimentaux et analytiques aux milieux ionisants,
- l'étude d'équilibres en solution à différentes températures,
- la mise en œuvre d'une nouvelle approche analytique pour rendre compte des équilibres thermodynamiques en solution aqueuse, la Spectrométrie de Masse à Ionisation Electro-Spray (ESI-MS), dont l'application ouvre de nombreuses perspectives d'application.

Les complexes hydroxyles et carbonate gouvernent la spéciation des actinides et de nombreux autres éléments d'intérêt dans les eaux souterraines. C'est pourquoi un effort significatif a été porté à l'étude de ce système, à température ambiante, puis sur un domaine de température compris entre 10°C et 70°C. De par les spécificités des eaux interstitielles du Callovo-Oxfordien, les équilibres associant Eu(III) aux ions sulfate ont également été étudiés. L'exploitation de techniques spectroscopiques de haute détection telles que la spectrofluorimétrie laser résolue en temps (SLRT), appliquée aux études de spéciation de Eu(III), Am(III) et Cm(III) a permis d'accéder à des informations difficilement accessibles autrement. Enfin, la comparaison entre SLRT et ESI-MS, appliquée au système Eu(III)/sulfate, a permis de vérifier le potentiel analytique de cette dernière technique, pour les études de thermodynamique en solution.

Tout au long de ce travail, les méthodes d'acquisition et de sélection de données thermodynamiques suivent le standard très rigoureux défini par le projet Thermodynamic Data Base de l'AEN-OCDE. Les résultats exploitent une revue actualisée de la littérature, suivant une analyse critique qui aboutit à des réinterprétations argumentées. En complément, la qualité des expériences permet de déduire des données thermodynamiques dont l'ensemble montre une grande cohérence et lève des difficultés d'interprétation jusqu'alors restées en suspend. La qualité des résultats ainsi obtenus est révélée par les différentes publications réalisées dans des revues internationales.

Les jeux de données ainsi obtenus pourront être inscrits dans la base de données thermodynamiques de l'Andra, ThermoChimie, améliorant ainsi la représentativité des modélisations géochimiques associées aux éléments lanthanides et actinides trivalents.

1. INTRODUCTION

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la prévision du comportement à long terme d'un stockage de déchets radioactifs de haute activité à vie longue (HAVL). La mobilité des radionucléides, et leur éventuel relâchement vers la géosphère, va dépendre des conditions physico-chimiques et des caractéristiques du milieu. Dans le cas d'un stockage au sein de la formation géologique du Callovo-Oxfordien non perturbée, devraient régner des conditions réductrices dans les eaux interstitielles de la matrice argileuse. Par ailleurs, les temps caractéristiques de résidence de l'eau permettent de vérifier l'hypothèse selon laquelle les espèces chimiques solubles seraient à tout instant à l'équilibre thermodynamique. Dès lors, la prévision des formes chimiques prédominantes peut être fondée sur les données thermodynamiques décrivant les interactions des radionucléides avec tout composé présent dans le milieu, *i.e.* leur spéciation.

L'Agence pour l'Energie Nucléaire (AEN) de l'Organisation pour la Coopération et le Développement Economique (OCDE) a constitué plusieurs groupes de travail pour la sélection critique de données (*Thermochemical Data Base*, AEN-TDB). Le laboratoire y a contribué. Des revues AEN-TDB ont ainsi été publiées sur l'uranium, l'américium, le technétium, le neptunium et le plutonium, et récemment le nickel et le sélénium. L'objectif de ces travaux était essentiellement de fournir à la communauté scientifique des valeurs fiables de ces données thermodynamiques. Ces compilations critiques proposent donc des stoechiométries d'espèces et leurs constantes de formation. Les revues AEN-TDB mettent aussi en évidence des lacunes liées à une insuffisance de données expérimentales ou à leur inexistence. Ceci se traduit en général soit par des manques dans la base de données, soit par des valeurs dotées d'une large plage d'incertitudes.

Ce travail de thèse résulte de la conjonction de méthodologies de chimie des solutions (mesures potentiométriques, contrôle de la force ionique) et de l'apport de techniques spectrométriques pour la spéciation. Nous nous sommes intéressés à la spéciation d'éléments f au degré d'oxydation trois en présence des ligands inorganiques carbonate et sulfate, présents notamment dans les eaux interstitielles de la formation géologique du Callovo-Oxfordien. Ce thème de recherche s'est justifié :

- par des lacunes et des incohérences entre des résultats de la littérature, qui rendent délicate le choix et l'utilisation de données thermodynamiques pour établir une base opérationnelle ;
- par les avancées techniques permettant d'envisager des études de spéciation par Spectrofluorimétrie Laser Résolue en Temps (SLRT), mettant à profit les propriétés de fluorescence de Eu^{3+} et Cm^{3+} , et par Spectrométrie de Masse à Ionisation Electro-Spray (ESI-MS), applicable à une grande variété de composés.

2. Ln(III) ET An(III) EN MILIEU CARBONATE

2.1. Solubilité de Am(III) à température ambiante

De précédentes études de solubilité de Am(III) en milieux carbonatés à température ambiante (Robouch, 1987, Giffaut, 1994) ont été ré-exploitées. Nous avons apporté des corrections sur les valeurs expérimentales de $[\text{CO}_3^{2-}]$ en tenant compte du $\text{CO}_2(\text{g})$ qui a pu s'échanger entre les solutions et l'air. Plusieurs modèles d'interprétation des mesures de solubilité ont alors été testés afin de vérifier les interprétations originales et de proposer éventuellement de nouvelles données d'équilibre. En accord avec les conclusions initiales, la formation des complexes aqueux AmCO_3^+ , $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ et $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ a été mise en évidence. Les données expérimentales de Robouch en milieu NaClO_4 3 M ont été peu affectées par nos corrections : la phase $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ semble bien contrôler la solubilité de Am(III) et nous avons apporté des modifications mineures sur les constantes d'équilibre. Toutefois, la précipitation d'une phase $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ a été observée aux fortes concentrations de CO_3^{2-} ,

et également en milieu NaClO_4 0,1 M. Nous avons proposé une estimation de la stabilité relative des solides $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ et $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ à différentes forces ioniques.

