

### 3.4.3. Modélisation de la précipitation d'une phase secondaire d'uranyle

La modélisation de l'altération de  $UO_2$  50 ans oxydé en eau synthétique du COx a été réalisée à partir du modèle décrit au chapitre III, mais avec  $UO_{2,25}$  à la place de  $UO_2$  dans les réactions de dissolution. En revanche, les cinétiques établies sur  $UO_2$  sont conservées.

Comme pour le cas de  $UO_2$  50 ans non oxydé (paragraphe 3.3.3.2), seule la précipitation de haiweeite permet de retrouver des concentrations en uranium en solution proches de celles obtenues expérimentalement (Figure IV-27). La quantité de haiweeite précipitée pour obtenir ces concentrations en uranium en solution est également présentée sur la Figure IV-27. A l'issue des 952 jours qu'a duré l'expérience, la quantité de haiweeite précipitée devrait être d'environ 1,2 à 1,5 mg. Etant donné la masse volumique de la haiweeite de  $3,1 \text{ g.cm}^{-3}$  et la surface totale des pastilles de  $UO_2$  de  $3 \text{ cm}^2$ , la précipitation de cette quantité de haiweeite devrait mener à une épaisseur de précipité d'environ  $1,5 \text{ }\mu\text{m}$  dans le cas d'une couche uniforme à la surface des pastilles. Si une telle précipitation de haiweeite s'était produite, elle aurait été détectée par les techniques de caractérisation mises en œuvre.

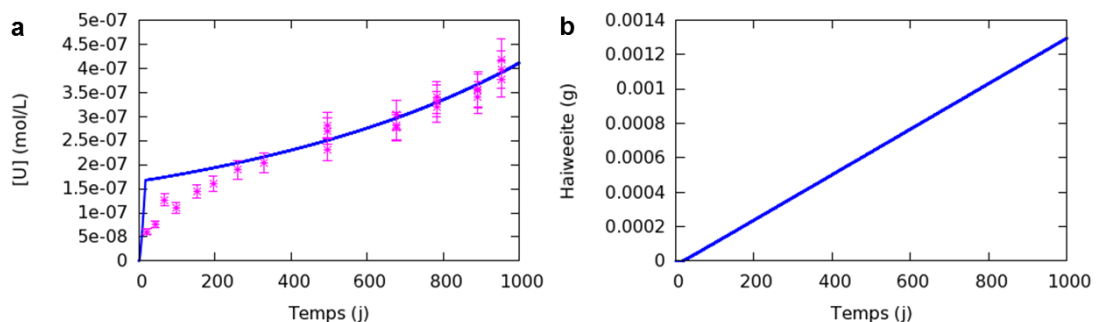


Figure IV-27 : Modélisation de l'altération de  $UO_2$  50 ans oxydé en eau synthétique du COx : a) concentration en uranium en solution, b) précipitation de haiweeite. Les points roses correspondent aux données de l'expérience 50-COx-3.

Ces résultats sont les mêmes que pour  $UO_2$  50 ans non oxydé altéré en eau du COx (paragraphe 3.3.3.2) et la même conclusion peut donc être tirée :

- d'une part, il est nécessaire que la dissolution oxydante soit inhibée, soit par la formation d'une fine couche protectrice de précipité, soit par certains éléments de l'eau du COx, sinon elle mènerait à une précipitation détectable en spectrométrie Raman ;
- d'autre part, la précipitation d'une phase secondaire d'uranyle sur des épaisseurs de l'ordre de quelques nanomètres n'est pas exclue car elle ne serait pas détectée par les techniques de caractérisation utilisées.

### **3.4.4. Discussion sur l'inhibition de la dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> 50 ans en eau synthétique du COx**

Les résultats des analyses et de la modélisation ont montré qu'une inhibition de la dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> 50 ans est nécessaire pour expliquer les relâchements en uranium en eau synthétique du COx. Deux phénomènes peuvent conduire à cette inhibition de la dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> 50 ans en eau synthétique du COx :

- la précipitation à la surface de UO<sub>2</sub> 50 ans d'une couche protectrice d'une phase secondaire d'uranyle de type haiweeite ;
- la sorption d'un ou plusieurs éléments de l'eau du COx, tels que Si et Ca, bloquant une étape de la dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> 50 ans.

Les concentrations en uranium modélisées parviennent à être proches des concentrations expérimentales dans le cas d'une précipitation de haiweeite. La présence de silicium en quantité importante sur la surface de UO<sub>2</sub> (sans Ca) semble plutôt indiquer un contrôle des concentrations en uranium en solution par un phénomène d'inhibition par Si que par la précipitation d'une phase secondaire d'uranyle. Cette dernière n'est cependant pas totalement écartée car une très faible précipitation de quelques nanomètres à la surface des pastilles ne serait pas détectée par les techniques utilisées.

### **3.4.5. Estimation de l'inhibition**

D'après la Figure IV-23, les vitesses apparentes de dissolution de UO<sub>2</sub> 50 ans peuvent être estimées. Elles sont de :

- 0,02 µg.L<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> soit 1,2.10<sup>-7</sup> mg.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> (4,9.10<sup>-13</sup> mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) pour UO<sub>2</sub> 50 ans altéré en eau synthétique du COx ;
- 0,08 µg.L<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> soit 4,6.10<sup>-7</sup> mg.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> (1,9.10<sup>-12</sup> mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) pour UO<sub>2</sub> 50 ans oxydé altéré en eau synthétique du COx ;
- 19 µg.L<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> soit 1,1.10<sup>-4</sup> mg.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> (4,6.10<sup>-10</sup> mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) pour UO<sub>2</sub> 50 ans altéré en eau carbonatée ;

en considérant le volume de solution de 150 mL et la surface géométrique des pastilles de 3 cm<sup>2</sup>.

L'oxydation du lot UO<sub>2</sub> 50 ans a donc mené à une dissolution en eau du COx 4 fois plus rapide que pour le lot non oxydé. La différence entre l'eau carbonatée et l'eau du COx est beaucoup plus marquée puisqu'il y a un facteur 1000 entre la vitesse de dissolution de UO<sub>2</sub> 50 ans (non oxydé) en eau synthétique du COx et celle en eau carbonatée.

Des chutes importantes de la vitesse de dissolution de UO<sub>2</sub> dans des eaux complexes par rapport à de l'eau carbonatée ont été reportées dans la littérature. Par exemple, Wilson & Gray [133] ont observé lors de la dissolution de fragments de UO<sub>2</sub> non irradié (taille = 1-3 mm) une chute de la vitesse de dissolution d'un facteur 240 lors de l'ajout de Si (1,1.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>) et Ca (3,7.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>) dans un milieu NaHCO<sub>3</sub> (2.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>). Leur concentration en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> est similaire à celle de nos

expériences, celle en Si est 6 fois plus élevée que celle de l'eau du COx et celle en Ca est 23 fois plus faible. La teneur totale en Ca et Si étant un peu plus élevée dans l'eau du COx, cela pourrait expliquer la chute plus importante de la vitesse de dissolution de UO<sub>2</sub> dans cette thèse par rapport à l'étude de Wilson & Gray.

D'autre part, les vitesses d'altération de UO<sub>2</sub> 50 ans (oxydé ou non) en eau synthétique du COx (de  $5 \cdot 10^{-13}$  à  $2 \cdot 10^{-12}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) sont du même ordre de grandeur que des vitesses de dissolution en milieu réducteur données dans l'étude bibliographique au chapitre III (Tableau III-6) : par exemple  $\sim 2 \cdot 10^{-12}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> pour UO<sub>2</sub> [10] [114] ou  $\sim 1 \cdot 10^{-13}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> pour du combustible irradié [9].

### 3.5. Conclusion sur l'altération de UO<sub>2</sub> en eau synthétique du COx

Ce premier sous-chapitre a traité de la dissolution en eau synthétique du COx de trois types de UO<sub>2</sub> d'activités différentes:

- UO<sub>2</sub> non dopé d'activité pratiquement nulle (0,01 MBq.g<sub>UO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>) ;
- UO<sub>2</sub> dopé Pu 10000 ans de faible activité alpha (18 MBq.g<sub>UO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>) ;
- UO<sub>2</sub> dopé Pu 50 ans de plus forte activité alpha (385 MBq.g<sub>UO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>).

Les résultats ont montré que le lot UO<sub>2</sub> réf altéré en eau synthétique du COx n'est pas soumis à la dissolution oxydante du fait de son activité alpha pratiquement nulle. En l'absence d'irradiation alpha, il n'y a pas de production d'espèces oxydantes par radiolyse et l'uranium de la matrice UO<sub>2</sub> n'est donc pas oxydé. Les concentrations en uranium en solution sont alors dues à la dissolution de U(IV) et indiquent un équilibre avec UO<sub>2</sub>(am).

Le lot UO<sub>2</sub> 10000 ans altéré en eau synthétique du COx a le même comportement que le lot UO<sub>2</sub> réf. Les concentrations en uranium en solution sont également très faibles et proches de la solubilité de UO<sub>2</sub>(am). Le même phénomène avait été observé par Muzeau lors de l'altération de UO<sub>2</sub> 10000 ans en eau carbonatée [2] [122]. Du fait de sa très faible activité alpha, le lot UO<sub>2</sub> 10000 ans ne subit pas la dissolution oxydante. Notons néanmoins que de faibles quantités de silicium étaient présentes sur la surface de UO<sub>2</sub> 10000 ans altéré en eau synthétique du COx.

Au contraire, dans le cas de UO<sub>2</sub> 50 ans altéré en eau synthétique du COx, les concentrations en uranium en solution augmentent au cours du temps, ce qui indique que la dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> se produit.

La différence entre les lots UO<sub>2</sub> 50 ans et UO<sub>2</sub> 10000 ans altérés en eau synthétique du COx rejoint l'effet de seuil décrit par Muzeau pour les mêmes expériences réalisées en eau carbonatée [2] [122]. Il indique que dans ce milieu, le relâchement d'uranium en solution est contrôlé par la solubilité de UO<sub>2</sub> dans le cas de UO<sub>2</sub> 10000 ans (activité de 18 MBq.g<sub>UO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>), tandis que pour UO<sub>2</sub> 50 ans (activité de 385 MBq.g<sub>UO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>), la dissolution est contrôlée par la cinétique. Il semble donc exister un seuil en activité spécifique alpha au-dessous duquel les concentrations en uranium sont contrôlées par la solubilité. Au-delà de ce seuil, les relâchements augmentent de manière continue. En milieu anoxique dans une solution carbonatée, ce seuil est compris entre 18 et 385 MBq.g<sub>UO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>. Pour des conditions expérimentales très proches (Ar/CO<sub>2</sub> 0,02 % ; eau carbonatée ; pH=7,5), des expériences menées sur des pastilles d'UO<sub>2</sub> dopé au <sup>233</sup>U ont montré que ce seuil était compris entre 3,5 et 33 MBq.g<sub>UO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup> [8]. Le rapprochement de ces deux séries d'expériences a permis d'affiner la valeur du seuil en activité spécifique alpha de transition entre un contrôle par la solubilité et un contrôle cinétique : en milieu anoxique (Argon, O<sub>2</sub> < 1 ppm) carbonaté (10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>) ce seuil est compris entre 18 et 33 MBq.g<sub>UO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>.

La lixiviation de UO<sub>2</sub> de différentes activités alpha en eau synthétique du COx conduit donc au même seuil en activité que celui observé par Muzeau en eau carbonatée

(entre 18 et  $385 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ ) [2] [122] au-dessous duquel les relâchements en uranium sont contrôlés par la solubilité de  $\text{UO}_2$ .

D'autre part, dans le cas de  $\text{UO}_2$  50 ans altéré en eau synthétique du COx, l'augmentation des concentrations en uranium en solution est beaucoup plus lente qu'en eau carbonatée (d'un facteur 1000 environ) alors que la teneur en carbonates est similaire dans ces deux milieux. La principale hypothèse retenue est une inhibition de la dissolution de  $\text{UO}_2$  par l'adsorption/précipitation d'éléments tels que Si et Ca sur la surface qui bloquerait une étape de la dissolution. La précipitation d'une phase secondaire d'uranyle de type haiweeite dans une proportion non détectable par les techniques de caractérisations mises en œuvre (par exemple sur quelques nanomètres d'épaisseur) n'est pas complètement exclue. L'utilisation d'un lot de  $\text{UO}_2$  50 ans présentant une couche oxydée initiale mène à la même conclusion même si ce lot engendre des concentrations en uranium en solution un peu plus élevées du fait de son oxydation initiale.

L'eau synthétique du COx inhibe donc la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$ . La démarche expérimentale adoptée étant de complexifier au fur et à mesure le milieu de lixiviation, l'effet supplémentaire de la présence de fer métal dans l'eau du COx est étudié dans la partie suivante de ce chapitre.

## 4. COUPLAGE DE L'INFLUENCE DU FER ET DE L'EAU SYNTHETIQUE DU COX SUR L'ALTERATION DE UO<sub>2</sub>

Suite à l'étude de l'influence de l'eau synthétique du COx sur la dissolution de UO<sub>2</sub>, l'effet d'un ajout de fer dans ce système a été examiné. Pour rappel, dans le stockage géologique le fer peut provenir de la corrosion du conteneur en acier ou des minéraux naturellement présents dans la roche (pyrite par exemple).

Les mêmes expériences de lixiviation que celles menées en eau synthétique du COx (présentées précédemment) ont été réalisées avec comme unique différence l'ajout dans le système d'une lame de fer métal pur pré-corrodée en eau synthétique du COx. Ceci permet de mettre en évidence l'effet du fer en comparant ces deux types d'expériences.

Deux lixiviations en eau synthétique du COx et en présence d'une lame de fer ont ainsi été menées :

- une avec des pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans (notée 50-COx-fer) ;
- une avec des pastilles de UO<sub>2</sub> 10000 ans (notée 10000-COx-fer).

L'utilisation de ces deux lots de pastilles permet également d'étudier l'effet de l'activité alpha de l'échantillon.

Les résultats sont présentés d'abord pour UO<sub>2</sub> 50 ans, puis pour UO<sub>2</sub> 10000 ans.

## 4.1. Altération de UO<sub>2</sub> 50 ans en eau synthétique du COx en présence de fer

Dans le sous-chapitre précédent, il a été mis en évidence que la dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> 50 ans se poursuit en eau du COx même si elle est moins importante qu'en eau carbonatée, mais se poursuit-elle également en présence de fer ?

Une expérience de lixiviation de UO<sub>2</sub> 50 ans en eau synthétique du COx et en présence d'une lame de fer pré-corrodée dans cette eau du COx a été réalisée (expérience notée 50-COx-fer). Les résultats des pré-lixiviations des pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans utilisées pour cette expérience indiquent qu'elles possédaient une légère couche oxydée initiale (voir paragraphe 2).

Cette partie sera structurée en traitant les résultats très riches dans un premier temps. Il s'agit des analyses des solutions, du bilan en uranium en fin d'expérience, et des caractérisations de surface des pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans et de la lame de fer. Les mécanismes seront ensuite discutés à partir de ces résultats et à l'aide des modélisations géochimiques afin d'aboutir à un modèle de dissolution de UO<sub>2</sub> en eau du COx en présence de fer.

### 4.1.1. Analyses des solutions

#### 4.1.1.1. L'eau synthétique du COx

Aucun des éléments composant l'eau synthétique du COx (K, Na, Ca, Mg, Sr, Si, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) n'a montré de variation significative de concentration par rapport à la composition initiale de l'eau à l'incertitude des techniques d'analyses près (entre 1 et 10 %).

Le pH est compris entre 6,5(±0,1) et 7,0(±0,1) et ne présente pas d'évolution particulière tout au long de l'expérience. De plus, les mesures réalisées in-situ ou ex-situ ne montrent pas de différence notable. Au contraire, pour le potentiel redox, les mesures réalisées in-situ et ex-situ sont significativement différentes. Les valeurs de Eh mesurées ex-situ sont comprises entre -114(±10) et 4(±10) mV/ESH. En revanche, Eh s'abaissait à des valeurs plus réductrices quand il était mesuré in-situ (jusqu'à -300(±10) mV/ESH). Cette différence peut être causée par les traces de O<sub>2</sub> (≤ 1 ppm) présentes dans la boîte à gants sous argon lors de la mesure ex-situ sur un prélèvement de 1 mL, tandis qu'in-situ le volume de lixiviat (> 100 mL) permet de limiter cet effet. La valeur mesurée in-situ semble donc plus représentative de la réalité. De plus, de telles valeurs réductrices de Eh n'ont pas été observées dans les expériences en eau synthétique du COx et sont dues ici à la présence de la lame de fer dans le système.

