

III. MODELISATION DES PROCESSUS GEOCHIMIQUES

1. INTRODUCTION AUX CODES DE CALCUL CHESS ET HYTEC

1.1. Le code géochimique CHESS

Le code géochimique CHESS (Chemical Equilibrium of Species ans Surfaces) développé par l'école des Mines de Paris permet de calculer la spéciation chimique en solution aqueuse [51]. Les calculs sont réalisés à l'équilibre thermodynamique avec la possibilité d'intégrer des cinétiques de réaction. Les principales réactions considérées dans le code sont les réactions de précipitation et dissolution des minéraux, d'oxydo-réduction, de complexation, de sorption et d'échange ionique. Le code prend en compte de très nombreuses espèces telles que les minéraux, les colloïdes, les espèces aqueuses et sorbées, les gaz, etc. Pour cela, il s'appuie sur une base de données contenant des réactions chimiques et données pour des centaines d'espèces : espèces de base (servant à définir toutes les autres espèces), espèces aqueuses, minéraux, gaz, espèces redox, colloïdes, espèces adsorbées.

Dans le cadre de cette thèse, les réactions de précipitation/dissolution, d'oxydo-réduction et de complexation sont les plus importantes vis-à-vis de la chimie du système étudié.

1.1.1. Réactions de précipitation et dissolution

Les équilibres de précipitation/dissolution sont régis par une réaction chimique de type :



La constante d'équilibre K_s (sans unité) de cette réaction est définie par :

$$K_s = (a_A)^x \cdot (a_B)^y = e^{-\frac{\Delta rG^0}{RT}} \quad \text{Eq. III-2}$$

Avec :

- a_A et a_B : activités respectives des espèces A et B (sans unité) ;
- x et y : coefficients stœchiométriques des espèces A et B (sans unité) ;
- ΔrG^0 : énergie libre standard de la réaction (J.mol^{-1}) ;
- R : constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;
- T : température (K).

L'indice de saturation SI permet de prédire la précipitation ou dissolution d'un minéral :

- $SI > 0$: le minéral précipite ;
- $SI = 0$: équilibre thermodynamique ;
- $SI < 0$: le minéral se dissout.

Il est calculé selon la formule suivante (avec PAI : produit des activités ioniques) :

$$SI = \log \left(\frac{PAI}{K_s} \right) \quad \text{Eq. III-3}$$

Des cinétiques peuvent également être introduites sur les réactions de précipitation et dissolution selon une loi de type :

$$\frac{d[M]}{dt} (\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}) = k.A_v.(a_i)^n \left(\left(\frac{PAI}{K_s} \right) - 1 \right) \quad \text{Eq. III-4}$$

Avec :

- [M] : concentration du minéral M (mol.L⁻¹) ;
- k : constante cinétique intrinsèque (mol.m⁻².s⁻¹) ;
- A_v : surface volumique du minéral (m².L⁻¹) et A_v = A_s.[M] avec A_s la surface spécifique du minéral (m².mol⁻¹) ;
- (a_i)ⁿ : dépendance de la vitesse sur l'activité de l'espèce i (n > 0 : effet catalyseur, n < 0 : effet inhibiteur) ;
- (PAI/K_s) - 1 : exprime l'éloignement à l'équilibre de façon semblable à l'indice de saturation (si PAI > K_s : précipitation, si PAI < K_s : dissolution).

1.1.2. Réactions d'oxydo-réduction

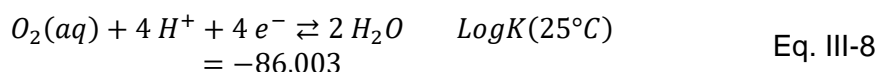
Une réaction d'oxydo-réduction est caractérisée par un échange d'électrons entre une espèce oxydante et une espèce réductrice :



L'espèce oxydante Ox₁ capte un ou des électron(s) du réducteur Red₂ et oxyde celui-ci en Ox₂. Parallèlement, l'oxydant Ox₁ est réduit en réducteur Red₁. Cette réaction est en fait la somme de deux demi-réactions de deux couples oxydant/réducteur (Ox₁/Red₁ et Ox₂/Red₂) :



Dans le cas de CHESS, une de ces deux demi-réactions est celle du couple redox O₂(aq)/H₂O où O₂(aq) est réduit en H₂O :



Prenons l'exemple du couple Fe³⁺/Fe²⁺ dont la demi-réaction est :



La réaction redox est alors introduite dans CHESS sous la forme :



Ainsi, l'électron n'apparaît pas dans CHESS. Ceci se justifie par le fait qu'une concentration d'électrons libres en solution est peu probable car le transfert d'électrons est très rapide. La constante de réaction K peut alors s'écrire de façon similaire à celle des réactions de précipitation/dissolution (avec a_i : activité de l'espèce i sans unité), ce qui donne pour l'exemple du fer :

$$K = \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}} \cdot (a_{O_2(aq)})^{\frac{1}{4}} \cdot a_{H^{+}}} \quad \text{Eq. III-11}$$

1.1.3. Réactions de complexation et acido-basiques

Les réactions de complexations interviennent entre un cation de x charges positives (noté M^{x+}) et un ou des ligand(s) de y charges négatives (noté L^y) qui s'associent pour former un complexe cation-ligand :



La constante K de la réaction présente une expression semblable aux constantes des réactions de précipitation/dissolution et d'oxydo-réduction présentées précédemment :

$$K = \frac{a_{ML_n^{(x-ny)+}}}{a_{M^{x+}} \cdot (a_{L^{y-}})^n} \quad \text{Eq. III-13}$$

Les réactions acido-basiques fonctionnent sur le même principe que les réactions de complexation mais le ligand est remplacé par un proton H^{+} :



La constante K de la réaction s'exprime alors :

$$K = \frac{a_{AH_n^{(n-x)+}}}{a_{A^{x-}} \cdot (a_{H^{+}})^n} \quad \text{Eq. III-15}$$

1.2. Le code de transport réactif HYTEC

Le code HYTEC développé par l'Ecole des Mines de Paris [52] permet de simuler le transport réactif des espèces chimiques par couplage avec CHESS. Le code CHESS décrit au paragraphe précédent gère la chimie du système, tandis que le module R2D2 de HYTEC contrôle le transport des espèces. Les modules R2D2 et CHESS sont couplés par une approche séquentielle itérative.

Le système est découpé dans l'espace grâce à un maillage permettant de représenter des zones de différentes compositions. Dans chaque maille, HYTEC résout par itération jusqu'à convergence l'équation de transport réactif prenant en compte la diffusion, la dispersion et le transfert advectif des espèces en solution. Dans cette étude, seule la diffusion des espèces est prise en compte et HYTEC résout alors l'équation suivante :

$$\frac{\partial \omega C_i}{\partial t} + \frac{\partial \omega \bar{C}_i}{\partial t} = \text{div} \left((De(\omega) \overrightarrow{\text{grad}} C_i) \right) \quad \text{Eq. III-16}$$

Avec :

- C_i : concentrations mobiles en solution (mol.L^{-1} ou mol.m^{-3}) ;
- \bar{C}_i : concentrations fixées (sorption, phases solides, etc.) (mol.L^{-1} ou mol.m^{-3}) ;
- ω : porosité locale du milieu poreux (sans unité) ;
- De : coefficient de diffusion effective ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

2. BASE DE DONNEES UTILISEE

La base de données thermodynamiques « ThermoChimie » développée par l'Andra a été utilisée dans cette thèse [53]. Cette base a été spécialement conçue pour les études de stockage géologique français dans le Callovo-Oxfordien. Elle contient ainsi des données sur les composants intéressants vis-à-vis du stockage tels que les radioéléments, les argiles (de la roche ou de scellement), les matériaux cimentaires, etc.

La base de données ThermoChimie est donc intéressante pour cette étude puisqu'elle comprend de nombreuses données sur les radioéléments, dont les dernières mises à jour issues de la NEA concernant U, Pu et Am [54], mais également sur les produits de corrosion ferreux ou ferriques de l'acier tels que les oxy-hydroxydes, les carbonates, etc.

La base ThermoChimie a été complétée par l'ajout de certaines espèces importantes dans le cadre de ces travaux. Les réactions chimiques et le calcul des constantes sont détaillés ci-après. Le Tableau III-1 répertorie les phases minérales prises en compte dans les modélisations dont le choix est discuté dans cette section. La base de données ainsi complétée et le code CHESS HYTEC ont été utilisés à la fois pour

le tracé des diagrammes de solubilité ainsi que pour le modèle de chimie-transport adapté à notre système.

Tableau III-1: Constantes thermodynamiques de formation à 25°C des minéraux considérés dans les modélisations.

Minéral	Réaction de formation	LogK (25°C)
Uraninite UO ₂ (cr)	$U^{4+} + 2 H_2O = UO_2 + 4 H^+$	4,850*
UO ₂ •2H ₂ O(am)	$U^{4+} + 4 H_2O = UO_2 \cdot 2H_2O(am) + 4 H^+$	-1,500 ou -0,600**
UO ₂ dopé Pu	$0,997 U^{4+} + 0,003 Pu^{4+} + 2 H_2O = (U_{0,997}Pu_{0,003})O_2 + 4 H^+$	4,870 ou - 500***
Coffinite(am)	$U^{4+} + H_4(SiO_4) = U(SiO_4) + 4 H^+$	1,500
UO _{2,25}	$U^{4+} + 2 H_2O + 0,125 O_2(aq) = UO_{2,25} + 4 H^+$	11,748
Haiweeite	$Ca^{2+} + 2 UO_2^{2+} + 6 H_4(SiO_4) = Ca(UO_2)_2Si_6O_{15} \cdot 5H_2O + 4 H_2O + 6 H^+$	7,041
Uranophane	$Ca^{2+} + 2 UO_2^{2+} + 2 H_4(SiO_4) + 5 H_2O = Ca(UO_2)_2(SiO_3(OH))_2 \cdot 5H_2O + 6 H^+$	-9,420
Soddyite	$2 UO_2^{2+} + H_4(SiO_4) + 2 H_2O = (UO_2)_2SiO_4 \cdot 2H_2O + 4 H^+$	-3,900(synt1) ou -6,430(synt2)
Schoepite	$UO_2^{2+} + 3 H_2O = UO_3 \cdot 2H_2O + 2 H^+$	-5,960
Studtite	$UO_2^{2+} + 4 H_2O + H_2O_2(aq) = (UO_2)O_2(H_2O)_2 \cdot 2H_2O + 2 H^+$	2,872
PuO ₂ •2H ₂ O(am)	$Pu^{4+} + 4 H_2O = PuO_2 \cdot 2H_2O(am) + 4 H^+$	2,370
PuO ₂ (OH) ₂ •H ₂ O(s)	$PuO_2^{2+} + 3H_2O = PuO_2(OH)_2 \cdot H_2O(s) + 2 H^+$	-5,500
Fe_metal (corrosion anoxique)	$Fe^{2+} + H_2 = Fe + 2 H^+$	-500***
Goethite	$Fe^{3+} + 2 H_2O = FeO(OH) + 3 H^+$	-0,390
Magnétite	$2 Fe^{3+} + Fe^{2+} + 4 H_2O = Fe_3O_4 + 8 H^+$	-10,410*
Chukanovite	$2 Fe^{2+} + CO_3^{2-} + 2 H_2O = Fe_2(OH)_2CO_3 + 2 H^+$	-2,057
Sidérite	$Fe^{2+} + CO_3^{2-} = FeCO_3$	10,800
Calcite	$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3$	8,480
Aragonite	$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3$	8,310
Strontianite	$Sr^{2+} + CO_3^{2-} = SrCO_3$	9,270

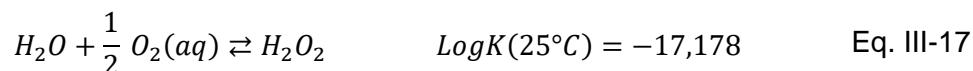
* Précipitation interdite dans les calculs, avec suivi de l'indice de saturation.