Les corrections apportées sur les données expérimentales de Giffaut en milieux NaCl 0,1 et 4 M à 21°C sont plus significatives. Les phases $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ et $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ semblent contrôler la solubilité de $\text{Am}(\text{III})$ en milieu NaCl 0,1 M. En milieu NaCl 4 M, l'interprétation est plus délicate du fait de la forte dispersion des mesures qui pourrait résulter de l'oxydation radiolytique de $\text{Am}(\text{III})$ en $\text{Am}(\text{V})$ due à la forte concentration en Cl^- ; en outre, il est possible que $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ ait été formé en milieu NaCl 4 M dans les solutions avec une faible pression partielle de $\text{CO}_2(\text{g})$.

L'ensemble des constantes de stabilité a été comparé en utilisant la formule de correction de force ionique adoptée par l'AEN-TDB, la théorie de l'interaction spécifique (TIS) : les coefficients d'interaction spécifique des différents complexes ont été déterminés et sont en relativement bon accord avec les valeurs proposées par l'AEN-TDB (Silva *et al.*, 1995). Les constantes à force ionique nulle sont en revanche parfois différentes des valeurs de l'AEN-TDB, notamment le produit de solubilité $K_{s1,5}^\circ$ de $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$, et la constante d'équilibre K_3° entre $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ et $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$. Nous avons interprété une partie des mesures de solubilité avec un contrôle par $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$. Or l'AEN-TDB n'a pas retenu cette hypothèse dans sa version initiale (pour privilégier la formation du solide $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$, Silva *et al.*, 1995) ; dans la récente mise à jour de l'AEN-TDB, ces mesures n'ont pas été réinterprétées avec la formation possible du solide $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$, inclus pourtant dans la base de données (Guillaumont *et al.*, 2003).

Ce travail de réinterprétation a également mis en évidence les difficultés d'exploitation des mesures de solubilité, qui sont probablement responsables de différences entre les données de la littérature. Cette observation justifie l'approche proposée dans la suite de ce travail, basée en partie sur l'utilisation de la SLRT qui permet d'étudier la spéciation de $\text{Eu}(\text{III})$ et $\text{Cm}(\text{III})$ à très basses concentrations, notamment en-dessous des limites de solubilité. L'étude de $\text{Eu}(\text{III})$, en tant qu'analogue des $\text{An}(\text{III})$ tels que Am et Cm (ce qu'il faudra néanmoins vérifier par comparaison des données thermodynamiques), permet de tirer profit de sa fluorescence particulièrement sensible à la formation de complexes aqueux.

2.2. Complexes carbonate de $\text{Eu}(\text{III})$

La spéciation de $\text{Eu}(\text{III})$, en milieux bicarbonate et carbonate, a été étudiée à température ambiante par SLRT. Cette technique nous a permis de travailler avec des concentrations de $\text{Eu}(\text{III})$ entre 10^{-8} et 10^{-4} M selon les conditions du milieu, afin d'éviter la précipitation des phases solides carbonatées et de l'hydroxyde. Les quantités de H^+ et CO_3^{2-} ont été variées sur de larges domaines par contrôle soit de la pression de $\text{CO}_2(\text{g})$ en équilibre avec les solutions, soit de la quantité de NaHCO_3 ou de Na_2CO_3 introduite. Les spectres de fluorescence et les temps de vie, caractéristiques des espèces de $\text{Eu}(\text{III})$, ont été mesurés (Figure 1). L'interprétation a été facilitée par le choix de la force ionique, favorable à la formation des différents complexes que nous souhaitons observer. Le traitement des spectres s'est fondé sur la variation du rapport des intensités de fluorescence émises à 618 nm et 593 nm, avec les conditions chimiques des solutions. Cette méthode a permis de minimiser les erreurs d'interprétation, conduisant parfois à la prise en compte abusive d'un plus grand nombre d'espèces pour expliquer les observations expérimentales. Toutefois, aux fortes concentrations de CO_3^{2-} , l'analyse de sensibilité des mesures SLRT a montré que le complexe carbonate limite pouvait être aussi bien $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ que $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$. La stœchiométrie de ce complexe a alors été déterminée par des mesures spécifiques de la solubilité de $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ (Figure 2). Lorsque la force ionique est imposée par un sel de Na^+ (ce qui est le cas pour nos mesures SLRT), le complexe $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ est le complexe limite stable. En revanche, des résultats de solubilité obtenus en milieu $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KCl}$ montrent la formation de $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ (Faucherre *et al.*, 1966), ce qui suggère une stabilisation du complexe tétracarbonate, très chargé, par effet d'appariement d'ions avec K^+ , qui est généralement moins fortement hydraté que Na^+ .

