

# 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

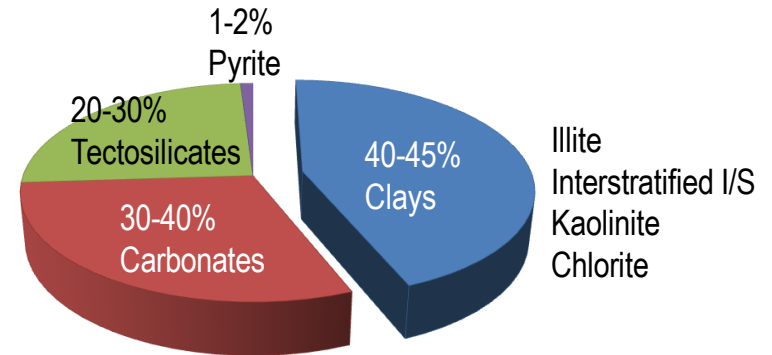
Conception  
Implantation

Construction  
Exploitation

Surveillance



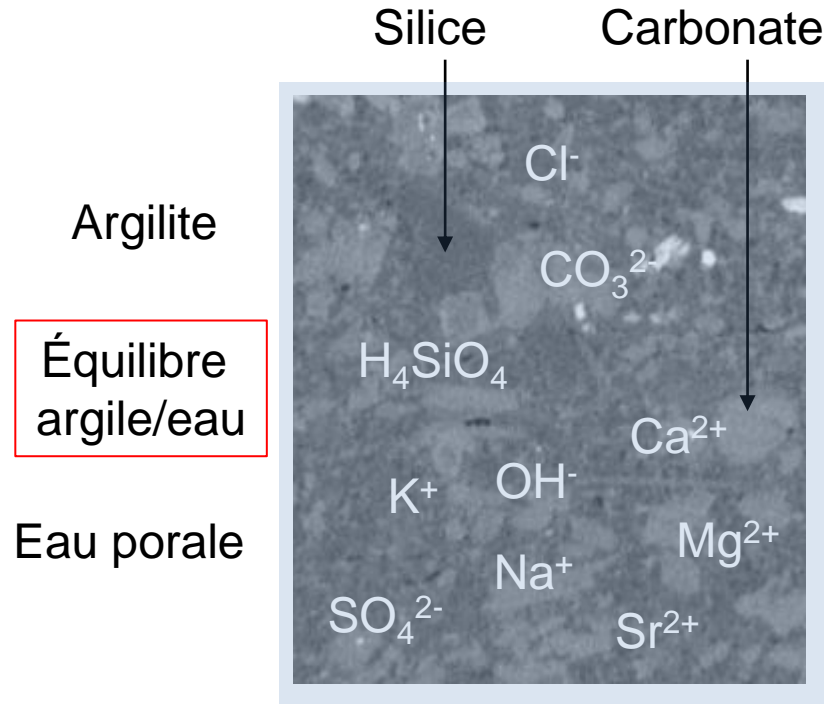
Formation argileuse du  
Callovo-Oxfordien



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

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

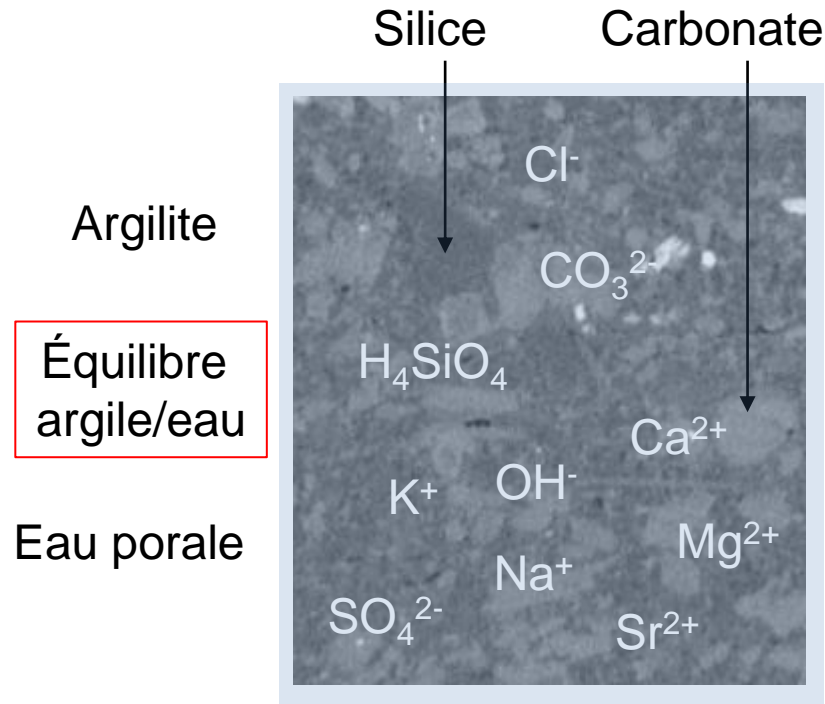
# Formation argileuse du Callovo-Oxfordien