4.1.1.2. L'uranium

La Figure IV-28 présente l'évolution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération de  $UO_2$  50 ans en eau du  $CO_x$  en présence d'une lame de fer. Les concentrations en uranium issues des expériences de lixiviation de  $UO_2$  réf et  $UO_2$  50 ans en eau synthétique du  $CO_x$  présentées dans la première partie de ce chapitre sont également reportées sur la figure.

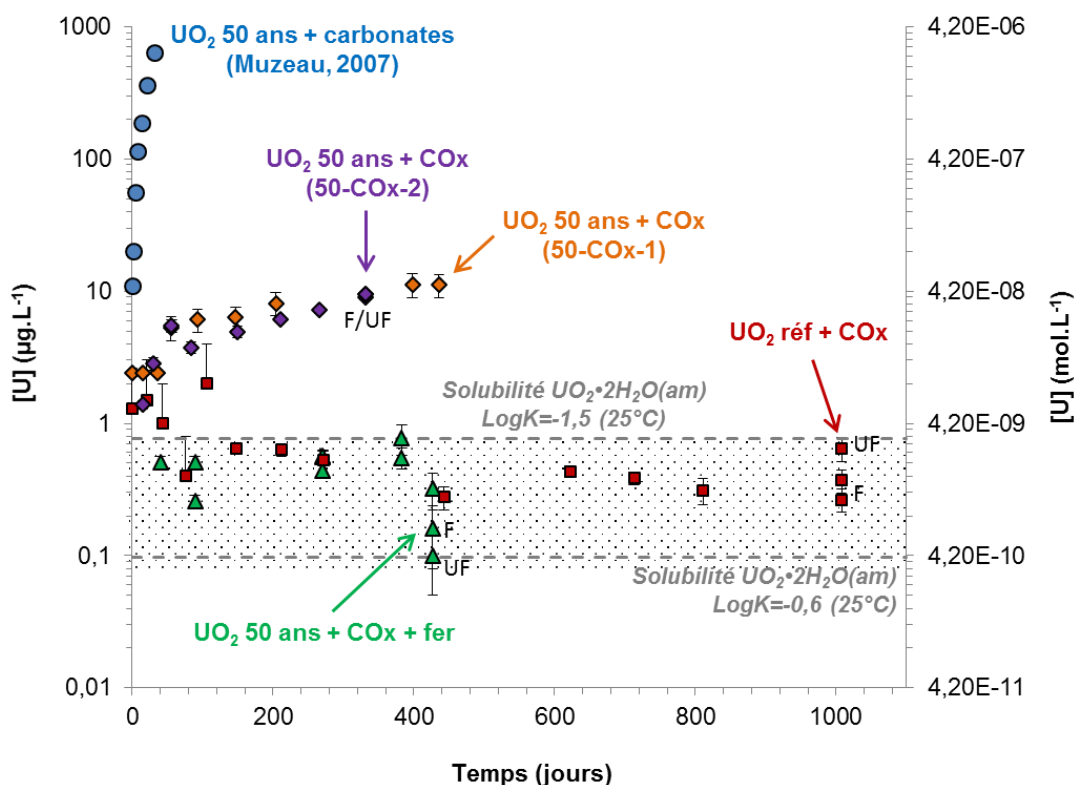


Figure IV-28 : Evolution des concentrations en uranium en solution au cours de la lixiviation de  $UO_2$  50 ans en eau synthétique du  $CO_x$  en présence d'une lame de fer. Les données des expériences de lixiviation de  $UO_2$  réf et  $UO_2$  50 ans en synthétique du  $CO_x$  sont également reportées. Les solubilités de  $UO_2 \cdot 2H_2O(am)$  calculées pour deux  $LogK$  différents avec le logiciel CHESS et la base de données ThermoChimie sont reportées sur le graphique. La zone grisée correspond à la gamme d'incertitudes basse des valeurs de solubilité donnée par Neck & Kim [8]. F : filtré, UF : ultra-filtré.

Pour rappel, l'altération de  $UO_2$  réf en eau du  $CO_x$  entraîne des concentrations en uranium en solution très faibles ( $< 1 \mu g.L^{-1}$ ) et en équilibre avec  $UO_2 \cdot xH_2O(am)$ . Ceci s'explique par l'absence de dissolution oxydante due à l'activité pratiquement nulle de ce lot. Au contraire, pour le lot  $UO_2$  50 ans altéré en eau synthétique du  $CO_x$ , la dissolution oxydante se produit et entraîne des concentrations en uranium en solution de l'ordre de la dizaine de  $\mu g.L^{-1}$  au bout d'un an.

Lors de l'altération de  $UO_2$  50 ans en eau synthétique du  $CO_x$  en présence de fer, la concentration en uranium reste faible tout au long de l'expérience. Elle est toujours



$< 1 \mu\text{g.L}^{-1}$  et atteint même  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  après filtration et ultrafiltration (voir dernier prélèvement) révélant la présence de quelques colloïdes. La concentration en uranium est également très proche de la limite de solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  indiquant un équilibre avec une phase à base de  $\text{U}(\text{IV})$ . Dans le cas de  $\text{UO}_2$  50 ans altéré en eau du  $\text{COx}$ , la présence de fer a donc un effet notable puisqu'elle abaisse les concentrations en uranium en solution au niveau de celles induites par le lot  $\text{UO}_2$  réf (sans activité) c'est-à-dire en absence de dissolution oxydante.

Un bilan des relâchements en uranium en fin d'expérience a été réalisé à partir des résultats des rinces acides (Figure IV-29). Il montre la répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale, sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$ , et sur la lame de fer. L'uranium soluble ne représente qu'une très faible quantité ( $0,01 \mu\text{g}$ ) et une infime part de l'uranium total ( $0,1 \%$ ). Une fraction intermédiaire d'environ  $23,8 \%$  de l'uranium total (soit  $2,4 \mu\text{g}$ ) provient de la surface de la lame de fer. Enfin, la majorité de l'uranium est sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$  ou colloïdale ( $76,1 \%$  soit  $7,6 \mu\text{g}$ ). Après filtration et ultrafiltration, la concentration en uranium dans le dernier prélèvement chute de  $0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$  à  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Si les colloïdes sont répartis de façon homogène dans la solution, cela signifie qu'il y a environ  $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$  d'uranium colloïdal, soit deux fois plus que d'uranium soluble dont la quantité est de  $0,01 \mu\text{g}$ . Dans ce cas, la quantité d'uranium colloïdal est de  $0,02 \mu\text{g}$  et l'uranium sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$  constitue pratiquement la totalité des  $7,6 \mu\text{g}$  de la fraction colloïdes + sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$ . Au total, seulement  $10 \mu\text{g}$  d'uranium ont été relâchés lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau du  $\text{COx}$  en présence de fer après plus de 400 jours.

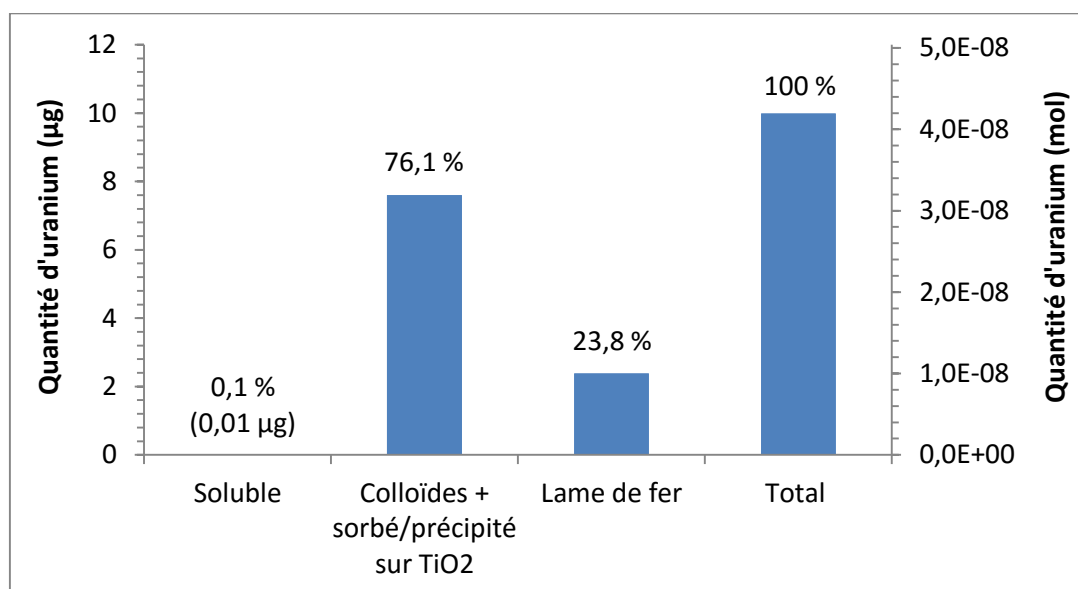


Figure IV-29 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$  et sur la lame de fer en fin d'expérience : cas de  $\text{UO}_2$  50 ans altéré en eau synthétique du  $\text{COx}$  en présence de fer.

4.1.1.3. Le fer

La Figure IV-30 montre l'évolution de la concentration en fer en solution au cours de la corrosion de la lame de fer dans l'eau synthétique du COx avant et après l'introduction des pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans. La concentration en fer augmente assez rapidement initialement pour atteindre  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  à 12 jours, puis plus lentement et de façon linéaire jusqu'au-delà de 300-350 jours où elle atteint finalement un plateau autour de  $60 \text{ mg.L}^{-1}$ . Le plateau peut indiquer la précipitation d'une phase secondaire à base de fer. Cette dernière sera donc recherchée lors des caractérisations des surfaces réalisées à la fin de l'expérience.

Par ailleurs, la concentration en fer change très peu après filtration et ultra-filtration du prélèvement ce qui indique la présence de très peu de colloïdes de fer et que l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est majoritaire. L'augmentation de la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  est tout simplement due à la corrosion anoxique de la lame de fer dans l'eau du COx qui est également révélée par la présence de  $\text{H}_2(\text{g})$  détecté par CPG à la fin de la pré-corrosion du fer ( $\sim 1475 \text{ ppm}$ ) et à la fin de l'expérience ( $\sim 4250 \text{ ppm}$ ).

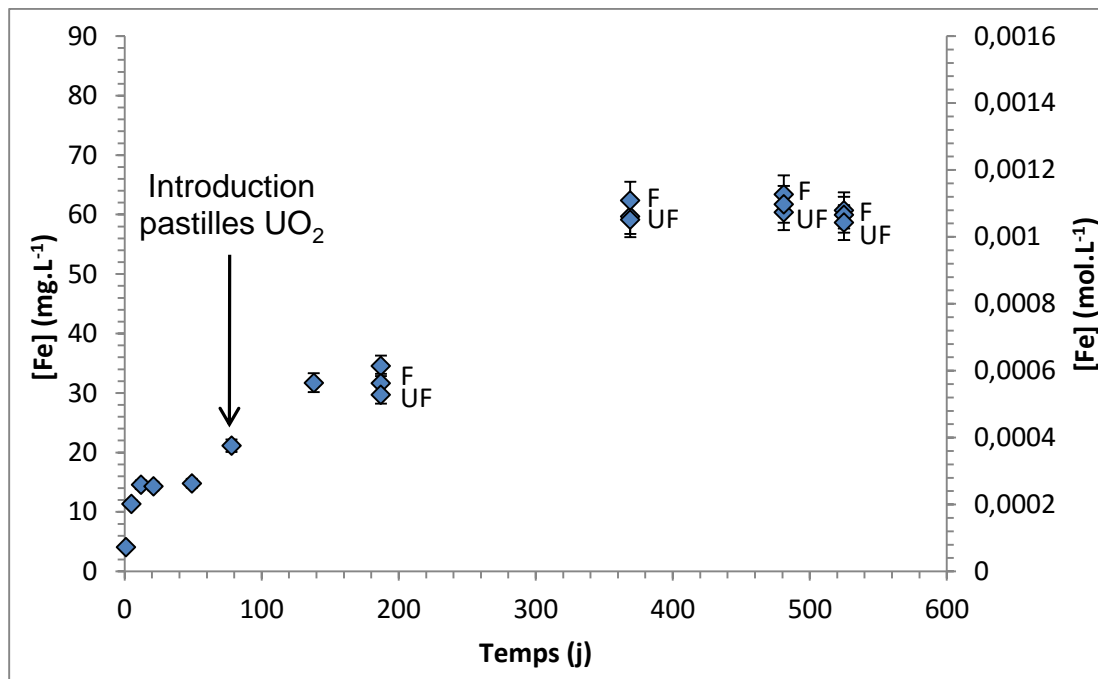


Figure IV-30 : Evolution de la concentration en fer en solution lors de la corrosion de la lame de fer en eau synthétique du COx avant et après introduction des pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans. F : filtré, UF : ultra-filtré.

## 4.1.2. Caractérisations des surfaces

### 4.1.2.1. Pastilles de $\text{UO}_2$ 50 ans

Une des pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans altérées en eau synthétique en présence d'une lame de fer a été observée au MEB (Figure IV-31). La surface de la pastille est complètement recouverte par une phase secondaire (Figure IV-31a) qui est légèrement abimée sur les bords de la pastille du fait de sa manipulation. Ceci a permis de mesurer l'épaisseur du précipité qui est d'environ  $20\ \mu\text{m}$  (Figure IV-31b) mais qui se décompose en fait en deux sous-couches :

- La première couche, directement au contact de  $\text{UO}_2$ , mesure environ  $8\ \mu\text{m}$  d'épaisseur et semble plutôt amorphe de par sa structure noduleuse. Elle est composée de 20 %at. de Si et 80 %at. de Fe (moyenne d'analyses EDS sur 5 zones) (Figure IV-32a).
- Au-dessus de cette couche, une seconde de  $12\ \mu\text{m}$  d'épaisseur est composée de bâtonnets de forme triangulaire. Ils contiennent seulement 5 %at. de Si et 95 %at. de Fe (moyenne d'analyses EDS sur 7 zones) (Figure IV-32b).

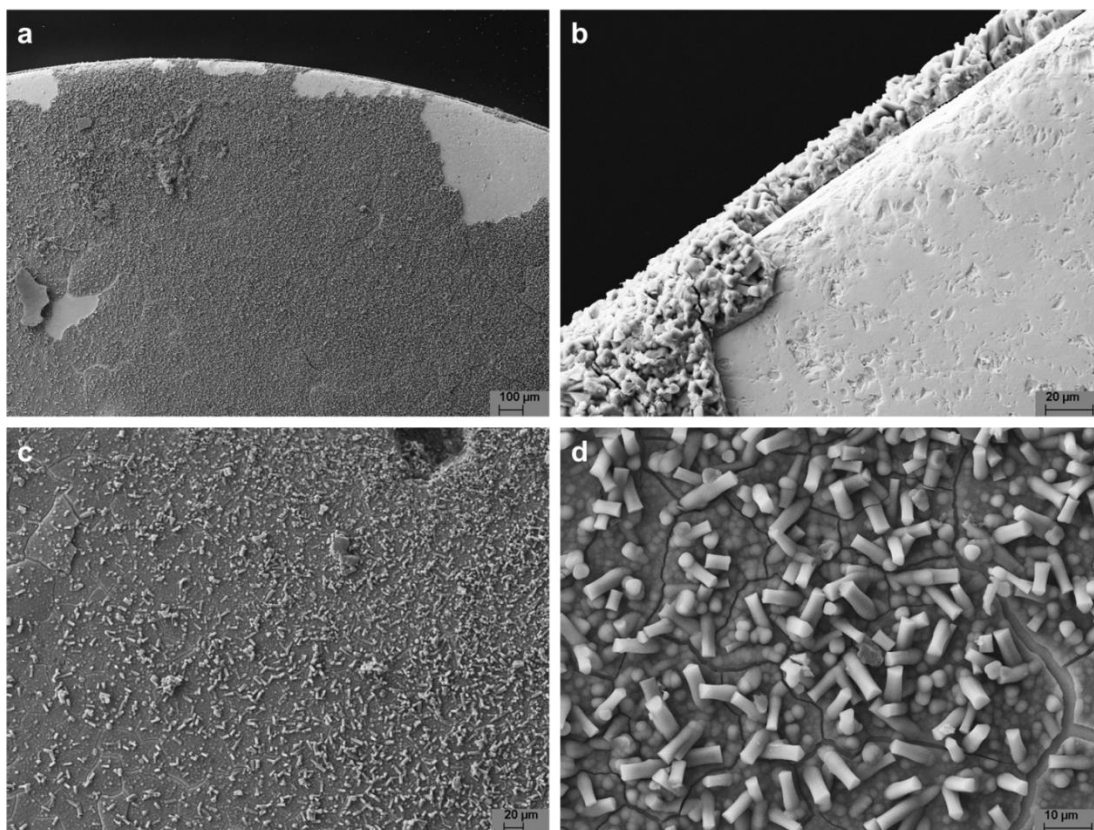


Figure IV-31 : Micrographies MEB de la surface d'une pastille de  $\text{UO}_2$  50 ans altérée en eau synthétique du  $\text{CO}_x$  en présence d'une lame de fer à un grandissement de plus en plus élevé.