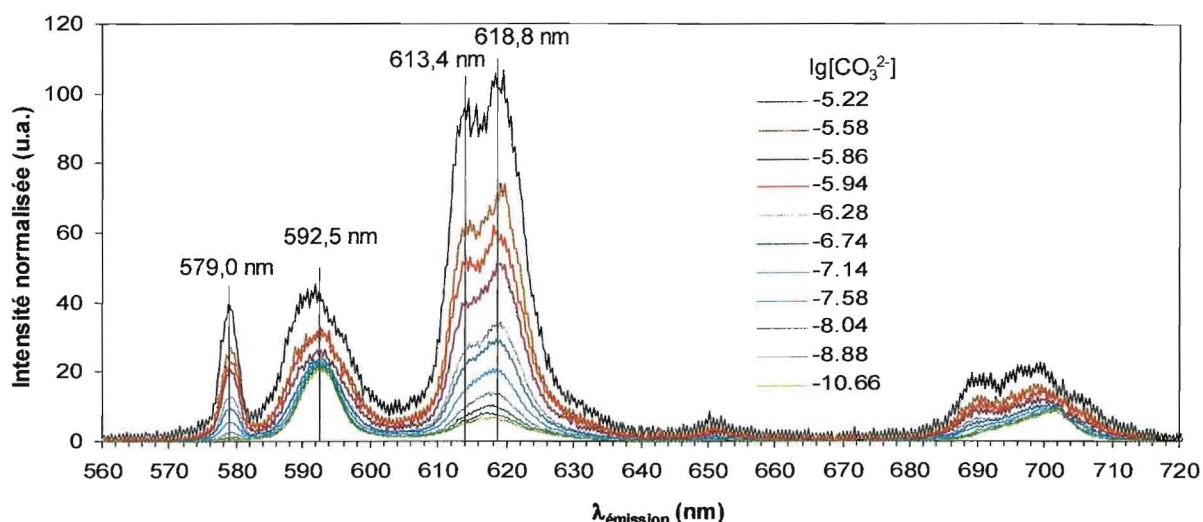


Figure 1 : Spectres SLRT de Eu(III) en milieu $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2(\text{g})$. Dosage d'une solution HClO_4 à $I = 0,1 \text{ M}$ (NaClO_4) sous barbotage de $\text{CO}_2(\text{g})$ 100% par une solution NaHCO_3 $0,1 \text{ M}$. $3,2 \times 10^{-5} > [\text{Eu}] > 2,7 \times 10^{-8} \text{ M}$, $3,43 < \text{pH} < 6,16$.

Connaissant la stœchiométrie du complexe carbonate limite, $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$, un ensemble de données thermodynamiques a été déterminé à partir des résultats SLRT, pour la formation de EuCO_3^+ , $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$ et $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ à température ambiante. La stabilité de EuHCO_3^{2+} et $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{aq})$ a également été estimée. Aucun complexe mixte hydroxo-carbonate ne semble être formé en proportion détectable dans les conditions d'analyse. D'après la formule de la TIS, ces résultats sont en accord avec la littérature pour la formation de EuCO_3^+ et $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$, alors que très peu de données étaient disponibles pour la formation du complexe tricarbonat.

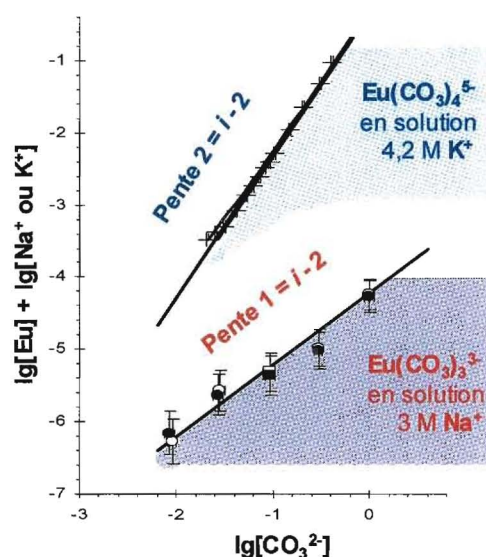


Figure 2 : Solubilité de $\text{AEu}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ($\text{A}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+$) en fonction de $[\text{CO}_3^{2-}]$ à $[\text{A}^+]$ constante pour déterminer la stœchiométrie du complexe carbonate limite. La solubilité de $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2, 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ en solution aqueuse avec Na^+ 3 M (NaClO_4) après un temps d'équilibre de (○) 10 et (●) 16 semaines est comparée à celle de $\text{KEu}(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ en solution aqueuse avec K^+ $3,8$ à $4,2 \text{ M}$ (+) (Faucherre *et al.*, 1966).

2.3. Analogie Ln/An(III)

La formule de la TIS a permis, avec l'estimation de nouveaux paramètres, de calculer les coefficients d'activité et d'extrapoler les constantes aux conditions standard. Cette formule s'est révélée valide pour les systèmes étudiés ici. Les constantes de complexation pour Am, Cm et Eu(III) confortent l'analogie attendue, compte tenu de la précision des mesures (Tableau 1). Par conséquent, il apparaît justifié d'utiliser l'analogie entre les éléments f au degré d'oxydation trois pour fabriquer des bases de données opérationnelles pour modéliser leur spéciation ; une différence plus importante n'est toutefois pas exclue entre les complexes carbonate limités sur les séries f, en raison de possibles contraintes stériques (c'est probablement le cas de Ce qui peut former $\text{Ce}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ en milieu Na^+ contrairement à Nd, Eu, Am). L'analogie est sans doute vraie pour des espèces formées par suite d'interactions essentiellement ioniques ; toutefois, il convient d'être prudent pour des systèmes faisant intervenir une contribution non négligeable de la covalence.

