

IV. ALTERATION DE UO_2 DOPES EN EMETTEURS ALPHA EN CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES

1. INTRODUCTION

Ce chapitre est le premier traitant des résultats des expériences de lixiviation en conditions environnementales menées dans cette thèse. Il concerne uniquement les différents types de UO₂ présentés précédemment dans le chapitre II : UO₂ réf, UO₂ 10000 ans et UO₂ 50 ans. Les résultats concernant les combustibles MOx seront présentés dans le chapitre suivant.

L'objectif de ce chapitre est de caractériser le comportement des différents types de UO₂ dans des conditions se rapprochant de celles du site de stockage géologique français, à travers une approche expérimentale associée à des modélisations de chimie-transport pour comprendre les processus physico-chimiques mis en jeu. A terme, l'idée est d'obtenir un modèle mécanistique de dissolution de ces UO₂ dans l'eau du COx, et dans l'eau du COx en présence de fer (lame pré-corrodée).

En premier lieu, l'état initial des pastilles de UO₂ suite aux pré-lixiviations a été étudié. Des lixiviations de ces pastilles ont ensuite été réalisées soit en eau synthétique du COx, soit en eau synthétique du COx en présence de fer. Pour rappel, des lixiviations en eau carbonatée ont déjà été effectuées dans la thèse précédente de B. Muzeau [2]. Dans l'optique d'une démarche de complexification progressive du milieu, les résultats des expériences menées en eau synthétique du COx seront présentés dans un premier temps pour les trois types de UO₂. Les expériences menées en eau synthétique du COx en présence de fer seront quant à elles détaillées dans la dernière partie de ce chapitre.

2. ETAT INITIAL DES PASTILLES DE UO_2

Les résultats des expériences de lixiviation de UO_2 peuvent être affectés par le développement d'une couche oxydée à la surface des échantillons au cours de leur entreposage. L'altération de UO_2 dopé en émetteurs alpha est normalement d'autant plus importante que l'activité spécifique de l'échantillon est élevée [35]. Cependant, dans certaines études [34] [119], aucune différence n'était observée pour des UO_2 dopés en émetteurs alpha présentant des activités spécifiques très différentes (d'un facteur 100 ou 160). Ceci serait dû à la forte tendance de UO_2 à s'oxyder naturellement à l'air. Lors de la lixiviation, la couche oxydée de surface causerait un relâchement important et rapide d'uranium masquant l'altération de la matrice UO_2 qui est plus lente [120]. La présence d'une couche oxydée initiale avant lixiviation fausserait donc le bilan en uranium relâché via le mécanisme de dissolution oxydante de UO_2 sous radiolyse au cours d'expériences en régime statique sans renouvellement de solution (majorité des expériences dans la littérature).

Afin de s'affranchir de ce phénomène, avant toute utilisation pour des expériences de lixiviation en conditions environnementales, les pastilles des différents lots de UO_2 subissent des cycles de pré-lixiviation en eau carbonatée selon le protocole détaillé au paragraphe II.2.4.1. Pour rappel, les pastilles ont préalablement subi un recuit pour restaurer la stœchiométrie de UO_2 puis ont été entreposées sous argon jusqu'à leur utilisation pour limiter la ré-oxydation de la surface sous air. Le temps d'entreposage a été raccourci au maximum car les échantillons peuvent se ré-oxyder à cause de traces d'oxygène ou de la radiolyse de traces d'eau. Les cycles de pré-lixiviation réalisés juste avant l'utilisation des pastilles permettent alors de s'affranchir de la couche oxydée qui pourrait s'être développée pendant le temps d'entreposage, d'évaluer l'état d'oxydation initial des pastilles, et d'avoir dans la mesure du possible un état de référence identique et reproductible pour toutes les pastilles.

Dans son travail de thèse, Muzeau [2] a montré que la couche oxydée présente à la surface des pastilles de UO_2 dépendait essentiellement de l'activité alpha des échantillons et du temps d'entreposage de ceux-ci. Il a également démontré que ce protocole mis en œuvre permettait de s'affranchir de la couche oxydée et de garantir un état de surface proche de la stœchiométrie de UO_2 pour tous les échantillons quelle que soit leur activité alpha. Ainsi, lorsque la surface de UO_2 présentait un état proche de la stœchiométrie, la concentration en uranium atteignait une valeur de l'ordre de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour un cycle de pré-lixiviation d'une heure et pour $S/V = 0,3 \text{ cm}^{-1}$.

Les concentrations en uranium dans chaque cycle de pré-lixiviation en eau carbonatée sont données sur la Figure IV-1 pour les lots UO_2 réf et UO_2 10000 ans, et sur la Figure IV-2 pour le lot UO_2 50 ans.

Pour le lot UO_2 réf, les relâchements en uranium sont toujours extrêmement faibles et inférieurs à $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Figure IV-1) ce qui témoigne d'un état de surface proche de UO_2 stœchiométrique. Concernant le lot UO_2 10000 ans, les relâchements en uranium sont légèrement plus élevés mais néanmoins très faibles, sauf exception pouvant correspondre au décrochement d'un grain de UO_2 et son prélèvement dans

l'échantillon de solution analysé. Les relâchements en uranium sont en particulier inférieurs à $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans les 5 derniers cycles de pré-lixiviation (Figure IV-1). Ceci témoigne d'un état de surface proche de la stœchiométrie pour UO_2 10000 ans à la fin des pré-lixiviations quel que soit le temps d'entreposage des pastilles. Dans les lots UO_2 réf et UO_2 10000 ans, la teneur en émetteurs alpha est extrêmement faible, et par conséquent la radiolyse alpha des traces d'eau dans l'atmosphère est insuffisante pour conduire à une oxydation significative de la surface de UO_2 .

Le lot UO_2 50 ans présente en revanche des relâchements en uranium globalement plus élevés qui peuvent atteindre plusieurs dizaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour certains cycles (Figure IV-2). Ceci est dû à l'activité plus élevée de ce lot de UO_2 qui provoque la radiolyse des traces d'eau présentes dans l'atmosphère, causant alors l'oxydation de UO_2 via les espèces radiolytiques produites. De plus, on remarque que plus le temps d'entreposage entre le recuit et les pré-lixiviations est long, plus les relâchements en uranium sont importants, ce qui avait également été observé par Muzeau [2]. Lorsque le temps d'entreposage est court (7 et 13 jours), les cycles de pré-lixiviation ont permis de rapidement revenir à des relâchements en uranium inférieurs à $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ témoignant d'un état de surface proche de UO_2 stœchiométrique. En revanche, pour des temps d'entreposage longs (55 et 174 jours), les concentrations en uranium sont toujours élevées, même dans les derniers cycles, ce qui indique la présence d'une couche oxydée résiduelle malgré les pré-lixiviations. Cette couche oxydée restante pourrait conduire à un pic initial de relâchement en uranium lors des expériences en conditions environnementales faussant ainsi les résultats du bilan en uranium pour l'altération de la matrice UO_2 .