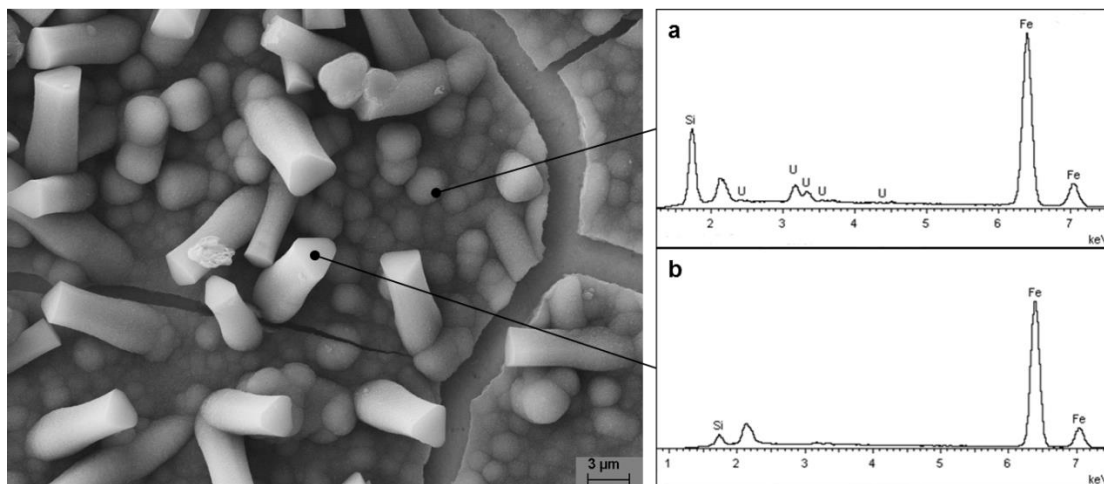


Figure IV-32 : Analyses EDS réalisées sur les deux sous-couches de la phase secondaire précipitée à la surface de la pastille de  $\text{UO}_2$  50 ans altérée en eau synthétique du  $\text{COx}$  en présence de fer (tension d'accélération = 20 kV).

La nature de ces phases a été déterminée par spectroscopie Raman. Les spectres Raman de la sous-couche amorphe et des bâtonnets sont pratiquement identiques (Figure IV-33a). Le spectre de la sous-couche est un peu moins bien défini probablement du fait de sa nature plus amorphe. Ces deux spectres correspondent bien au spectre Raman de l'akaganéite ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) proposé par Neff [138] : les allures générales des spectres sont très similaires et les pics à  $312$  et  $722\text{ cm}^{-1}$  en particulier sont toujours présents (Figure IV-33a).

Par ailleurs, les conditions d'acquisition des spectres ont été optimisées afin de s'assurer que le spectre obtenu n'était pas dû à une oxydation sous faisceau. Les spectres Raman acquis à plus forte puissance donnent ainsi d'autres informations sur la phase étudiée. A une puissance de  $1,1\text{ mW}$ , le spectre Raman acquis sur les bâtonnets se transforme et est semblable à celui de la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) issu de l'étude de Sousa [139] (Figure IV-33b). Après avoir reçu une puissance de  $5,9\text{ mW}$ , le spectre Raman des bâtonnets devient identique à celui de l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [138] (Figure IV-33b). L'oxydation de  $\text{FeOOH}$  en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a déjà été observée dans la littérature [140], ce qui supporte l'idée que le précipité observé est un hydroxyde de  $\text{Fe(III)}$ . De plus, il a été signalé que l'akaganéite  $\beta\text{-FeOOH}$  se forme préférentiellement à son polymorphe goéthite  $\alpha\text{-FeOOH}$  dans des environnements riches en chlorures [141], ce qui est le cas de l'eau synthétique du  $\text{COx}$ .

Cependant, les analyses EDS ont révélé une composition à base de silicium qui n'est pas détecté par la spectroscopie Raman. La précipitation d'une phase de type cronstedtite  $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{Si},\text{Fe}^{3+}\text{O}_5)(\text{OH})_4$ , dont le rapport  $\text{Fe}/\text{Si}$  serait en accord avec la composition  $20\% \text{ Si}-80\% \text{ Fe}$  obtenue sur la sous-couche amorphe, n'est donc pas exclue.

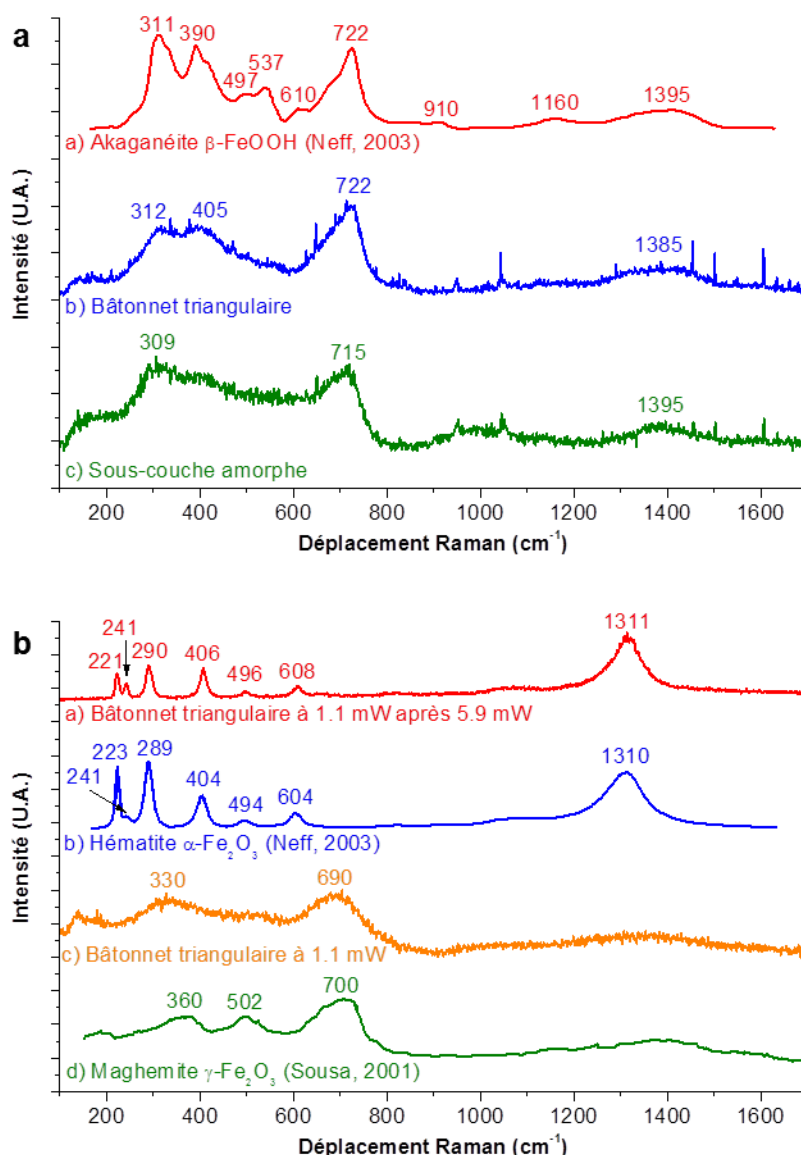


Figure IV-33 : Spectres Raman acquis sur la pastille de  $\text{UO}_2$  50 ans altérée en eau synthétique du  $\text{CO}_x$  en présence de fer (objectif  $\times 100$ ) : a) étude à faible puissance (0,6 mW), b) étude à forte puissance (de 1,1 à 5,9 mW).

#### 4.1.2.2. Lame de fer

La surface de la lame de fer a été caractérisée après altération dans le but de rechercher les phases secondaires et en particulier celles de l'uranium. En effet, il a été montré dans la littérature que  $\text{U(VI)}$  peut être réduit en  $\text{U(IV)}$  puis précipité/adsorbé à la surface du fer [46] [47]. Dans notre expérience, la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  50 ans pourrait donc avoir lieu tout en étant masquée par ce phénomène, et des phases secondaires à base de  $\text{U(IV)}$  pourraient alors être présentes à la surface de la lame de fer (pour rappel, la rince acide de la lame a révélé la présence de  $2,4 \mu\text{g}$  d'uranium à sa surface).

Le positionnement de la lame de fer dans le réacteur de lixiviation (Figure IV-34a) implique qu'une face de la lame était dirigée vers les pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans, tandis que l'autre était dirigée vers le support en  $\text{TiO}_2$ . A l'œil nu, une précipitation secondaire massive était visible sur certaines zones de la face dirigée vers le support en titane (Figure IV-34a-b). Cependant, vis-à-vis de la recherche d'uranium, il est plus judicieux d'observer la surface de la lame de fer dirigée vers les pastilles et au plus près de celles-ci (Figure IV-34a-c). Les deux faces de la lame de fer ont donc été observées au MEB (zones encadrées de rouge, Figure IV-34b-c).

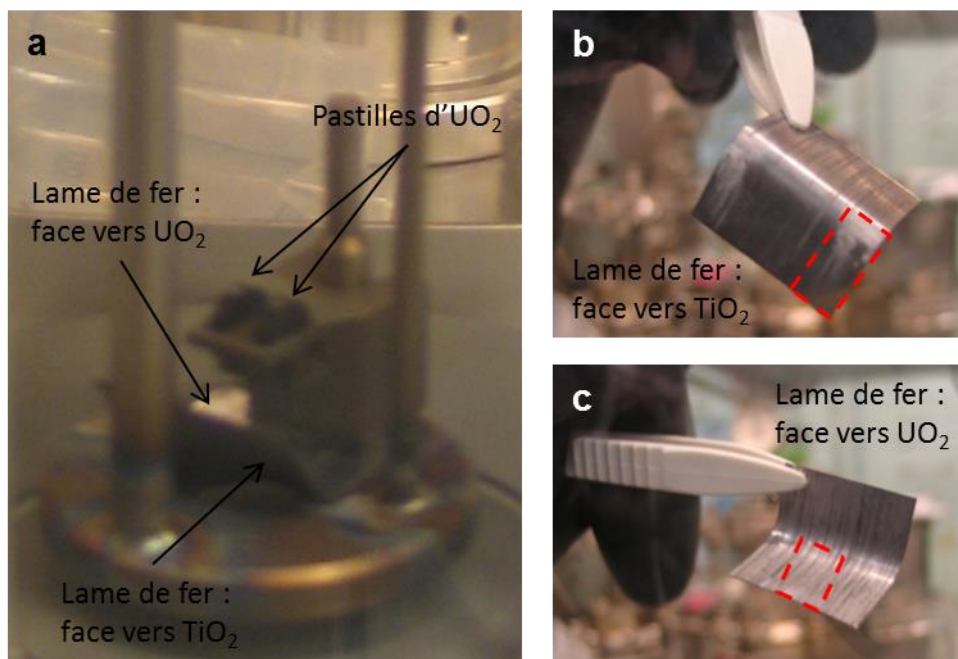


Figure IV-34 : Positionnement de la lame de fer dans le réacteur et état après corrosion en eau synthétique du  $\text{CO}_x$  en présence de  $\text{UO}_2$  50 ans. Les parties encadrées de rouge sur les images b et c correspondent aux zones sélectionnées pour les caractérisations de surface.

### Face vers le support en $\text{TiO}_2$

Sur la face de la lame de fer dirigée vers  $\text{TiO}_2$ , de larges zones sont couvertes de précipités (Figure IV-35a). Trois phases différentes ont été identifiées : des précipités en forme d'aiguilles (Figure IV-35b), des précipités en feuillets (Figure IV-35c), et des nano-billes (Figure IV-35d).

Les précipités en forme d'aiguilles (Figure IV-35b) sont ceux présents en plus grande quantité. Ils sont composés de 98 %at. Ca et 2 %at. Sr (moyenne des analyses EDS sur 12 zones différentes, Annexe 4). Une fraction de fer dans les mêmes proportions que Sr a aussi été détectée mais son signal pourrait provenir de la lame de fer au-dessous. Le spectre Raman typiquement obtenu sur ces précipités présente un pic à  $1084 \text{ cm}^{-1}$  et trois pics plus petits à  $150$ ,  $204$  et  $703 \text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-36). Ce spectre est identique à celui de l'aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ) dont les pics se situent à  $151$ ,  $205$ ,  $702$  et  $1085 \text{ cm}^{-1}$  (base de données en ligne RRUFF, numéro R080142). Le

spectre de la strontianite ( $\text{SrCO}_3$ , base de données en ligne RRUFF, numéro R050476) est tellement similaire à celui de l'aragonite qu'il est difficile de distinguer la contribution de la faible quantité de Sr dans le spectre des « aiguilles ». De plus, cette forme en aiguilles a déjà été observée dans la littérature pour l'aragonite [142] [143], ce qui tend à identifier ces précipités comme une solution solide de Sr-aragonite ( $(\text{Ca}_{0.98}, \text{Sr}_{0.02})\text{CO}_3$ ).

Les précipités en feuillets (Figure IV-35c) sont composés de  $\sim 80$  %at. Fe et  $\sim 20$  %at. Ca (moyenne des analyses EDS sur 7 zones différentes, Annexe 4). Une partie du signal du fer pourrait provenir de la lame de fer, mais le minéral semble assez épais pour limiter en partie ce phénomène. Le spectre Raman de cette phase (Figure IV-36) possède un pic à  $1084 \text{ cm}^{-1}$  et un plus petit à  $277 \text{ cm}^{-1}$ . Deux autres petites bosses pourraient être présentes à  $175$  et  $727 \text{ cm}^{-1}$ . Ce spectre correspond bien à celui de l'ankérite  $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$  proposé par Schlegel et al. [144] qui présente deux pics à  $281$  et  $1084 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre Raman de la calcite  $\text{CaCO}_3$  (base de données en ligne RRUFF, numéro R050128) a également les pics à  $280$  et  $1086 \text{ cm}^{-1}$ , cependant les petits pics à  $206$  et  $703 \text{ cm}^{-1}$  ne correspondent pas bien à ceux du spectre du précipité en feuillets. En tenant compte de ceci et des analyses EDS, la phase secondaire de Ca-Fe (l'ankérite) semble plus pertinente.

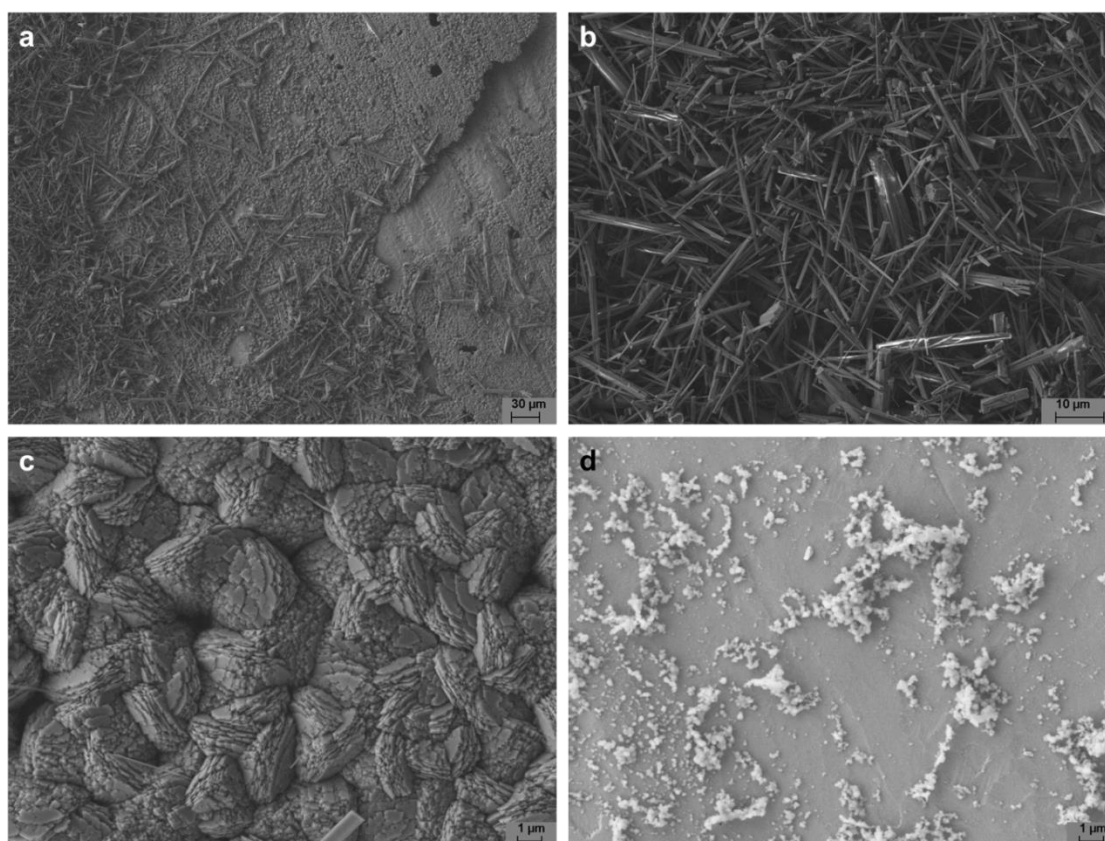


Figure IV-35 : Micrographies MEB de la surface de la lame de fer (face vers le support en  $\text{TiO}_2$ ) après corrosion en eau synthétique du  $\text{CO}_x$  en présence de  $\text{UO}_2$  50 ans : a) précipitation massive sur la surface de la lame de fer, b) précipitation d'aragonite, c) précipitation d'ankérite, d) précipitation de silice amorphe.