Les constantes de formation des complexes carbonate, K_i ($i = 1-3$), ont été comparées à celles disponibles dans la littérature pour la série des Ln(III) et pour Am(III) et Cm(III) (Figure 3). Malgré une dispersion des valeurs de β_1° et K_2° couvrant parfois plus d'un ordre de grandeur pour un même élément, nos résultats SLRT, ainsi que quelques valeurs issues des mesures de solubilité de Am(III), paraissent en bon accord avec la variation des valeurs observée par Liu et Byrne (1998). La représentation selon le rapport charge sur taille des ions Ln^{3+} montre la validité de l'analogie lorsque ces rapports sont proches ; la variation observée de La(III) à Lu(III) reste toutefois plus petite que la dispersion de l'ensemble des données. Relativement peu de valeurs de K_3 sont disponibles et elles présentent une forte dispersion ; nos résultats apportent sans doute un ensemble plus cohérent pour Eu(III), Am(III) et Cm(III). Il faut noter que les résultats de solubilité de Am(III) paraissent plus dispersés, ce qui reflète probablement les difficultés d'interprétation liées à cette méthode . En revanche, la SLRT, accompagnée d'une analyse de sensibilité à la spéciation, semble apporter une bonne précision.

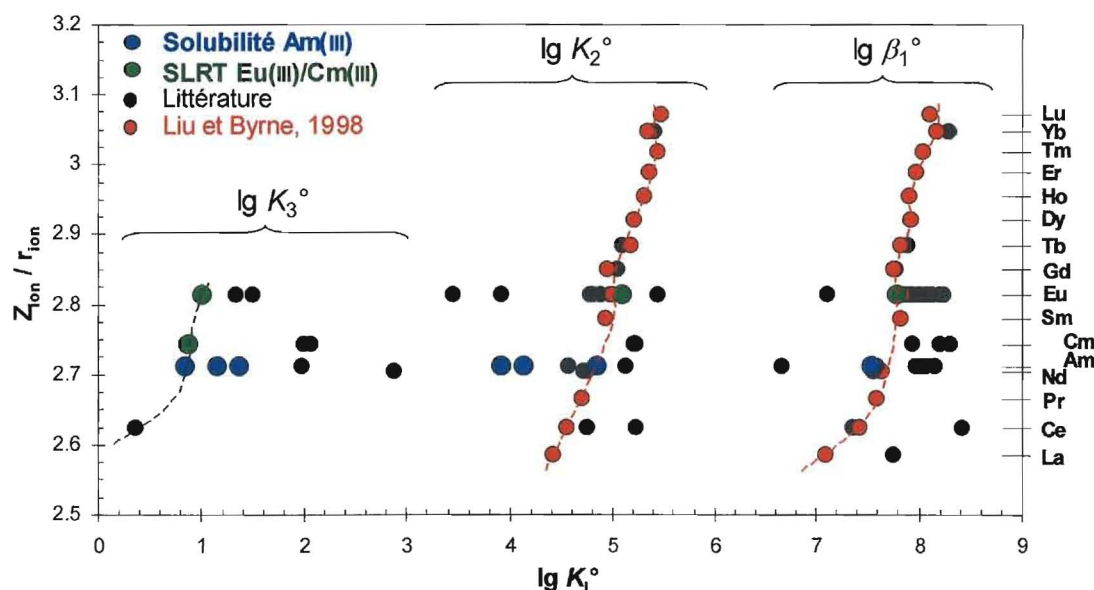


Figure 3 : Valeurs de $\lg K_i^\circ$ ($i = 1-3$) (définis dans Tableau 1, $K_1 = \beta_1$) en fonction du rapport charge sur taille $Z_{\text{ion}} / r_{\text{ion}}$ de l'ion M^{3+} pour $\text{M} = \text{Ln}$ ou An . Comparaison des données (●) obtenues par réinterprétation des mesures de solubilité de Am(III) et (●) par SLRT pour Eu(III) et Cm(III), avec (●) des données de la littérature ; celles de Liu et Byrne (1998) (●) recouvrent l'ensemble de la série des lanthanides.

Tableau 1 : Valeurs de constante d'équilibre du système M(III)-carbonate extrapolées à $I = 0$ par la TIS

Réaction		Am	Cm	Eu
$M^{3+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons MCO_3^+$	β_1	$7,7 \pm 0,3^{(a)}$		$7,8 \pm 0,2^{(b)}$
$MCO_3^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons M(CO_3)_2^-$	K_2	$4,2 \pm 0,3^{(a)}$		$5,1 \pm 0,3^{(b)}$
$M(CO_3)_2^- + CO_3^{2-} \rightleftharpoons M(CO_3)_3^{3-}$	K_3	$1,2 \pm 0,3^{(a)}$	$0,9 \pm 0,1^{(b)}$	$1,0 \pm 0,3^{(b)}$
$M^{3+} + 2 CO_3^{2-} \rightleftharpoons M(CO_3)_2^-$	β_2	$11,9 \pm 0,3^{(a)}$		$12,9 \pm 0,2^{(b)}$
$M^{3+} + 3 CO_3^{2-} \rightleftharpoons M(CO_3)_3^{3-}$	β_3	$13,1 \pm 0,3^{(a)}$		$13,0 \pm 0,3^{(b)}$
$0,5 M_2(CO_3)_3(s) \rightleftharpoons M^{3+} + 1,5 CO_3^{2-}$	$K_{s1,5}$	$-17,5 \pm 0,4^{(a)}$		
$NaM(CO_3)_2(s) \rightleftharpoons M^{3+} + 2 CO_3^{2-} + Na^+$	K_{s2}	$-21,5 \pm 0,5^{(a)}$		$-20,9 \pm 0,5^{(c)}$
$M_2(CO_3)_3(s) + H_2O \rightleftharpoons 2 MOHCO_3(s) + CO_2(g)$	$K_{ps1,5-1}$	$-2,0 \pm 0,3^{(d)}$		
$M_2(CO_3)_3(s) + CO_3^{2-} + 2 Na^+ \rightleftharpoons 2 NaM(CO_3)_2(s)$	$K_{s1,5-2}$	$4,0 \pm 0,4^{(d)}$		

(a) Réinterprétation des mesures de solubilité. (b) Mesures par SLRT. (c) Mesures de solubilité. (d) Détermination à partir de produits de solubilité.