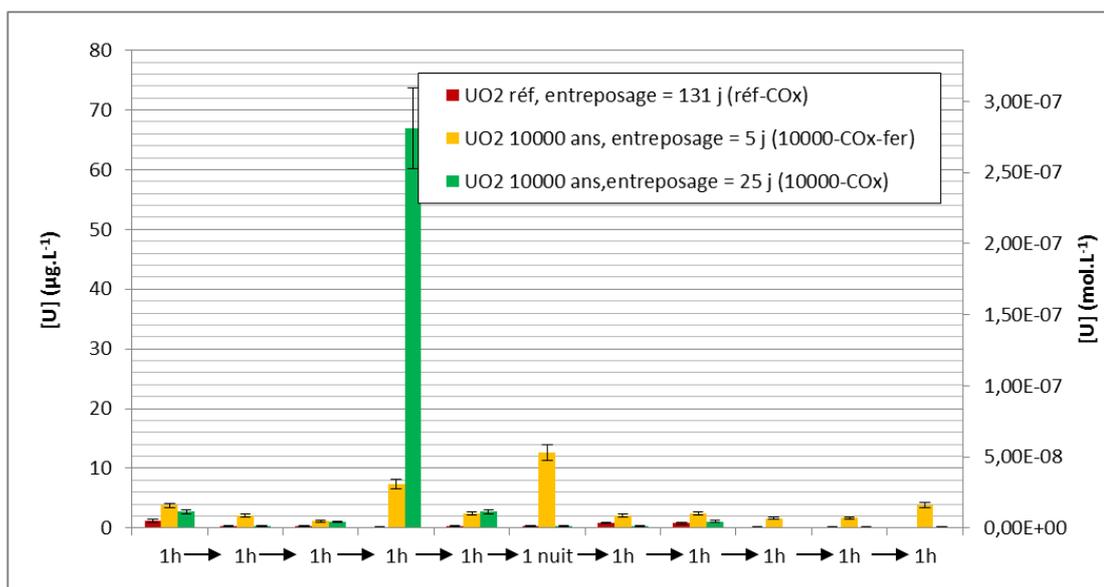


Figure IV-1 : Relâchements en uranium lors des cycles de pré-lixiviation en eau carbonatée des pastilles UO_2 réf et UO_2 10000 ans. Le temps d'entreposage correspond au temps écoulé entre le recuit des pastilles et leur utilisation.

Les lots de UO_2 réf et UO_2 10000 ans, ainsi que les lots de UO_2 50 ans présentant un temps d'entreposage court, possèdent donc un état de surface initial proche de la stœchiométrie à l'issue des pré-lixiviations. Ceci permet de s'affranchir d'un pic initial de relâchement en uranium dû à une couche oxydée lors des expériences de lixiviation en conditions environnementales. L'état de surface initial proche de la stœchiométrie n'a cependant pas pu être restauré pour deux lots de pastilles de UO_2 50 ans ayant été entreposés plus longtemps entre le recuit et l'expérience. Ces pastilles, destinées à une lixiviation en eau du CO_x (notée 50-COx-3) et une lixiviation en eau du CO_x en présence de fer (notée 50-COx-fer), permettront néanmoins d'étudier l'effet d'une oxydation initiale sur la dissolution de UO_2 en conditions environnementales.

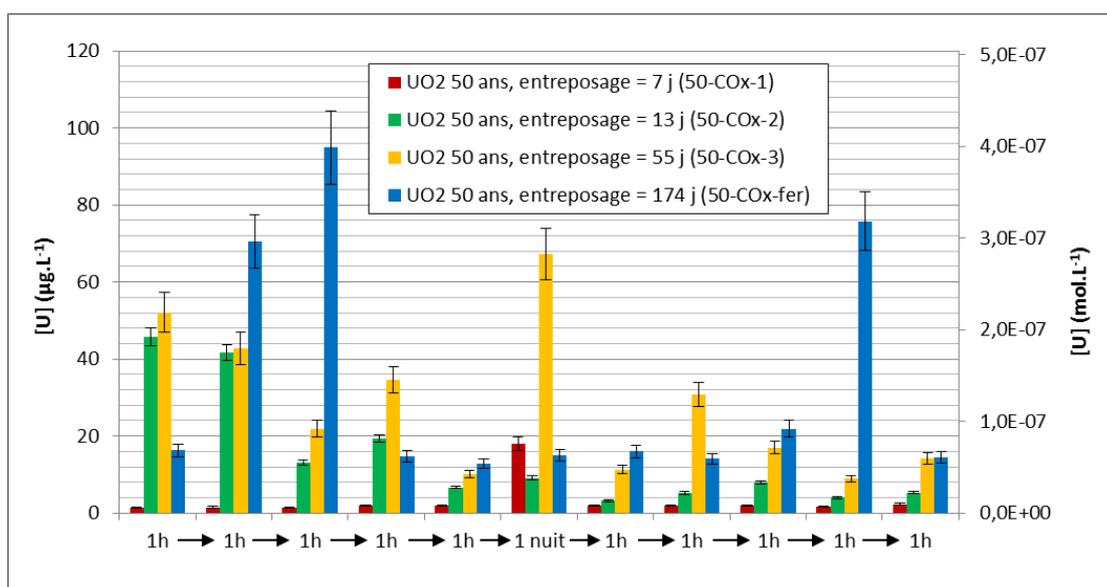


Figure IV-2 : Relâchements en uranium lors des cycles de pré-lixiviation en eau carbonatée des pastilles UO_2 50 ans. Le temps d'entreposage correspond au temps écoulé entre le recuit des pastilles et leur utilisation.

3. INFLUENCE DE L'EAU DU COX SUR L'ALTERATION DE UO₂

Cette partie présente les résultats des expériences de lixiviation réalisées en eau synthétique du COx. Ces expériences ont été menées sur les trois types de UO₂ suivants : UO₂ réf, UO₂ 10000 ans et UO₂ 50 ans. Il a été choisi de traiter les résultats par activité alpha croissante des échantillons : le cas de UO₂ réf est donc traité en premier, puis UO₂ 10000 ans et enfin UO₂ 50 ans.

Pour chaque type de UO₂ étudié, les résultats des analyses de solutions, les caractérisations de surface et les modélisations géochimiques réalisées à partir du modèle décrit dans le chapitre III seront détaillés et discutés.

3.1. Altération de UO₂ réf en eau synthétique du COx

Une expérience de lixiviation de UO₂ réf en eau du COx sous atmosphère anoxique (notée réf-COx) a été réalisée durant cette thèse. Les pré-lixiviations des pastilles de UO₂ témoignaient d'un état de surface initial proche de UO₂ stœchiométrique (voir paragraphe 2).

Les résultats des analyses de solution, puis ceux des caractérisations de surface, et finalement le bilan de l'uranium relâché au cours de l'expérience sont détaillés et discutés.

3.1.1. Concentration en uranium en solution

La Figure IV-3 présente l'évolution des concentrations en uranium en solution au cours du temps lors de la lixiviation de UO₂ réf en eau synthétique du COx. Sur cette figure est également reportée l'évolution de la limite de quantification qui a pu être abaissée au cours du temps grâce à deux améliorations techniques de la méthode d'analyse de l'uranium par KPA. Ces deux améliorations sont la minéralisation de l'échantillon et la soustraction du blanc et ont déjà été décrites plus précisément dans la section II.3.2.1. La limite de quantification de l'uranium dans l'eau synthétique du COx est ainsi passée de 2 µg.L⁻¹ à 0,4 µg.L⁻¹ et finalement 0,2 µg.L⁻¹. La précision des mesures a donc été améliorée au cours du temps, ce qui permet d'estimer la concentration en uranium en solution de façon plus précise vers la fin de l'expérience que lors des premiers prélèvements de solution. Ces concentrations sont très faibles, de l'ordre du µg.L⁻¹ ou inférieur, et comprises entre 0,2 et 0,5 µg.L⁻¹ pour les derniers prélèvements. Notons qu'il arrive parfois que la concentration en uranium dans le prélèvement ultra-filtré soit supérieure à celles dans les prélèvements brut ou filtré. Cela peut être dû soit au perçage du filtre pendant la filtration, soit à un élément provenant du filtre interagissant lors de l'analyse de l'uranium. Le type d'ultra-filtre a déjà été changé une fois pour limiter le second phénomène, mais le nouveau type de filtre utilisé est très fragile. De plus, l'analyse devient plus difficile lorsque les concentrations en uranium sont très basses.

