

Réactivité des surfaces des phases minérales constituant l'argilite du Callovo-Oxfordien Méthode par échange isotopique

Calcite

T. Suzuki-Muresan, K. David, S. Ribet,
C. Landesman, G. Montavon, A. Abdelouas, B. Grambow

SUBATECH, Unité Mixte de Recherche 6457, Ecole des Mines de Nantes, CNRS/IN2P3, Université de Nantes, 4
rue Alfred Kastler, BP 20722, 44307 Nantes cedex 03, France

Session 3 : Les radionucléides et la géosphère

Contexte

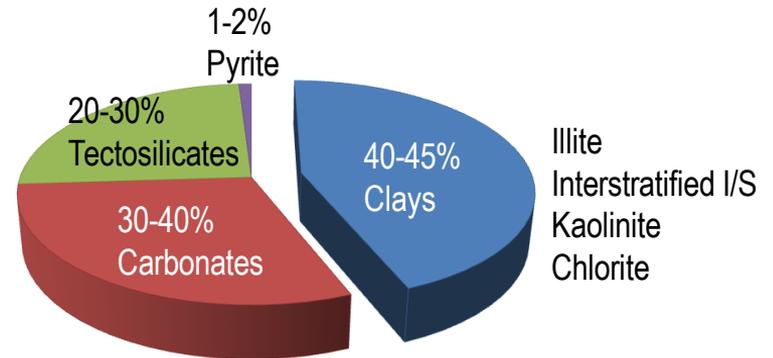
Conception
Implantation

Construction
Exploitation

Surveillance



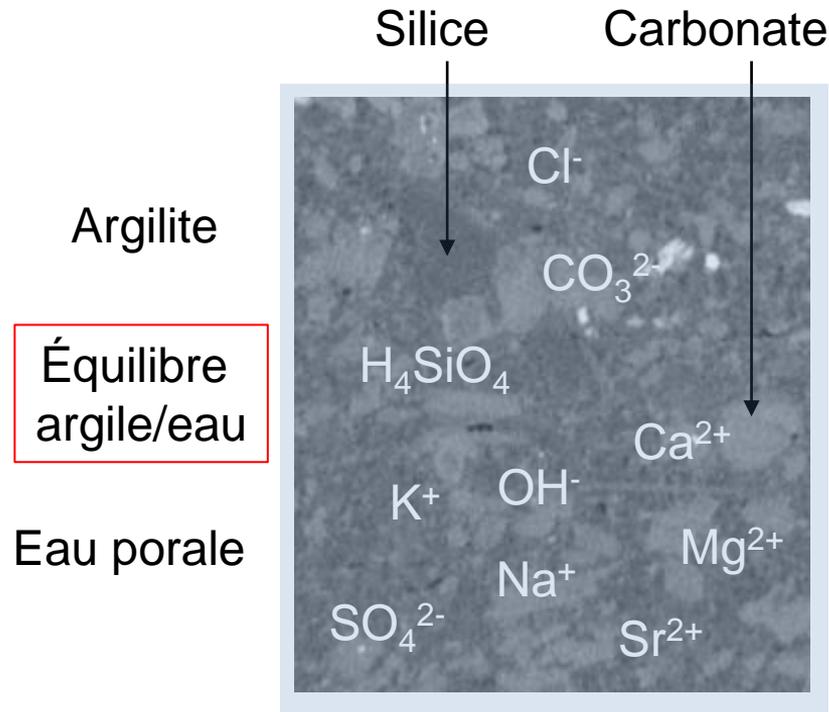
Formation argileuse du
Callovo-Oxfordien



Limitation de la migration des RNs:
→ Diffusion (transfert) et Rétention (argilite)

Approfondir la compréhension de ces processus
→ Impact sur les évaluations de sûreté