2.4. Complexes carbonate de An(III) entre 10 et 70°C

Jusqu'à présent, la spéciation des An(III) en milieux carbonatés a été étudiée essentiellement à température ambiante. La faible solubilité de An^{3+} rend très délicate l'étude de l'influence de la température sur la complexation carbonate par calorimétrie. Nous avons réinterprété des mesures de solubilité de Am(III) en milieu NaCl 4 M effectuées selon un cycle de température (Giffaut, 1994). Ces mesures doivent permettre de déterminer des constantes thermodynamiques à chacune des températures étudiées, et d'en déduire les variations d'enthalpie et d'entropie de réaction. Après avoir corrigé ces données de l'influence de $CO_2(g)$ de la même manière que pour les données à température ambiante (§2.1), nous avons déterminé par analyse graphique les solides les plus susceptibles d'avoir contrôlé la solubilité de Am(III) lors des expériences (Figure 4).

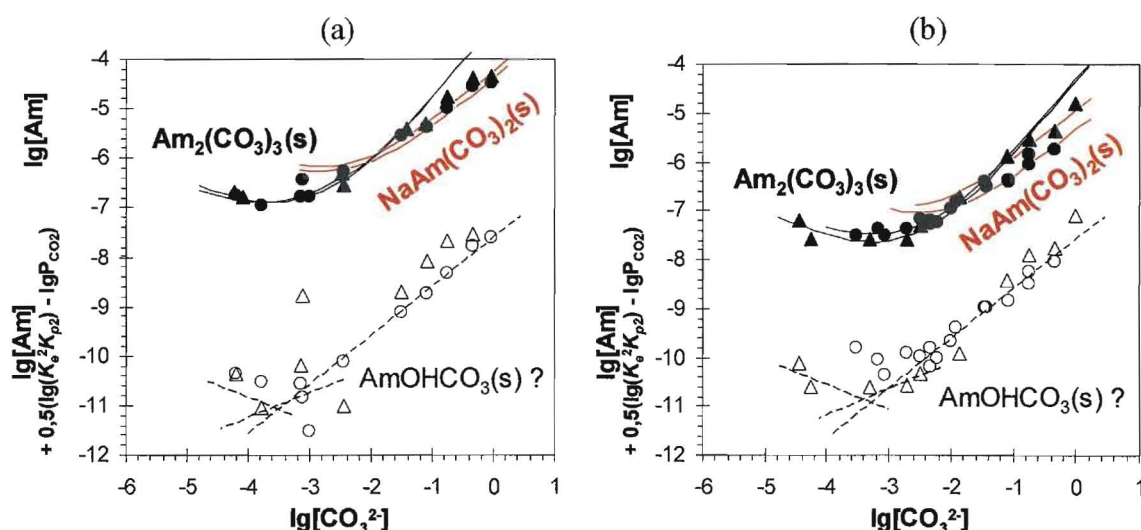


Figure 4 : Solubilité de Am(III), $[Am]$, en solutions bicarbonate et carbonate avec NaCl 4 M (●) au début (70→20°C), et (▲) à la fin (20→70°C) du cycle de température, (a) à 30°C et (b) à 70°C (Giffaut, 1994) : interprétations avec (—) $Am_2(CO_3)_3(s)$ et (---) $NaAm(CO_3)_2(s)$. Si $AmOHCO_3(s)$ contrôle la solubilité, $\lg[Am] + 0,5 (\lg(K_e^2 K_{p2}) - \lg P_{CO_2})$, où K_e est le produit ionique de l'eau et K_{p2} la constante d'équilibre de $CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2O$, devrait décrire une courbe, fonction de $\lg[CO_3^{2-}]$.

Tableau 2 : Données thermodynamiques à 25°C

Les données pour Am(III) proviennent de l'interprétation de mesures de solubilité en milieu NaCl 4 M et celles pour Cm(III) de l'étude SLRT en milieu NaClO₄ 3 M

Réaction	lg K	$\Delta_r G$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta_r H$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta_r C_p$ J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	$\Delta_r S$ J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
$0,5 \text{ Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s}) = \text{AmCO}_3^+ + 0,5 \text{ CO}_3^{2-}$	-20,6±0,1	51,1±0,6	-63,1±8,4	1850±390	-383±34
$0,5 \text{ Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s}) + 0,5 \text{ CO}_3^{2-} = \text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	-5,3±0,1	30,1±0,6	-42,9±3,2		-245±22
$0,5 \text{ Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s}) + 1,5 \text{ CO}_3^{2-} = \text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	-3,2±0,1	18,3±0,6	-45,6±3,5		-214±22
$\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-} = \text{Na}^+ + \text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	-3,6±0,1	20,5±0,6	-41,5±7,3		-208±31
$\text{AmCO}_3^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	3,8±0,1	-21,5±0,6	-5,7±12,1	-1340±560	53±45
$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^- + \text{CO}_3^{2-} = \text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	2,0±0,1	-11,4±0,6	10±10		72±39
$\text{Cm}(\text{CO}_3)_2^- + \text{CO}_3^{2-} = \text{Cm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	2,0±0,1	-11,5±0,6	12,2±4,4		79±24

L'ajustement de courbes suggère un contrôle de la solubilité par les deux phases solides Am₂(CO₃)₃(s) et NaAm(CO₃)₂(s) selon [CO₃²⁻], et selon l'historique du cycle de température. Cette nouvelle interprétation nous a conduit à proposer un ensemble de valeurs de constantes thermodynamiques à chaque température étudiée, entre 10 et 70°C. Les constantes d'équilibre obtenues présentent une dépendance claire en fonction de la température et une dispersion suffisamment faible pour permettre la détermination des variations d'enthalpie et d'entropie (Tableau 2). Des valeurs de capacité calorifique de certaines réactions ont été déterminées lorsque les valeurs de K s'écartaient de manière significative, aux températures élevées, d'une loi de Van't Hoff avec $\Delta_r C_p = 0$.