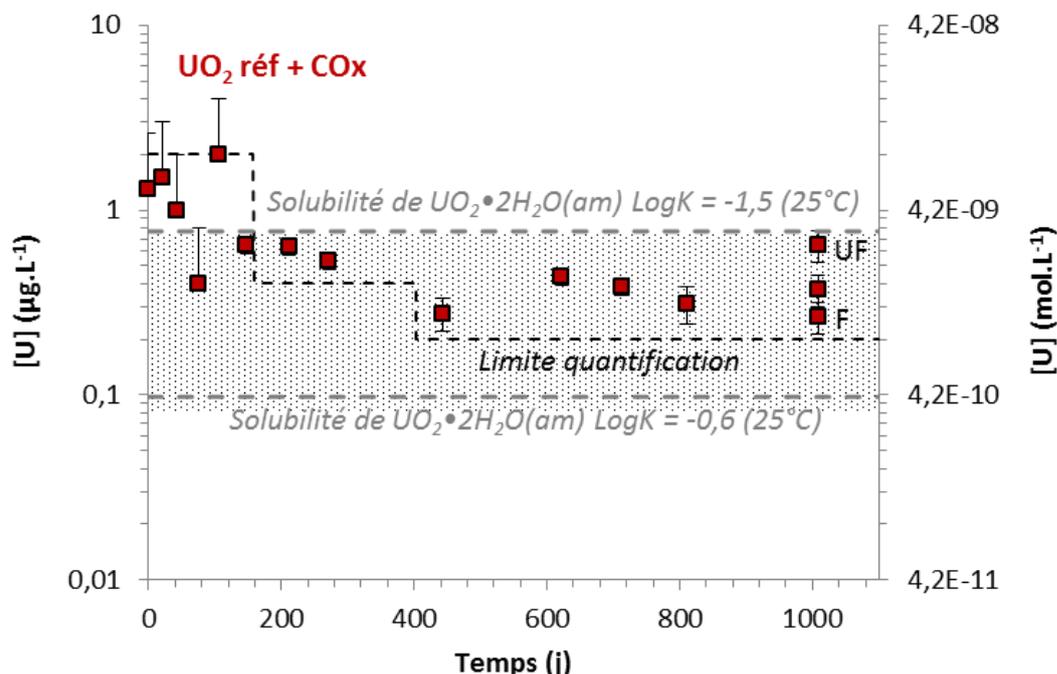


Figure IV-3 : Evolution de la concentration en uranium en solution lors de la lixiviation de UO_2 réf en eau synthétique du CO_x . Les solubilités de $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ calculées pour deux LogK différents avec le logiciel Chess et la base de données ThermoChimie sont reportées sur le graphique. La zone grisée correspond à la gamme d'incertitudes basse des valeurs de solubilité donnée par Neck & Kim [77]. Le trait en pointillés correspond à l'évolution de la limite de quantification de l'uranium par KPA. F : filtré, UF : ultra-filtré.

Les solubilités de $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ en eau synthétique du CO_x calculées pour deux LogK différents avec le logiciel Chess et la base de données ThermoChimie sont également reportées sur le graphique. Pour rappel, les valeurs de la solubilité et du LogK de $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ ont été discutées dans le paragraphe III.2.2.2.1 :

- $\text{LogK} = -1,500$, la constante thermodynamique la plus récente de la NEA [54], mène à une solubilité de $0,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ qui est un peu élevée par rapport aux données de la littérature et de nos expériences (Figure III-1) ;
- $\text{LogK} = -0,600$ mène à une solubilité de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$, en accord avec les anciennes données de la NEA sur l'uraninite et $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ [76], solubilité plus proche de nos données expérimentales ainsi que de celles de la littérature.

En effet, sur la Figure IV-3, les concentrations en uranium en solution lors de l'altération de UO_2 réf sont autour $0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ et sont donc très proches de la solubilité de $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($\text{LogK} = -0,600$). De façon plus générale, elles sont dans la gamme d'incertitudes basse des données de solubilité de la littérature indiquée par Neck & Kim [77] (Figure III-1) et représentée par la zone grisée.

Notons que la solubilité de l'uraninite $\text{UO}_2(\text{cr})$ ($1,0 \cdot 10^{-6} \mu\text{g.L}^{-1}$) se situe environ 6 ordres de grandeur en-dessous de ces concentrations. Dans l'article de Neck & Kim

[77] (Figure III-1), les auteurs montrent que les données expérimentales de solubilité de UO_2 à faible pH se rapprochent davantage de la solubilité calculée de $\text{UO}_2(\text{cr})$, tandis que lorsque le pH augmente les solubilités expérimentales tendent vers la solubilité calculée de $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$. Les auteurs expliquent que les concentrations de U(IV) en solution en équilibre avec $\text{UO}_2(\text{cr})$ et $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ sont les mêmes à $\text{pH} > 6$, indiquant que $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ est la phase solide contrôlant les concentrations de U(IV). Selon eux, les données de solubilité de UO_2 obtenues en solution neutre et alcaline ne se rapportent pas à $\text{UO}_2(\text{cr})$ mais à la dissolution d'une couche de surface amorphe. Dans notre étude de l'altération de UO_2 réf en eau du CO_x , les solutions présentent des pH neutres à faiblement alcalins, c'est pourquoi il s'établit un équilibre avec UO_2 amorphe hydraté, soit in-situ soit par dissolution/précipitation, et les concentrations en uranium en solution (U(IV)) sont contrôlées par cette phase.

3.1.2. Caractérisation de la surface de la pastille après altération

La surface d'une des pastilles de UO_2 réf altérées en eau synthétique du CO_x a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (Figure IV-4).

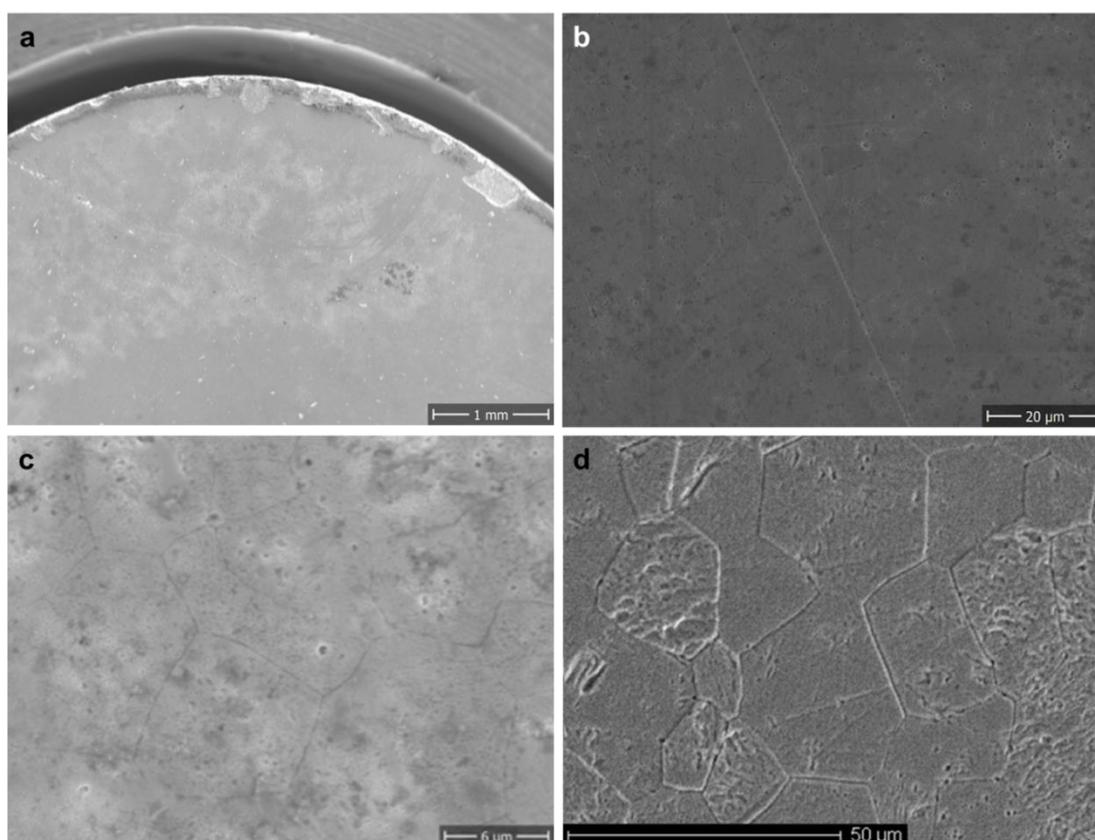


Figure IV-4 : Micrographies MEB (a-c) de la surface d'une pastille de UO_2 réf après altération en eau synthétique du CO_x à un grandissement de plus en plus élevé et (d) comparaison avec l'état initial.