## Carbonate:

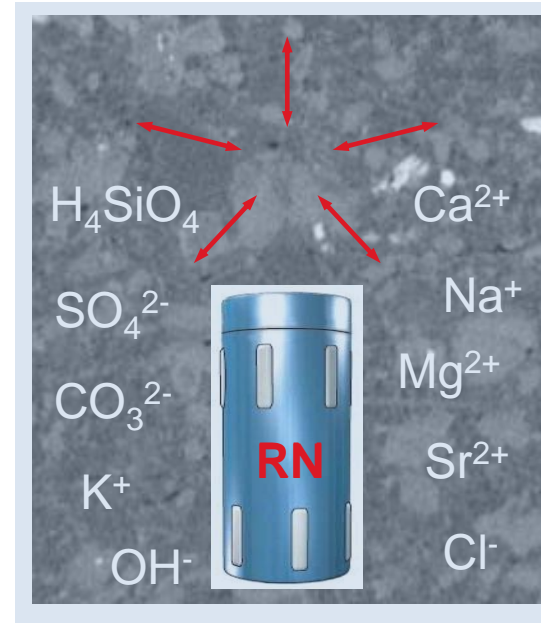
- majoritairement sous forme calcite
- capacité d'incorporation et de recristallisation
- intérêt pour limiter la migration RNs

# Formation argileuse du Callovo-Oxfordien



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

1000 ans après fermeture du site

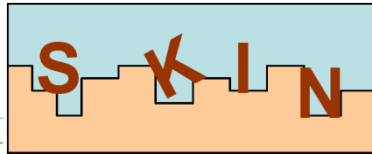


Conditions proches de l'équilibre argile/eau

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

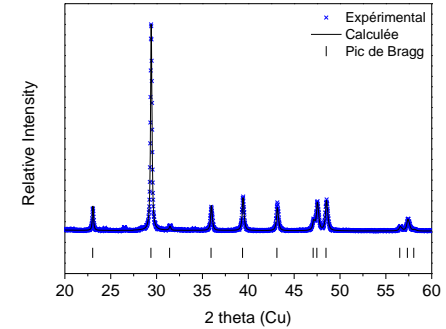
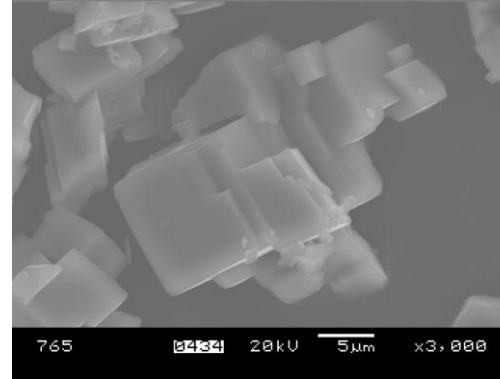
- **Calcite ISTERre<sup>(2)</sup> (calcite H)**

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

- 2 granulométries

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

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



structure R-3c

pas de polymorphisme

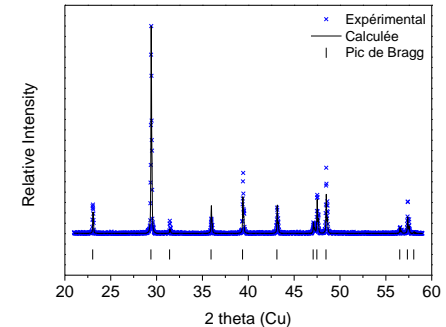
- **Calcite Subatech<sup>(3)</sup> (calcite S)**