Compte tenu des doutes qui peuvent subsister quant à la validité des interprétations, notamment sur la nature des phases solides, qui ne reposent que sur une analyse graphique des mesures de solubilité, nous avons utilisé la SLRT, équipée d'un porte-cuve thermostaté, pour mesurer la dépendance en température de la constante de formation K₃ du complexe tricarbonat de Cm(III). Les mesures étant faites à très faible concentration de Cm(III), il n'y a pas formation de précipité, ce qui présente un atout majeur pour l'interprétation des résultats, et donc la minimisation des incertitudes sur les données thermodynamiques. Des spectres de fluorescence de Cm(III) ont été mesurés dans des solutions de Na₂CO₃/NaClO₄ entre 10 et 70°C (Figure 5). Une analyse de sensibilité a montré qu'un seul ligand CO₃²⁻ était mis en jeu dans la réaction, suggérant donc la dissociation de Cm(CO₃)₃³⁻ en Cm(CO₃)₂⁻. L'influence de la température sur les valeurs mesurées de K₃ a permis de déterminer les enthalpie et d'entropie de réaction correspondantes. Elles sont en très bon accord avec celles issues des mesures de solubilité de Am(III) (Tableau 2), ce qui donne confiance dans les mesures et leurs interprétations.

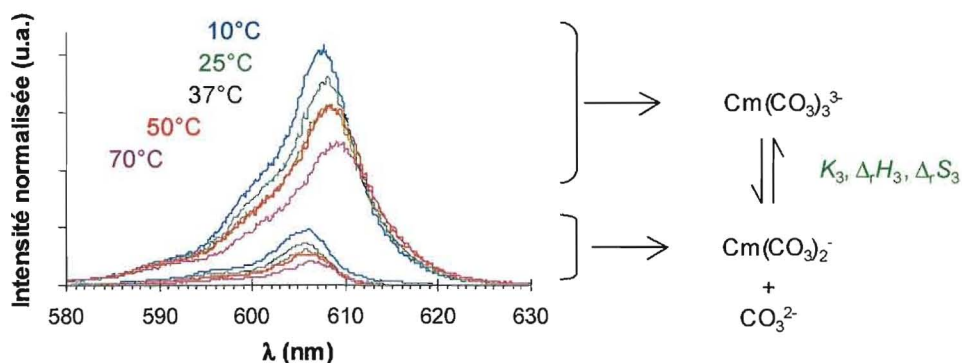


Figure 5 : Influence de la température sur le spectre de fluorescence de Cm(CO₃)₃³⁻, mesuré en solution Na₂CO₃ 1 M, et de Cm(CO₃)₂⁻ déduit par décomposition spectrale.

3. Ln(III) EN MILIEU SULFATE

3.1. Complexes sulfate de Eu(III)

La stabilité des complexes sulfate EuSO_4^+ et $\text{Eu}(\text{SO}_4)_2^-$ a été déterminée par SLRT en fonction de la force ionique de solutions de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaClO}_4$. Compte tenu du pouvoir complexant assez faible de SO_4^{2-} , ces complexes ont été formés à des concentrations de SO_4^{2-} non négligeables devant la force ionique, imposée principalement par NaClO_4 . Cette contribution a été prise en compte à l'aide de coefficients de la TIS, dont nous avons estimé la valeur par des corrélations basées sur des coefficients connus. Les variations mesurées de l'intensité de fluorescence de Eu(III) à 618 nm ont permis d'ajuster des valeurs des constantes de formation des complexes mono et disulfate, β_1 et β_2 . Elles ont montré un bon accord avec des résultats sur Ln(III), et également sur Am(III) et Cm(III) (Figure 6), obtenus par des techniques diverses. Toutefois, elles ont révélé une différence significative avec les résultats d'autres études SLRT sur Cm(III) (Paviet *et al.*, 1996, et Neck *et al.*, 1998), récemment retenues par l'AEN-TDB (Guillaumont *et al.*, 2003). Ainsi, un nouveau jeu de données a été proposé par l'AEN-TDB sur la base de ces mesures spectrophotométriques de la spéciation de Cm(III) (Figure 6), en invoquant le fait qu'elles ne sont sensibles qu'aux modifications de la première sphère de coordination de Cm^{3+} : si des complexes de sphère externe existent, il serait alors normal de ne pas trouver les mêmes valeurs de constantes de complexation suivant qu'elles ont été mesurées par des méthodes spectrophotométriques (comme la SLRT) ou par des méthodes plus globales (comme l'extraction par solvant ou l'échange d'ions). Cette explication « apparemment de bon sens » est erronée en raison de l'établissement des équilibres chimiques, notamment entre les complexes de sphère interne et sphère externe éventuels : aucune différence sur les constantes d'équilibre déterminées par SLRT ne doit être attendue suite à la formation de complexes en sphère externe.

Les temps de vie de fluorescence de Eu(III) peuvent être reliés au nombre de molécules d'eau présentes dans la première sphère d'hydratation des complexes EuSO_4^+ et $\text{Eu}(\text{SO}_4)_2^-$. A l'aide de telles analyses, nous avons proposé un mode de coordination de SO_4^{2-} : il semble que l'interaction avec Eu^{3+} soit essentiellement monodentate où un seul des oxygènes de chaque ligand SO_4^{2-} serait présent dans la première sphère de coordination (complexes sphère interne).