Il n'est pas observé de différence significative entre l'état de surface de UO_2 réf après altération en eau du COx et l'état d'une pastille de UO_2 après recuit, indiquant que la pastille n'est pas ou peu altérée (en particulier pas d'ouverture des joints de grains).

De plus, aucune précipitation de phase secondaire n'est repérable sur la surface de la pastille. L'observation a été complétée par une dizaine d'analyses EDS (pointés) réalisées sur la surface de la pastille et la Figure IV-5 présente un spectre typiquement obtenu. Celui-ci révèle la présence uniquement des éléments U et O, ce qui est cohérent avec l'observation MEB ainsi qu'avec l'équilibre avec $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ indiqué par les concentrations en uranium en solution. Les fortes teneurs en ions dans l'eau du COx n'engendrent donc pas de précipitation (à la résolution spatiale des techniques utilisées).

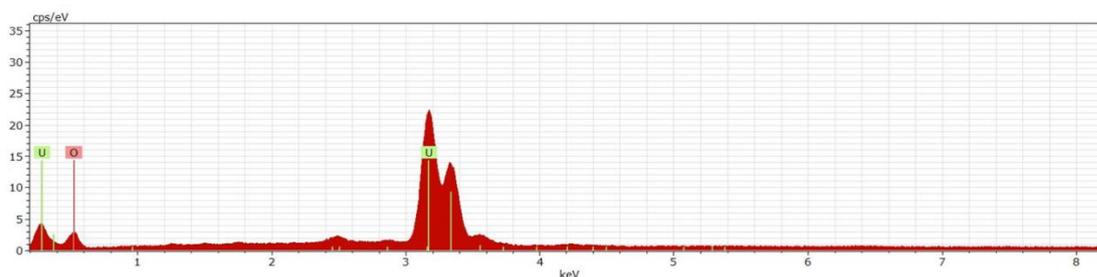


Figure IV-5 : Spectre typiquement obtenu lors des analyses EDS réalisées sur la surface d'une pastille de UO_2 réf après altération en eau synthétique du COx.

3.1.3. Bilan de l'uranium relâché en fin d'expérience

A la fin de l'expérience de lixiviation de UO_2 réf en eau synthétique du COx, l'acidification du lixiviat restant et les rinçes acides du matériel ont été réalisées d'après le protocole détaillé dans le paragraphe II.2.5.3. Ceci permet de quantifier les colloïdes d'uranium, ainsi que l'uranium adsorbé et/ou précipité sur le titane (TiO_2) du réacteur de lixiviation. Le bilan des relâchements en uranium peut ainsi être complété et est présenté dans la Figure IV-6. D'après ce bilan, très peu d'uranium se trouve sous forme soluble ou colloïdale. La majorité de l'uranium (85 %) est sorbée ou précipitée sur le réacteur en titane.

La quantité d'uranium présente sur le réacteur en titane (3,7 μg) est cohérente avec une sorption de U(IV) sur TiO_2 . En effet, Latta et al. donnent une capacité de sorption de 1 atome de U(IV) par nm^2 de TiO_2 [121]. En considérant la surface de TiO_2 du réacteur au contact de la solution de lixiviation (~138 cm^2), cela correspondrait à une capacité de sorption sur le réacteur de lixiviation de 5,3 μg d'uranium (sans tenir compte de la compétition avec d'autres éléments). La quantité d'uranium de 3,7 μg retrouvé sur le réacteur de lixiviation serait donc compatible avec une sorption de U(IV) sur TiO_2 . Ainsi, le titane du réacteur pourrait agir comme une « pompe » à U(IV) jusqu'à ce que ses sites de sorption soient saturés. La consommation de U(IV) de la solution par cette sorption est compensée par la dissolution de U(IV) à la surface de UO_2 . Dès que les sites de sorption de TiO_2 sont saturés, la consommation de U(IV) de la solution et la dissolution de UO_2 sont alors stoppées.

Il faut donc probablement saturer les sites de sorption de TiO_2 pour que le système se mette à l'équilibre avec UO_2 amorphe hydraté. L'ampleur de l'altération des pastilles de UO_2 réf est donc très dépendante du nombre de sites de sorption disponibles sur TiO_2 car l'uranium en solution à l'équilibre représente très peu de l'uranium total.

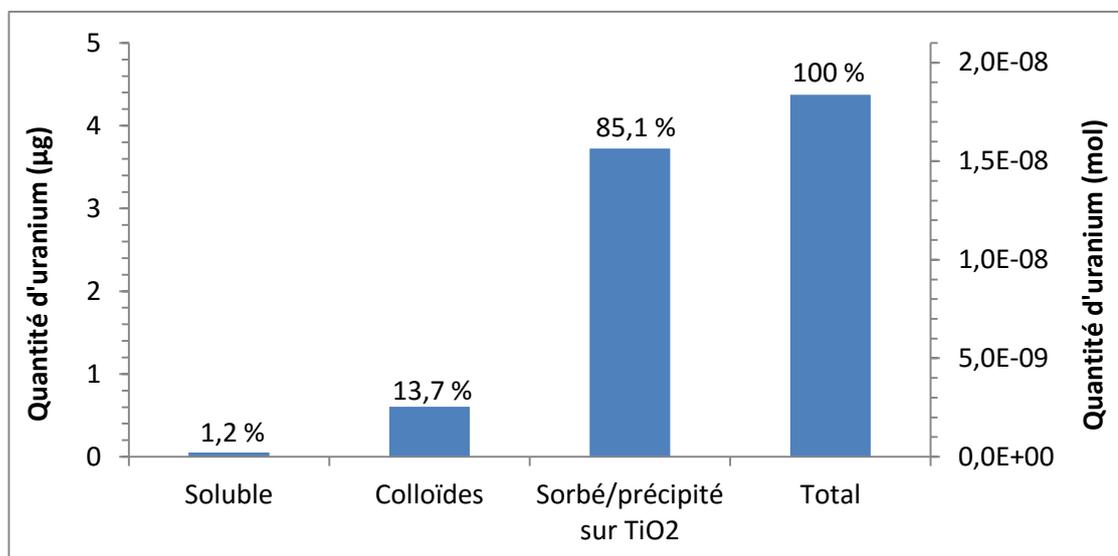


Figure IV-6 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale, et sorbée/précipitée sur TiO_2 à la fin de l'expérience de lixiviation de UO_2 réf en eau synthétique du CO_x .

3.1.4. Discussion et conclusion sur l'altération de UO_2 réf en eau synthétique du CO_x

L'altération de UO_2 réf en eau synthétique du CO_x mène à des concentrations en uranium en solution très faibles, autour de 0,2 à 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$, indiquant la présence de U(IV) en solution et un équilibre avec UO_2 amorphe hydraté plutôt qu'avec $\text{UO}_2(\text{cr})$. Aucune phase secondaire n'a été détectée sur la surface des pastilles de UO_2 . Une petite quantité d'uranium (3,7 μg) était néanmoins présente sur le matériel en titane en fin d'expérience, mais elle est probablement due à un phénomène de sorption de U(IV) sur TiO_2 celui-ci agissant comme une « pompe » à U(IV) jusqu'à ce que ses sites de sorption soient saturés. Les relâchements en uranium sont donc très faibles lors de l'altération de UO_2 réf en eau synthétique du CO_x .