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

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



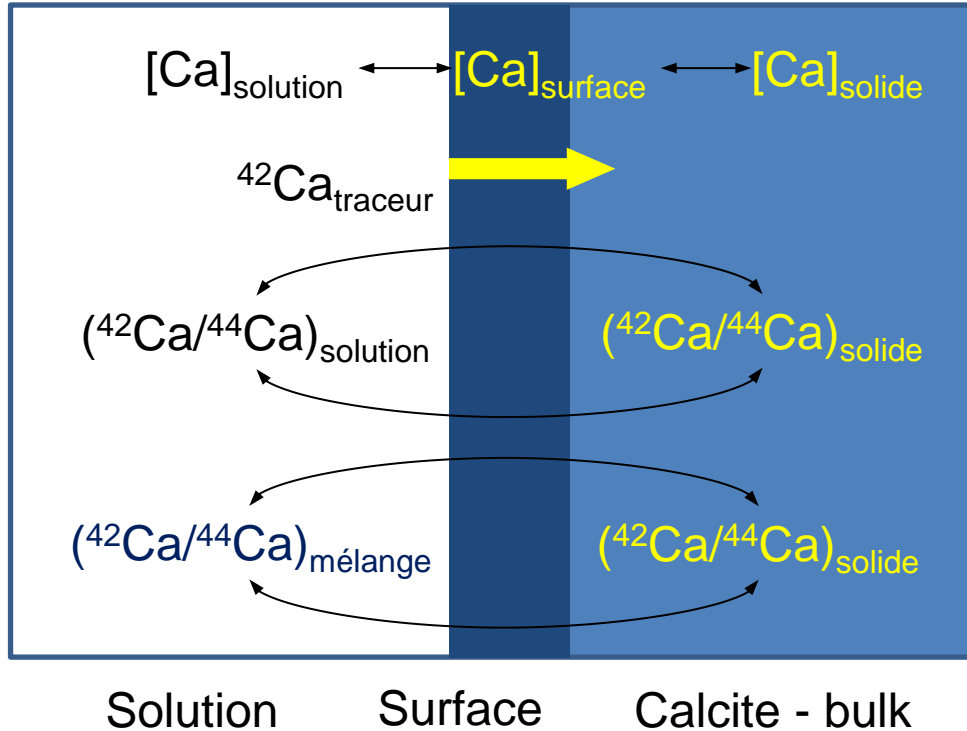
m/v	25 g/L (S)	1 g/L (H)	25 g/L (H)
Agitation continue, pH 8 25°C, NaCl 0.1M, $\text{pCO}_2 10^{-2}$			



- **Calcite dans l'argilite**

- $2\text{-}3 \text{ m}^2/\text{g}$

# 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 :

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

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

$^{42}\text{Ca}$  naturel (enrichissement)

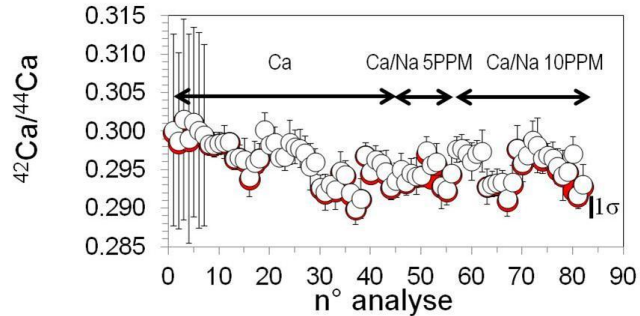
Ajout du traceur en solution rapport isotopique du traceur enrichi (EURISOTOP)