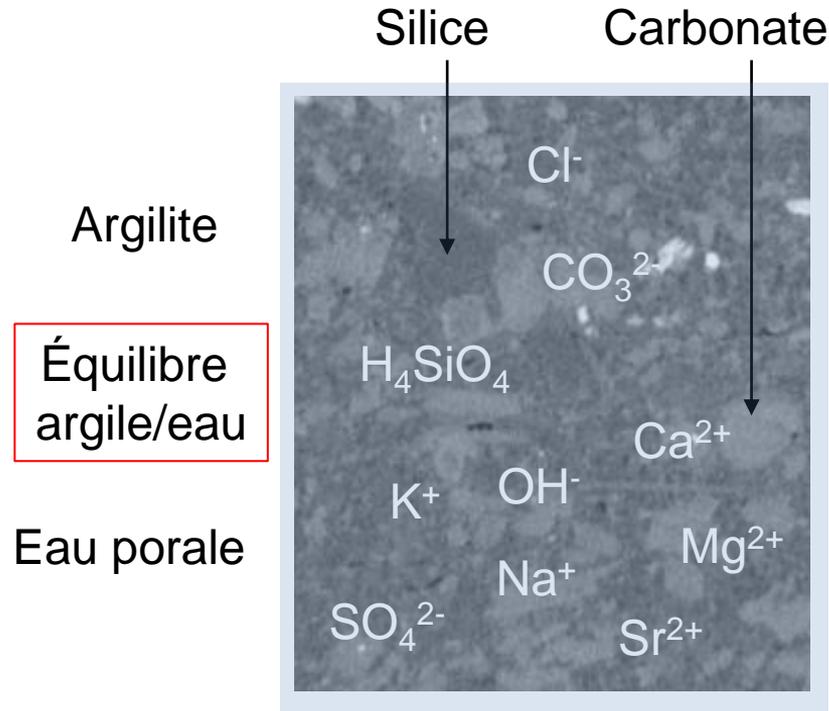
Formation argileuse du Callovo-Oxfordien



Carbonate:

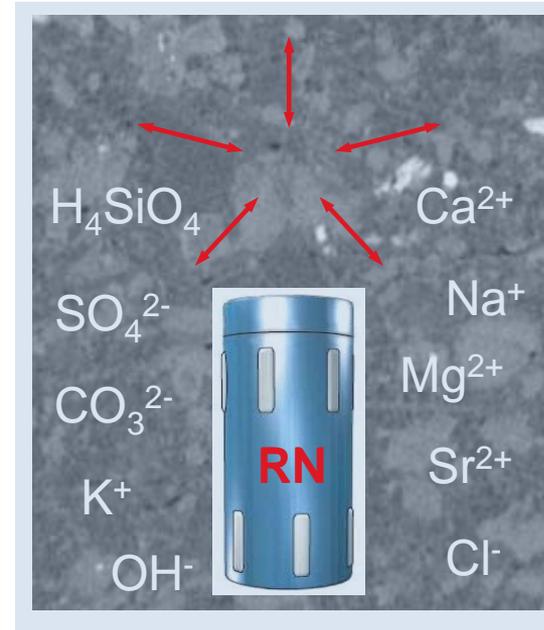
- majoritairement sous forme calcite
- capacité d'incorporation et de recristallisation
- intérêt pour limiter la migration RNs

Formation argileuse du Callovo-Oxfordien



Réactivité de surface: quartz, calcite, argilite et ses composants

1000 ans après fermeture du site

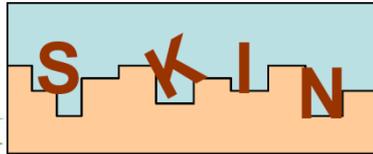


Conditions proches de l'équilibre argile/eau

Processus lents: dissolution/précipitation, adsorption, incorporation, recristallisation...

Objectifs

Étude de la **réactivité des surfaces** des phases minérales (quartz, calcite, argile, argilite) constituant l'argilite du Callovo-Oxfordien dans les **conditions proches de l'équilibre** par la méthode de **l'échange isotopique**



Etude sur la calcite

Calcite Nano & Micro

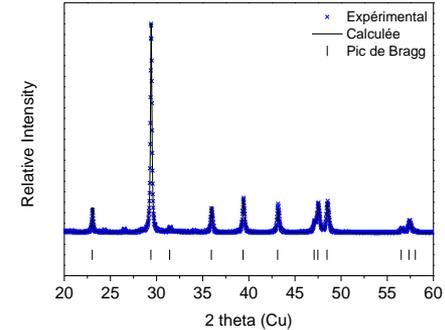
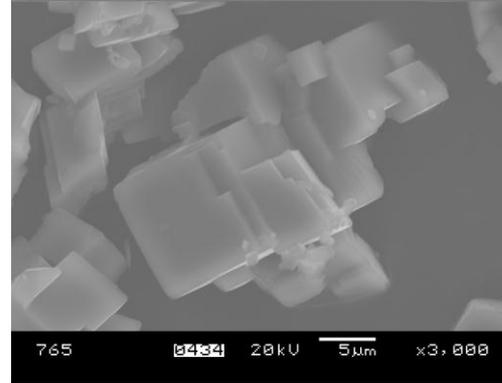
- **Calcite ISTERre⁽²⁾ (calcite H)**