Ceci a également été observé par d'autres auteurs lors de la lixiviation de UO_2 sous atmosphère anoxique par exemple en eau pure [35] [119] ou en eau carbonatée [122]. Ainsi, les concentrations en uranium en solution lors de l'altération de UO_2 réf (identique à celui de cette thèse) en eau carbonatée (NaHCO_3 10^{-3} M) atteignent un plateau à environ 2.10^{-10} à 3.10^{-10} mol.L^{-1} c'est-à-dire 0,05 à 0,07 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Figure IV-7).

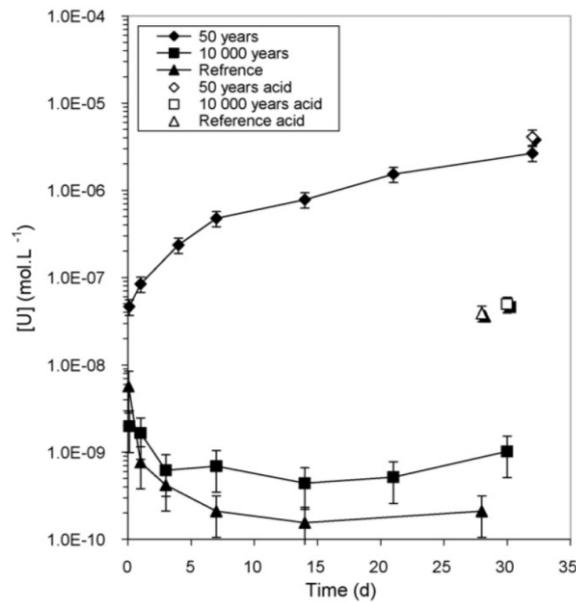


Figure IV-7 : Relâchements en uranium en solution lors de l'altération de différents types de UO_2 en eau carbonatée (10^{-3} M) [122] : ▲ UO_2 réf, ■ UO_2 10000 ans et ♦ UO_2 50.

Ce phénomène s'explique par la très faible activité alpha du lot UO_2 réf ($0,01 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$) qui n'induit donc pas de production radiolytique d'espèces oxydantes (comme H_2O_2) par irradiation alpha de la solution. En l'absence d'espèces oxydantes produites par radiolyse, l'oxydation de l'uranium de la matrice UO_2 et la dissolution oxydante associée n'ont pas lieu. Le système n'est donc pas contrôlé par une cinétique de dissolution liée à la radiolyse mais est piloté par la solubilité de UO_2 amorphe hydraté. Cette expérience de référence valide aussi notre démarche expérimentale visant à éviter la présence d'oxydants autres que ceux générés par la radiolyse de l'eau.

3.2. Altération de UO_2 10000 ans en eau synthétique du CO_x

Une expérience de lixiviation de UO_2 10000 ans en eau du CO_x (notée 10000- CO_x) a été réalisée durant cette thèse. Pour rappel, les pré-lixiviations indiquaient un état de surface initial des pastilles utilisées proche de UO_2 stœchiométrique. Dans un premier temps, les concentrations en uranium et le bilan de l'uranium relâché sont présentés. Les caractérisations de la surface de la pastille après altération sont ensuite détaillées. Finalement, les modélisations géochimiques viennent compléter les résultats expérimentaux et appuyer la discussion.

3.2.1. Concentration en uranium en solution et bilan de l'uranium relâché

La Figure IV-8 présente l'évolution des concentrations en uranium en solution au cours des trois expériences de lixiviations suivantes :

- UO_2 réf altéré en eau synthétique du CO_x (expérience réf- CO_x détaillée précédemment dans ce chapitre) ;
- UO_2 10000 ans altéré en eau carbonatée issue de la thèse de Muzeau [2] ;
- UO_2 10000 ans altéré en eau synthétique du CO_x (expérience 10000- CO_x).

La limite de solubilité de $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ (à $0,8 \mu\text{g.L}^{-1}$) est également reportée sur le graphique.

Pour rappel, l'altération de UO_2 réf en eau synthétique du CO_x mène à des concentrations en uranium en solution autour de $0,2$ à $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ et proches de la limite de solubilité de $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$. De même, dans le cas de la lixiviation de UO_2 10000 ans en eau carbonatée réalisée par Muzeau [2], les concentrations en uranium en solution sont d'environ $0,1$ - $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui est également proche de la limite de solubilité de $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$.

Lors de l'expérience de lixiviation de UO_2 10000 ans en eau synthétique du CO_x réalisée dans cette thèse, le protocole analytique ayant permis d'abaisser la limite de quantification de l'uranium à $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ était déjà en place. Les concentrations en uranium en solution sont comprises entre $0,2$ et $1,7 \mu\text{g.L}^{-1}$, et en particulier la concentration en uranium dans le prélèvement ultra-filtré en fin d'expérience est de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Ces concentrations sont similaires à la fois à celles obtenues lors de l'altération de UO_2 10000 ans en eau carbonatée et lors de l'altération de UO_2 réf en eau synthétique du CO_x . Elles sont également proches de la limite de solubilité de $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$.

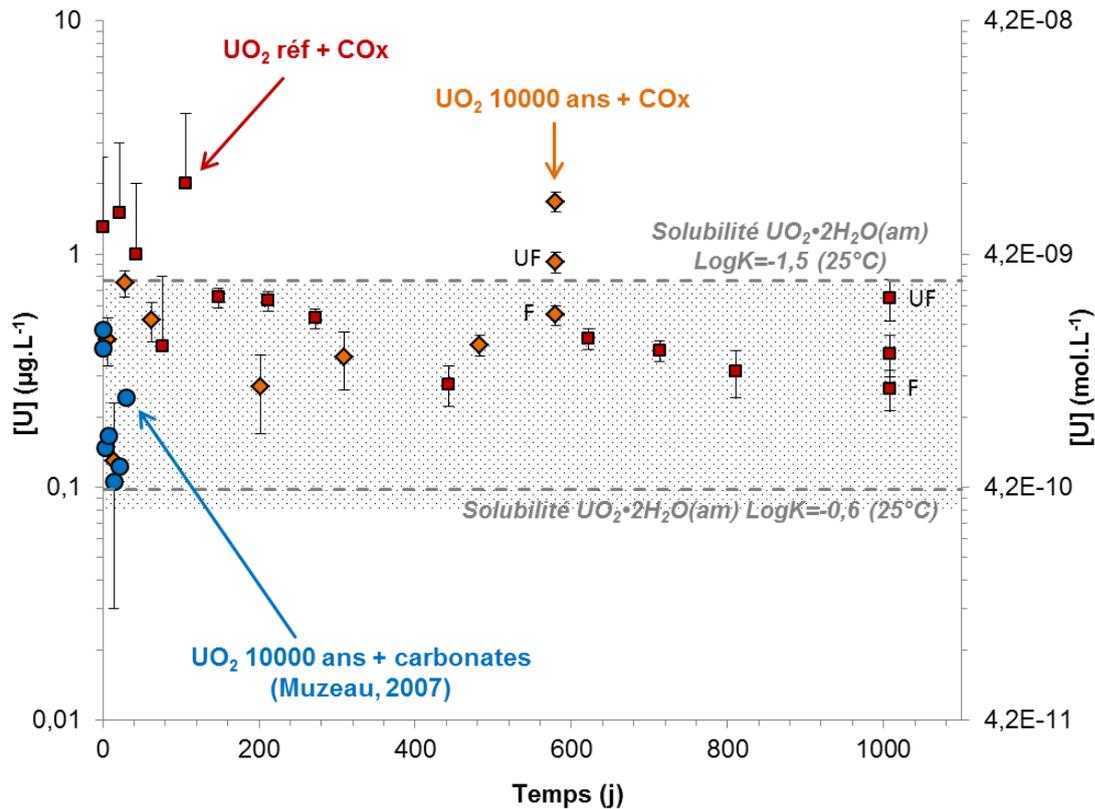


Figure IV-8 : Evolution des concentrations en uranium en solution au cours de l'altération de UO_2 10000 ans et UO_2 réf en eau synthétique du CO_x . Les données issues de la thèse de Muzeau [2] sur l'altération de UO_2 10000 ans en eau carbonatée sont également reportées. Les solubilités de $UO_2 \cdot 2H_2O(am)$ 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.