Les nano-billes (Figure IV-35d) ont une composition à base de silicium (analyses EDS sur 2 zones, Annexe 4). La résolution du microscope optique associé au spectromètre Raman n'a pas permis de les repérer et les caractériser. Cependant, la précipitation de nano-billes de silice amorphe semble la meilleure hypothèse.

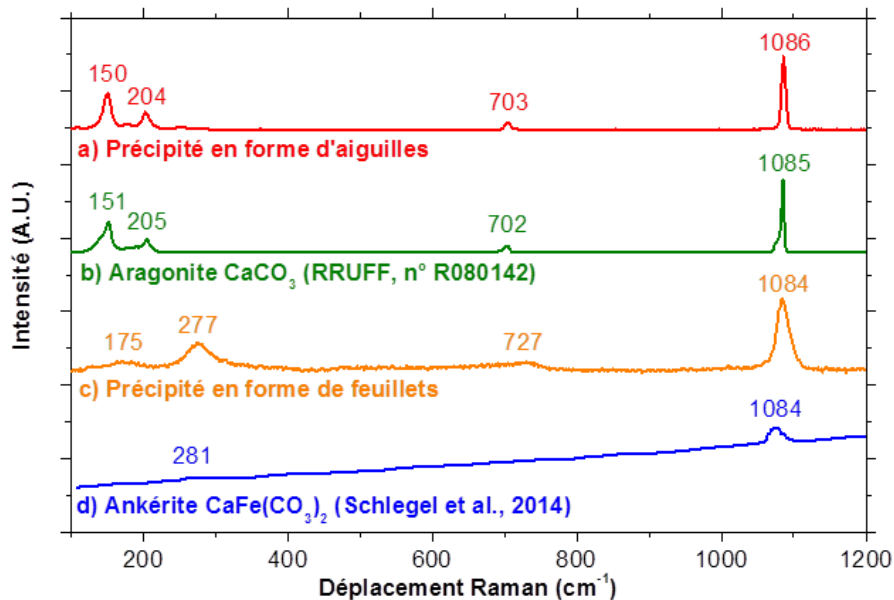


Figure IV-36 : Spectres Raman des phases secondaires détectées sur la lame de fer corrodée en eau synthétique du  $CO_x$  et en présence de  $UO_2$  50 ans (objectif x100) : a) aragonite (puissance 5,9 mW), c) ankérite (puissance 1,1 mW). Comparaison avec des spectres issus de la littérature : b) aragonite de la base de données RRUFF, d) ankérite [144].

### Face vers les pastilles de $UO_2$ 50 ans

La face de la lame de fer dirigée vers  $UO_2$  présentait moins de précipités que celle dirigée vers le liner en titane. De plus, sur cette face, seuls des précipités en forme d'aiguilles (Figure IV-37a) et des nano-billes étaient présents. Leurs morphologies et leur composition (analyses EDS en Annexe 4) étant similaires à celles des précipités observés sur l'autre face de la lame, on peut conclure qu'il s'agit des mêmes phases : aiguilles de Sr-aragonite et nano-billes de silice amorphe.

La précipitation plus dense sur l'autre côté de la lame de fer peut être causé par un effet local dû au positionnement de la lame dans le réacteur de lixiviation. En effet, la face dirigée vers  $TiO_2$  était orientée vers un volume plus faible de solution avec davantage de confinement, ce qui peut entraîner des indices de saturation localement plus élevés.

Des traces d'uranium ( $\leq 1$  %at.) ont été détectées sur cette face mais de façon très rare (4 fois sur 73 analyses EDS) et toujours associées à des quantités variables des autres éléments de l'eau du  $CO_x$  (Annexe 4). De plus, les phases ne présentaient



pas de morphologie particulière (Figure IV-37 b, c, d). Pour cette raison en plus de leur taille et leur rareté, elles n'ont pu être repérées et caractérisées par spectroscopie Raman. Etant donné la quantité très faible d'uranium et la variabilité des autres éléments présents, il est difficile de conclure à la précipitation d'une phase secondaire d'uranium.

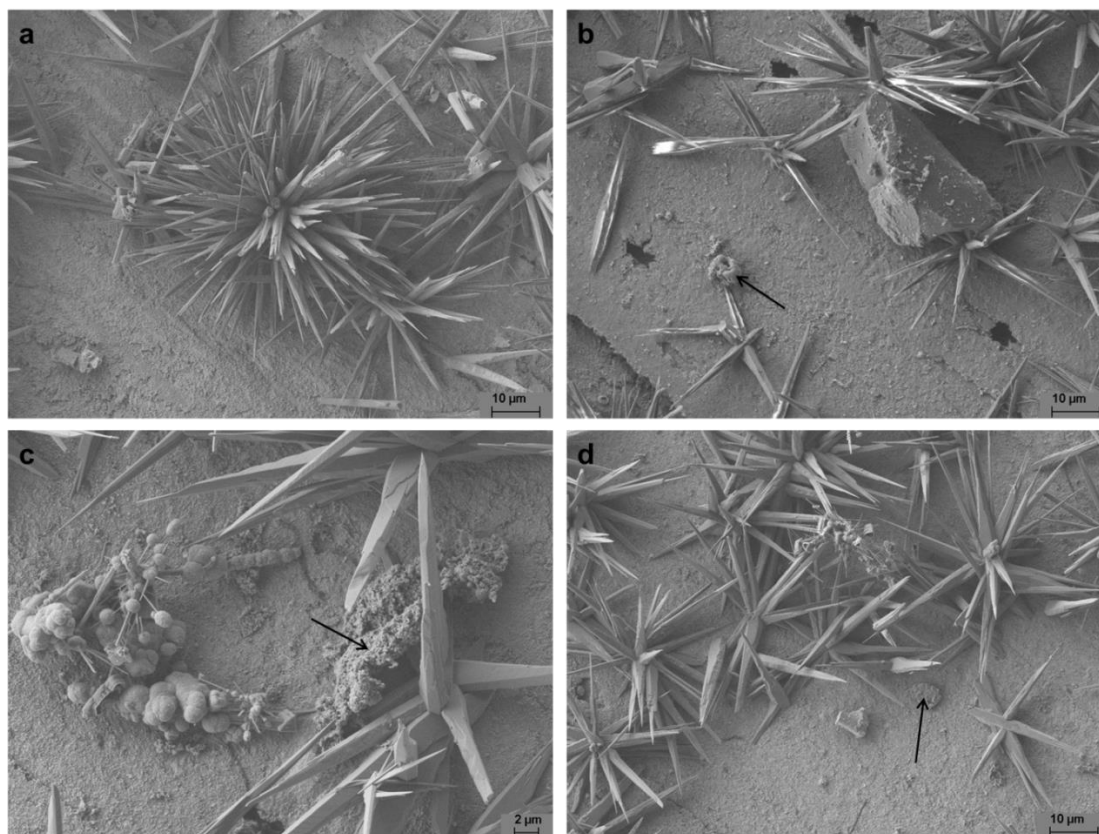


Figure IV-37 : Micrographies MEB de la surface de la lame de fer (face vers les pastilles de  $\text{UO}_2$ ) après corrosion en eau synthétique du  $\text{CO}_x$  en présence de  $\text{UO}_2$  50 ans : a) précipitation d'aragonite, b-d) zones présentant des traces d'uranium (indiquées par les flèches).

### 4.1.3. Discussion et modélisation des mécanismes

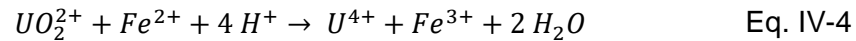
#### 4.1.3.1. Discussion sur la dissolution oxydante de $\text{UO}_2$ 50 ans

Pour rappel, les concentrations en uranium en solution sont très faibles ( $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  après ultra-filtration) et indiquent un équilibre avec une phase à base de U(IV) de type  $\text{UO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ . Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces concentrations en uranium :

- soit la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  50 ans se produit, mais U(VI) relâché est réduit en U(IV) sur les surfaces ou dans la solution homogène puis sorbé ou précipité en  $\text{UO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  ;

- soit il n'y pas ou très peu de dissolution oxydante et un équilibre s'instaure avec UO<sub>2</sub>•xH<sub>2</sub>O(am).

Si la dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> 50 ans se produit, elle doit conduire au relâchement de U(VI) qui doit être réduit ensuite en U(IV) par Fe(II) quelque part dans le système selon la réaction :



Certains auteurs indiquent que la réduction de U(VI) par Fe(II) en solution est thermodynamiquement possible [145], mais en réalité elle ne se produirait pas pour des raisons cinétiques et nécessite d'être catalysée par une surface [146]. Dans notre système, les surfaces en contact avec la solution sont la lame de fer, les parois du réacteur en TiO<sub>2</sub> et les pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans.

La littérature rapporte que Fe<sup>0</sup> [46] [147] ainsi que les produits de corrosion du fer [148] [149] [150] peuvent réduire U(VI) en U(IV). En revanche, la réduction directe de U(VI) sur TiO<sub>2</sub> nécessite une réaction photochimique [151]. Cependant, des études ont montré que Fe(II) adsorbé sur TiO<sub>2</sub> pouvait agir comme un réducteur [152].

La présence d'uranium sur la lame de fer et sur le réacteur en TiO<sub>2</sub> a donc été recherchée à l'aide de techniques de caractérisation des surfaces (MEB, EDS, spectroscopie Raman) et/ou de bilans en uranium réalisés par rinces acides. Une très faible quantité d'uranium a été retrouvée sur la lame de fer (seulement 2,4 µg). L'essentiel de l'uranium relâché était sorbé ou précipité sur TiO<sub>2</sub> mais représente également une quantité très faible (7,6 µg). De plus, cette quantité est compatible avec une sorption de U(IV) sur TiO<sub>2</sub> par un phénomène de « pompe » sans dissolution oxydante tel que décrit précédemment dans le chapitre pour UO<sub>2</sub> réf (section 3.1.3), et la dissolution de U(IV) s'arrête dès que les sites de sorption de TiO<sub>2</sub> sont saturés. Pour rappel, la sorption de U(IV) sur TiO<sub>2</sub> a été étudiée par Latta et al. qui donnent une capacité de sorption de 1 atome de U(IV) par nm<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> [121]. En prenant en compte la surface de TiO<sub>2</sub> au contact de la solution de lixiviation dans notre expérience (~150 cm<sup>2</sup>), cela correspondrait à une quantité de U(IV) pouvant être adsorbée sur TiO<sub>2</sub> de 5,7 µg, ce qui est assez proche de la quantité d'uranium retrouvée sur TiO<sub>2</sub>. La sorption directe de U(IV) sur TiO<sub>2</sub> sans dissolution oxydante semblerait donc être un mécanisme possible pour expliquer la quantité d'uranium sur TiO<sub>2</sub>.

Concernant la surface des pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans, la présence d'uranium n'a pas été détectée dans le précipité d'akaganéite recouvrant la surface des pastilles. De plus, on observe une précipitation de Fe(III) sur la surface des pastilles de UO<sub>2</sub> (akaganéite), une précipitation de Fe(II) sur lame de fer (ankérite) et également la présence de Fe(II) en solution (indiquée par la solution claire et l'absence de colloïdes de fer après ultra-filtration). Ceci indique que le front redox se situe à la surface du précipité d'akaganéite couvrant les pastilles de UO<sub>2</sub>. Il est donc difficile d'imaginer la réduction de U(VI) en U(IV) sur cette surface aux conditions redox plutôt oxydantes.

Finalement, seulement 10 µg d'uranium ont été relâchés au total au bout de 427 jours ce qui est extrêmement faible par rapport aux relâchements d'uranium par dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> 50 ans en eau carbonatée (94,5 µg en 1 mois, calcul section 3.3.2). Il faut également noter que les pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans utilisées ici présentaient une couche oxydée initiale révélée par les résultats des pré-lixiviations (paragraphe 2). Ceci aurait pu conduire à un relâchement initial de U(VI) ensuite réduit mais s'arrêtant une fois la couche oxydée évacuée. Dans ce cas, le faible relâchement en uranium ne témoignerait pas de la dissolution oxydante de la matrice UO<sub>2</sub>, mais seulement de l'évacuation initiale de la couche oxydée de surface des pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans.

Une dissolution oxydante significative suivie d'une réduction/précipitation-sorption de U(VI) en U(IV) n'est donc pas montrée par les résultats. L'hypothèse d'une absence ou d'une très faible dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> 50 ans en présence de fer est donc fortement privilégiée.

L'altération de UO<sub>2</sub> 50 ans en eau synthétique du COx en présence de fer a été modélisée pour aider à la compréhension des mécanismes mis en jeu et induisant l'absence ou la forte inhibition de la dissolution oxydante de UO<sub>2</sub>.

#### 4.1.3.2. Modélisation chimie-transport

##### **Précipitation d'un hydroxyde de Fe(III) sur les pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans**

La Figure IV-38a montre le maillage utilisé dans les modélisations pour représenter le réacteur de lixiviation qui contient la solution (eau du COx), la lame de fer et deux pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans. Dans la modélisation, la moitié seulement du réacteur est représentée en 2D mais le calcul est effectué pour le réacteur entier grâce à une révolution circulaire autour de l'axe des ordonnées (2D cylindrique). Les surfaces et les masses des pastilles et de la lame de fer ont été conservées. Le maillage du système est plus raffiné dans la partie inférieure du réacteur où les principaux processus chimiques se produisent, localement autour des objets UO<sub>2</sub> et lame de fer.

L'activité alpha de UO<sub>2</sub> 50 ans engendre la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par radiolyse alpha de l'eau dans une couche de 40 µm d'épaisseur (correspondant aux parcours moyens des particules alpha dans l'eau) autour des pastilles de UO<sub>2</sub>. Dans le modèle, ce phénomène est représenté par la génération de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq) sur la surface des pastilles de UO<sub>2</sub>. La constante de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par radiolyse a été fixée à 4.10<sup>-10</sup> mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> comme dans les modélisations en eau du COx. Les résultats de simulation sont peu sensibles à la valeur de la constante de dismutation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2,5.10<sup>-9</sup> ou 3.10<sup>-8</sup> mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) car, comme nous le verrons par la suite, cette molécule est rapidement consommée par la réaction avec Fe(II) dissous. Le fichier d'entrée HYTEC associé est donné dans l'Annexe 5.

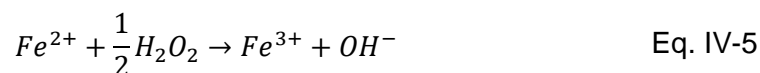
A titre préliminaire, la Figure IV-38b montre la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> induite par l'activité alpha de UO<sub>2</sub> 50 ans au bout de 20 jours dans l'hypothèse où il n'y a aucune

consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ni par UO<sub>2</sub>, ni par Fe(II)) : un panache de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se forme progressivement autour des pastilles de UO<sub>2</sub> et diffuse vers le reste de la solution.

La Figure IV-38c-d-e représente la modélisation de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en Fe(II) dissous et en goethite lors de l'altération de UO<sub>2</sub> 50 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer. Deux phénomènes se produisent en parallèle autour des pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans :

- le panache de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a complètement disparu (Figure IV-38c) ;
- la goethite (oxy-hydroxyde fer α-FeOOH) a précipité sur les pastilles de UO<sub>2</sub> (Figure IV-38e) ce qui est cohérent avec les observations MEB. Il est rappelé que l'akaganéite (β-FeOOH) n'étant pas présente dans la base de données ThermoChimie, son polymorphe goethite a été utilisé dans les simulations. D'autre part, dans le cas de cette étude, l'akaganéite a probablement été favorisée à cause des fortes teneurs en ions chlorures dans l'eau du COx [141] mais la goethite est plus intéressante dans l'idée d'un modèle plus générique.