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

# 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

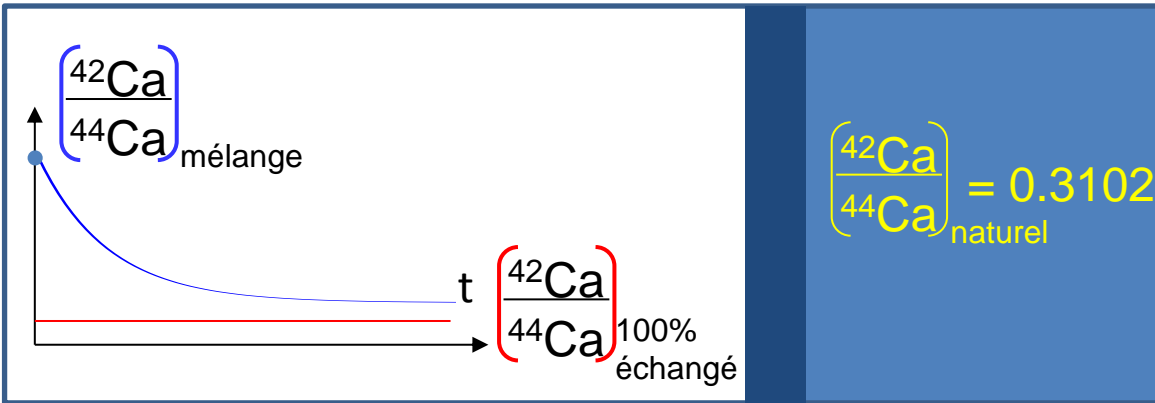


ICP-MS-HR ELEMENT-XR  
Thermo Scientific

- Résolution en masse 4000 ( $\Delta m = 0.01$  u.m.a.)
- Sensibilité 120 000 cps/ppb, LD  $0.11 \pm 0.09$  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)
<b>Enrichissement de la solution [<math>^{42}\text{Ca}</math>]/[Ca<sub>total</sub>]</b>		2%	3%	1%
<b>(<math>^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}</math>)<sub>mélange</sub></b>	<b>Initial</b>	1.0831	0.9224	0.4756
	<b>100% échangé <sup>(5)</sup></b>	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)
$\left(\frac{^{42}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{\text{mélange}}$			
<b>%Ech</b> <sup>(5)</sup>	<b>47%</b>	<b>40%</b>	<b>78%</b>

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

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)
$\left(\frac{^{42}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{\text{mélange}}$			
<b>FE</b> (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

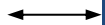
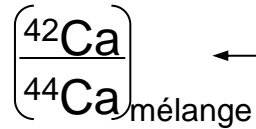
**m/V faible**

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

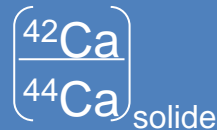
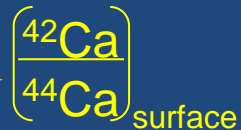
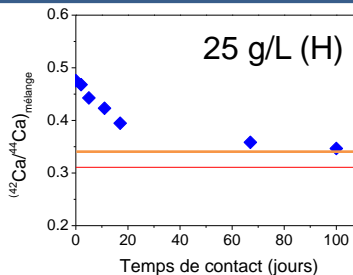
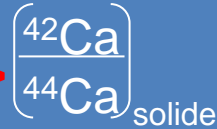
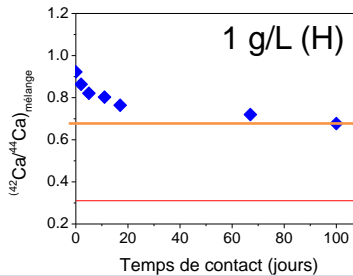
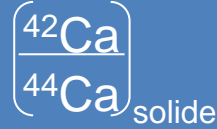
- confirmation d'une réaction de surface entre les monocouches et la solution
- nouveau rapport isotopique de surface