** Voir discussion paragraphe 2.2.2.1.

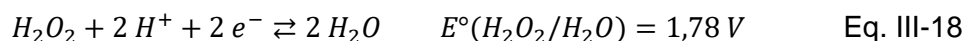
*** LogK arbitraire pour imposer un contrôle uniquement cinétique (voir paragraphe 3.1.3).

2.1. L'espèce radiolytique $H_2O_2(aq)$

La radiolyse de l'eau provoquée par l'irradiation provenant du combustible mène à la formation d'une multitude d'espèces radiolytiques telles que H_2O_2 , $OH\cdot$, $HO_2\cdot$ etc. Cependant, l'espèce oxydante $H_2O_2(aq)$ est considérée comme la plus importante vis-à-vis de la dissolution oxydante du combustible [7]. Sans cette espèce dans la base de données, la dissolution oxydante de l' UO_2 sous irradiation ne peut donc pas être modélisée. Elle a alors été ajoutée dans la base de données selon la réaction de formation suivante :



La constante de formation K a été calculée à partir du potentiel standard E° du couple relatif à la réaction suivante :



L'énergie libre de réaction standard (ΔrG°) de la réaction III-18 a été calculée à l'aide de la formule ci-dessous :

$$\Delta rG^\circ = -n \cdot E^\circ \cdot F \quad \text{Eq. III-19}$$

Ceci permet ensuite de calculer la constante K de la réaction III-18 à l'aide de l'équation III-2. Finalement, par combinaison des réactions III-8 et III-18, la constante K de la réaction III-17 a pu être obtenue.

2.2. Les espèces de l'uranium

2.2.1. Les phases minérales de l'uranium

2.2.1.1. Sélection des phases solides d'uranium considérées pour les modélisations

L'eau synthétique du COx contient les éléments Ca, Mg, Sr, K, Na, et Si ainsi que des ions chlorures, sulfates et carbonates en quantités importantes. Les phases secondaires de l'uranium possibles par rapport à la composition de l'eau synthétique du COx sont donc très nombreuses.

En milieu réducteur, l'uraninite (UO_2) et la coffinite ($USiO_4$) sont les deux phases les plus importantes dans nos conditions. En effet, ce sont les deux phases minérales les plus stables de l'uranium (IV) en milieu réducteur [55]. La coffinite est difficile à synthétiser en laboratoire car sa précipitation nécessite des conditions très précises [56], cependant elle est abondante dans la nature en milieu réducteur par exemple

sur le plateau du Colorado (USA) [57], à Cigar Lake (Canada) [58] ou à Oklo (Gabon) [59].

En milieu oxydant, les principaux oxydes et hydroxydes sélectionnés pour la modélisation sont $UO_{2,25}$ et la schoepite ($UO_3 \cdot 2H_2O$). Des hydroxydes d'uranyle de la famille de la schoepite sont souvent les phases secondaires initiales observées lors de la corrosion de UO_2 en milieu oxydant [60] [61] [62].

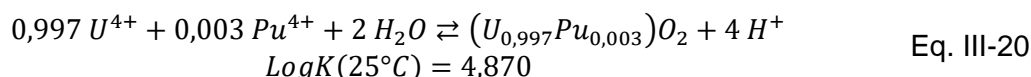
Les phases secondaires d'uranyle observées dans la nature et possibles par rapport à la composition de l'eau synthétique du COx sont nombreuses mais les caractérisations de surface réalisées suite aux expériences de lixiviation ont permis de réduire la liste aux espèces contenant Ca et/ou Si : la haiweeite ($Ca(UO_2)_2Si_6O_{15} \cdot 5H_2O$), l'uranophane ($Ca(UO_2)_2(SiO_3(OH))_2 \cdot 5H_2O$), et la soddyite ($(UO_2)_2SiO_4 \cdot 2H_2O$). La haiweeite a été observée dans la nature comme phase secondaire d'uranium dans des environnements riches en Si et Ca tels que les granites, les pegmatites, etc. [63] [64] [65]. Comme l'haiweeite, l'uranophane peut apparaître dans des minerais d'uranium également riches en Si et Ca [65] [66]. La soddyite est parfois rencontrée dans les environnements riches en silicium par exemple comme produit d'altération de l'uraninite [62] [67] ou dans des sédiments contaminés en uranium [68]. L'uranophane et la soddyite ont aussi été observés dans des expériences de corrosion de UO_2 de plusieurs années en eau de nappe à 90 °C [61].

Le peroxyde d'uranyle appelé studtite ($(UO_2)O_2(H_2O)_2 \cdot 2H_2O$) a également été pris en compte car il peut précipiter en milieu très oxydant en présence de fortes concentrations de $H_2O_2(aq)$. Ceci pourrait être le cas à l'interface combustible-eau lors du stockage en raison de l'irradiation provenant du colis et provoquant la radiolyse de l'eau environnante. La studtite a par exemple été observée lors de l'altération de UO_2 en présence de $H_2O_2(aq)$ [69] et de UO_2 sous irradiation externe [70], ainsi qu'à la surface de combustible irradié lors de sa corrosion en eau pure [71].

L'uraninite, $UO_{2,25}$, la schoepite, la coffinite, la soddyite et l'uranophane étaient déjà présents dans la base de données ThermoChimie. Le matériau UO_2 dopé Pu utilisé dans les expériences de lixiviation réalisées dans cette thèse, la haiweeite et la studtite étaient absents de la base de données et ont dû y être introduits. Les calculs des constantes de formation de ces phases sont détaillés ci-dessous.

2.2.1.2. Calcul de la constante de formation de UO_2 dopé Pu

Une phase « UO_2 dopé Pu » a été créée afin de représenter les simulants de combustible UOX (UO_2 50 ans et UO_2 10000 ans) utilisés dans les expériences de lixiviation. Il s'agit d'une solution solide supposée idéale composée de UO_2 et de PuO_2 respectivement à 99,7 % et 0,3 % molaires (soit des fractions molaires de 0,997 et 0,003) dont la réaction de formation est :



La constante K de la réaction a été déterminée à partir de l'énergie libre standard de la réaction (ΔrG° en $J.mol^{-1}$) qui peut être calculée d'après l'équation III-2.

L'énergie libre standard de réaction a été calculée à partir des énergies libres standards de formation des espèces à $25^\circ C$ (ΔfG° en $J.mol^{-1}$) :

$$\Delta rG^\circ = \sum x_i \cdot \Delta fG^\circ_{\text{produits}} - \sum x_i \cdot \Delta fG^\circ_{\text{réactifs}} \quad \text{Eq. III-21}$$

Avec x_i : coefficients stœchiométriques (sans unité).

Les énergies libres standards de formation des espèces U^{4+} ($-529,860 kJ.mol^{-1}$), Pu^{4+} ($-477,988 kJ.mol^{-1}$), $H_2O(l)$ ($-237,140 kJ.mol^{-1}$) et H^+ ($0,000 kJ.mol^{-1}$) sont issues des données de la NEA [54]. L'énergie libre standard de formation de la solution solide $(U_{0,997}Pu_{0,003})O_2$ a été calculée à partir des énergies libres standards de formation de UO_2 et PuO_2 selon la formule suivante (issue de [72]) :

$$\begin{aligned} \Delta fG_{\text{solution solide}} &= (1 - x) \cdot \Delta fG_{\text{min1}} + x \cdot \Delta fG_{\text{min2}} \\ &+ RT \cdot (1 - x) \cdot \ln(\lambda_1(1 - x)) + RT \cdot x \cdot \ln(\lambda_1 \cdot x) \end{aligned} \quad \text{Eq. III-22}$$

Avec :

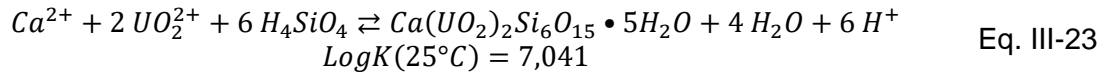
- ΔfG_{min1} : énergie libre standard du minéral majoritaire c'est-à-dire UO_2 ($-1031,833 kJ.mol^{-1}$ [54]) ;
- ΔfG_{min2} : énergie libre standard du minéral minoritaire c'est-à-dire PuO_2 ($-998,113 kJ.mol^{-1}$ [54]) ;
- x : fraction molaire du minéral minoritaire PuO_2 (c'est-à-dire $x = 0,003$) ;
- R : constante universelle des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$) ;
- T : température (K) ;
- λ_1 et λ_2 : coefficients d'activité de min1 et min2 (sans unité).

La solution solide est considérée comme idéale, donc λ_1 et λ_2 sont égaux à 1. L'énergie libre standard de formation de $(U_{0,997}Pu_{0,003})O_2$ calculée est donc de $-1029,0 kJ.mol^{-1}$.

Dans les calculs géochimiques CHESS, l'application directe de cette constante thermodynamique (très proche de celle de l'uraninite bien cristallisée) et de la base de données ThermoChimie conduit à des teneurs en U(IV) dissous trop faibles de quatre ordres de grandeur par rapport aux données expérimentales (section 3.2.1.2). Un bon accord avec les expériences en conditions réductrices a été obtenu en laissant la dissolution de la matrice $(U_{0,997}Pu_{0,003})$ sous contrôle cinétique ($\log K$ de -500) et la précipitation secondaire de $UO_2 \cdot 2H_2O(am)$, comme discuté à la section 2.2.2.1.

2.2.1.3. Sélection de la constante de formation de la haiweeite

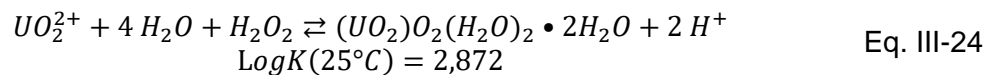
La haiweeite est un silicate d'uranyle contenant également du calcium de formule $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ce minéral a été ajouté dans la base de données « ThermoChimie » selon la réaction :



La constante de cette réaction est tirée de la base de données EQ3/6 [73].

2.2.1.4. Sélection de la constante de formation de la studtite

La studtite est un peroxyde d'uranyl de formule chimique $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dont la réaction de formation est donnée ci-dessous :



La constante K de cette réaction a été estimée à partir de la moyenne des constantes de solubilité de la studtite mesurées par Kubatko et al. [74] et dont les résultats étaient également en accord avec ceux de Sattonnay et al [75].