La goethite est composée de Fe(III) alors que la corrosion de la lame de fer produit un panache de Fe<sup>2+</sup> en solution (Figure IV-38d). Une réaction redox est donc nécessaire pour transformer Fe(II) en Fe(III). De plus, Fe(III) est très insoluble dans les conditions du système (pH ~ 7, Eh ~ -200 mV/ESH), sa précipitation en FeOOH est immédiate et indique donc que l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) se produit au niveau des pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans. A cet endroit, l'oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui devrait apparaître a été consommé. Une réaction redox entre Fe(II) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans les modélisations explique donc à la fois la précipitation de Fe(III) et la consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via les réactions suivantes :



Ainsi, une importante quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est consommée par Fe<sup>2+</sup> et induit la précipitation d'un hydroxyde de Fe(III) sur les pastilles de UO<sub>2</sub>, ce qui réduit la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> disponible pour oxyder UO<sub>2</sub> et inhibe donc la dissolution oxydante.

La présence d'une couche d'hydroxyde de Fe(III) sur la surface des pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans peut donc représenter une barrière chimique (consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) vis-à-vis de la dissolution oxydante de UO<sub>2</sub>. Elle pourrait également constituer une barrière physique. L'épaisseur de la couche est du même ordre de grandeur que le parcours des particules alpha dans l'eau [153] [154] et pourrait donc limiter la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par radiolyse de l'eau. Elle pourrait aussi réduire le flux de solution au contact de UO<sub>2</sub> et la diffusion des espèces (par exemple UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> vers la solution). Cependant, des caractérisations de sa porosité seraient nécessaires pour mieux appréhender ce point.

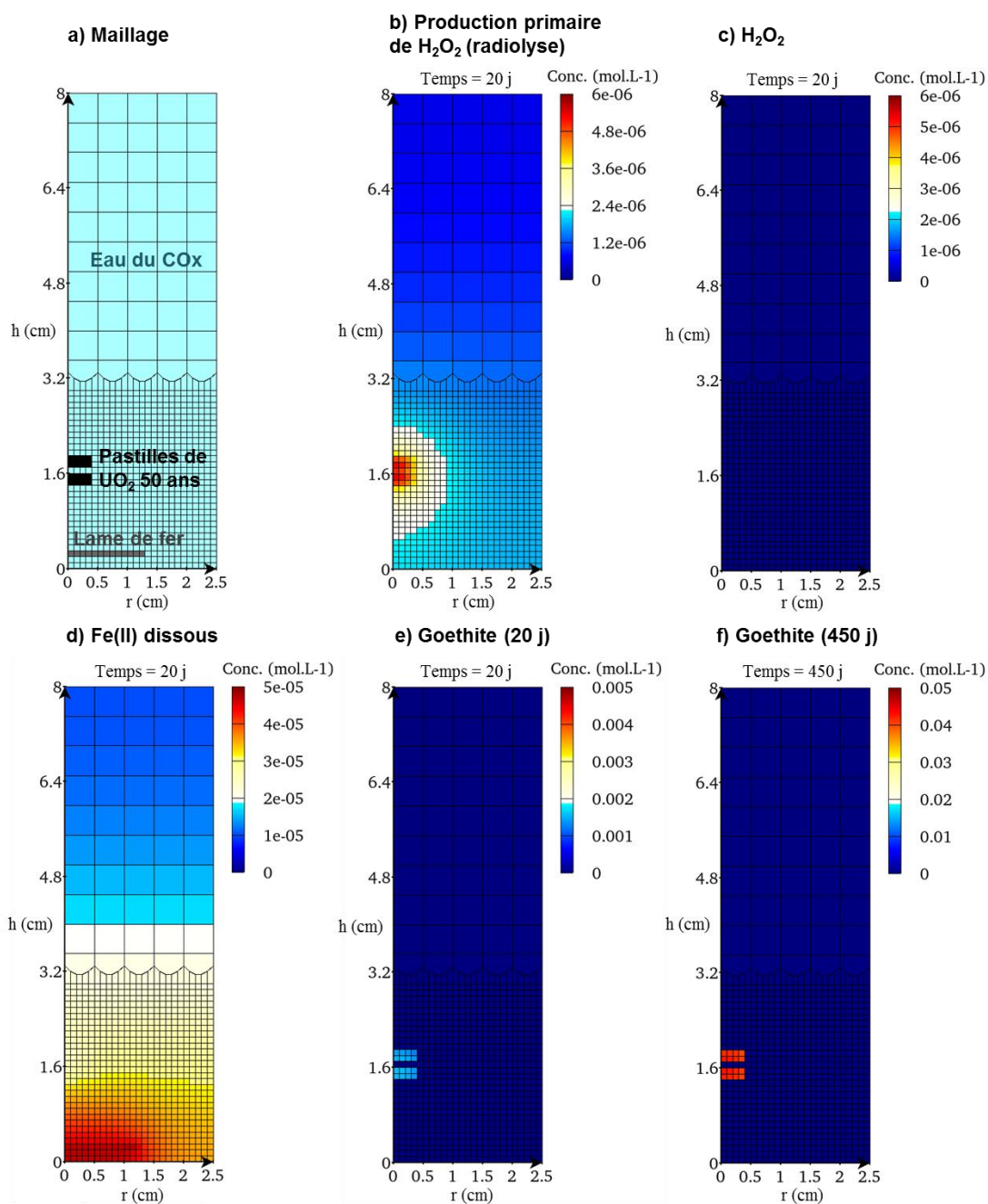


Figure IV-38 : Modélisation de l'altération de  $UO_2$  50 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer : a) maillage ( $r$  et  $h$  : respectivement rayon et hauteur du réacteur de lixiviation), b) production primaire de  $H_2O_2$  à 20 j (c'est-à-dire sans consommation de  $H_2O_2$  par l'uranium ou le fer), c) concentration en  $H_2O_2$  à 20 j, d) concentration en Fe(II) dissous à 20 j, e) précipitation de goethite à 20 j, f) précipitation de goethite à 450 j.

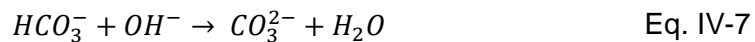
### Précipitation de phases carbonatées sur la lame de fer

La précipitation massive de minéraux carbonatés à base de calcium (Sr-aragonite  $Ca_{0,98}Sr_{0,02}CO_3$ ) et de fer (ankérite  $CaFe(CO_3)_2$ ) a été observée sur la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx. La modélisation 2D réalisée à l'aide du code

HYTEC et du modèle développé au chapitre III permet de proposer une explication à ce phénomène.

La Figure IV-39 montre les résultats des modélisations de l'évolution du pH et de la quantité de calcite (CaCO<sub>3</sub>) et de sidérite (FeCO<sub>3</sub>) dans le système. Notons que l'ankérite est une solution solide entre ces deux pôles.

Le modèle prédit une légère augmentation du pH localement autour de la lame de fer (Figure IV-39b) car sa corrosion en milieu anoxique libère des ions OH<sup>-</sup> (équation III-28). L'augmentation locale du pH permet de déplacer les équilibres des carbonates et favoriser la précipitation des minéraux carbonatés comme l'aragonite, la calcite ou la sidérite selon les réactions suivantes :



Il est intéressant de noter que l'aragonite a précipité préférentiellement à son polymorphe la calcite contrairement aux prédictions thermodynamiques. L'aragonite peut être favorisée à la calcite en présence de concentrations importantes en ions Mg<sup>2+</sup> [155] [156] [157], ce qui est le cas dans l'eau synthétique du COx. De plus, le strontium est connu pour co-précipiter avec l'aragonite (ex. [158]) ce qui explique sa présence dans le carbonate de calcium avec une fraction molaire de x = 0,02.

D'autre part, dans le produit de corrosion du fer, le fer est au degré d'oxydation +II. Cela implique que les conditions redox sont réductrices au niveau de la lame de fer contrairement aux pastilles de UO<sub>2</sub>.

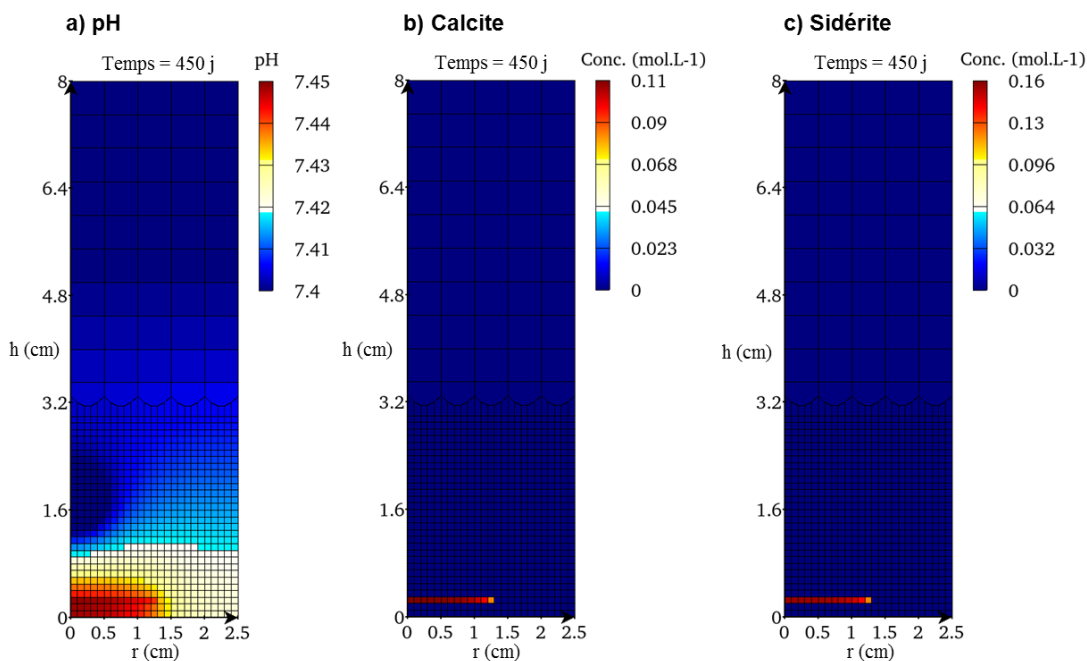


Figure IV-39 : Modélisation de l'altération de UO<sub>2</sub> 50 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer à 450 jours : a) évolution du pH, b) précipitation de calcite (CaCO<sub>3</sub>), c) précipitation de sidérite (FeCO<sub>3</sub>).

**Dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  50 ans ?**

La Figure IV-40 présente la concentration en uranium en solution et la précipitation de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O(am)}$  prédites par le modèle HYTEC lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer. La modélisation indique une concentration en uranium en solution égale à  $4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$  c'est-à-dire  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Figure IV-40a), ainsi que la transformation de  $\text{UO}_2$  50 ans en  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O(am)}$  (Figure IV-40b). Ceci est en accord avec l'expérience où des concentrations similaires et proches de la limite de solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O(am)}$  ont été mesurées.

Cependant, le modèle développé ne permet pas à ce jour de déterminer si la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  en présence de fer se produit ou non. En effet, pour l'instant, le modèle n'intègre pas de cinétique sur les réactions de réduction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par Fe(II) (Eq. IV-5) et de U(VI) par Fe(II) (Eq. IV-4) qui sont en compétition. La thermodynamique impose donc que seule la réaction entre Fe(II) et  $\text{H}_2\text{O}_2$  se produit. Il faudrait donc introduire des cinétiques sur ces deux réactions pour voir si la réduction de U(VI) par Fe(II) pourrait aussi se produire en parallèle.

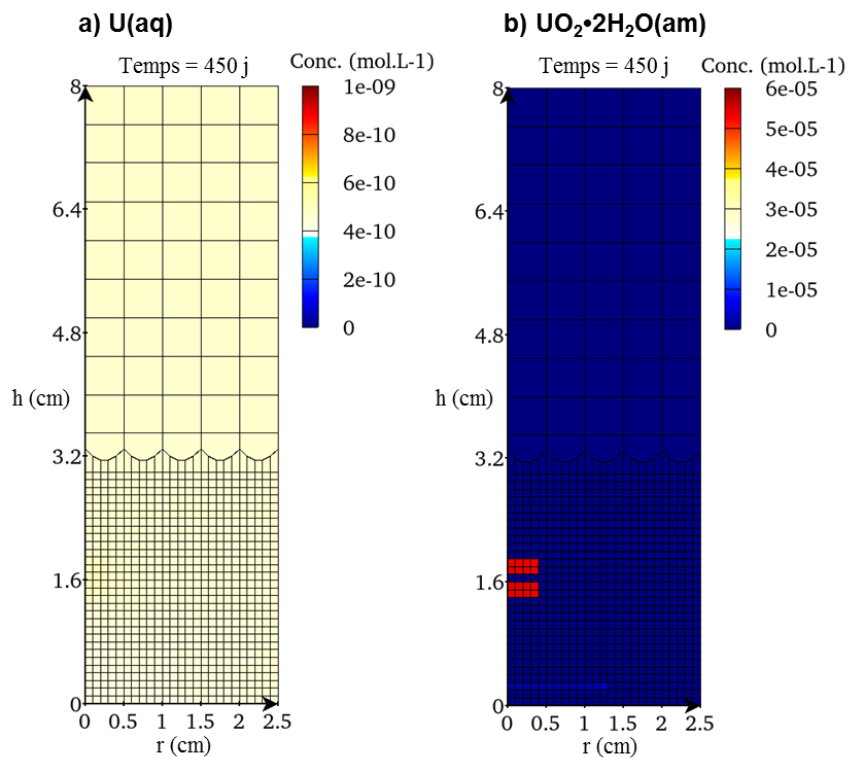


Figure IV-40 : Modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer à 450 jours : a) concentration en uranium en solution, b) précipitation de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O(am)}$ .

### Déplacement du front redox

Un test de sensibilité a été effectué pour évaluer l'impact qu'aurait une production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  plus importante (c'est-à-dire une activité alpha des échantillons plus élevée). Le modèle est le même que celui utilisé précédemment pour modéliser l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau du COx en présence de fer (Figure IV-38, Figure IV-39, Figure IV-40), mais la production par radiolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été augmenté d'un facteur 10 (de  $4.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à  $4.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

Les résultats indiquent que les principaux mécanismes restent les mêmes :

- précipitation de minéraux carbonatés sur la lame de fer due à l'augmentation locale de pH causée par la corrosion anoxique de la lame de fer ;
- précipitation d'hydroxyde de Fe(III) (goethite  $\text{FeOOH}$ ) suite à la réduction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par  $\text{Fe}^{2+}$  produisant  $\text{Fe}^{3+}$  insoluble dans ces conditions.

La Figure IV-41 montre cependant une différence notable : la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 20 jours n'est pas nulle contrairement au cas précédent formant un panache de  $\text{H}_2\text{O}_2$  autour des pastilles de  $\text{UO}_2$  (Figure IV-41a). La précipitation de goethite n'a plus lieu sur la surface des pastilles de  $\text{UO}_2$  mais en solution (Figure IV-41c) au niveau de la rencontre entre le panache de  $\text{H}_2\text{O}_2$  provenant des pastilles et celui des ions  $\text{Fe}^{2+}$  diffusant depuis la lame de fer (Figure IV-41b). Ceci indique que le front redox a été déplacé dans la solution suite à l'augmentation de la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , et d'une manière plus générale une compétition ou balance entre 1) la production radiolytique de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2) la cinétique de corrosion du fer, et 3) la diffusion des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en solution.