**m/V élevé**

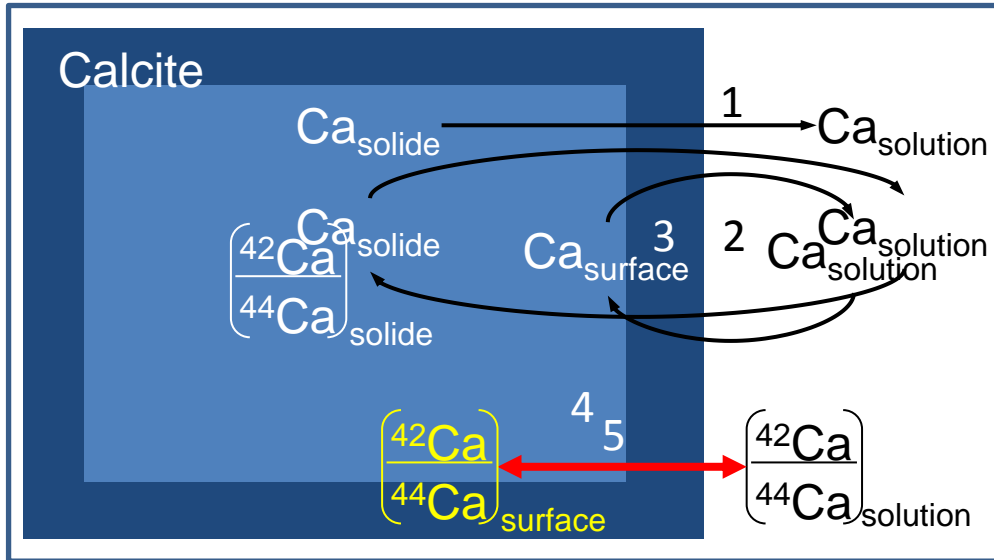
- échange important avec solution
- rapport isotopique de surface tend vers le rapport d'équilibre (100%)



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<sup>(8)</sup>**

– Instantanée

– Forte réactivité 1<sup>ère</sup> monocouche

(4) **Équilibre bulk/solution<sup>(8)</sup>**

– Lent

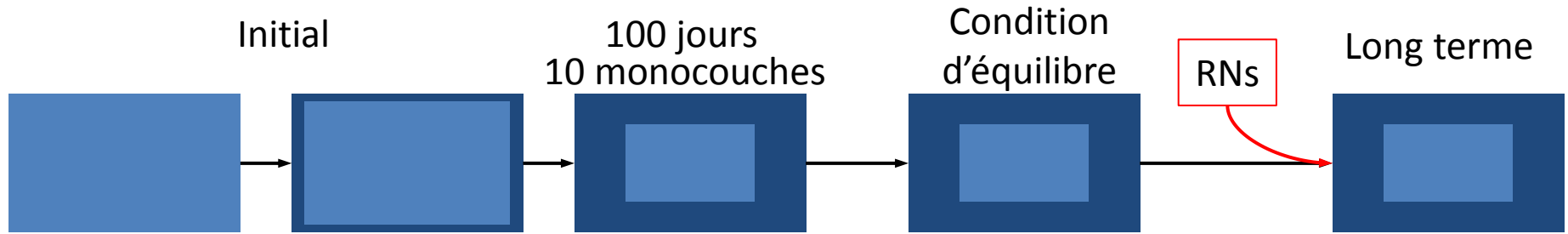
– Mécanisme de diffusion lente par échange entre 1<sup>ère</sup> monocouche et les autres couches

(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 ( $^{79}\text{Se}$ ,  $^{41}\text{Ca}$ )