Un bilan en uranium a été réalisé en fin d'expérience à l'aide de l'acidification de la solution et de rinces acides du réacteur en titane (TiO_2). La répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée/précipitée sur TiO_2 est donnée dans la Figure IV-9. Très peu d'uranium (<10%) se trouve en réalité en solution sous forme soluble ou colloïdale. Environ 90% de l'uranium est sorbé ou précipité sur le matériel en titane mais cela représente seulement 1,5 μg . La capacité de sorption de U(IV) du réacteur en titane (TiO_2) au contact de la solution de lixiviation a été calculée précédemment dans ce chapitre (paragraphe 3.1.3) : elle serait d'environ 5,3 μg de U(IV) (pour 138 cm^2 de TiO_2 , soit 150 mL de solution). La quantité d'uranium retrouvée sur le matériel en titane serait donc compatible avec une sorption de U(IV) sur TiO_2 . Comme pour le cas de UO_2 réf altéré en eau du CO_x , le matériel en TiO_2 peut agir comme une « pompe » à U(IV). La perte de U(IV) en solution par sa sorption est compensée par la dissolution de U(IV) à la surface de UO_2 jusqu'à ce que les sites de sorption de TiO_2 soient saturés.

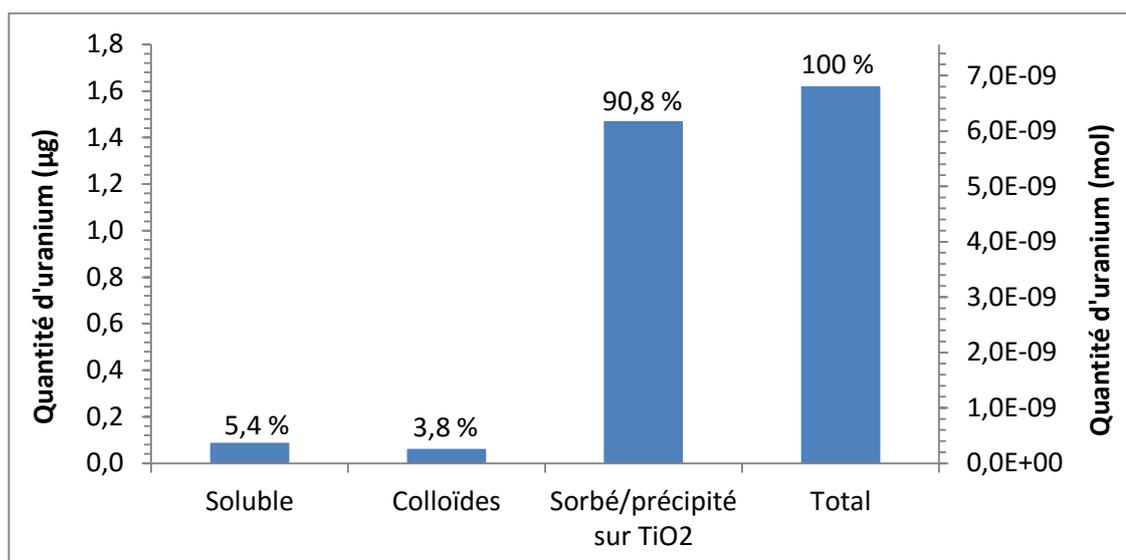


Figure IV-9 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée/précipitée sur TiO_2 à la fin de l'expérience de lixiviation de UO_2 10000 ans en eau synthétique du COx .

Les résultats de l'altération de UO_2 10000 ans en eau synthétique du COx sont très similaires à ceux obtenus lors de l'altération de UO_2 réf en eau synthétique du COx . Il semble donc que, comme pour UO_2 réf, il n'y ait pas ou très peu de dissolution oxydante dans le cas de UO_2 10000 ans altéré en eau synthétique du COx du fait de la très faible activité alpha de ce lot. Après saturation des sites de sorption de TiO_2 , le système atteint un équilibre et l'altération de UO_2 10000 ans est contrôlée par la solubilité de UO_2 amorphe hydraté. La surface d'une pastille de UO_2 10000 ans altérée en eau synthétique du COx a néanmoins été observée au MEB afin de confirmer cette hypothèse.

3.2.2. Caractérisation de la surface de la pastille après altération

La surface d'une pastille de UO_2 10000 ans altérée en eau synthétique du COx a été observée par microscopie électronique à balayage. Les micrographies (Figure IV-10) ne révèlent pas de précipitation sur la surface de UO_2 10000 ans (dans les limites de la technique). Des analyses EDS ont également été réalisées sur la surface de UO_2 et un spectre typiquement obtenu est présenté sur la Figure IV-11. Les signaux les plus élevés sont ceux de l'uranium et de l'oxygène ce qui est cohérent avec l'observation au MEB. Cependant, un très faible signal attribué au silicium est également présent. Il peut s'agir de silicium adsorbé sur UO_2 ou d'une très fine couche de précipité à base de Si et éventuellement U.

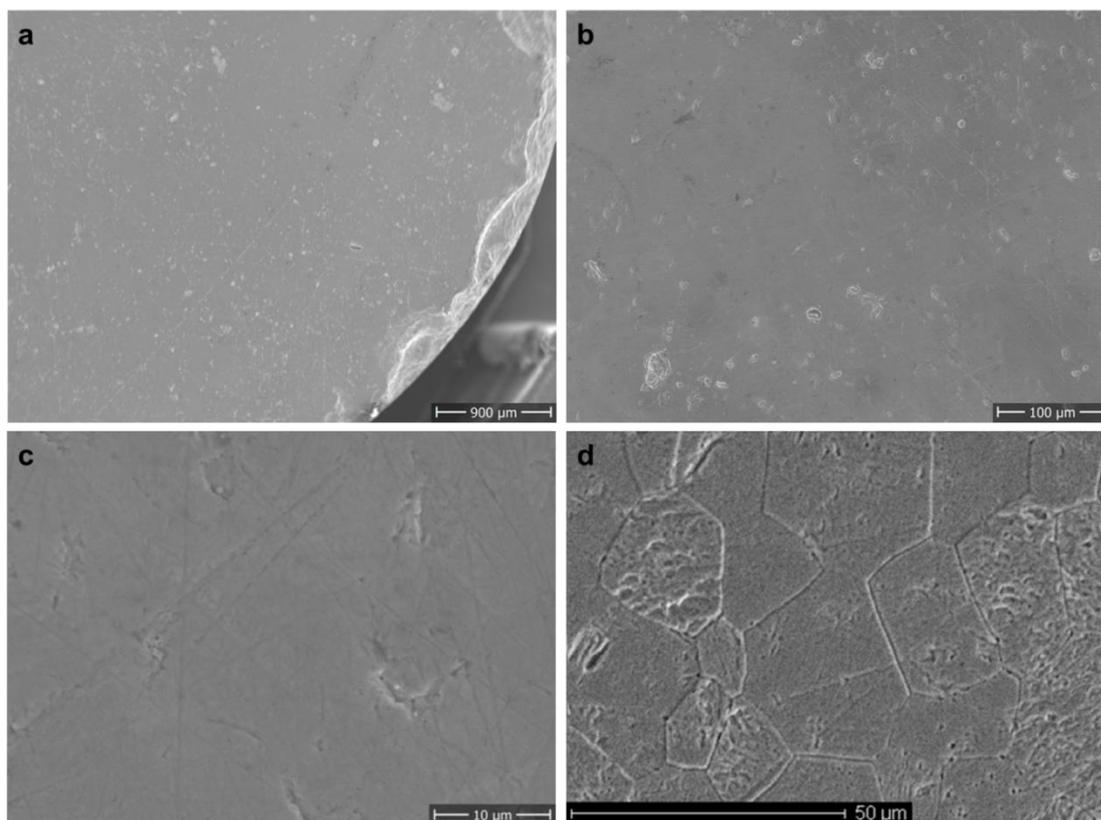


Figure IV-10 : Micrographies MEB (a-c) de la surface d'une pastille de UO_2 10000 ans après altération en eau synthétique du CO_x à un grandissement de plus en plus élevé et (d) comparaison avec l'état initial.