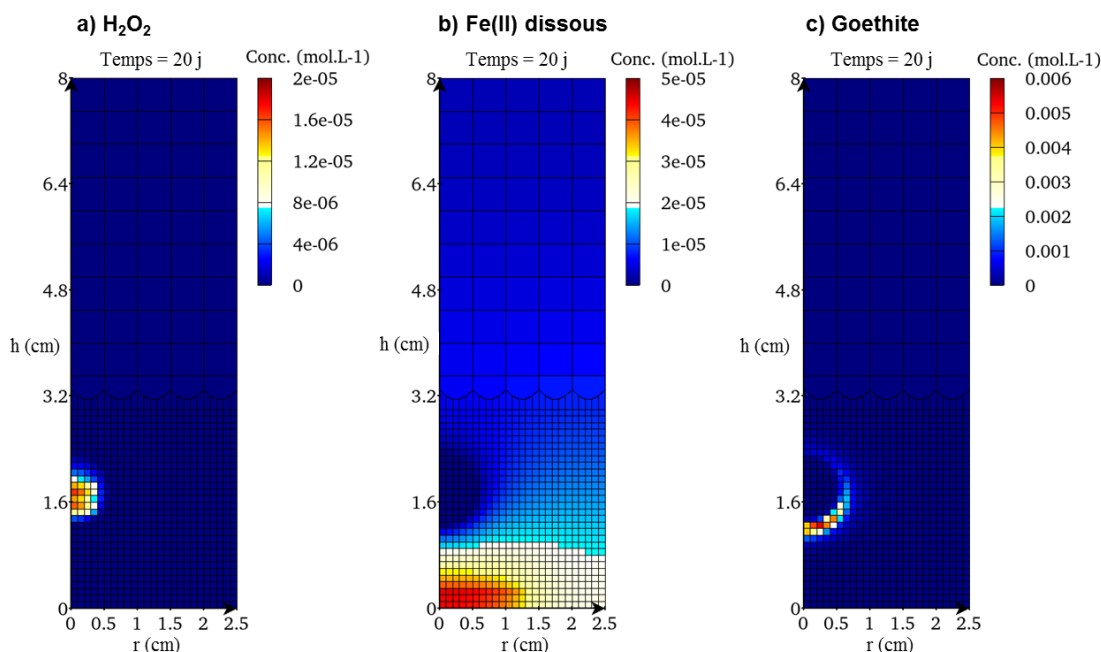


Figure IV-41 : Etude de sensibilité : modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer à 20 jours mais en augmentant la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  d'un facteur 10 par rapport à la modélisation effectuée précédemment pour  $\text{UO}_2$  50 ans : a) concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , b) concentration en Fe(II) dissous, c) concentration en goethite.



#### 4.1.4. Mécanisme d'altération de UO<sub>2</sub> 50 ans en eau synthétique du COx du COx en présence de fer

Les résultats expérimentaux des analyses de solution et des caractérisations des solides ainsi que les modélisations réalisées permettent de proposer un mécanisme d'altération de UO<sub>2</sub> 50 ans en eau synthétique du COx en présence de fer résumé par le schéma de la Figure IV-42.

Certains phénomènes de ce mécanisme ont été observés par d'autres auteurs. Par exemple, Gimenez et al. ont observé un contrôle des concentrations en uranium en solution par la phase UO<sub>2</sub> lors de l'altération de UO<sub>2</sub> en présence de fer métallique [159]. Un mécanisme détaillé n'est cependant pas proposé. Amme et al. ont quant à eux étudié la dissolution de UO<sub>2</sub> en présence de Fe<sup>2+</sup> (solution de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) sous radiolyse alpha imposée par <sup>238</sup>PuO<sub>2</sub> [22]. Comme dans notre étude, ils ont observé la consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par Fe(II) en solution menant à la précipitation de Fe(III). Cependant, dans leur cas la dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> n'est limitée que pendant une première phase car Fe<sup>2+</sup> directement présent en solution n'est pas renouvelé comme dans notre expérience avec une lame de fer corrodée.

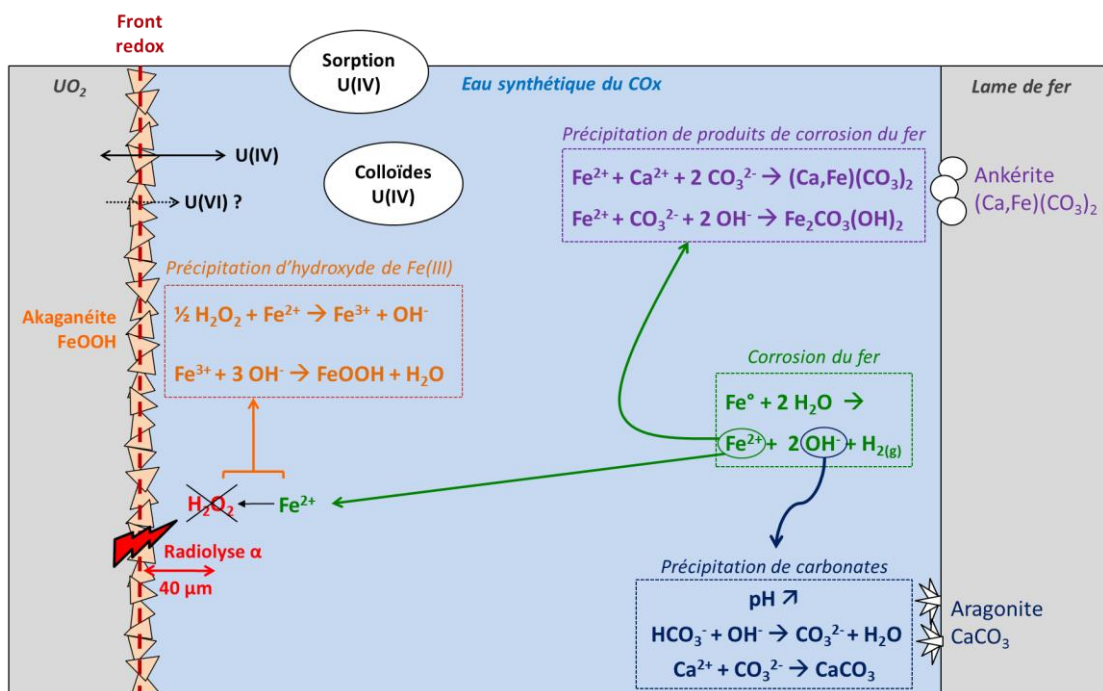


Figure IV-42 : Mécanisme d'altération de UO<sub>2</sub> 50 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer.

## 4.2. Altération de UO<sub>2</sub> 10000 ans en eau synthétique du COx en présence de fer

Il a été montré précédemment dans ce chapitre qu'en eau synthétique du COx, comme en eau carbonatée, la dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> 10000 ans n'a pas lieu du fait d'un effet de seuil en activité alpha au-dessous duquel les relâchements en uranium sont contrôlés par la solubilité de UO<sub>2</sub> amorphe hydraté. Il est néanmoins intéressant d'étudier l'effet d'un ajout d'une lame de fer dans le système, en particulier pour confirmer le mécanisme proposé lors de l'étude de l'altération de UO<sub>2</sub> 50 ans en présence de fer : la réaction entre Fe(II) issu de la corrosion de la lame de fer et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produit par radiolyse engendre la précipitation d'un hydroxyde de Fe(III) sur UO<sub>2</sub>. Si cette réaction a bien lieu, la quantité d'hydroxyde de fer à la surface de UO<sub>2</sub> 10000 ans devrait être moindre car son activité alpha peu élevée entraîne une production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beaucoup plus faible.

Une expérience de lixiviation de UO<sub>2</sub> 10000 ans en eau synthétique du COx et en présence d'une lame de fer pré-corrodée dans l'eau du COx a ainsi été réalisée (expérience notée 10000-COx-fer). Les pré-lixiviations indiquaient un bon état de surface initial des pastilles utilisées (paragraphe 2).

Les résultats des analyses de solutions et des caractérisations de surface des pastilles de UO<sub>2</sub> 10000 ans et de la lame de fer sont préalablement décrits. Puis, les mécanismes sont discutés à l'aide de la modélisation et comparés au cas UO<sub>2</sub> 50 ans présenté précédemment.

### 4.2.1. Analyses des solutions

#### 4.2.1.1. L'eau synthétique du COx

La concentration des éléments constitutifs de l'eau synthétique du COx ne change pas significativement au cours de l'expérience dans les limites des techniques d'analyses (incertitude entre 1 et 10 %). Le pH est compris entre 7,5 et 8,1 et ne montre pas de variation significative. Les mesures ex-situ et in-situ ne présentent pas de différence particulière. Au contraire, les valeurs de Eh sont comprises entre -14±10 et 44±10 mV/ESH ex-situ tandis que la mesure in-situ donne -113±10 mV/ESH. Il a déjà été expliqué précédemment dans le chapitre que cette valeur plus réductrice mesurée in-situ est plus significative.

#### 4.2.1.2. L'uranium

L'évolution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération de UO<sub>2</sub> 10000 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer est reportée sur la Figure IV-43. Les concentrations en uranium obtenues lors des altérations de UO<sub>2</sub> réf et UO<sub>2</sub> 10000 ans en eau synthétique du COx sont également présentées sur le graphique.

Dans l'expérience en présence de fer comme dans celles en eau synthétique du COx détaillées précédemment dans le chapitre, les concentrations en uranium en solution sont très basses ( $< 1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Ici, elles sont toujours légèrement inférieures à la limite de solubilité de  $UO_2 \cdot 2H_2O(am)$  indiquant un équilibre avec une phase à base de U(IV) de type  $UO_2$  amorphe hydraté. La valeur de la concentration en uranium après filtration et ultra-filtration du dernier prélèvement change peu, il y a donc peu de colloïdes d'uranium en solution.

Le bilan de l'uranium relâché en fin d'expérience est détaillé sur la Figure IV-44. Il montre que les fractions soluble et colloïdale sont très faibles puisqu'elles ne représentent respectivement que 1,8 et 5,7 % de l'uranium relâché. Presqu'un quart de l'uranium relâché se trouve sur la lame de fer mais cela correspond à une quantité de seulement  $0,4 \mu\text{g}$ . Le reste, environ 70 % soit  $1,3 \mu\text{g}$  est sorbé ou précipité sur  $TiO_2$ . Au total, une quantité extrêmement faible de seulement  $1,8 \mu\text{g}$  d'uranium a été relâchée dans le système lors de l'altération de  $UO_2$  10000 ans en eau synthétique du COx en présence de fer.

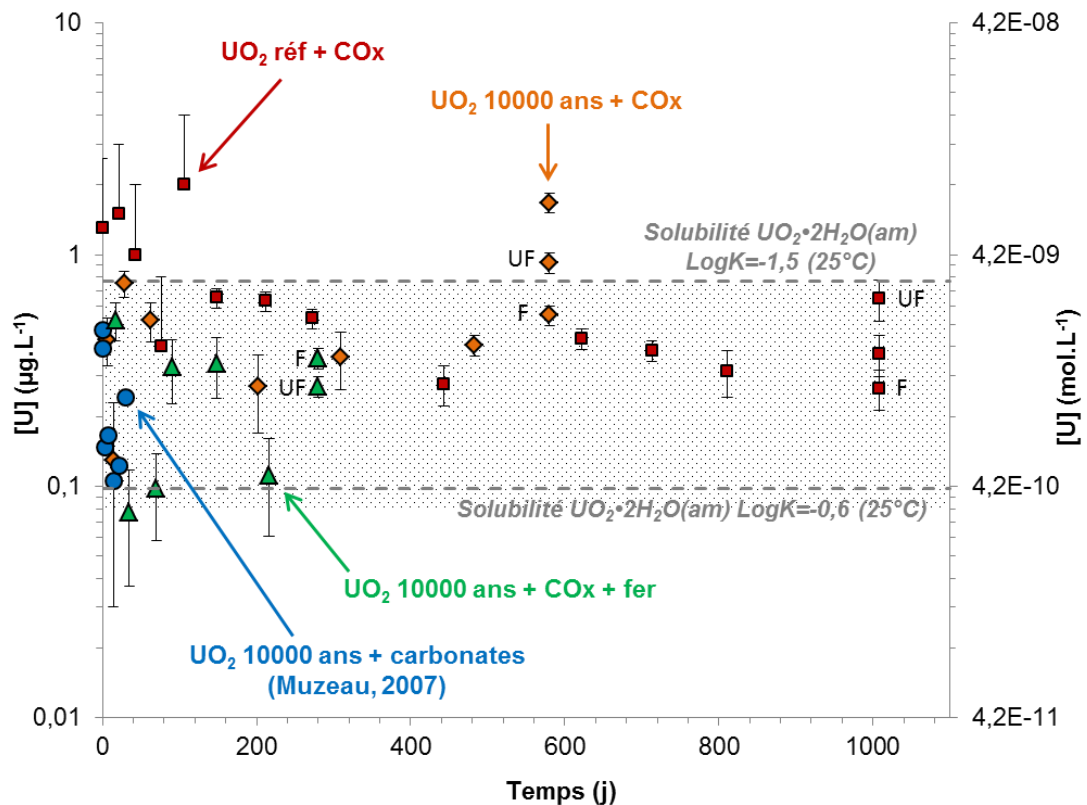


Figure IV-43 : Evolution de la concentration en uranium en solution au cours de l'altération de  $UO_2$  10000 ans en eau synthétique du COx en présence de fer. Les données issues de l'altération de  $UO_2$  réf et  $UO_2$  10000 ans en eau synthétique du COx et en eau carbonatée sont également reportées. Les solubilités de  $UO_2 \cdot 2H_2O(am)$  calculées pour deux LogK différents avec le logiciel Chess et la base de données ThermoChimie sont reportées sur le graphique. La zone grisée correspond à la gamme d'incertitudes basse des valeurs de solubilité donnée par Neck & Kim [77]. F : filtré, UF : ultra-filtré.

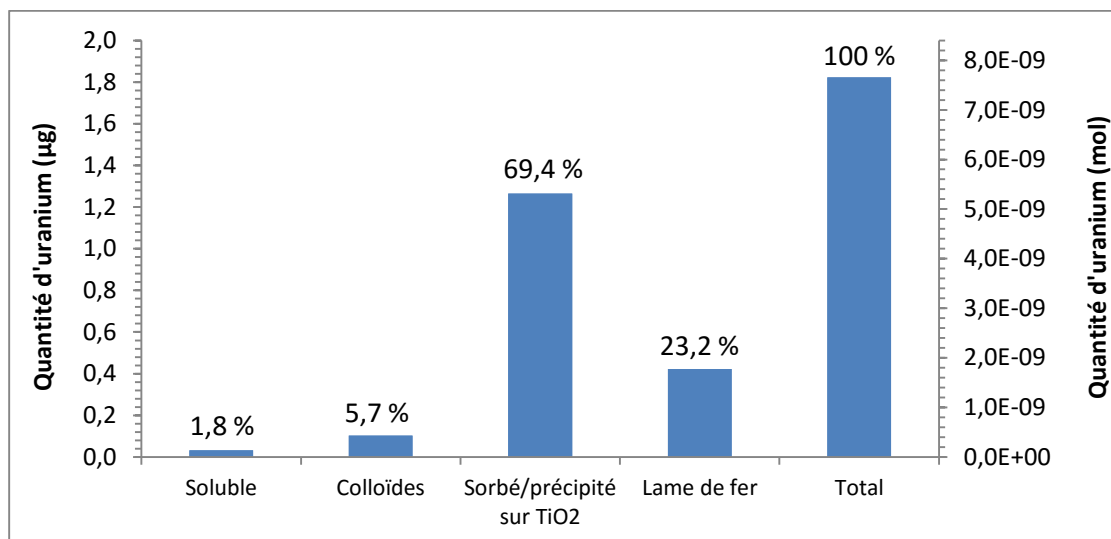


Figure IV-44 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée/précipitée en fin d'expérience : cas de UO<sub>2</sub> 10000 ans altéré en eau synthétique du COx en présence de fer.

#### 4.2.1.3. Le fer

L'évolution de la concentration en fer lors de la corrosion de la lame de fer dans l'eau synthétique du COx avant et après introduction des pastilles de UO<sub>2</sub> 10000 ans est reportée sur la Figure IV-45. La concentration en fer en solution augmente plutôt linéairement au début de l'expérience (0-200 jours), puis atteint un plateau autour de 70-80 mg.L<sup>-1</sup> au-delà de 200 jours ce qui pourrait témoigner de la précipitation d'une phase à base de fer. Les concentrations en fer après filtration et ultra-filtration du dernier prélèvement diminuent très peu révélant une très faible part de colloïdes de fer.

Le plateau à 70-80 mg.L<sup>-1</sup> est du même ordre de grandeur que celui observé dans l'expérience réalisée avec de UO<sub>2</sub> 50 ans où il se situait à environ 60 mg.L<sup>-1</sup> (Figure IV-30). Cela indique d'une part qu'une phase secondaire de fer peut avoir précipité et d'autre part que la corrosion de la lame de fer est reproductible. Les caractérisations de surface réalisées sur UO<sub>2</sub> 10000 ans et sur la lame de fer présentées dans la suite de l'étude permettront de déterminer la nature du (des) précipité(s) à base de fer.