- $(9.76 \pm 0.01) \text{ m}^2/\text{g}$

- 2 granulométries

- $(89 \pm 12) \text{ nm}$, 60%

- $(580 \pm 81) \text{ nm}$, 40%



structure R-3c

pas de polymorphisme

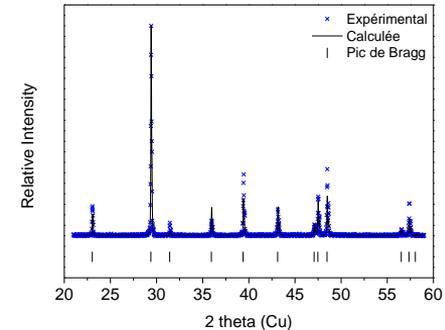
- **Calcite Subatech⁽³⁾ (calcite S)**

- $(0.38 \pm 0.07) \text{ m}^2/\text{g}$

- Granulométrie: $(4 \pm 2) \mu\text{m}$



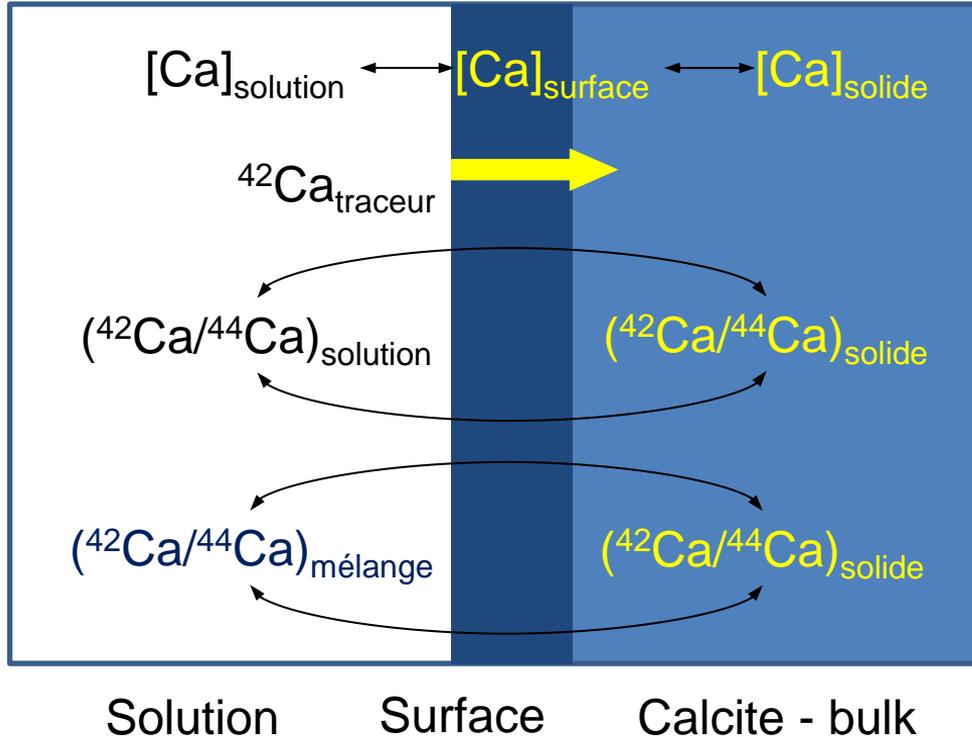
m/v	25 g/L (S)	1 g/L (H)	25 g/L (H)
Agitation continue, pH 8 25°C, NaCl 0.1M, pCO ₂ 10 ⁻²			



- **Calcite dans l'argilite**

- 2-3 m²/g

Réactivité de surface de la calcite à l'interface solide/solution



Rapport isotopique naturel (IUPAC)
dans la calcite en équilibre avec la
solution

Traceurs isotopiques :

$$\left(\frac{^{42}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{\text{naturel}} = 0.3102$$

^{45}Ca radioactif ($T_{1/2} = 163\text{j}$) (4)