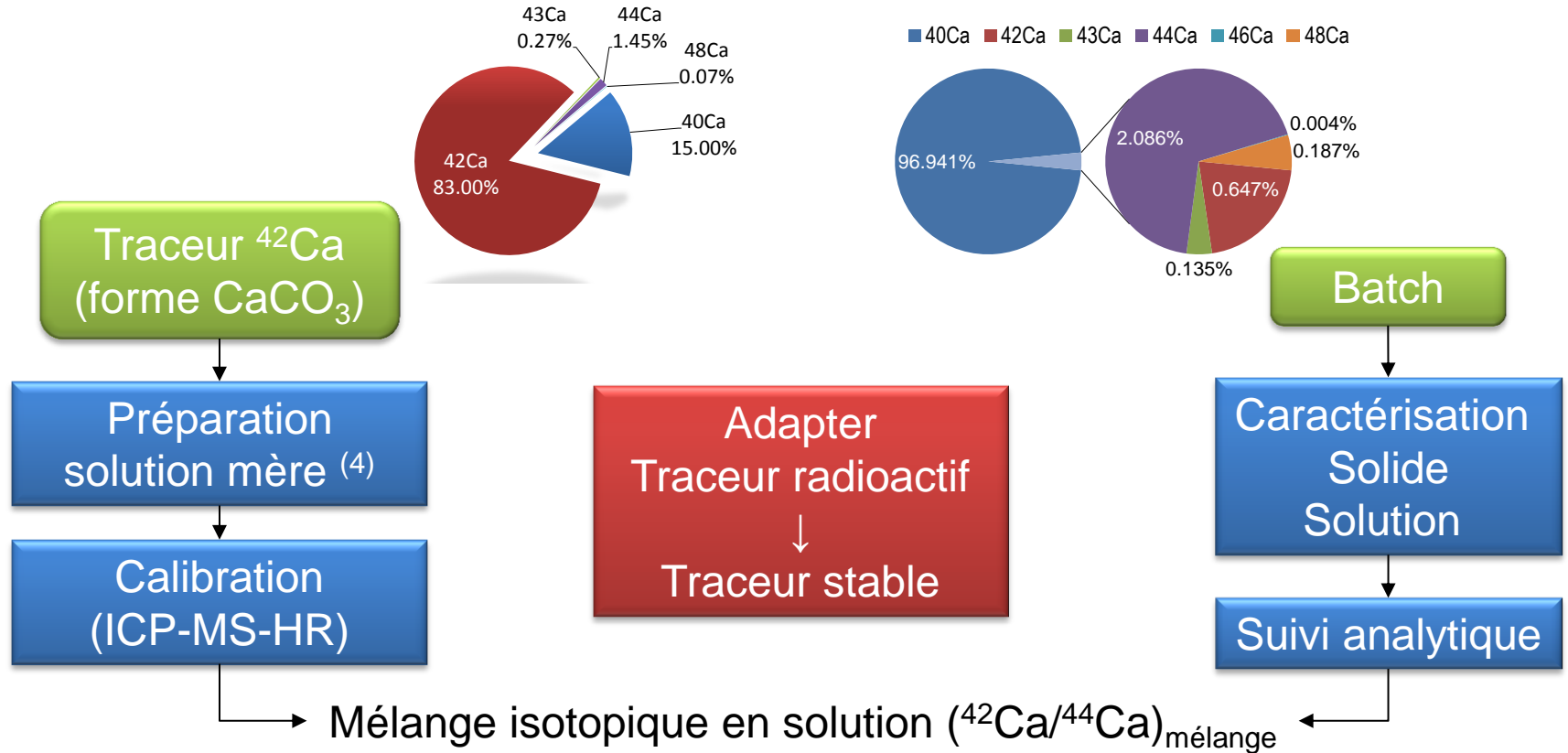
# Remerciements

- **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

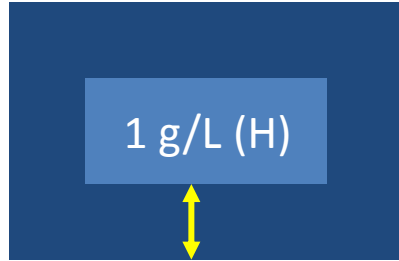




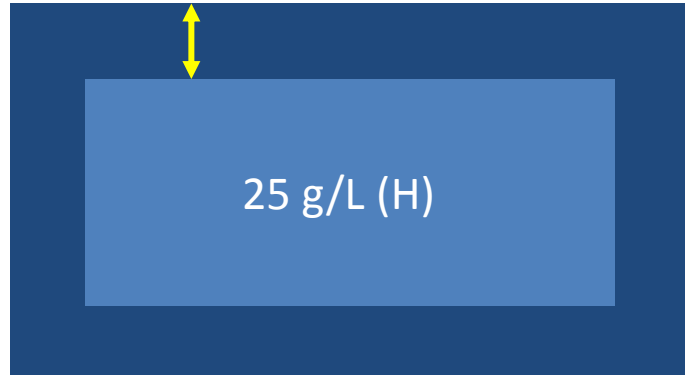
# Méthodologie



# Réactivité de surface de la calcite



Monocouches



- 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) <sup>(5)</sup>
    - Heberling et al. (2014) <sup>(7)</sup>
  - Nouveau rapport isotopique à l'équilibre entre la surface et la solution