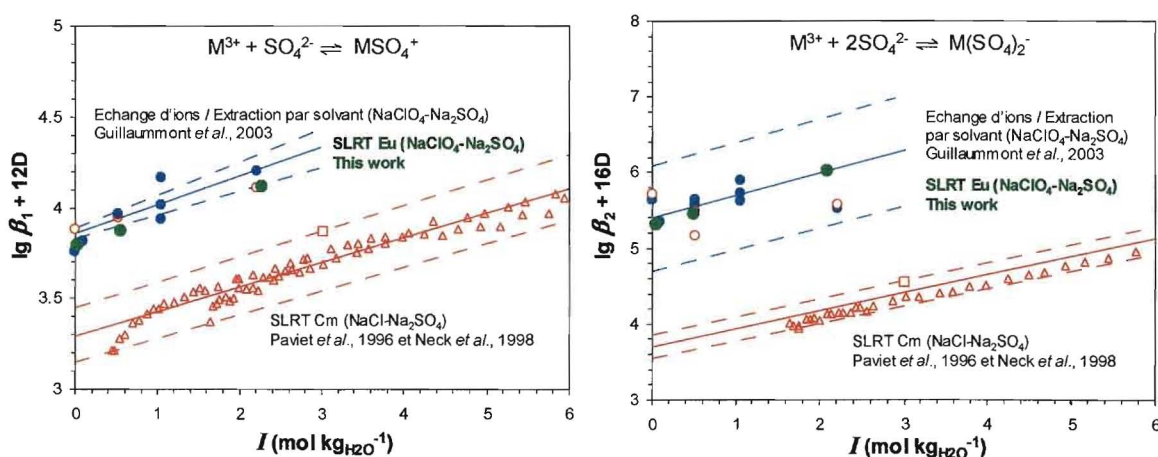


Figure 6 : Extrapolation à $I = 0$ des valeurs expérimentales de $\lg \beta_1$ et $\lg \beta_2$ pour la formation des complexes MSO_4^+ et $\text{M}(\text{SO}_4)_2^-$ mono et disulfate de Am(III) (●) Guillaumont *et al.*, 2003 ; de Cm(III) (○) Guillaumont *et al.*, 2003, (□) Paviet *et al.*, 1996, et (△) Neck *et al.*, 1998 ; et de Eu(III) déterminées dans ce travail (●). $D = -0,509 \times \sqrt{I} / (1 + 1,5 \times \sqrt{I})$

3.2. Etude de $\text{LaSO}_4^+(\text{aq})$ par ESI-MS

Un autre objectif était d'évaluer les capacités de l'ESI-MS, équipée d'une source nano-électrospray, également pour la détermination de données nécessaires à la modélisation de la spéciation aqueuse de lanthanides, et à terme d'actinides. Nous avons obtenus des résultats concluants : de nombreuses espèces ionisées sont détectées quoique différentes de celles qui sont majoritaires dans la solution aqueuse initiale, c'est-à-dire La^{3+} et LaSO_4^+ (Figure 7). Néanmoins, nous avons montré qu'il était possible de remonter qualitativement à la spéciation initiale, et que l'interprétation quantitative proposée conduisait à $\lg \beta_1^\circ = 3,5 \pm 0,3$, peu éloigné de la valeur déterminée parallèlement par SLRT sur des solutions de Eu(III) , $\lg \beta_1^\circ = 3,78 \pm 0,10$. La formation d'ions en phase gazeuse semble être suffisamment rapide pour conserver une bonne représentativité des conditions d'équilibre qui régnaient dans la solution aqueuse avant nébulisation. Cela montre finalement que l'ESI-MS peut être un outil de spéciation d'espèces aqueuses même relativement labiles, à condition de prendre en compte les espèces chimiques formées au cours du processus d'ionisation (espèces oxydées, association induite avec des ligands faibles comme NO_3^-).

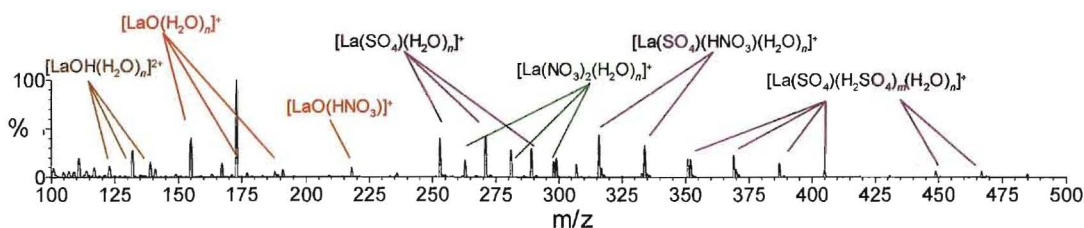


Figure 7 : Spectre de masse d'une solution de La(III) 1 mM en milieu $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ à pH 2.