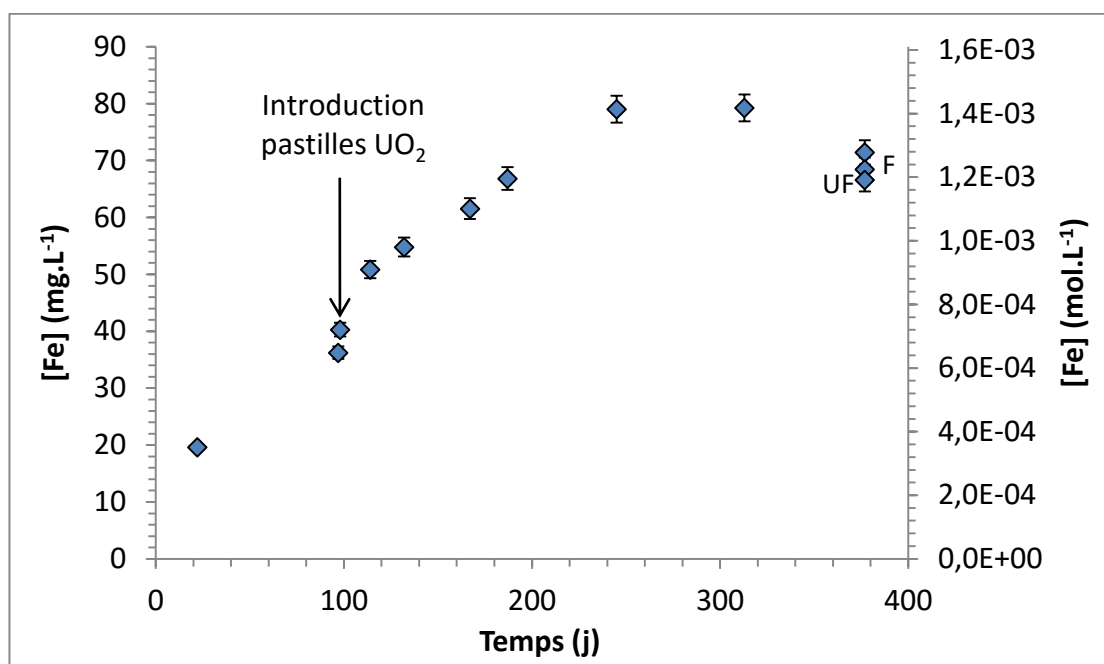


Figure IV-45 : Evolution de la concentration en fer en solution lors de la corrosion de la lame de fer en eau synthétique du COx avant et après introduction des pastilles de UO<sub>2</sub> 10000 ans. F : filtré, UF : ultra-filtré.

## 4.2.2. Caractérisations des surfaces après altération

### 4.2.2.1. Pastilles de UO<sub>2</sub> 10000 ans

Une pastille de UO<sub>2</sub> 10000 ans altérée en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer a été caractérisée au MEB (Figure IV-46). Contrairement à ce qui a été observé dans le cas de UO<sub>2</sub> 50 ans altéré dans les mêmes conditions, la surface de la pastille de UO<sub>2</sub> 10000 ans présente une précipitation extrêmement faible (Figure IV-46a).

Cependant, quelques précipités en forme de bâtonnets triangulaires précédemment observés sur UO<sub>2</sub> 50 ans sont aussi présents sur UO<sub>2</sub> 10000 ans mais en quantité plus faible et de façon plus éparse (Figure IV-46 b-c). Les analyses EDS réalisées sur ces bâtonnets (Figure IV-47a) ont révélé une composition moyenne (sur 8 analyses) à base de 96 %at. Fe et 4 %at. Si très proche de celle des bâtonnets précipités sur UO<sub>2</sub> 50 ans (pour rappel : 95 % Fe, 5 % Si). Le signal de U pouvant provenir du substrat car le volume analysé est grand par rapport à la taille des précipités, il a été exclu du calcul de la composition moyenne. Le spectre Raman de ces bâtonnets est aussi extrêmement semblable à celui des bâtonnets observés sur UO<sub>2</sub> 50 ans confirmant qu'il s'agit de la même phase (Figure IV-48). Celle-ci avait été identifiée comme de l'akaganéite  $\beta$ -FeOOH dont le spectre Raman [138] est également reporté sur le graphique (Figure IV-48).

Des précipités de forme hexagonale ont également été repérés sur la surface de UO<sub>2</sub> 10000 ans (Figure IV-46d) alors qu'ils n'étaient pas présents sur UO<sub>2</sub> 50 ans. Les

analyses EDS indiquent qu'ils sont composés essentiellement de fer (Figure IV-47b). Parfois des traces de Si étaient également présentes. Le signal de U (~2%) pourrait provenir de  $\text{UO}_2$  car même si les précipités sont assez larges, leur épaisseur semble du même ordre de grandeur que la profondeur d'interaction du faisceau avec le solide (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ). Le spectre Raman de ces précipités est similaire à celui des bâtonnets triangulaires (Figure IV-48a) et indique donc également la précipitation d'un composé de type akaganéite ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) mais avec une morphologie différente de celle des bâtonnets peut-être à cause de la teneur différente en Si.

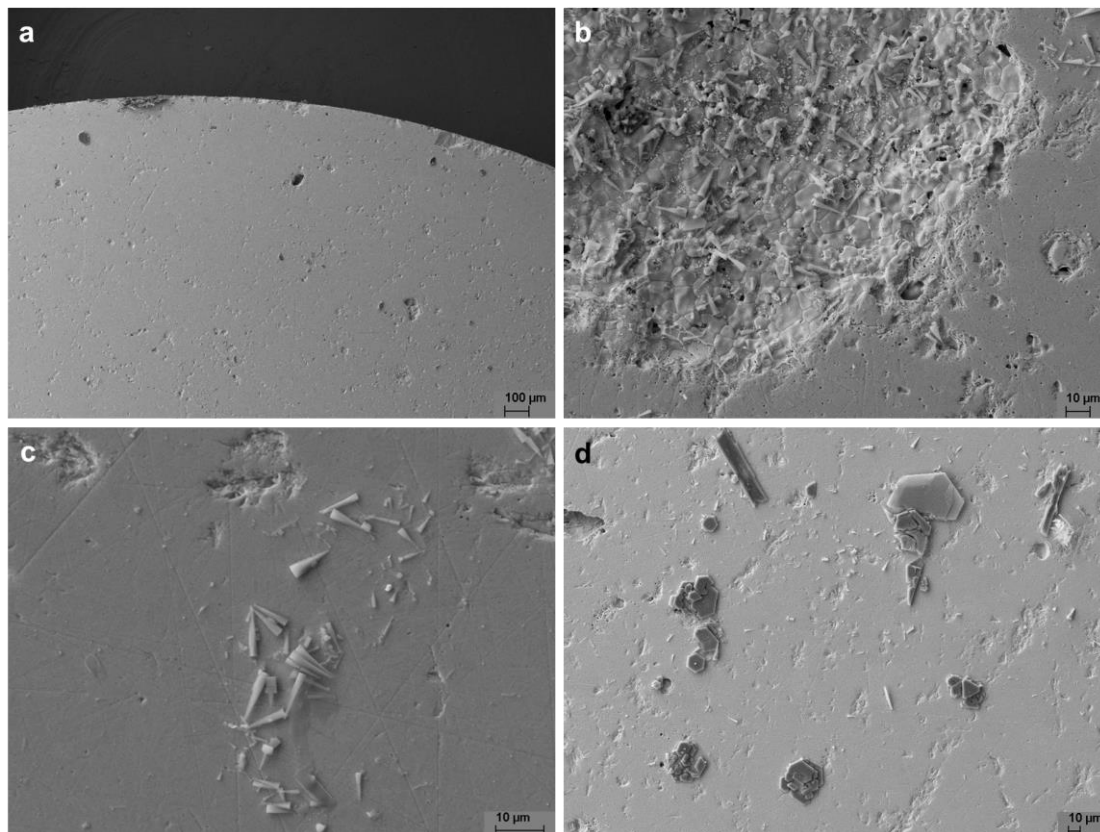


Figure IV-46 : Micrographies MEB de la surface d'une pastille de  $\text{UO}_2$  10000 ans altérée en eau synthétique du  $\text{CO}_x$  en présence d'une lame de fer à un grossissement de plus en plus fort : présence de précipités d'akaganéite b-c) de forme triangulaire et d) de forme hexagonale.

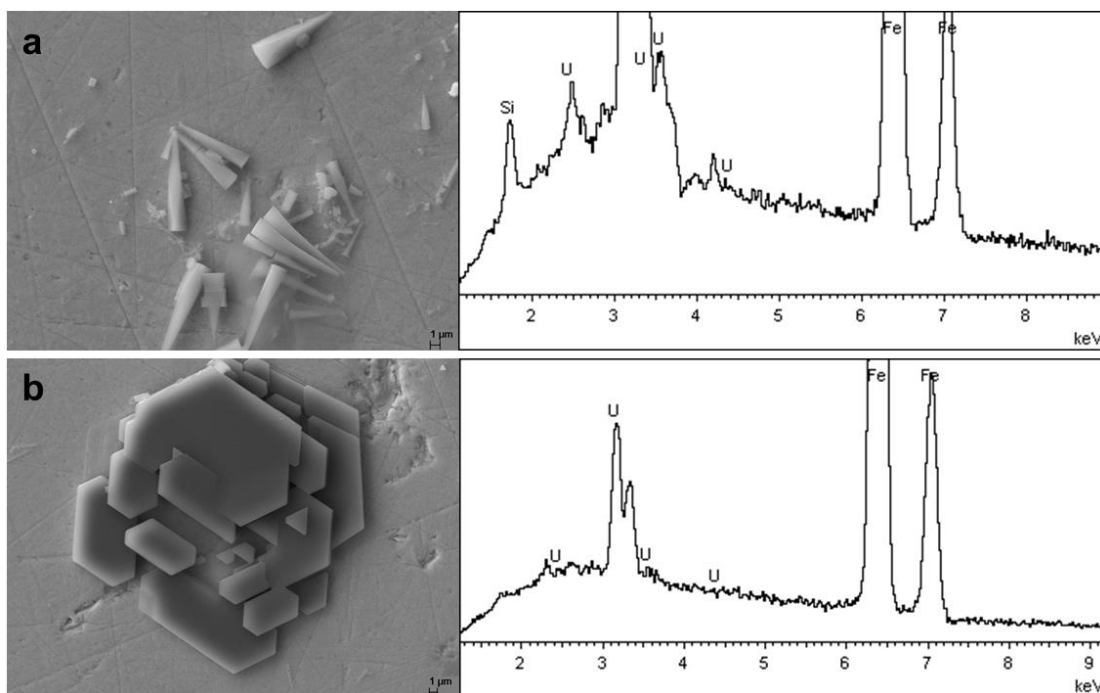


Figure IV-47 : Analyses EDS des précipités d'akaganéite observés sur la surface d'une pastille de  $UO_2$  10000 ans altérée en eau synthétique du  $CO_x$  en présence d'une lame de fer (tension d'accélération = 20 kV) : a) précipités de forme triangulaire, b) précipités de forme hexagonale.

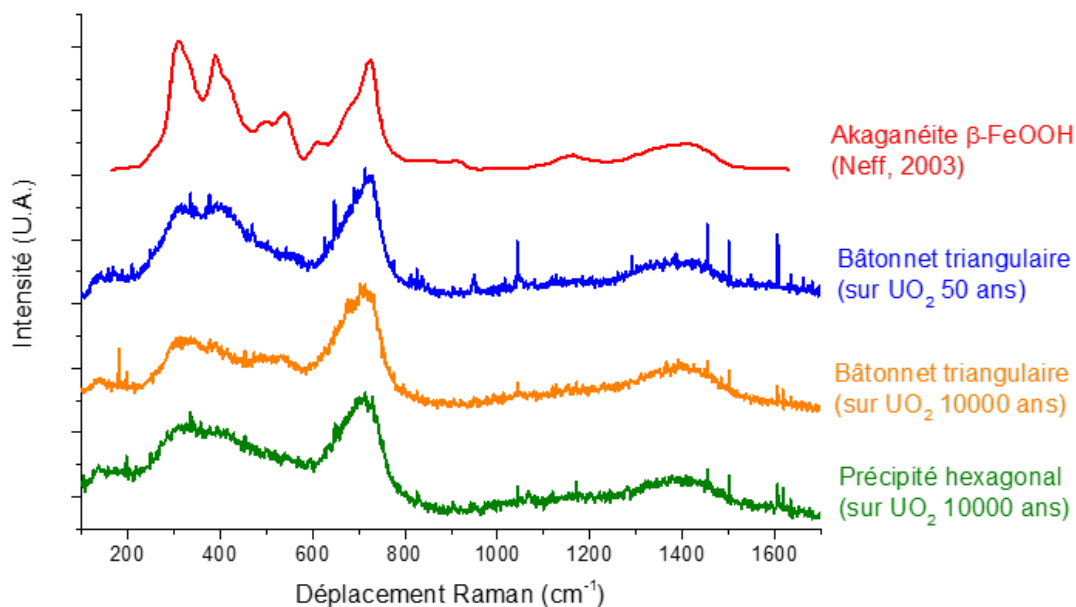


Figure IV-48 : Spectres Raman acquis sur les précipités d'akaganéite observés sur la surface d'une pastille de  $UO_2$  10000 ans altérée en eau synthétique du  $CO_x$  en présence d'une lame de fer.

#### 4.2.2.2. Lame de fer

Dans le cas de la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence de UO<sub>2</sub> 10000 ans, seule la face dirigée vers les pastilles de UO<sub>2</sub> a été observée au MEB (Figure IV-49). Elle présente une précipitation secondaire massive sur de larges zones (Figure IV-49a). Trois principaux types de précipités ont été identifiés dont certains sont identiques à ceux observés sur la lame de fer issue de l'expérience avec UO<sub>2</sub> 50 ans : des précipités en forme d'aiguilles, en forme de pelotes et une croûte craquelée. Ils sont détaillés ci-dessous.

Les précipités en forme d'aiguilles (Figure IV-49b) sont identiques aux précipités d'aragonite observés sur la lame de fer dans l'expérience avec UO<sub>2</sub> 50 ans (Figure IV-37b). Outre leur structure, leurs compositions moyennes sont aussi les mêmes avec 98 %at. Ca et 2 %at. Sr (11 analyses, Annexe 6), et leurs spectres Raman sont également identiques (Figure IV-50 a-b). Tout ceci indique qu'il s'agit bien des mêmes minéraux et ceux-ci ont précédemment été identifiés comme une solution solide de Sr-aragonite ((Ca<sub>0,98</sub>,Sr<sub>0,02</sub>)CO<sub>3</sub>).

Les précipités en forme de pelotes (Figure IV-49c) ont été observés uniquement dans l'expérience avec UO<sub>2</sub> 10000 ans. Ils sont composés en majorité de fer (~96 %at.) avec des traces de calcium (~4 %at.) (moyenne des analyses EDS sur 8 zones différentes, Annexe 6). Leur spectre Raman présente un unique pic à 1072 cm<sup>-1</sup> (Figure IV-50) qui, en tenant compte à la fois de l'analyse EDS et des données Raman de la littérature [90, 160], peut être attribué à la chukanovite Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>). De plus, des cristaux de chukanovite observés au MEB dans la littérature [161] montrent une structure très similaire à celle des précipités en forme de pelote. Les produits de corrosion sur la lame de fer ne sont donc pas les mêmes dans les deux expériences avec UO<sub>2</sub> 50 ans ou UO<sub>2</sub> 10000 ans : l'ankérite apparue dans l'expérience en présence de UO<sub>2</sub> 50 ans est remplacée ici par la chukanovite.

La dernière phase secondaire observée est une croûte craquelée composée de particules de taille inférieure au micron (Figure IV-49d). Elle contient en moyenne 90,0 %at. Fe, 8,9 % Si et 1,1 %at. Ca (analyses EDS sur 12 zones différentes, Annexe 6). Etant donné la taille des particules (< 1 µm), l'épaisseur de cette croûte n'est probablement pas supérieure à la profondeur analysée par EDS, et une majorité du signal de Fe doit provenir de la lame de fer elle-même. La spectroscopie Raman réalisée sur cette phase n'a pas été concluante à cause de l'absence de pics nets qui suggère la précipitation d'une phase amorphe. Etant donné la composition à base de Si et la taille des particules, cela rappelle les nano-billes de silice amorphe observées dans l'expérience avec UO<sub>2</sub> 50 ans.