2.2.2. Les espèces de l'uranium

2.2.2.1. La phase $\text{UO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$

Au début de la thèse, la base de données Chess écrites d'après les anciennes données de la NEA [76] était utilisée. Le passage à la base de données ThermoChimie a été effectué au cours de la thèse pour prendre en compte les données de la mise à jour de la NEA [54]. Après le changement de base de données, la solubilité de $\text{UO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ calculée avec la base de données ThermoChimie ($0,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ soit $3,2\cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) était un peu plus élevée que nos données expérimentales ainsi que celles de la littérature.

Par exemple, sur la Figure III-1 issue de la revue bibliographique de Neck & Kim [77] la limite de solubilité de $\text{UO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ est à $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (pour $\text{pH} > 6$) en accord avec les données de la NEA et comme pour la base de données ThermoChimie. Des valeurs de solubilité de UO_2 en fonction du pH issues de la littérature ont également été reportées sur le graphique par les auteurs. Nos concentrations en uranium expérimentales obtenues lors de l'altération de UO_2 réf en eau synthétique du COx ont aussi été ajoutées sur cette figure. Nos données ainsi que celles de la littérature sont proches de la limite de solubilité de $\text{UO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ mais se situent principalement dans la gamme d'incertitudes inférieure dont la limite basse est à $0,08 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (soit $3,2\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Afin d'être plus représentatifs des données de la littérature et de nos données expérimentales, le LogK de $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ a été légèrement modifié pour rendre cette phase un peu plus stable et abaisser sa limite de solubilité à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (soit $4,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$). Ainsi, $\text{LogK} = -1,500$ (à 25°C) de $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ initialement dans ThermoChimie a été remplacé par $\text{LogK} = -0,600$ (à 25°C).

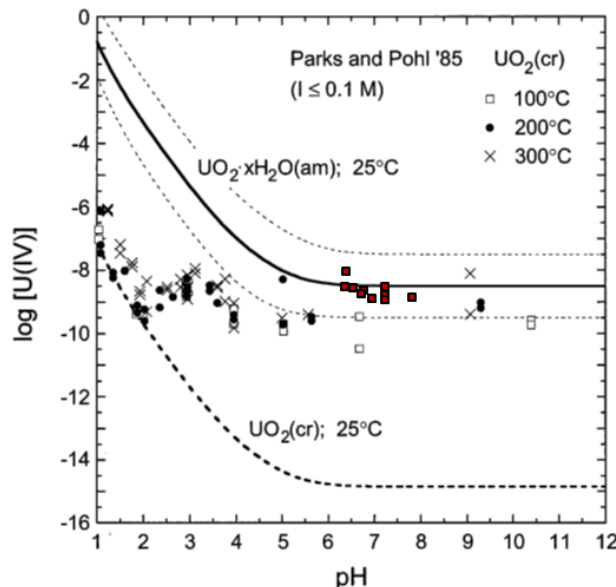


Figure III-1 : Solubilité de UO_2 à 100, 200 et 300 °C (données issues de [78]) comparée aux équilibres avec $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ (courbe pleine) et $\text{UO}_2(\text{cr})$ (courbe en tirets) à 25°C [77]. Les courbes en pointillés représentent la gamme d'incertitude de la solubilité de $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$. Nos concentrations en uranium expérimentales mesurées lors de l'altération de UO_2 réf en eau synthétique du CO_x sont reportées sur le graphique (carrés rouges).

2.2.2.2. Les complexes ternaires aqueux Ca-U- CO_3

Depuis quelques années, deux complexes ternaires Ca-U- CO_3 ont fait leur apparition dans la littérature, $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ et $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ [79] [80] [81].

Cependant, ces complexes présents dans la base de données ThermoChimie ont été exclus des calculs de modélisation car ils sont très fortement prépondérants dans la spéciation de l'uranium en solution et font augmenter considérablement les solubilités des phases d'uranyle.

Peu de données existent sur ces complexes et des incertitudes règnent encore sur leur constante de formation. Celles intégrées dans la base de données ThermoChimie proviennent de l'étude de Dong et al [82], mais d'autres auteurs [83] [84] [81] donnent des valeurs plus ou moins proches selon les études. De plus, ces espèces ne sont pas intégrées dans la mise à jour de la base de données de la NEA [54] qui est la référence pour le domaine du nucléaire. Leur étude fait également l'objet de thèses en cours. Pour toutes ces raisons, ils ne sont pas pris en compte dans les calculs de modélisation réalisés dans cette thèse.

2.3. Les espèces du plutonium

Les phases secondaires du plutonium considérées sont les principaux hydroxydes de Pu dont le choix a été basé sur les articles de Neck et al. [85] [86].

Dans la revue bibliographique des solubilités des hydroxydes de plutonium de Neck et al. [85], les auteurs expliquent que $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{cr})$ n'est stable qu'en milieu réducteur et proche de la limite de stabilité de l'eau. Dans des conditions moins réductrices, l'hydroxyde de Pu(IV) $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ est privilégié.

$\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ correspond dans la base de données ThermoChimie à $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ dont la constante de formation ($\text{LogK} = 2,370$ voir Tableau III-1) est issue de la base de données de la NEA [54] et est en accord avec les données thermodynamiques sélectionnées par Neck et al. [85].

L'hydroxyde de Pu(VI) de formule $\text{PuO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ est également pris en compte. Sa constante de formation incluse dans la base ThermoChimie ($\text{LogK} = -5,500$ voir Tableau III-1) provient de la base de la NEA [87] [54] et est en accord avec les données de Neck et al. [85].

2.4. Les espèces du fer

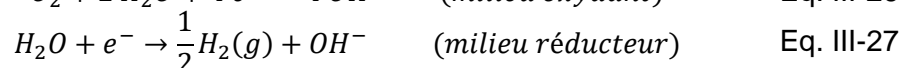
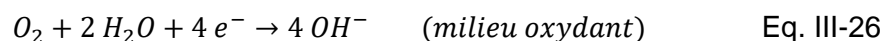
Pour rappel, le fer est introduit dans les expériences de lixiviation sous forme de lame de fer métallique pure de façon à simuler le conteneur de stockage géologique en acier. Sa corrosion au cours des lixiviations ainsi que les possibles précipitations de phases secondaires à base de fer doivent donc être intégrées dans les modélisations.

2.4.1. Corrosion anoxique du fer

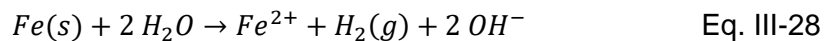
La corrosion du fer est un phénomène électrochimique. L'oxydation (dissolution) anodique du fer est exprimée par la $\frac{1}{2}$ équation suivante :



Elle est compensée par la réduction cathodique de O_2 en milieu oxydant ou de H_2O en milieu réducteur selon les $\frac{1}{2}$ équations :

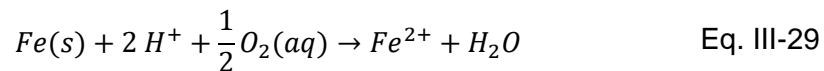


En milieu réducteur comme celui attendu dans le stockage géologique, la corrosion du fer s'exprime alors selon la réaction suivante :

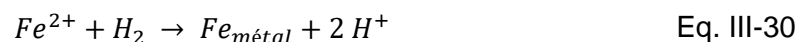


Les expériences de lixiviation sont réalisées dans des réacteurs sous pression d'argon pour s'affranchir de la présence d'oxygène afin de représenter au mieux les conditions réductrices du stockage géologique. C'est donc également cette réaction de corrosion du fer qui est attendue dans les expériences de lixiviation.

Cependant, dans la base de données ThermoChimie, la corrosion du fer est exprimée pour un milieu oxydant d'après la réaction suivante :



Les expériences de lixiviation étant menées en absence d'oxygène (hormis celui pouvant être issu de la radiolyse), il n'y a pas d' $O_2(aq)$ introduit initialement dans les modélisations de ces expériences. La corrosion du fer ne peut donc pas se produire à partir de la réaction III-29 présente dans la base de données faisant intervenir $O_2(aq)$. Il faut alors introduire dans la base de données une seconde réaction de corrosion du fer, cette fois-ci exprimée pour un milieu anoxique (attention : écrite dans le sens de formation de Fe métal dans la base de données) :



La constante de cette réaction est fixée arbitrairement à -500,000 pour que la corrosion du fer soit toujours spontanée (c'est-à-dire ici réaction spontanée dans le sens indirect) et contrôlée cinétiquement (voir 3.1.3). L'espèce H_2 produite a également été découplée du redox (voir section 2.6).

2.4.2. Revue bibliographique des phases secondaires du fer pouvant apparaître en conditions de stockage géologique

La réaction de corrosion anoxique du fer (équation III-28) attendue dans le cadre du stockage géologique du combustible (et également dans les expériences de lixiviation de cette thèse) libère des ions Fe^{2+} en solution. Les ions Fe^{2+} libérés peuvent ensuite précipiter pour donner différentes phases secondaires selon les conditions du milieu. A l'heure actuelle, il n'est pas encore clair quel produit de corrosion du fer apparaîtra lors du stockage, mais les études menées sur le sujet permettent d'obtenir une idée des meilleurs candidats.

Depuis quelques années, des études sont menées sur des analogues archéologiques de corrosion. Il s'agit d'objets archéologiques métalliques enfouis et corrodés depuis plusieurs centaines d'années dans les sols. Des produits de corrosion sont apparus à leur surface, leur nature dépendant des conditions du milieu dans lequel l'objet était enfoui. La caractérisation de ces produits de corrosion peut

être intéressante pour déterminer les phases se formant par corrosion de longue durée des métaux dans les sols, et ainsi donner une indication des produits susceptibles de se former par corrosion du conteneur en fer lors du stockage du combustible [88]. Le Tableau III-2 présente les phases secondaires observées lors de différentes études sur des analogues archéologiques de corrosion.

Tableau III-2 : Phases secondaires observées sur des analogues archéologiques de corrosion lors de différentes études. En gras : produits majoritaires.

Objets corrodés	Milieu de corrosion	Phases secondaires observées	Référence
40 objets archéologiques en acier au carbone	Sols (5 sites, France). $5,7 \leq \text{pH} \leq 8,5$. Eh : inconnu sauf un légèrement oxydant.	Goethite, magnétite/maghémite. Sidérite, akaganéite, $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ selon concentration en Ca^{2+} et/ou Cl^- .	[89]
Objets archéologiques en fer datant de 300 à 600 ans après J-C	Lac ayant évolué en marécage (Danemark), Eh réducteur, pH 6-6,5.	-Sidérite , goethite, ferrihydrite -Goethite , chukanovite, sidérite	[90]
Objets archéologiques, 4 ^{ème} s. avant J-C	Sols calcaires, site de Torre de la Sal (Espagne)	Goethite, lépidocrocite. Magnétite, hématite, akaganéite, sidérite, jarosite, maghémite.	[91]
Clou en fer	Inconnu (Charente-Maritime, France)	Magnétite, goethite Sidérite, chukanovite, $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, ferrihydrite	[92]

Parallèlement, des études de laboratoire sont également menées sur la corrosion du fer dans des conditions proches de celles du site de stockage du combustible. Le Tableau III-3 présente les résultats de différentes études sur le sujet.