4. CONCLUSION

Nous avons proposé des résultats expérimentaux et issus de réinterprétations de mesures, pour déterminer la stabilité de complexes carbonate et sulfate de Ln(III) et An(III) , pour lesquels les différentes versions de l'AEN-TDB concernant Am(III) et Cm(III) n'avaient pu véritablement conclure. En permettant de travailler en-dessous des limites de solubilité en milieux carbonatés, la SLRT a fourni de précieux résultats pour Eu(III) et Cm(III) en accord avec nos réinterprétations de mesures de solubilité de Am(III) . Nous avons produit un ensemble de données thermodynamiques pour la formation des complexes, et pour la stabilité relative de solides carbonatés. Sur la base de ces valeurs, nous avons calculé la spéciation aqueuse attendue à 25°C dans les conditions physico-chimiques de l'eau interstitielle des argilites du Callovo-Oxfordien. Pour cela, nous avons utilisé des conditions-type (Jacquot et Gaucher, 2003) : $I = 0,1 \text{ M}$, $\text{pH} = 7,2$, $\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -5,44$ et $\lg[\text{SO}_4^{2-}] = -1,51$. En considérant uniquement les ligands carbonate et sulfate, les espèces majoritaires seraient MCO_3^+ , MSO_4^+ et $\text{M(SO}_4)_2^-$ dans les proportions : $[\text{MCO}_3^+]/[\text{M}^{3+}] \approx 11,5$, $[\text{MSO}_4^+]/[\text{M}^{3+}] \approx 3$ et $[\text{M(SO}_4)_2^-]/[\text{M}^{3+}] \approx 2$. Ces résultats mettent en évidence l'importance de la formation potentielle des complexes sulfate par rapport au complexe monocarbonate dans des conditions représentatives d'eaux souterraines d'un milieu argileux.

D'un point de vue expérimental, la SLRT peut être plus largement utilisée pour acquérir des données à différentes températures, pour des éléments fluorescents d'intérêt pour le stockage (Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Cm^{3+}). De plus, les résultats sur la stabilité du complexe LaSO_4^+ ont montré la validité de l'ESI-MS avec une source nanoélectrospray, pour étudier la spéciation de complexes inorganiques relativement labiles. Le montage « nanoESI-MS » en boîte à gants, utilisé pour cette étude, ouvre à la fois la perspective d'études d'éléments à divers degrés d'oxydation, ainsi que de solutions radioactives.

BIBLIOGRAPHIE

Faucherre J., Fromage F., Gobron R., (1966), Préparation à l'état solide et structure en solution des carbonates complexes des lanthanides, *Rev. Chim. Minér.*, t.3, p. 953-991.

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

Giffaut E., (1994), Influence des ions chlorures sur la chimie des actinides, Thèse de doctorat, Université Paris-sud, Orsay, France.

Guillaumont R., Fanghänel T., Fuger J., Grenthe I., Neck V., Palmer D.A., Rand M.H., (2003), Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Elsevier BV: Amsterdam.

Jacquot E., Gaucher E. (2003), La composition chimiques des eaux de pores des argilites. Bilan des études et travaux 2003, Andra, p. 259-266.

Liu X., Byrne R.H., (1998), Comprehensive investigation of yttrium and rare earth element complexation by carbonate ions using ICP-mass spectrometry. *J. Sol. Chem.*, 27(9), p. 803-815.

Neck V., Fanghänel T., Kim, J.I., (1998), Aquatic chemistry and thermodynamic modeling of trivalent actinides. *Rapport Wiss. Ber. –Forschungszent. Karlsruhe*, p. 1-108 (en allemand).

Paviet P., Fanghänel T., Klenze R., Kim, J.I., (1996), Thermodynamic of curium(III) in concentrated electrolyte solutions: formation of sulfate complexes in NaCl/Na₂SO₄ solutions. *Radiochim. Acta*, 74, p. 99-103.

Robouch P., (1987), Contribution à la prévision du comportement de l'américium, du plutonium et du neptunium dans la géosphère ; données géochimiques, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.

Silva R.J., Bidoglio G., Rand M.H., Robouch P.B., Wanner H., Puigdomenech I., (1995), Chemical Thermodynamics of Americium, Elsevier BV: Amsterdam. Reproduction disponible par l'Agence pour l'Energie Nucléaire de l'OCDE, Base de données, Issy-les-Moulineaux, France. Disponible sur internet: www.nea.fr/html/dbtdb/pubs/ameridium.pdf

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS ISSUES DE LA THESE

T. Vercouter, P. Vitorge, N. Trigoulet, E. Giffaut and C. Moulin, (2005), Eu(CO₃)₃³⁻ and the limiting carbonate complexes of other M³⁺ f-elements in aqueous solutions: a solubility and TRLFS study. *New J. Chem.*, 29, p. 544-553.

T. Vercouter, P. Vitorge, B. Amekraz, E. Giffaut, S. Hubert and C. Moulin, (2005), Stabilities of the aqueous complexes Cm(CO₃)₃³⁻ and Am(CO₃)₃³⁻ in the temperature range 10-70°C. *Soumis à Inorg. Chem.*

T. Vercouter, B. Amekraz, C. Moulin, E. Giffaut and P. Vitorge, (2005), Sulfate complexation of trivalent lanthanides probed by Nanoelectrospray Mass Spectrometry and Time-Resolved Laser-Induced Luminescence. *Soumis à Inorg. Chem.*

Journées d'information CETAMA "Séminaire Spéciation", Paris (nov. 2004), Acquisition, assessment and selection of thermodynamic data: Carbonate complexes of actinides(III) and lanthanides(III).

6th International Conference on Nuclear and Radiochemistry - NRC6, Aachen, Germany (sept. 2004), A TRLFS study of aqueous carbonate complexes: comparison of Eu(III) and Cm(III) at 25°C, and temperature influence on CmCO_3^+ stability (poster).

International Conference ATALANTE, Avignon (june 2004), Lanthanide and actinide inorganic complexes in natural waters. TRLFS and ESI-MS studies.

Journée des doctorants CEA DEN Saclay, 2003 et 2004.

Journées des doctorants Andra, 2003.



Recueil des résumés des Thèses 2004

Pour tout renseignement complémentaire :



Agence nationale
pour la gestion des déchets radioactifs

Direction Scientifique - Bureau des Thèses
Parc de la Croix Blanche - 1/7, rue Jean Monnet - 92298 Châtenay-Malabry Cedex

Tél. : (33) 01 46 11 84 80

www.andra.fr