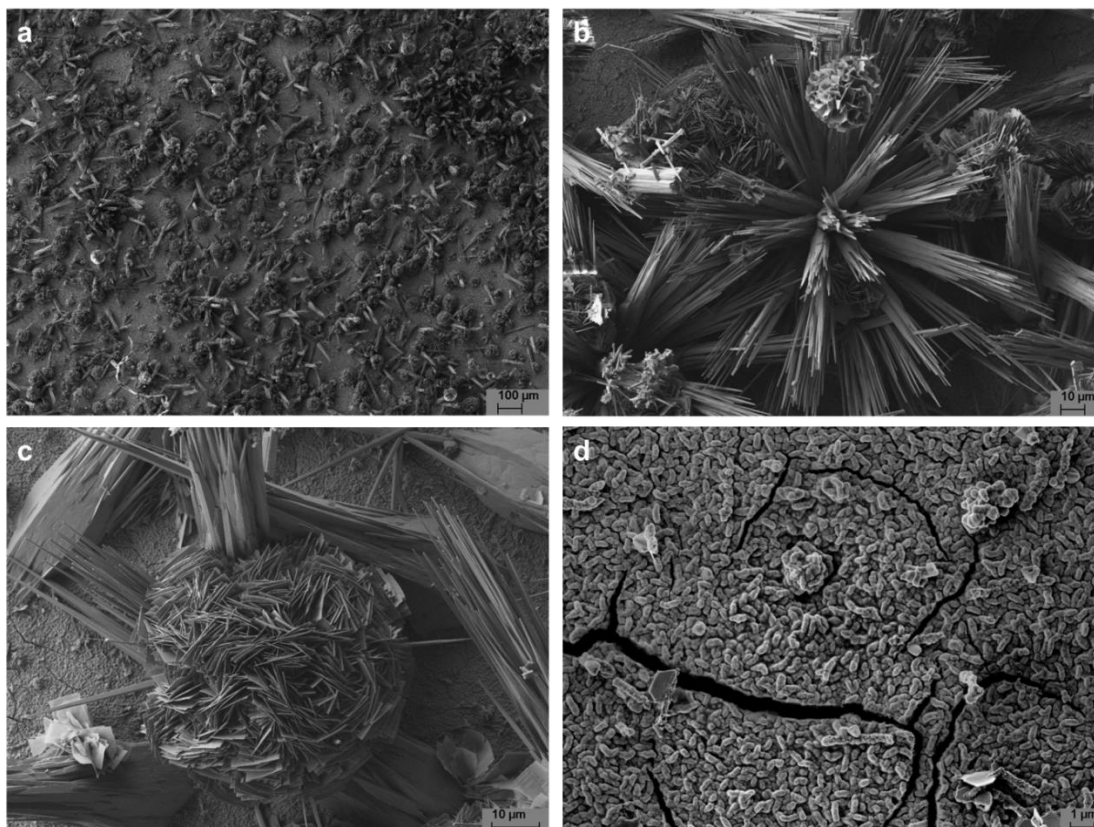


Figure IV-49 : Micrographies MEB de la surface de la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence de UO<sub>2</sub> 10000 ans : a) précipitation massive sur la lame de fer, b) aragonite, c) chukanovite, d) silice.

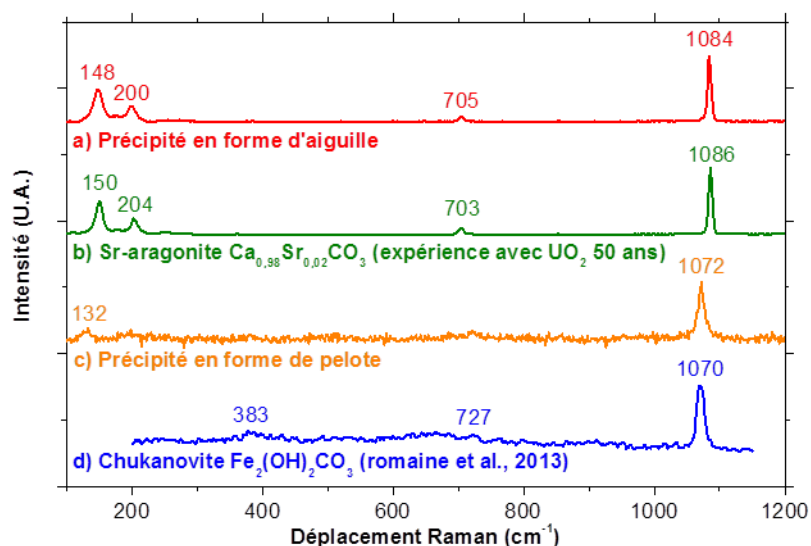


Figure IV-50 : Spectres Raman a, c) des précipités présents sur la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence de pastilles de UO<sub>2</sub> 10000 ans, et comparaison avec b) les données de l'expérience sur UO<sub>2</sub> 50 ans et d) les données de la littérature [160].

### 4.2.3. Modélisation et discussion des mécanismes

#### 4.2.3.1. Relâchement en uranium

Comme pour le lot  $\text{UO}_2$  50 ans, le relâchement total en uranium est extrêmement faible dans le cas de  $\text{UO}_2$  10000 ans altéré en eau du COx en présence de fer ( $< 2 \mu\text{g}$ ). La répartition de l'uranium dans les différentes fractions est similaire au cas de  $\text{UO}_2$  50 ans. La majorité de l'uranium relâché est présente sur le réacteur en  $\text{TiO}_2$  et est compatible avec un phénomène de sorption de U(IV). Très peu d'uranium est présent sur la lame de fer, dans les colloïdes ou en solution. Les concentrations ( $< 1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) indiquent la présence de U(IV) en solution contrôlée par un équilibre avec  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ . Dans le cas de  $\text{UO}_2$  10000 ans, les concentrations en uranium en solution étaient déjà contrôlées par l'équilibre avec  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  dans les expériences d'altération en eau carbonatée et eau synthétique du COx car la dissolution oxydante n'avait pas lieu du fait de la très faible activité de ce lot (seuil en activité). Le même phénomène se produit donc ici et est correctement reproduit par la modélisation (Figure IV-51).

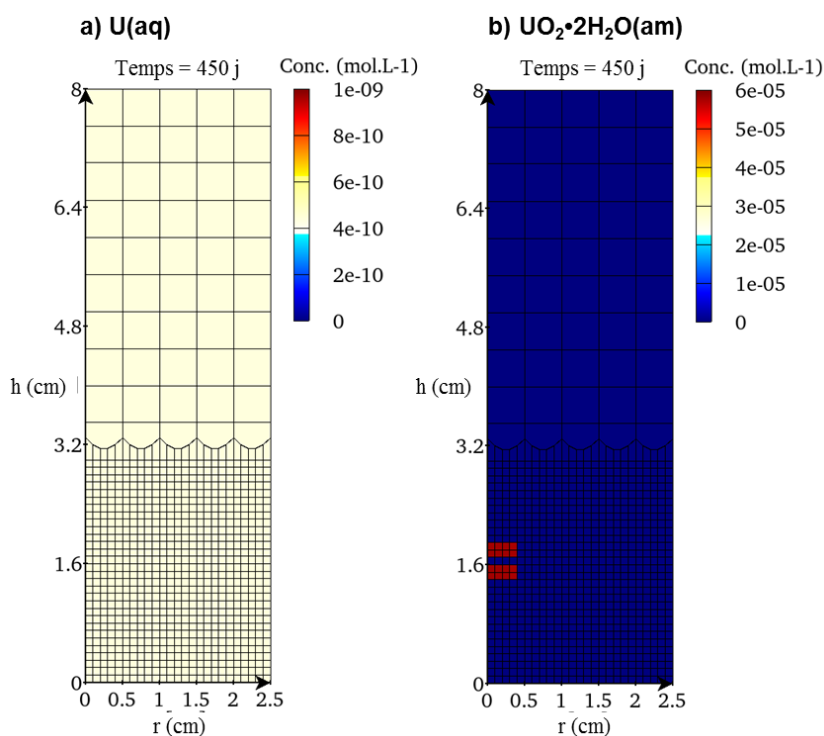


Figure IV-51 : Modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer à 450 jours : a) concentration en uranium en solution, b) précipitation de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ .

#### 4.2.3.2. Précipitation d'hydroxyde de Fe(III) sur les pastilles de UO<sub>2</sub>

La précipitation d'akaganéite sous forme de bâtonnets à base triangulaire a été observée dans les deux expériences d'altération de UO<sub>2</sub> 10000 ans et UO<sub>2</sub> 50 ans en eau du COx en présence de fer. Cependant, la quantité d'akaganéite précipitée était bien plus importante dans le cas de UO<sub>2</sub> 50 ans puisqu'elle formait une couche de 20 µm d'épaisseur à la surface des pastilles, tandis que seuls quelques bâtonnets étaient éparpillés sur la surface des pastilles de UO<sub>2</sub> 10000 ans.

La précipitation d'akaganéite étant due à la réaction redox entre Fe<sup>2+</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produit par radiolyse (réaction IV-5), cette différence de quantité de précipités s'explique simplement par la différence d'activité des échantillons. En effet, l'activité alpha de UO<sub>2</sub> 10000 ans étant très inférieure à celle de UO<sub>2</sub> 50 ans, la radiolyse alpha de l'eau va produire une quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moindre dans le cas de UO<sub>2</sub> 10000 ans. Ainsi, la précipitation d'akaganéite sur UO<sub>2</sub> 10000 ans sera beaucoup plus limitée du fait de la très faible quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> disponible pour réagir avec Fe(II).

Dans la modélisation, la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est désactivée pour le lot UO<sub>2</sub> 10000 ans afin de représenter le seuil en activité alpha au-dessous duquel la dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> est inopérante. Comme il n'y a pas de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la précipitation de FeOOH sur la surface des pastilles de UO<sub>2</sub> 10000 ans n'a pas lieu dans la modélisation. Cependant, dans l'expérience H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est « inactif » vis-à-vis de UO<sub>2</sub> 10000 ans mais pas vis-à-vis de Fe<sup>2+</sup> en solution. C'est pourquoi on observe une faible précipitation d'hydroxyde Fe(III) dans l'expérience qui n'est pas représentée dans la modélisation pour l'instant.

#### 4.2.3.3. Précipitation de minéraux carbonatés sur la lame de fer

La précipitation de minéraux carbonatés sur la lame de fer a été observée lors de l'altération de UO<sub>2</sub> 10000 ans en eau synthétique du COx en présence de fer. La précipitation de carbonates de calcium sous forme d'aragonite a été observée dans les deux expériences avec UO<sub>2</sub> 10000 ans comme dans le cas avec UO<sub>2</sub> 50 ans. En revanche, les minéraux carbonatés à base de Fe(II) sont différents : l'ankérite observée dans l'expérience avec UO<sub>2</sub> 50 ans est remplacée ici par la chukanovite. Ceci pourrait être dû à la concentration en fer légèrement plus élevée dans l'expérience avec UO<sub>2</sub> 10000 ans.

La modélisation de l'altération de UO<sub>2</sub> 10000 ans en eau du COx en présence de fer permet également de reproduire la précipitation de carbonate de calcium (calcite CaCO<sub>3</sub>) et de carbonate de fer (sidérite FeCO<sub>3</sub>) sur la lame de fer dues à une augmentation locale de pH (Figure IV-52, grille de modélisation disponible sur la Figure IV-38a). La calcite et la sidérite ont été choisies pour la modélisation car le but est de construire un modèle générique. La calcite est habituellement plus courante que l'aragonite et la sidérite est un bon intermédiaire entre l'ankérite (mélange de

$\text{CaCO}_3$  et  $\text{FeCO}_3$ ) et la chukanovite ( $\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) observée dans les deux expériences avec  $\text{UO}_2$  50 ans et  $\text{UO}_2$  10000 ans.

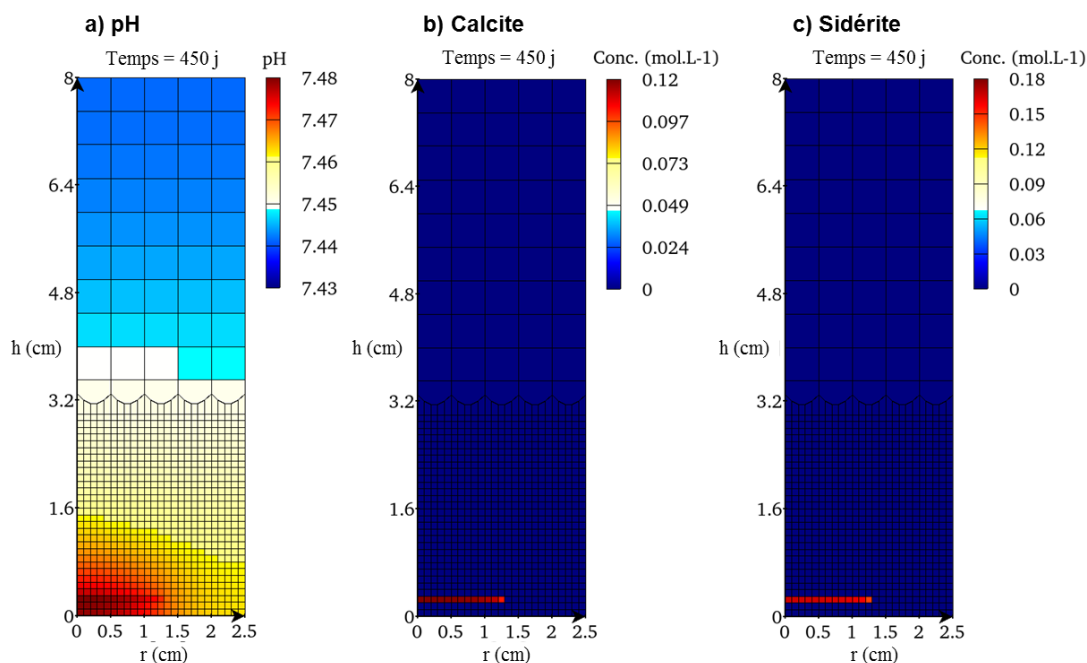


Figure IV-52 : Modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer à 450 jours : a) évolution du pH, b) précipitation de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), c) précipitation de sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ). Calcul réalisé avec le code HYTEC, la base de données ThermoChimie et le modèle développé au chapitre III.

### 4.3. Conclusion sur l'altération de $\text{UO}_2$ en eau synthétique du COx en présence de fer

Un mécanisme d'altération en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer a été proposé pour  $\text{UO}_2$  50 ans (Figure IV-42). Ce mécanisme regroupe plusieurs phénomènes :

- $\text{H}_2\text{O}_2$  produit en extrême surface de  $\text{UO}_2$  par radiolyse alpha est consommé par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en solution issus de la corrosion anoxique de la lame de fer, et cette réaction redox engendre la précipitation d'hydroxyde de Fe(III) sur toute la surface de  $\text{UO}_2$  ; il s'agit d'un processus couplé associant la cinétique de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la cinétique de corrosion du fer et la « cinétique » de diffusion de Fe(II) dissous ;
- la dissolution oxydante est fortement inhibée du fait de la consommation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par le fer et potentiellement par la couche d'hydroxyde de Fe(III) qui pourrait former une barrière physique ;
- les concentrations en uranium en solution sont contrôlées par la phase  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  ;
- une augmentation locale du pH autour de la lame de fer due à sa corrosion anoxique permet la précipitation de minéraux carbonatés à sa surface.

Ce mécanisme est également valable pour  $\text{UO}_2$  10000 ans mais avec une production d'hydroxyde de Fe(III) bien plus faible étant donné la très faible activité alpha de l'échantillon. La présence de quelques précipités d'hydroxyde de Fe(III) sur la surface de  $\text{UO}_2$  indique qu'une petite quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est néanmoins produite par radiolyse pour le lot 10000 ans. Or, la dissolution oxydante était inopérante dans les expériences en eau carbonatée et en eau du COx. Cela rejoint l'effet de seuil en activité alpha observé dans la littérature au-dessous duquel la radiolyse alpha de l'eau n'engendre pas de dissolution oxydante [8].

La littérature montre que ce seuil semble varier en fonction des conditions expérimentales. Par exemple, des études de lixiviation de  $\text{UO}_2$  dopés alpha d'activités comprises entre 1,6 et 245  $\text{MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$  ont été réalisées en milieu anoxique ( $\text{Ar}/\text{CO}_2$  0,4%) dans l'eau argileuse de Boom provenant du laboratoire souterrain du SCK-CEN [36]. L'eau de Boom possède une forte teneur en carbonates et en matière organique ainsi qu'un potentiel réducteur ( $E_h < -250$  mV/ESH) [162]. Le pouvoir tampon de l'eau de Boom est prépondérant sur les effets de la radiolyse alpha et permet de maintenir des potentiels réducteurs pour des échantillons d'activité allant jusqu'à 245  $\text{MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ . La solubilité de l'uranium est alors imposée par la chimie de la solution et n'est plus fonction de la radiolyse. Le seuil de transition entre les deux contrôles de relâchement de l'uranium se situe donc au-delà de 245  $\text{MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$  dans l'eau de Boom.

Dans notre cas, la présence de fer métal dans l'eau synthétique du COx permet de déplacer le seuil d'activité alpha définissant la transition entre les deux mécanismes d'altération au-delà de 385  $\text{MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ .