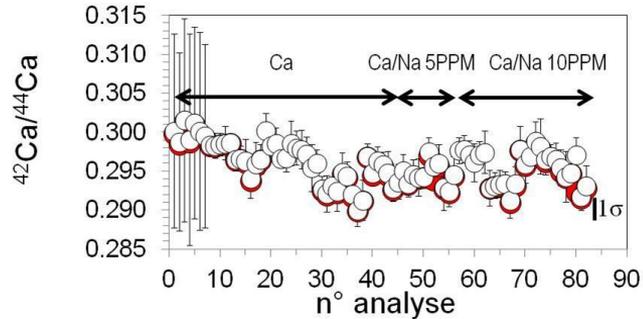
^{42}Ca naturel (enrichissement)
Ajout du traceur en solution rapport
isotopique du traceur enrichi
(EURISOTOP)

$$\left(\frac{^{42}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{\text{traceur}} = 57.379$$

ICP-MS HR

$(^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_{\text{mes}} = 0,296 \pm 0,003 / 0,8\% (1\sigma, n=84)$

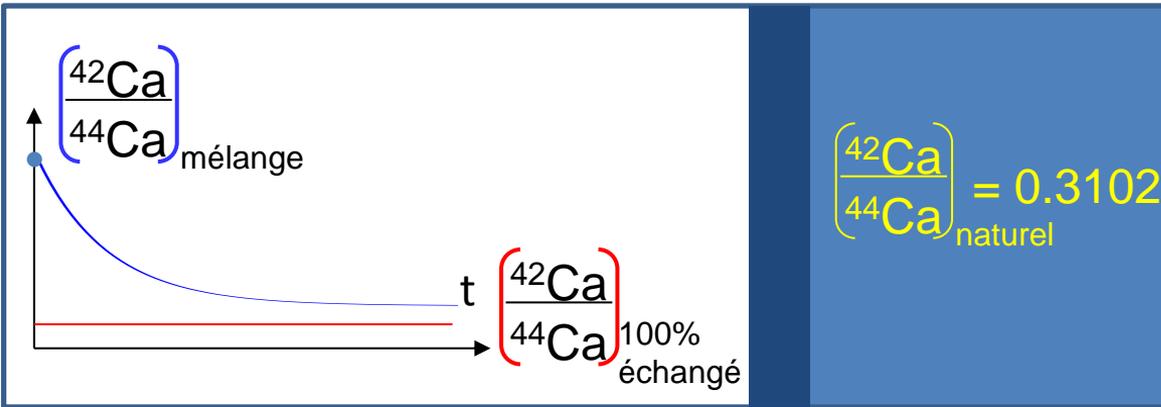
● CORRECTION BLANC
○ SANS CORRECTION BLANC



ICP-MS-HR ELEMENT-XR
Thermo Scientific

- Résolution en masse 4000 ($\Delta m = 0.01$ u.m.a.)
- Sensibilité 120 000 cps/ppb, LD 0.11 ± 0.09 ppb / $(2.7 \pm 2.3) \times 10^{-9}$ mol/L
- Correction du blanc de 0.2-4%
- Rapports isotopiques $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ des échantillons corrigés du blanc et du fractionnement de masse (de l'ordre de 2.4%/u.m.a) à l'aide de solutions standards (Ca/Na) ou solution échantillon sans traceur

Mélange isotopique ($^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$) en solution



		25 g/L (S)	1 g/L (H)	25 g/L (H)
Enrichissement de la solution [^{42}Ca]/[Ca_{total}]		2%	3%	1%
($^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$)_{mélange}	Initial	1.0831	0.9224	0.4756
	100% échangé ⁽⁵⁾	0.3103	0.3103	0.3109

$$\left(\frac{42}{44}\right)_{100\% \text{ échangé}} = \frac{\left(\frac{42}{44}\right)_{\text{Ca, calcite}} \times n_{\text{Ca, calcite}} + \left(\frac{42}{44}\right)_{\text{Ca, mélange}} \times n_{\text{Ca, mélange}}}{(n_{\text{Ca, calcite}} + n_{\text{Ca, mélange}})}$$

Pourcentage échangé

m/V	25 g/L (S)	1 g/L (H)	25 g/L (H)
$\left(\frac{^{42}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{\text{mélange}}$			
%Ech ⁽⁵⁾	47%	40%	78%

$$\% Ech = \frac{\left(\frac{^{42}}{^{44}}\right)_{\text{mélange}} - \left(\frac{^{42}}{^{44}}\right)_{\text{initial}}}{\left(\frac{^{42}}{^{44}}\right)_{100\% \text{ échangé}} - \left(\frac{^{42}}{^{44}}\right)_{\text{initial}}} \times 100$$

Quantité de calcium échangée entre solide/solution
dépend du rapport m/V
Réactivité dépend de la granulométrie

Facteur d'enrichissement

m/V	25 g/L (S)	1 g/L (H)	25 g/L (H)
$\left(\frac{^{42}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{\text{mélange}}$			
FE (7,8)	6	15	11

$$FE = \frac{\left(\frac{^{42}}{^{44}}\right)_{\text{surface}}}{\left(\frac{^{42}}{^{44}}\right)_{\text{solution}}}$$

Facteur d'enrichissement basé sur 1 monocouche
 Dizaine de monocouche engagée dans le processus d'échange
 isotopique

→ Effet de surface et non de solide entier

Rapport isotopique de surface

Solution

Surface

Calcite-bulk

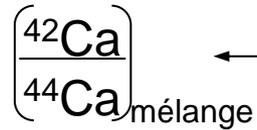
m/V faible

- peu d'échange avec solution
- rapport isotopique de surface ne tend pas vers rapport d'équilibre (100%)

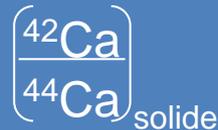
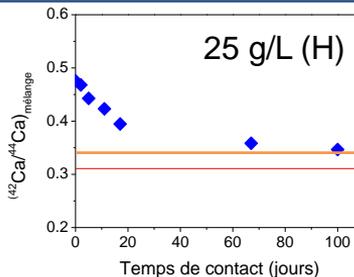
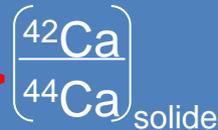
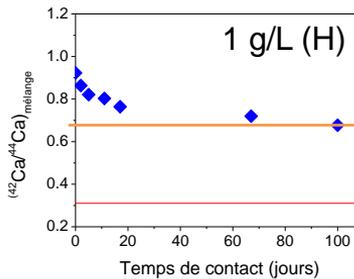
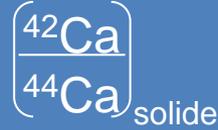
- confirmation d'une réaction de surface entre les monocouches et la solution
- nouveau rapport isotopique de surface

m/V élevé

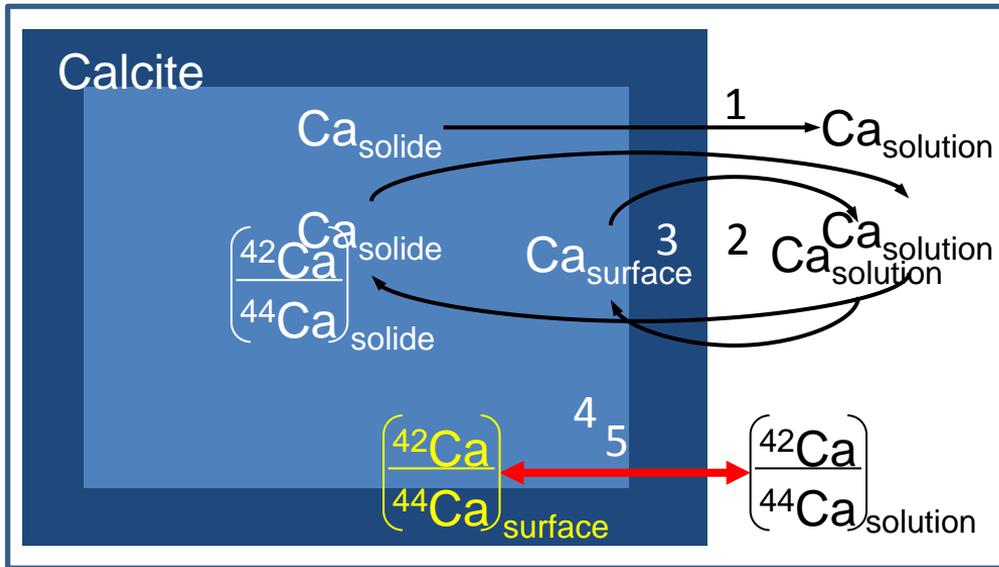
- échange important avec solution
- rapport isotopique de surface tend vers le rapport d'équilibre (100%)



10 monocouches



Réactivité de la surface dans les conditions proches de l'équilibre: mécanisme



(1) **Dissolution**

(2) **Équilibre chimique calcite/solution**

(3) **Équilibre monocouche/solution⁽⁸⁾**

– Instantanée

– Forte réactivité 1^{ère} monocouche

(4) **Équilibre bulk/solution⁽⁸⁾**

– Lent

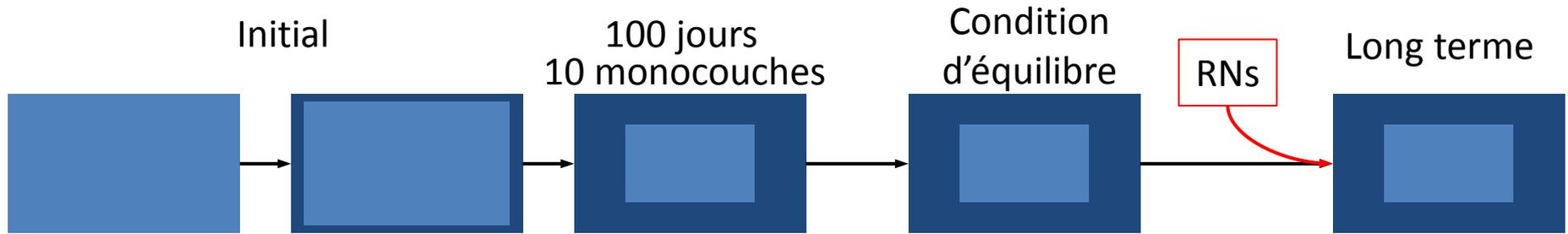
– Mécanisme de diffusion lente par échange entre 1^{ère} monocouche et les autres couches

(5) **Réactivité de surface**

– Equilibre bulk/solution pas atteint durant l'expérience

– Nouveau rapport isotopique de surface

Impact sur le stockage à long terme



- **Carbonate / calcite**

- Capacité d'incorporation dans le solide de métaux lourds
- Intérêt pour le stockage des déchets: puits

- **Processus de recristallisation en 2 étapes**

- (1) rapide sur la 1ère monocouche, (2) lente sur les couches suivantes.
- Recristallisation partielle, contrairement à la barite ($\text{BaSO}_4 + \text{Ra}$)

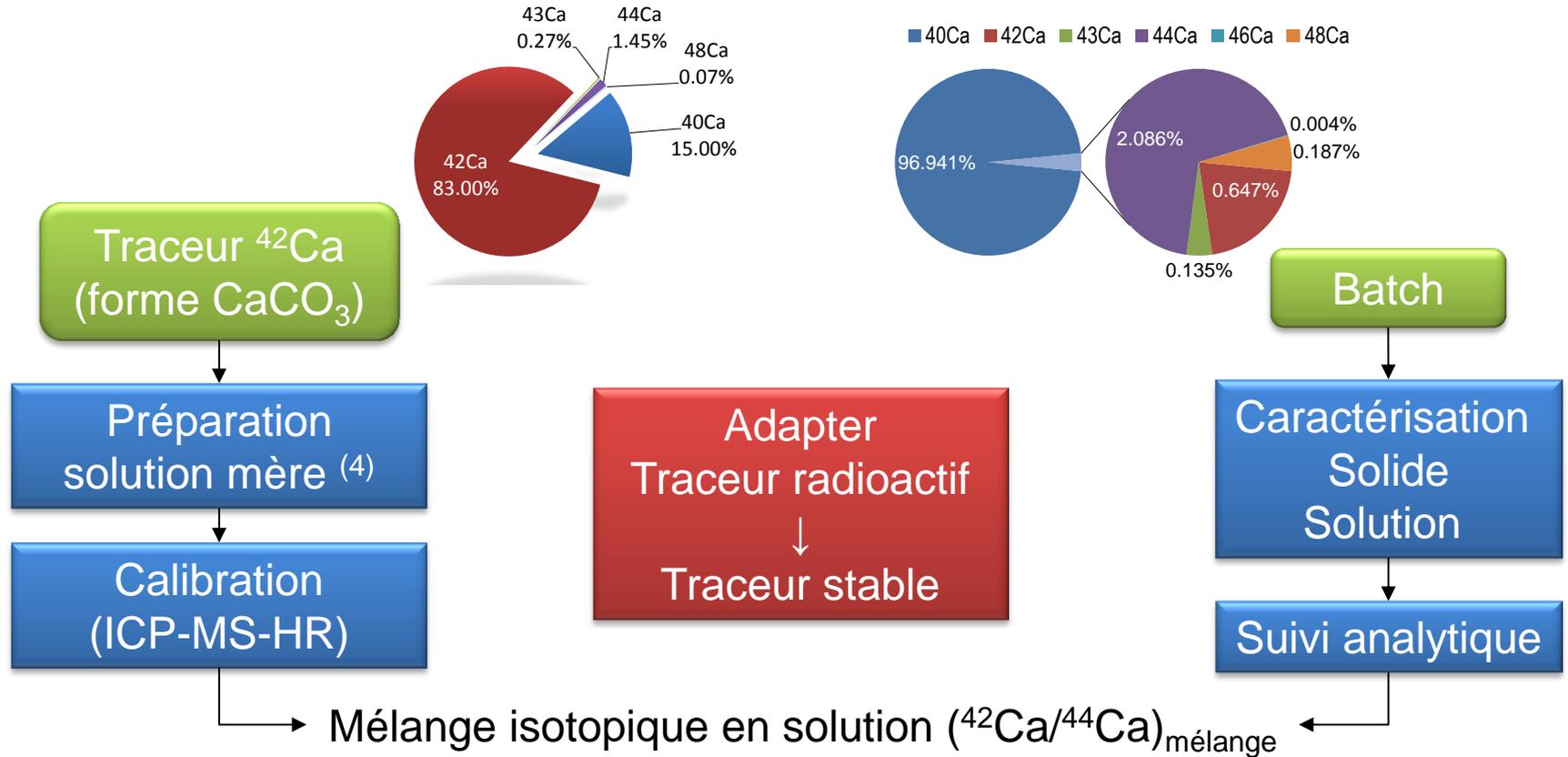
- **Perspective: expériences au-delà de 100 jours**

- Approfondir la compréhension du processus de recristallisation en surface pour les prédictions à long terme
- Impact sur l'incorporation de RNs (^{79}Se , ^{41}Ca)

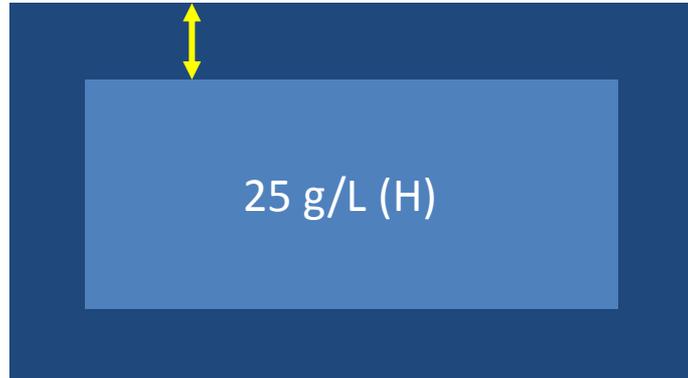
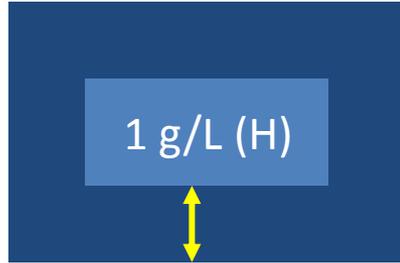
Remerciements

- **Subatech**: K. Perrigaud, V. Baty, J. Vandendorre
- **Ecole des Mines de Nantes**: N. Jolly, S. Klein, C. Gorin, Y. Shi
- **Groupement de Laboratoires Transfert 2**
- **Laboratoire ISTERre** (Grenoble): L. Charlet et G. Montes-Hernandez
- **Projet Européen SKIN** (FP7/2007-2011, n° 269688)
- **Groupement de Laboratoires VFA2**
- **GEMs** (Nantes) : J.-P. Regoin
- **Institut des Matériaux Jean Rouxel** (Nantes): N. Stéphant

Méthodologie



Réactivité de surface de la calcite



- À 25 g/L:
 - Surface disponible importante
 - Près de 80% de Ca échangé
 - Près de 10 monocouches échangées
- Échanges principalement entre la surface et la solution
 - Confirmation des données de la littérature
 - Curti et al. (2005) ⁽⁵⁾
 - Heberling et al. (2014) ⁽⁷⁾
 - Nouveau rapport isotopique à l'équilibre entre la surface et la solution