Les analogues archéologiques de corrosion permettent d'étudier des objets corrodés pendant plusieurs centaines d'années dans les sols, ce qui sera le cas du conteneur lors du stockage. Leur milieu d'évolution est cependant peu connu en général, mais cela peut être « compensé » par le grand nombre d'objets qui confère une dimension statistique à l'étude. Les études de laboratoire ne peuvent se dérouler que sur de très courtes périodes par rapport au temps du stockage, mais le milieu de corrosion est mieux connu et maîtrisé [93].

L'association de ces deux types d'étude permet ainsi d'avoir une idée plus précise des produits de corrosion du fer susceptibles de se former lors du stockage. Ainsi, les phases secondaires du fer les plus souvent observées sont la goethite (FeOOH), la magnétite (Fe_3O_4), des green rusts, et des oxyhydroxydes de fer. Certaines phases comme la chukanovite ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) et la sidérite (FeCO_3) semblent pouvoir se former en présence de carbonates. D'autres minéraux moins communs tels que la greenalite, la cronstedtite, ou $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ peuvent apparaître dans des conditions très particulières (présence de silice, de chlore, etc.). L'hématite est peu probable car il s'agit d'une phase formée à plus haute température [94].

Tableau III-3 : Phases secondaires observées lors de la corrosion du fer dans différentes solutions lors de différentes études de laboratoire. GR(CO₃²⁻) = green rust carbonaté de formule 4Fe(OH)₂·2Fe(OH)₃CO₃ ; GR(SO₄²⁻) = green rust sulfaté de formule Fe₄^{II}Fe₂^{III}(OH)₁₂SO₄.

Forme du fer	Solution	Phases secondaires observées	Référence
Acier au carbone	Milieu désaéré -NaHCO ₃ 3mmol/L -NaHCO ₃ 0,1mol/L	- GR(CO ₃ ²⁻), magnetite - GR(CO ₃ ²⁻)	[95]
	-NaHCO ₃ 1mol/L -NaHCO ₃ 3mmol/L + Na ₂ SO ₄ 0,03mol/L	- Sidérite - GR(SO ₄ ²⁻), GR(CO ₃ ²⁻)	
Fer pur (poudre)	-NaHCO ₃ 0,03mol/L + Na ₂ SO ₄ 0,03mol/L	- GR(CO ₃ ²⁻), chukanovite	[96]
	Eau pure + argillite du Callovo-Oxfordien, milieu désaéré (Eh<0), T = 90°C.	Magnétite, silicate riche en fer (greenalite ou cronstedtite) ou chlorite	
Poudre de fer (pureté 99%)	Eau de nappe synthétique, milieu anaérobie	Hydroxyde de Fe(II) puis magnétite	[97]
Acier au carbone	Solutions anoxiques de : -1mol/L Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ -0,2mol/L Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ + 0,1mol/L Na ₂ SO ₄	- FeCO ₃ ·H ₂ O, Fe ₃ C - FeCO ₃ ·H ₂ O, GR(CO ₃ ²⁻), Fe ₃ O ₄ , GR(SO ₄ ²⁻)	[98]
	-0,2mol/L Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ + 0,1mol/L Na ₂ SO ₄ + 0,1mol/L NaCl -0,2mol/L Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ + 0,1mol/L Na ₂ SO ₄ + 3mol/L NaCl	- GR(CO ₃ ²⁻), Fe ₃ O ₄ , FeCO ₃ ·H ₂ O, GR(SO ₄ ²⁻) - GR(CO ₃ ²⁻), FeCO ₃ ·H ₂ O	

2.4.3. Sélection des phases secondaires du fer pour les modélisations

La goethite et la magnétite sont l'hydroxyde et l'oxyde du fer les plus communs dans l'environnement et ont donc été incluses dans les modélisations. De plus, la goethite ainsi qu'un de ses polymorphes, appelé akaganéite, ont été observés dans certaines expériences de lixiviation. L'akaganéite n'est pas présente dans la base de données ThermoChimie et peu de données concernant cette phase sont disponibles dans la littérature. Cependant, les constantes de réaction (logK) sont proches pour des polymorphes et la goethite sera donc utilisée pour représenter à la fois sa précipitation et celle de l'akaganéite dans la modélisation.

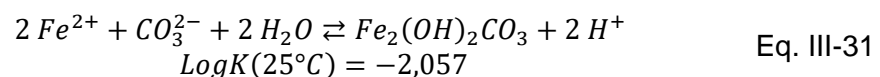
La chukanovite et la sidérite ont été intégrées dans le modèle car l'eau synthétique du COx contient une teneur en carbonates assez élevée (2.10⁻³ M). De plus, la chukanovite a été observée expérimentalement dans cette thèse.

Les minéraux moins communs (cronstedtite, greenalite, etc.) n'ont pas été pris en compte dans les modélisations car l'objectif est avant tout de créer un modèle générique. L'hématite sera également exclue des modélisations car les expériences de lixiviation de cette thèse sont menées à 25°C.

Les données concernant la goethite, la magnétite et la sidérite sont déjà incluses dans la base de données ThermoChimie. Seule la chukanovite est absente de cette base et y a été ajoutée. Le calcul de la constante K de sa réaction de formation est détaillé ci-après.

2.4.4. Calcul de la constante de formation de la chukanovite

La chukanovite est un hydroxy-carbonate de fer de formule $Fe_2(OH)_2CO_3$ dont le nom a été reconnu en 2005 par l'IMA (International Mineralogy Association). Elle a été reportée comme produit de corrosion du fer en solution carbonatée [95], ainsi que dans des barrières réactives perméables destinées à la décontamination des eaux de nappe [99], et a été observée sur des objets archéologiques à base de fer corrodés plusieurs centaines d'années dans des sols anoxiques [92] [90]. De plus, elle a été observée expérimentalement dans cette thèse lors de la corrosion d'une lame de fer en eau synthétique du COx qui contient des carbonates à la concentration de 2.10^{-3} M. Cette phase étant absente de la base de données ThermoChimie, elle y a été introduite. Sa réaction de formation est :



L'énergie libre standard de réaction (Δ_rG° en $J.mol^{-1}$) a été calculée à partir des énergies libres standards de formation des espèces à 25°C (Δ_fG° en $J.mol^{-1}$) et selon l'équation III-21. L'énergie libre de formation de la chukanovite égale à $-1171,5 \pm 3,0$ kJ.mol^{-1} est issue de l'étude d'Azoulay et al. [100]. Celles des autres espèces proviennent de la base NEA [54]. La constante K a finalement été calculée à partir de Δ_rG° et selon l'équation III-2.

2.5. Les minéraux carbonatés

Outre la chukanovite et la sidérite détaillées dans le paragraphe sur les minéraux du fer, d'autres phases carbonatées ont été incluses dans les modélisations. Il s'agit de deux polymorphes de carbonate de calcium ($CaCO_3$), la calcite et l'aragonite, ainsi que du carbonate de strontium ($SrCO_3$) appelé strontianite. L'eau synthétique du COx contient des quantités importantes de calcium, de strontium et de carbonates (paragraphe II.2.3.2). Ceci a permis à ces trois minéraux de précipiter dans certaines expériences de lixiviation en eau synthétique du COx, c'est pourquoi ils ont été pris en compte dans les modélisations. Ces espèces étaient déjà présentes dans la base de données ThermoChimie. Leur réaction de formation et la constante de réaction associée sont données dans le Tableau III-1.

2.6. Découplage redox

L'espèce H_2 est connue pour être habituellement inactive à 25°C. Cependant, certaines études tendent à montrer que H_2 pourrait être activé par exemple sur la surface de $UO_2(s)$ [27], en présence de produits de fission ou sous irradiation [Cui et al. (2010) *Applied Catalysis B: Environmental*, 94, 173–178]. En revanche, dans nos expériences de lixiviation en présence de fer métal, l'effet de Fe^{2+} en solution est très prépondérant sur celui de H_2 . Pour mettre en évidence l'effet de $Fe^{2+}(aq)$ en particulier dans les modélisations, l'espèce $H_2(aq)$ a été découplée du calcul thermodynamique redox. Le découplage permet alors de l'empêcher de réagir avec les autres espèces redox du système et de consommer par exemple H_2O_2 et O_2 qui participent à la dissolution oxydante de UO_2 . Le découplage est réalisé en entrant H_2 comme nouvelle composante de base au lieu d'une espèce redox dans la base de données.

Les espèces $H_2O_2(aq)$ et $O_2(aq)$ ont également été découplées du calcul thermodynamique redox pour permettre le contrôle cinétique de la réaction de dismutation de $H_2O_2(aq)$, discuté à la section III.3.1.1.2. Dans les simulations, ces espèces électroactives peuvent néanmoins réagir cinétiquement avec la matrice UO_2 , le potentiel redox E_h étant thermodynamiquement contrôlé par les couples redox $U(VI)/U(IV)$ et $Fe(III)/Fe(II)$ le cas échéant.

3. DEVELOPPEMENT DU MODELE GEOCHIMIQUE REPRESENTATIF DES EXPERIENCES DE LIXIVIATION

Ce paragraphe détaille le modèle créé pour représenter les expériences de lixiviation et aider à la compréhension des mécanismes chimiques mis en jeu lors de ces expériences.

La modélisation a été développée pour la partie concernant les UO_2 dopés Pu puisqu'il s'agit du matériau modèle représentant le combustible utilisé sur le long terme. Il s'agit d'une nette amélioration du modèle développé précédemment par De Windt et al. [101]. La modélisation des combustibles MOX n'est pas développée dans le cadre de cette thèse mais reste une des perspectives prioritaires pour une future thèse. De plus, le modèle a été développé pour représenter les expériences et ne sera pas appliqué ici aux échelles de temps du stockage géologique.

La première partie présente les mécanismes chimiques considérés dans le modèle et les lois de vitesse associées. La seconde partie est consacrée au calcul des constantes cinétiques introduites dans chaque loi, et à leur ajustement sur la base de résultats expérimentaux. La discussion concernant les surfaces considérées a été réalisée dans la partie matériau et méthodes (chapitre II) car la surface dépend des échantillons.

3.1. Mécanismes considérés dans le modèle et lois associées

3.1.1. Production radiolytique et dismutation de H_2O_2

3.1.1.1. Production de H_2O_2 par radiolyse

La production d'oxydants par radiolyse de l'eau sous irradiation constitue le moteur de la dissolution oxydante de la matrice UO_2 . En particulier, il a été montré que sous irradiation alpha, l'espèce la plus importante vis-à-vis de la dissolution oxydante de UO_2 est la molécule H_2O_2 [7] [102]. La production radiolytique a donc été introduite dans le modèle grâce à une génération continue de cette espèce majoritaire H_2O_2 :

$$\frac{d[H_2O_2(aq)]}{dt} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = k_{\text{rad}} \cdot A_{UO_2} \quad \text{Eq. III-32}$$

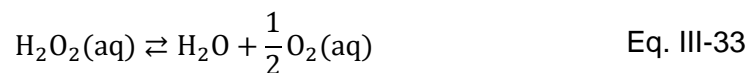
Avec :

- $[H_2O_2(aq)]$: concentration de H_2O_2 en solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ;
- k_{rad} : constante cinétique intrinsèque de production de H_2O_2 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ;
- A_{UO_2} : surface volumique de UO_2 ($\text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$).

La production de H_2O_2 est proportionnelle à la surface de UO_2 puisqu'il s'agit de la zone de production des particules alpha qui engendrent ensuite H_2O_2 par radiolyse de l'eau dans cette zone. En effet, la molécule H_2O_2 est créée dans une zone de $40 \mu\text{m}$ d'épaisseur autour des pastilles de UO_2 correspondant au parcours des particules alpha dans l'eau.

3.1.1.2. Dismutation de H_2O_2

En solution, H_2O_2 est instable thermodynamiquement et se dismute spontanément ou par effet catalytique en O_2 et H_2O selon la réaction suivante :



Or, O_2 est également un oxydant qui peut participer à la dissolution oxydante de UO_2 . Afin d'exprimer la dissolution oxydante de UO_2 en fonction à la fois de H_2O_2 et O_2 , une cinétique a été introduite sur la dismutation de H_2O_2 (réaction de 1^{er} ordre [103]) :

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]}{dt} (\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = -k_{\text{dism}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})} \quad \text{Eq. III-34}$$

Avec :

- $[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]$: concentration de H_2O_2 en solution (mol.L^{-1}) ;
- k_{dism} : constante cinétique intrinsèque de dismutation de H_2O_2 ($\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ;
- $a_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})}$: activité de H_2O_2 en solution (sans unité).

3.1.2. Dissolution de UO_2

Dans cette section, pour une meilleure lisibilité UO_2 réfère en réalité à UO_2 dopé Pu.

La dissolution de UO_2 est la somme de deux processus :

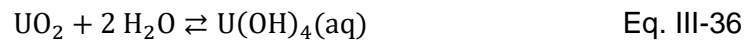
- la dissolution intrinsèque de UO_2 en milieu réducteur conduisant à la mise en solution de U(IV) jusqu'à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique ;
- la dissolution oxydante de UO_2 induite par la présence d'espèces oxydantes comme H_2O_2 et O_2 .

Dans notre modèle, la vitesse de dissolution totale de UO_2 (R_{total}) est donc la somme des vitesses de dissolution de UO_2 en milieu réducteur (R_{red}) et en présence des espèces oxydantes H_2O_2 et O_2 ($R_{\text{H}_2\text{O}_2}$ et R_{O_2}) :

$$\frac{d[\text{UO}_2]}{dt} = R_{\text{total}} = R_{\text{red}} + R_{\text{H}_2\text{O}_2} + R_{\text{O}_2} \quad \text{Eq. III-35}$$

3.1.2.1. Dissolution de UO₂ en milieu réducteur

La dissolution de UO₂ sous conditions réductrices correspond à la réaction chimique suivante libérant U(IV) en solution :



La vitesse de cette réaction R_{red} est exprimée selon l'équation :

$$R_{\text{red}}(\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}) = \frac{d[\text{UO}_2]}{dt} = k_{\text{red}} \cdot A_{\text{UO}_2} \cdot \left(\frac{\text{PAI}}{K_{\text{UO}_2}} - 1 \right) \quad \text{Eq. III-37}$$

Avec :

- [UO₂] : concentration du minéral UO₂ (mol.L⁻¹) ;
- k_{red} : constante cinétique intrinsèque de dissolution de UO₂ en milieu réducteur (mol.m⁻².s⁻¹) ;
- A_{UO_2} : surface volumique de UO₂ (m².L⁻¹) ;
- PAI : produit des activités ioniques (sans unité) ;
- K_{UO_2} : constante de réaction de dissolution de UO₂ (sans unité).

La vitesse de dissolution est proportionnelle à la surface de UO₂ en contact avec la solution. Le rapport PAI/ K_{UO_2} représente la déviation par rapport à l'équilibre. Ainsi, la vitesse globale de dissolution de UO₂ ralentit à l'approche de l'équilibre.

3.1.2.2. Dissolution de UO₂ en milieu oxydant

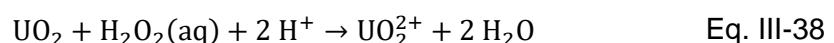
La dissolution de UO₂ en milieu oxydant est exprimée ici :

- d'une part en fonction de H₂O₂ car il s'agit de l'espèce oxydante prédominante produite par radiolyse α ;
- et d'autre part en fonction de O₂ qui est également une espèce oxydante issue de la dismutation de H₂O₂ dans cette étude.

Contrairement à la dissolution en milieu réducteur, ces deux espèces conduisent au relâchement de U(VI) en solution.

En fonction de H₂O₂(aq)

La réaction chimique correspondant à la dissolution de UO₂ par H₂O₂ est donnée ci-dessous :



Différentes lois de vitesse de dissolution de UO₂ en fonction de H₂O₂ sont données dans la littérature selon les études réalisées. Quelques-unes de ces lois de vitesse sont reportées dans le Tableau III-4. La loi de vitesse proposée par Merino et al. [104] (équation III-39) est basée sur des données expérimentales de lixiviations

dynamiques de poudres de UO_2 à $2 \cdot 10^{-3}$ M HCO_3^- et à différentes concentrations de H_2O_2 (Tableau III-4). Cette concentration en HCO_3^- est la même que celle dans l'eau synthétique du COx utilisée dans cette thèse. Les conditions expérimentales correspondant à la loi de vitesse de Merino et al. [104] sont donc plus proches de notre cas que celles des autres études menées en milieux à forte teneur en NaCl ou $NaClO_4$ (Tableau III-4 et [105] [106]). La loi de vitesse de dissolution de UO_2 en fonction de H_2O_2 proposée par Merino et al. [104] a donc été choisie pour notre modèle.

Tableau III-4 : Lois de vitesse de dissolution de UO_2 en fonction de la concentration en $H_2O_2(aq)$ issues de la littérature.

Référence de l'étude	Conditions expérimentales	Loi de dissolution de UO_2 en fonction de $[H_2O_2(aq)]$ ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)	
Merino et al. [104]	poudre UO_2 synth. $[HCO_3^-] = 2 \cdot 10^{-3}$ M bullage N_2	$log r = -6,2 + 0,59 log[H_2O_2]$ soit $r = 6,3 \cdot 10^{-7} \cdot [H_2O_2]^{0,59}$	III-39
De Pablo et al. [107]	poudre UO_2 synth. $I = 0,1 mol \cdot L^{-1}$ ($NaClO_4$) $10^{-5} < [H_2O_2] < 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ pH = 6 bullage N_2	$log r$ $= -5,8(\pm 0,2)$ $+ 0,93(\pm 0,04) log[H_2O_2]$ soit $r = 1,6 \cdot 10^{-6} \cdot [H_2O_2]^{0,93}$	III-40
Giménez et al. [108]	UO_2 poudre ou pastille $NaCl$ 5 $mol \cdot L^{-1}$ pH ~ 8 bullage N_2	$log r$ $= -8,1 + 0,99(\pm 0,07) log[H_2O_2]$ soit $r = 8 \cdot 10^{-9} \cdot [H_2O_2]^{0,99(\pm 0,07)}$	III-41

La vitesse de dissolution de UO_2 en présence de H_2O_2 ($R_{H_2O_2}$) est alors exprimée dans le modèle selon l'équation suivante inspirée de celle de Merino et al. [104] (équation III-39) :

$$R_{H_2O_2} (mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}) = \frac{d[UO_2]}{dt} = -k_{ox}^{H_2O_2} \cdot A_{UO_2} \cdot (a_{H_2O_2(aq)})^{0,59} \quad \text{Eq. III-42}$$

Avec :

- $[UO_2]$: concentration du minéral UO_2 ($mol \cdot L^{-1}$) ;
- $k_{ox}^{H_2O_2}$: constante cinétique intrinsèque de dissolution de UO_2 en présence de l'espèce oxydante H_2O_2 ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$) ;
- A_{UO_2} : surface volumique de UO_2 ($m^2 \cdot L^{-1}$) ;
- $a_{H_2O_2(aq)}$: activité de H_2O_2 en solution (sans unité).

Comme pour la dissolution en milieu réducteur, la dissolution oxydante est proportionnelle à la surface de UO_2 au contact de la solution. Elle dépend également de la quantité de l'espèce oxydante H_2O_2 en solution.

En fonction de O₂(aq)

La dissolution oxydante de UO₂ induite par la présence de O₂(aq) est exprimée par la réaction chimique suivante :

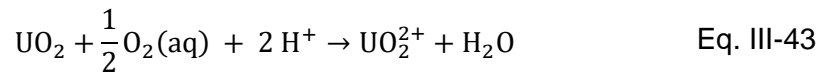


Tableau III-5 : Lois de vitesse de dissolution de UO₂ en fonction de la concentration en O₂(aq) issues de la littérature.

Référence de l'étude	Conditions expérimentales	Loi de dissolution de UO ₂ en fonction de [O ₂ (aq)] (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	
Torrero et al. [109]	UO ₂ NaClO ₄ 0,01 mol.L ⁻¹ 3 ≤ pH ≤ 6,7 (ajusté par HClO ₄ ou NaOH) bullage O ₂ /N ₂	$r = 3,5(\pm 0,8) \cdot 10^{-8} \cdot [\text{H}^+]^{0,37 \pm 0,01} \cdot [\text{O}_2]^{0,031 \pm 0,02}$	III-44
Shoesmith [11] d'après données de Steward & Weed [110]	UO ₂ NaHCO ₃ 0,02 mol.L ⁻¹ pH ~ 9 CO ₂ /O ₂ /Ar	$r = 1,5 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{O}_2]^{0,74}$ (= 3392.[O ₂] ^{0.74} mg.m ⁻² .j ⁻¹)	III-45
Shoesmith [11] d'après données de Casas et al. [111]	UO ₂ Solution de MgCl ₂ pH = 4,5 O ₂ /N ₂	$r = 5,9 \cdot 10^{-9} \cdot [\text{O}_2]^{0,70}$ (= 138.[O ₂] ^{0.70} mg.m ⁻² .j ⁻¹)	III-46
Shoesmith [11] d'après données de Tait & Luht [112]	UO ₂ NaCl 0,01 mol.L ⁻¹ pH ~ 9	$r = 1,5 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{O}_2]^{0,69}$ (= 3400.[O ₂] ^{0.69} mg.m ⁻² .j ⁻¹)	III-47
Shoesmith [11] d'après données de Tait & Luht [112]	Combustible irradié NaCl 0,01 mol.L ⁻¹ pH ~ 9	$r = 1,1 \cdot 10^{-8} \cdot [\text{O}_2]^{0,39}$ (= 262.[O ₂] ^{0.39} mg.m ⁻² .j ⁻¹)	III-48
Shoesmith [11]	UO ₂ NaClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ pH = 9,5	$r = 8,7 \cdot 10^{-8} \cdot [\text{O}_2]^{1,14}$ (= 2040.[O ₂] ^{1.14} mg.m ⁻² .j ⁻¹)	III-49

Différentes lois de vitesse de dissolution de UO₂ en fonction de la concentration en O₂(aq) sont données dans la littérature dont certaines sont recensées dans le Tableau

III-5. Les lois de vitesses basées sur les données expérimentales des études de Steward & Weed, Casas et al. et Tait & Luht présentent toutes un exposant d'environ 0,7 sur la concentration en O₂, tandis que les autres études mènent à des valeurs plus extrêmes. La constante est quant à elle identique pour les études de Steward & Weed et Tait & Luht, mais elle est presque deux ordre de grandeur plus faible pour Casas et al. Par ailleurs, les conditions expérimentales des études de Steward & Weed et Tait & Luht sont plus proches des nôtres : il s'agit de milieux NaHCO₃ 0,02 mol.L⁻¹ et NaCl 0,01 mol.L⁻¹ (pH proches de 9). La loi basée sur des données obtenues en eau carbonatée (Steward & Weed, équation III-45) a cependant été préférée puisque le modèle sera par la suite calibré sur des résultats de lixiviations de UO₂ en eau carbonatée (NaHCO₃ 10⁻³ M) issus de la thèse précédente [2].

La vitesse de dissolution de UO₂ en fonction de la présence de O₂ (R_{O₂}) a donc été introduite dans le modèle selon l'équation suivante adaptée de la loi issue de l'article de Shoosmith [11] basée sur des données d'altération de UO₂ en milieu carbonaté (NaHCO₃ 2.10⁻² mol.L⁻¹, pH-9) [110] (équation III-45) :

$$R_{O_2}(\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{d[\text{UO}_2]}{dt} = -k_{ox}^{O_2} \cdot A_{\text{UO}_2} \cdot (a_{O_2(aq)})^{0,74} \quad \text{Eq. III-50}$$

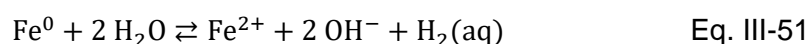
Avec :

- [UO₂] : concentration du minéral UO₂ (mol.L⁻¹) ;
- k_{ox}^{O₂} : constante cinétique intrinsèque de dissolution de UO₂ en présence de l'espèce oxydante O₂ (mol.m⁻².s⁻¹) ;
- A_{UO₂} : surface volumique de UO₂ (m².L⁻¹) ;
- a_{O₂(aq)} : activité de O₂ en solution (sans unité).

Comme pour la vitesse de dissolution de UO₂ en fonction de H₂O₂, celle en fonction de O₂ est aussi proportionnelle à la surface de UO₂ et dépend de la concentration de l'espèce oxydante O₂ en solution.

3.1.3. Cinétique de corrosion du fer métal

La corrosion du fer métal (Fe⁰) en milieu anoxique se traduit par la réaction chimique :



Afin de représenter la dissolution continue du fer tout au long de la lixiviation, une contrainte cinétique a été ajoutée dans le code sur cette réaction selon la loi suivante :

$$\frac{d[\text{Fe}]}{dt} (\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = -k_{\text{anox}} \cdot A_{\text{Fe}} \quad \text{Eq. III-52}$$

Avec :

- $[Fe]$: concentration du fer métal (mol.L^{-1}) ;
- k_{anox} : constante cinétique intrinsèque de corrosion du fer en milieu anoxique ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) ;
- A_{Fe} : surface volumique du fer ($\text{m}^2.\text{L}^{-1}$).

3.2. Sélection bibliographique et calcul des constantes cinétiques du modèle

Les valeurs des constantes cinétiques des lois de vitesse présentées précédemment sont données dans cette section. Elles proviennent le plus possible de la littérature ou ont été estimées à l'aide de calculs, puis parfois ajustées sur la base de résultats expérimentaux. Une partie des résultats expérimentaux provient de la thèse précédemment menée dans le laboratoire LMPA [2], tandis que l'autre partie des résultats est issue de cette thèse. Dans les deux cas, le développement de la modélisation a été intégralement réalisé pendant cette thèse.

3.2.1. Constantes de production radiolytique et dismutation de H_2O_2

3.2.1.1. Constante de dismutation de H_2O_2 (spontanée et catalysée par le réacteur en TiO_2)

La constante cinétique intrinsèque de dismutation de H_2O_2 (k_{dism}) a été calibrée à l'aide d'une expérience pour correspondre au mieux à notre système de lixiviation. L'expérience a consisté à introduire une solution à concentration de H_2O_2 connue (10^{-4} M) dans un réacteur en titane (TiO_2) identique à ceux servant aux expériences de lixiviation (absence de lumière). La diminution de la concentration de H_2O_2 a été suivie expérimentalement au cours du temps. La constante k_{dism} a alors été adaptée de façon à ce que l'évolution de la concentration en H_2O_2 prédite par le modèle corresponde le mieux possible à celle observée expérimentalement. Le meilleur accord entre les données expérimentales et la modélisation a été obtenu pour $k_{\text{dism}} = 2,5.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Figure III-2) et cette constante a donc été intégrée dans le modèle.

Notons que cette constante prend en compte la dismutation spontanée de H_2O_2 ainsi que sa dismutation catalytique sur TiO_2 . La dismutation de H_2O_2 catalysée par la lumière n'a pas lieu car les réacteurs de lixiviation sont fermés et opaques. Seule la dismutation catalytique de H_2O_2 à la surface de UO_2 n'est pas prise en compte dans cette constante car il s'agit d'un paramètre d'ajustement. Ce phénomène peut être pris en compte soit en augmentant la dismutation de H_2O_2 soit en diminuant la

production primaire de H₂O₂. Ce point sera discuté au paragraphe 3.2.1.3 après avoir présenté la constante de production de H₂O₂.

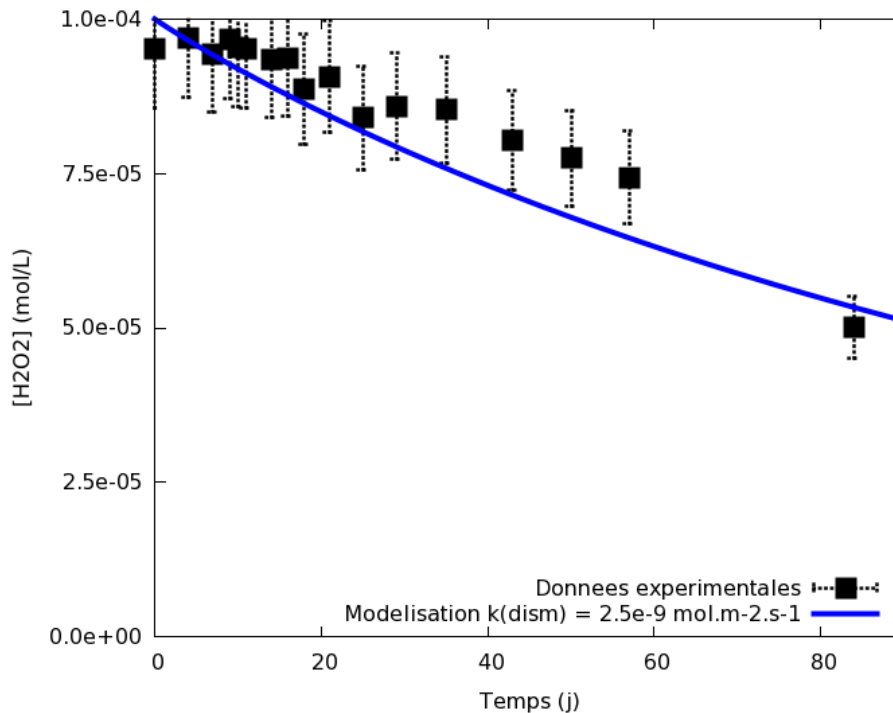


Figure III-2 : Ajustement de la constante cinétique intrinsèque de dismutation de H₂O₂(aq) (k_{dism}) à partir de données expérimentales d'évolution de la concentration de H₂O₂(aq) au cours du temps dans un réacteur de lixiviation en titane (sans pastille de UO₂).

3.2.1.2. Constante de production de H₂O₂ par radiolyse

La production de H₂O₂ par radiolyse dépend de l'activité de l'échantillon. En effet, UO₂ 50 ans étant plus irradiant que UO₂ 10000 ans, il engendre plus de radiolyse et donc une production de H₂O₂ plus importante. La constante de production de H₂O₂ a donc été calculée pour chaque type d'échantillon.

Pour cela, on considère le débit alpha de l'échantillon que l'on convertit en J.kg⁻¹.s⁻¹ sachant que 1 Gy = 1 J.kg⁻¹ :

- UO₂ 50 ans (activité alpha = 385 MBq.g_{UO₂}⁻¹) :
débit alpha = 1682 Gy.h⁻¹ = 4,67.10⁻¹ J.kg⁻¹.s⁻¹
- UO₂ 10000 ans (activité alpha = 18 MBq.g_{UO₂}⁻¹) :
débit alpha = 78 Gy.h⁻¹ = 2,17.10⁻² J.kg⁻¹.s⁻¹.

La formation de H₂O₂ est localisée dans une couche de 40 µm d'épaisseur autour des pastilles de UO₂, ce qui correspond au parcours moyen des particules alpha dans l'eau. En raisonnant pour 1 m², le débit alpha provoque donc un dépôt d'énergie dans un volume de 0,04 L soit 0,04 kg d'eau. L'énergie déposée dans la couche d'eau au contact de 1 m² de UO₂ peut donc être calculée comme ceci :

$$\begin{aligned} & \text{energie déposée dans 0,04 kg d'eau (J.s}^{-1}\text{)} \\ & = \text{débit alpha (J.kg}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)} \times 0,04(\text{kg}) \end{aligned} \quad \text{Eq. III-53}$$

Cette énergie déposée est convertie des J.s^{-1} en eV.s^{-1} sachant que $1 \text{ eV} = 1,6.10^{-19} \text{ J}$.

Or, le rendement primaire alpha de H_2O_2 est de 0,98 molécule de H_2O_2 pour 100 eV d'énergie déposée. La production de H_2O_2 dans la couche d'eau au contact de 1 m^2 de UO_2 est donc :

$$\begin{aligned} & \text{Production d'H}_2\text{O}_2 \text{ (molécules.m}^{-2}\text{.s}^{-1}\text{)} \\ & = \frac{\text{énergie déposée (eV.s}^{-1}\text{)} \times 0,98 \text{ (molécules)}}{100 \text{ (eV)}} \end{aligned} \quad \text{Eq. III-54}$$

Le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,022.10^{23} \text{ molécules.mol}^{-1}$) permet de convertir les molécules de H_2O_2 produites en moles. Finalement, on obtient les constantes de production de H_2O_2 ($\text{mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1}$) suivantes :

- UO_2 50 ans : k_{rad} calculée = $2.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1}$;
- UO_2 10000 ans : k_{rad} calculée = $9.10^{-11} \text{ mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1}$.

Ces constantes ont ensuite été ajustées à partir de résultats de lixiviation de UO_2 50 ans et de UO_2 10000 ans réalisées en eau carbonatée issus d'une thèse précédente [2]. Les expériences en eau carbonatée sont les plus adaptées pour obtenir des vitesses de dissolution car la forte complexation de UO_2^{2+} par les ions carbonates permet de rendre l'uranium traceur de l'altération de la matrice UO_2 . La Figure III-3 présente les résultats des modélisations réalisées pour ajuster les constantes de production de H_2O_2 par radiolyse. Les résultats expérimentaux de concentration en uranium lors de l'altération de UO_2 50 ans et UO_2 10000 ans en eau carbonatée (issus de [2]) sont représentés par les points, et les modélisations par les courbes. Les calculs prennent en compte la dismutation de H_2O_2 . La constante de production de H_2O_2 entrée dans les modélisations est ajustée pour que les calculs reproduisent correctement les résultats expérimentaux.

Dans le cas de UO_2 50 ans, l'utilisation de la constante de production calculée sur la base de l'activité de l'échantillon ($2.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1}$) mène à des concentrations en uranium en solution trop élevée par rapport aux concentrations observées expérimentalement. Cela signifie qu'il y a probablement trop de H_2O_2 en solution engendrant la dissolution oxydante de UO_2 . La décomposition catalytique de H_2O_2 sur le réacteur en TiO_2 a déjà été prise en compte dans la constante de dismutation estimée dans le paragraphe précédent. Cependant, des études ont montré que H_2O_2 produit par radiolyse ne participait pas intégralement à la dissolution oxydante (80 % seulement participait) [113], et qu'une partie pouvait être décomposée catalytiquement à la surface de l'oxyde [102]. La prise en compte de ce phénomène dans le modèle est discutée à la section 3.2.1.3.

Pour UO_2 10000 ans, la constante de production de H_2O_2 calculée d'après l'activité de l'échantillon ($9.10^{-11} \text{ mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1}$) produit des concentrations en uranium beaucoup trop élevées par rapport à l'expérience. Les résultats expérimentaux de concentration

en uranium sont correctement représentés lorsque la production de H_2O_2 par radiolyse n'est pas prise du tout en compte dans les calculs (constante cinétique nulle). Dans la thèse précédente, Muzeau a montré que les concentrations en uranium indiquent un contrôle par la solubilité de $UO_2(am)$ en milieu réducteur. L'activité du lot UO_2 10000 ans est tellement faible que la dissolution oxydante est négligeable. Il indique également qu'il existe un seuil en activité spécifique alpha (situé entre les activités de UO_2 50 ans et UO_2 10000 ans) au-dessous duquel la dissolution oxydante est limitée, et les concentrations en uranium sont contrôlées par la solubilité de UO_2 . Cela sera également montré par les résultats de cette thèse (chapitre IV). Pour cette raison, la production de H_2O_2 n'a pas été prise compte dans le modèle appliqué à UO_2 10000 ans.

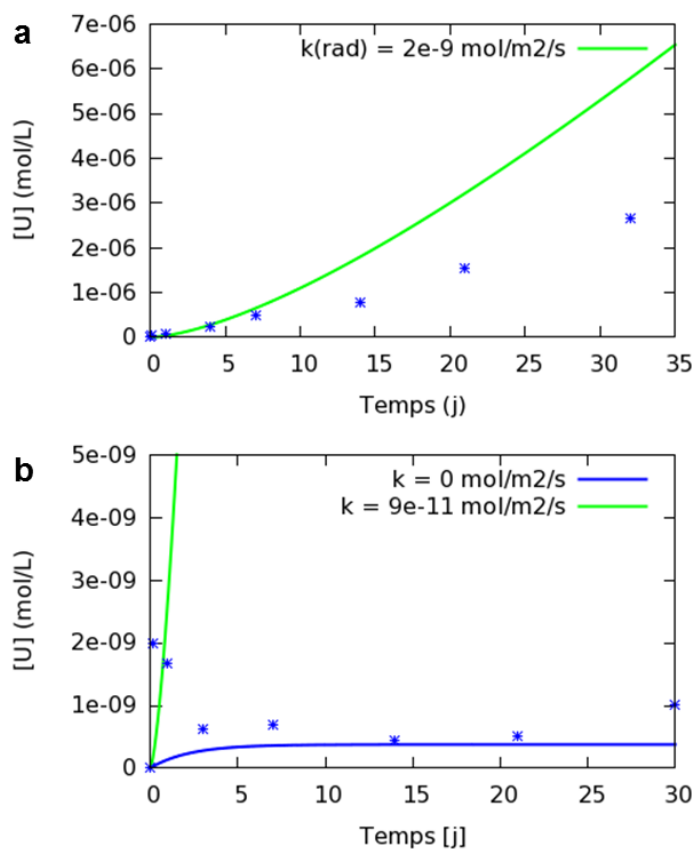


Figure III-3: Modélisation de l'altération de pastilles de UO_2 dopées Pu en eau carbonatée à partir des constantes cinétiques de production de H_2O_2 par radiolyse (k_{rad}) calculées sur la base des activités des échantillons (courbes vertes) : a) cas de UO_2 50 ans, b) cas de UO_2 10000 ans. Comparaison avec les concentrations en uranium expérimentales (résultats expérimentaux issus de [2]). Dans le cas de UO_2 10000 ans (b) une valeur de constante nulle a également été testée (courbe bleue).

3.2.1.3. Dismutation de H₂O₂ catalysée à la surface de UO₂

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que même en tenant compte de la dismutation de H₂O₂ spontanée et catalysée par le réacteur en TiO₂, la dissolution oxydante de UO₂ est trop importante si l'on considère la production de H₂O₂ basée sur l'activité de UO₂ 50 ans. Cela peut s'expliquer par la décomposition catalytique de H₂O₂ à la surface de l'oxyde [102]. Ce phénomène peut être pris en compte de deux façons dans le modèle :

- en augmentant la constante de dismutation de H₂O₂,
- en abaissant la constante de production de H₂O₂ par radiolyse.

La Figure III-4 présente l'ajustement de la modélisation sur les concentrations en uranium mesurées expérimentalement lors de l'altération de UO₂ 50 ans en eau carbonatée :

- en diminuant la constante de production de H₂O₂ par radiolyse de $2.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (valeur calculée d'après l'activité de UO₂ 50 ans) à $1,4.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, la constante de dismutation de H₂O₂ restant à $2,5.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$;
- en augmentant la constante de dismutation de H₂O₂ de $2,5.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à $3.10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, la constante de production de H₂O₂ par radiolyse restant à $2.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Ces deux jeux de constantes donnent des résultats identiques en termes de quantité de UO₂ altéré (Figure III-4 a,d et c,f). La différence réside dans la quantité de H₂O₂(aq) et O₂(aq) produits par la dismutation : dans le second cas, plus de O₂(aq) est produit au détriment de H₂O₂(aq) et participe à la dissolution oxydante (Figure III-4 b,e et c,f). La seconde option a donc l'avantage de mieux représenter 1) le mécanisme de dismutation de H₂O₂ qui diminue la dissolution oxydante de UO₂ et 2) la production de O₂(aq) qui peut aussi participer à la dissolution oxydante. S'il y a bien dissolution parallèle de la matrice UO₂ par les deux espèces H₂O₂ et O₂ (Figure III-4f), la dissolution par H₂O₂ reste très majoritaire.

A noter que la catalyse par TiO₂ et UO₂ dépend probablement de la surface totale du réacteur en titane et de la surface totale des pastilles d'oxyde d'uranium. Cette dépendance n'a pas été identifiée dans cette étude qui considère des constantes cinétiques globales exprimées en mole par litre de solution. Ces constantes sont néanmoins transférables à la thèse de Muzeau et à l'ensemble des expériences de la présente thèse du fait d'un dispositif expérimental identique en termes de dimensions du réacteur et des pastilles.

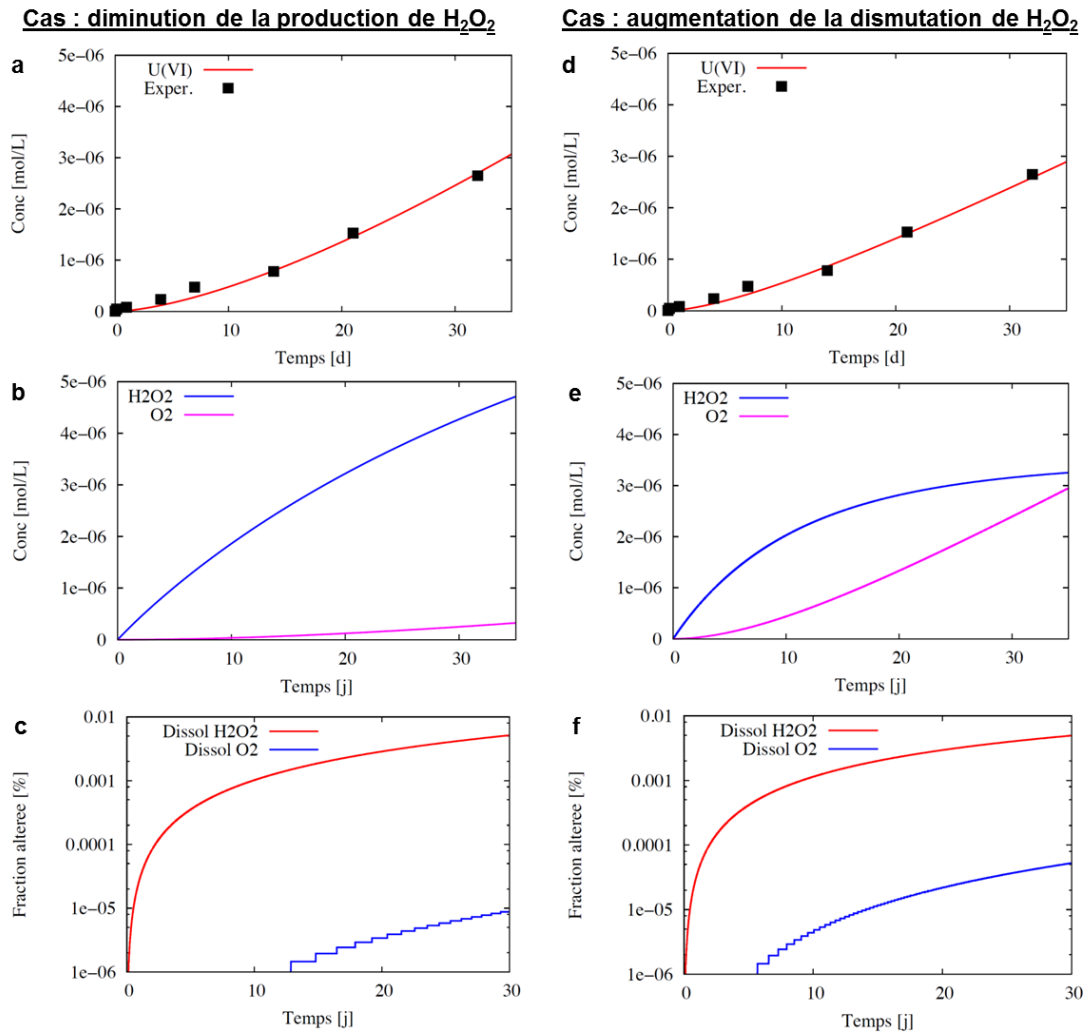


Figure III-4 : Modélisation de la dissolution de UO_2 50 ans en eau carbonatée : ajustement de la dismutation catalytique de H_2O_2 à la surface de UO_2 sur les concentrations en uranium en solution expérimentales : a-c) par diminution de la constante de production de H_2O_2 par radiolyse ($k = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), d-f) par augmentation de la constante de dismutation de H_2O_2 ($k = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

3.2.2. Constantes de dissolution de UO_2

3.2.2.1. Dissolution en milieu réducteur

La constante cinétique intrinsèque de dissolution de UO_2 en milieu réducteur (k_{red}) est issue de données de la littérature (Tableau III-6). Bruno et al. [10] donnent une vitesse de dissolution de UO_2 en milieu réducteur égale à $1,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un pH compris entre 7 et 11. Ces données sont en accord avec celles de Ulrich et al. [114] qui indiquent une vitesse de dissolution de UO_2 en milieu réducteur de $2 \cdot 10^{-12} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un pH entre 3 et 8. Ces deux études sont réalisées dans des gammes de pH qui correspondent bien aux pH rencontrés dans les expériences de lixiviation de cette thèse que ce soit en eau synthétique du COx (pH~7) ou en eau

carbonatée (pH~8-9). La constante k_{red} de $2.10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ a donc été retenue pour notre modèle. Notons que Rollin et al. proposent une vitesse de dissolution de combustible irradié en milieu réducteur d'un ordre de grandeur plus faible, mais les auteurs évoquent la possibilité d'un effet catalytique de la surface du combustible sur $\text{H}_2(\text{g})$ (réducteur) qui est habituellement inerte aux faibles températures.

Tableau III-6: Vitesses de dissolution de UO_2 en milieu réducteur issues de la littérature.

Référence de l'étude	Conditions expérimentales	Loi de dissolution de UO_2 en milieu réducteur ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	
Bruno et al. [10]	UO_2 NaClO_4 0,008 mol.L^{-1} ($\pm \text{HClO}_4 \pm \text{NaOH}$ selon pH) bullage $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Pd}$	$r = 1,9.10^{-12}$	III-55
Ulrich et al. [114]	UO_2 synth. $3 \leq \text{pH} \leq 8$ absence de carbonates bullage N_2 95 %/ H_2 5% + Pd	$r = \sim 2,0.10^{-12}$ (calculé pour $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ mol.L^{-1})	III-56
Rollin et al. [9]	Combustible irradié (43 MWj.kg^{-1}) NaCl 10^{-2} M ($\pm \text{HCl}$ et \pm NaHCO_3 selon pH) $\text{pH} > 4$ bullage $\text{H}_2(\text{g})/\text{CO}_2$ 0,03 % + Pt	$r = 1,3.10^{-13}$	III-57

3.2.2.2. Dissolution en milieu oxydant

En fonction de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$

La constante cinétique intrinsèque de dissolution oxydante de UO_2 par H_2O_2 ($k_{ox}^{\text{H}_2\text{O}_2}$) est inspirée de la loi de dissolution donnée par Merino et al. [104] (équation III-39, Tableau III-4) dont le choix a déjà été discuté précédemment (paragraphe III.3.1.2.2). Afin de rester au plus près des données de la littérature et d'ajuster le moins de paramètres possible, la constante $6.10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ donnée par Merino et al. a simplement été arrondie à $k_{ox}^{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et l'exposant 0,59 sur la concentration en H_2O_2 (ou activité dans notre cas) a été conservé.

En fonction de $\text{O}_2(\text{aq})$

La constante cinétique intrinsèque de dissolution oxydante de UO_2 par $\text{O}_2(\text{aq})$ ($k_{ox}^{\text{O}_2}$) est également issue de la littérature. Elle provient de la loi de dissolution de UO_2 en fonction de la concentration en $\text{O}_2(\text{aq})$ donnée par Shoosmith [11] (équation III-45, Tableau III-5) et basée sur les données expérimentales de dissolution de UO_2 dans

0,02 mol.L⁻¹ NaHCO₃ (pH 9) issues de Steward et al. [110]. Le choix de cette loi a déjà été discuté précédemment dans le chapitre (paragraphe III.3.1.2.2). Elle a été intégrée telle quelle dans le modèle en conservant $k_{ox}^{O_2} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ainsi que le coefficient 0,74 sur la concentration en O₂(aq) (ou activité dans notre cas) dans le but de rester proche de la bibliographie et de ne pas ajuster trop de paramètres.

3.2.3. Constante de corrosion anoxique du fer

Les vitesses de corrosion du fer dans différents milieux ont été évaluées dans de nombreuses études. Le Tableau III-7 présente les résultats de certaines études dont les conditions de corrosion se rapprochent plus ou moins de celles du site de stockage. Les vitesses de corrosion du fer dans ces milieux sont relativement faibles, de l'ordre du $\mu\text{m.an}^{-1}$. De même, la Figure III-5 issue de Dillmann & Neff [115] recense les vitesses moyennes de corrosion d'objets métalliques ferreux corrodés dans différents milieux pendant des durées supérieures au siècle. Dans les sols anoxiques, ces vitesses sont plutôt faibles, variant d'environ 0,03 $\mu\text{m.an}^{-1}$ à 2 $\mu\text{m.an}^{-1}$.

Tableau III-7 : Vitesses de corrosion du fer dans différents milieux.

Forme du fer	Milieu de corrosion	Vitesse de corrosion	Référence
Objet archéologique (clou) du site de Glinet (France)	Re-corrosion dans eau synthétique représentative de celle du site de Glinet, milieu désaéré, pH=6,8.	0,6-2 $\mu\text{m.an}^{-1}$	[116]
40 objets archéologiques en acier au carbone	Sols (5 sites, France). $5,7 \leq \text{pH} \leq 8,5$. Eh : inconnu sauf un légèrement oxydant.	< 4 $\mu\text{m.an}^{-1}$	[117]
Fil d'acier au carbone	T = 30°C, eau de nappe (Allard) synthétique - Activité de 11 gray.h ⁻¹ - Activité de 300 gray.h ⁻¹	- < 0,1 $\mu\text{m.an}^{-1}$ - ~ 3 $\mu\text{m.an}^{-1}$	[118]

De Combarieu et al. [96] ont donné une vitesse de dissolution du fer de $6 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (1,3 $\mu\text{m.an}^{-1}$) en eau du COx à 70°C et en présence d'argile. Cette valeur est proche de celles citées précédemment [115] [116] [117] [118], ainsi que de celles données dans d'autres revues bibliographiques comprises entre 0,1 et 10 $\mu\text{m.an}^{-1}$ environ [88] [93]. La valeur de la constante cinétique k_{anox} du présent modèle a été ajustée sur une expérience de corrosion d'une lame de fer en eau synthétique du COx à 25 °C réalisée durant la thèse. Sa valeur après ajustement est de $2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (0,45 $\mu\text{m.an}^{-1}$) dans la gamme basse des valeurs citées précédemment [117].

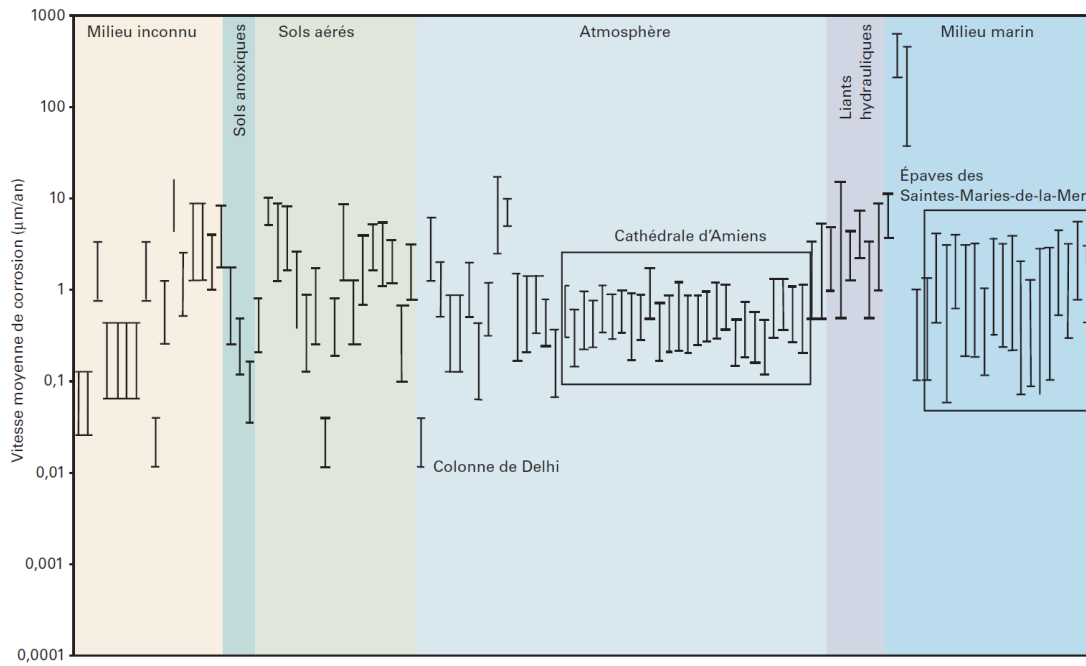


Figure III-5 : Vitesses moyennes de corrosion mesurées sur des objets en fer corrodés dans différents milieux pour des durées supérieures au siècle [115].

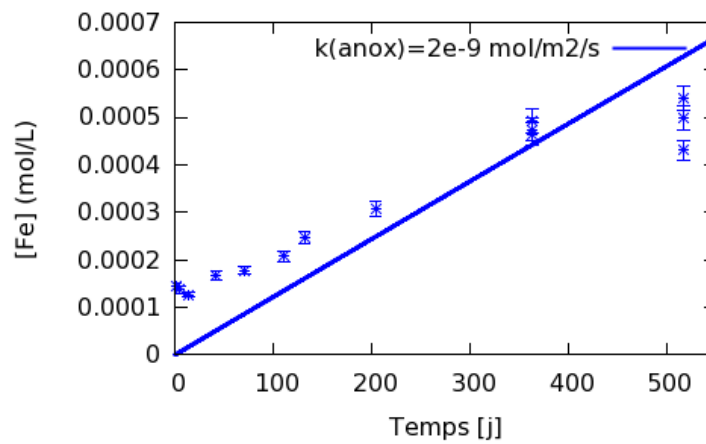


Figure III-6 : Ajustement de la constante cinétique intrinsèque de corrosion anoxique du fer k_{anox} à $2 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à partir des résultats de concentration en fer en solution lors d'une expérience de corrosion d'une lame de fer en eau synthétique du COx à 25 °C.