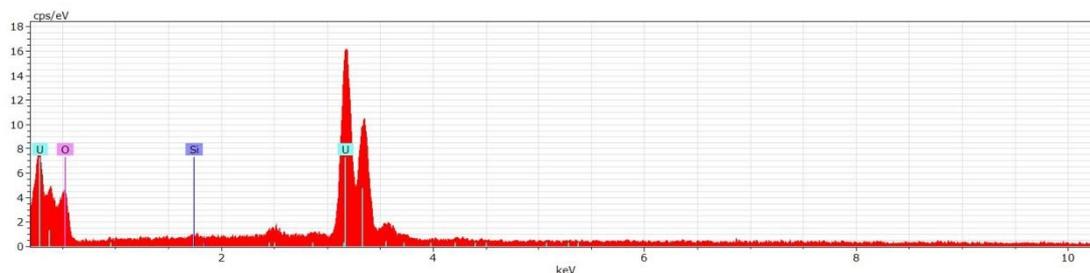


Figure IV-11 : Spectre d'analyse EDS typiquement obtenu sur la surface d'une pastille de UO_2 10000 ans après altération en eau synthétique du CO_x .

3.2.3. Modélisation de l'altération de UO_2 10000 ans en eau synthétique du CO_x

La dissolution de UO_2 10000 ans en eau synthétique du CO_x a été simulée à partir du modèle géochimique présenté dans le chapitre III et les résultats sont présentés sur la Figure IV-12.

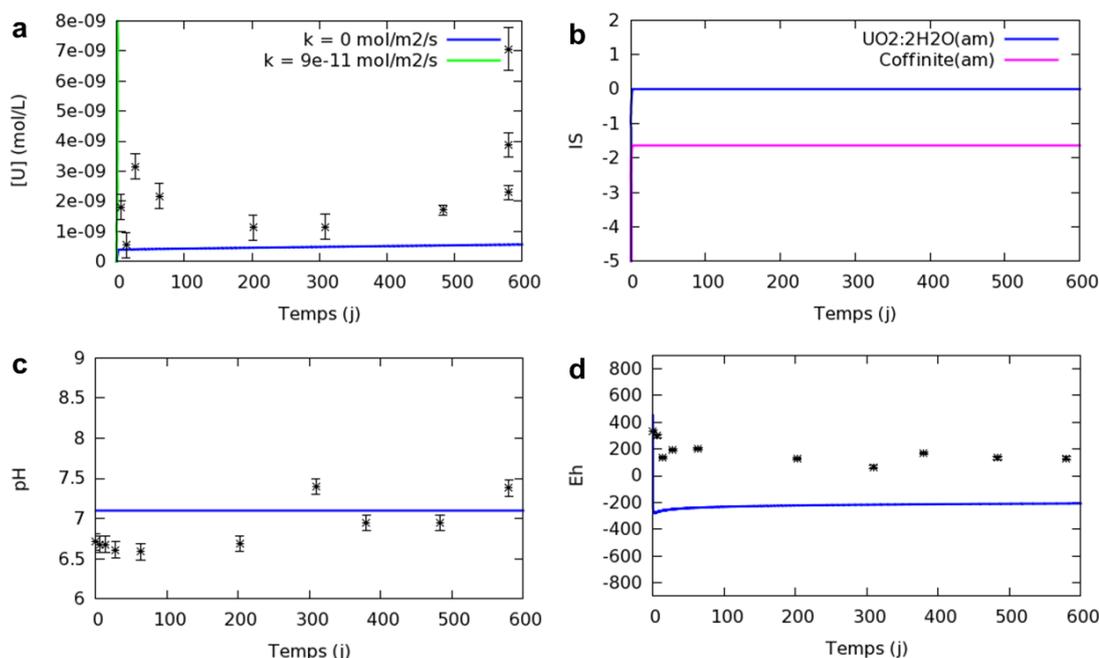


Figure IV-12 : Modélisation de l'altération de UO_2 10000 ans en eau synthétique du CO_x : a) concentration en uranium en solution, b) indices de saturation (IS) de $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ et de la coffinite(am), c) pH, d) Eh. Les points représentent les données expérimentales issues de l'expérience 10000-COx.

Notons tout d'abord que la production de H_2O_2 a dû être supprimée (constante cinétique $k = 0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) par rapport à la valeur calculée à partir de l'activité de UO_2 10000 ans ($k = 9 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) pour représenter correctement les concentrations en uranium en solution (Figure IV-12 a). C'est également ce qui avait été observé en eau carbonatée lors de l'ajustement de cette constante (section III.3.2.1.2) et qui peut être attribué à l'effet de seuil en activité alpha, au-dessous duquel la dissolution oxydante ne se produit plus, observé dans la littérature [8].

La dissolution réductrice de la matrice UO_2 est pilotée par une cinétique lente. L'évolution de la concentration en uranium en solution dans le temps atteint néanmoins un plateau après quelques jours suite à la précipitation de $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ à faibles concentrations (autour de $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). La solubilité en uranium calculée est en adéquation avec les données expérimentales. L'indice de saturation de $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ est donc égal à zéro à la Figure IV-12b. Par contre, le modèle ne prévoit pas de précipitation d'une phase secondaire à base de silicium et d'uranium de type coffinite(am) car son indice de saturation reste toujours négatif (Figure IV-12b). Il serait néanmoins intéressant de tester des données thermodynamiques plus récentes de la coffinite [123] pour consolider cette hypothèse. Le silicium détecté par EDS sur la surface de la pastille serait donc plutôt dû à un phénomène de déposition en surface de silice plus ou moins cristallisée. L'indice de saturation de la calcédoine dans l'eau synthétique du CO_x (IS = -0,008, calcul CHESS avec la base EQ3/6) va dans ce sens.

Le pH et le potentiel redox restent constants dans le temps du fait de la très faible réactivité chimique globale du système, tant expérimentalement que dans les calculs

(Figure IV-12c-d). On notera que le potentiel expérimental est moins réducteur que le potentiel calculé, ce dernier étant principalement contrôlé par U(IV) dissous.

3.2.4. Conclusion sur l'altération de UO₂ 10000 ans en eau synthétique du CO_x

Le lot UO₂ 10000 ans présente le même comportement que le lot UO₂ réf lors de l'altération en eau synthétique du CO_x. En effet, les concentrations en uranium en solution sont très faibles et dans la gamme de solubilité de UO₂·xH₂O(am). La part la plus importante de l'uranium relâché est sorbée sur les parois du réacteur en TiO₂ mais représente une quantité très faible (quelques µg). Aucune phase secondaire n'a été repérée sur la surface de la pastille de UO₂ 10000 ans mais, contrairement au lot UO₂ réf, une très faible quantité de silicium a été détectée sur la surface de UO₂ 10000 ans. La présence de silicium ne semble cependant pas avoir d'influence notable sur l'altération dans ce cas puisque les concentrations en uranium en solution sont également très proches de celles obtenues lors de l'altération de UO₂ 10000 ans en eau carbonatée [2] [122]. L'altération de UO₂ 10000 ans en eau synthétique du CO_x est donc extrêmement faible bien que l'activité de ce lot soit de 18 MBq.g_{UO₂}⁻¹.

3.3. Altération de UO₂ 50 ans en eau synthétique du COx

L'altération en eau synthétique du COx du lot UO₂ 50 ans, présentant une activité alpha plus élevée que UO₂ réf et UO₂ 10000 ans, va maintenant être étudiée. Trois expériences de lixiviation de UO₂ 50 ans en eau synthétique du COx sous atmosphère anoxique ont été réalisées. Pour deux de ces expériences (50-COx-1 et 50-COx-2), les pastilles de UO₂ 50 ans possédaient un état de surface initial proche de UO₂ stœchiométrique. Les résultats de ces deux lixiviations sont présentés et discutés en premier. La troisième expérience (50-COx-3), pour laquelle les pastilles de UO₂ 50 ans possédaient une couche oxydée initiale, sera ensuite détaillée et permettra de mettre en évidence l'effet d'une couche oxydée initiale sur les relâchements en uranium lors de la lixiviation.

Dans un premier temps, les résultats des analyses de solutions seront présentés. Les mécanismes possibles de dissolution de UO₂ 50 ans en eau du COx seront ensuite discutés à l'aide des résultats des caractérisations de surface et des modélisations géochimiques.

3.3.1. Concentration en uranium en solution

La Figure IV-13 présente l'évolution des concentrations en uranium en solution au cours du temps pour les lixiviations suivantes :

- UO₂ réf en eau du COx détaillée précédemment dans le chapitre (expérience réf-COx) ;
- UO₂ 50 ans en eau carbonatée ([HCO₃⁻] = 10⁻³ M) issue de la thèse de Muzeau [2] ;
- UO₂ 50 ans en eau du COx (deux expériences : 50-COx-1 et 50-COx-2).

Comme montré précédemment dans ce chapitre, la lixiviation de UO₂ réf en eau du COx mène à des concentrations en uranium très faibles, inférieures au µg.L⁻¹, car la dissolution oxydante n'a pas lieu du fait de la très faible activité alpha de ce lot.

En revanche, dans le cas de la lixiviation de UO₂ 50 ans en eau du COx, les concentrations en uranium en solution ne cessent d'augmenter au cours du temps. Elles atteignent une dizaine de µg.L⁻¹ au bout d'environ un an de lixiviation. Les deux expériences réalisées (50-COx-1 et 50-COx-2) ont mené à des résultats identiques ce qui montre la reproductibilité des résultats lorsque les lots de UO₂ présentent un état initial similaire suite au recuit et aux pré-lixiviations. L'augmentation de la concentration en uranium en solution dans le cas de UO₂ 50 ans indique que la radiolyse alpha et la dissolution oxydante de UO₂ se produisent à cause de l'activité alpha plus élevée de ce lot.

D'autre part, la lixiviation de UO₂ 50 ans en eau carbonatée réalisée par Muzeau [2] entraîne des concentrations en uranium en solution bien plus élevées et qui

augmentent beaucoup plus rapidement qu'en eau du CO_x . En effet, au bout de seulement 1 mois de lixiviation, la concentration en uranium en solution atteint environ $630 \mu g.L^{-1}$. L'eau synthétique du CO_x contient une teneur en carbonates de $2.10^{-3} M$, soit une concentration du même ordre de grandeur que dans l'eau carbonatée de l'expérience de Muzeau [2]. On pourrait donc s'attendre à ce que les concentrations en uranium en solution soient semblables dans les lixiviations de UO_2 50 ans en carbonatée et en eau du CO_x car :

- les deux lots de UO_2 ont la même activité alpha : la radiolyse alpha de l'eau et l'oxydation de UO_2 qui s'ensuit devraient donc être identiques ;
- les teneurs en carbonates, un très fort complexant de $U(VI)$, sont similaires et devraient donc permettre de dissoudre l'uranium oxydé de la matrice UO_2 à des vitesses semblables.

Cependant, on constate un effet de l'eau synthétique du CO_x qui abaisse fortement les concentrations en uranium en solution par rapport à l'eau carbonatée lors de l'altération de UO_2 50 ans. Un bilan en uranium relâché a néanmoins été réalisé en fin d'expériences à l'aide de rinces acides afin d'estimer la présence de colloïdes et d'uranium sorbé ou précipité sur matériel.

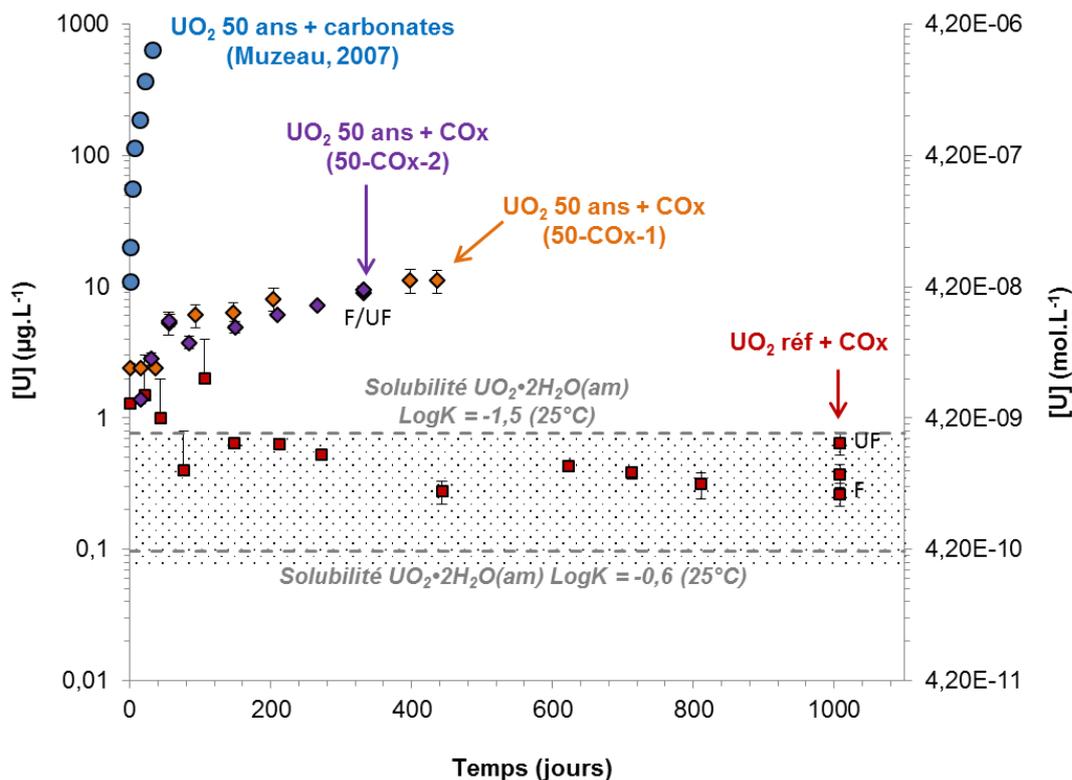


Figure IV-13: Evolution des concentrations d'uranium en solution au cours de la lixiviation de UO_2 50 ans en eau synthétique du CO_x . Les concentrations en uranium en solution au cours des lixiviations de UO_2 réf en eau du CO_x et de UO_2 50 ans en eau carbonatée sont également reportées sur le graphique. 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.

3.3.2. Bilan de l'uranium relâché

Le bilan en uranium à la fin des expériences de lixiviation de UO₂ 50 ans en eau du COx (Figure IV-14) indique que la majorité de l'uranium ne se trouve pas en solution (seulement environ 30 %). En effet, un peu plus de 20 % de l'uranium est sous la forme de colloïdes, tandis que la majorité est sorbée ou précipitée sur le matériel en titane. En prenant en compte l'uranium colloïdal, sorbé et précipité sur TiO₂, la quantité totale d'uranium relâché atteint seulement 2,3 et 2,7 µg respectivement au bout de 436 et 331 jours de lixiviation dans les deux expériences 50-COx-1 et 50-COx-2.

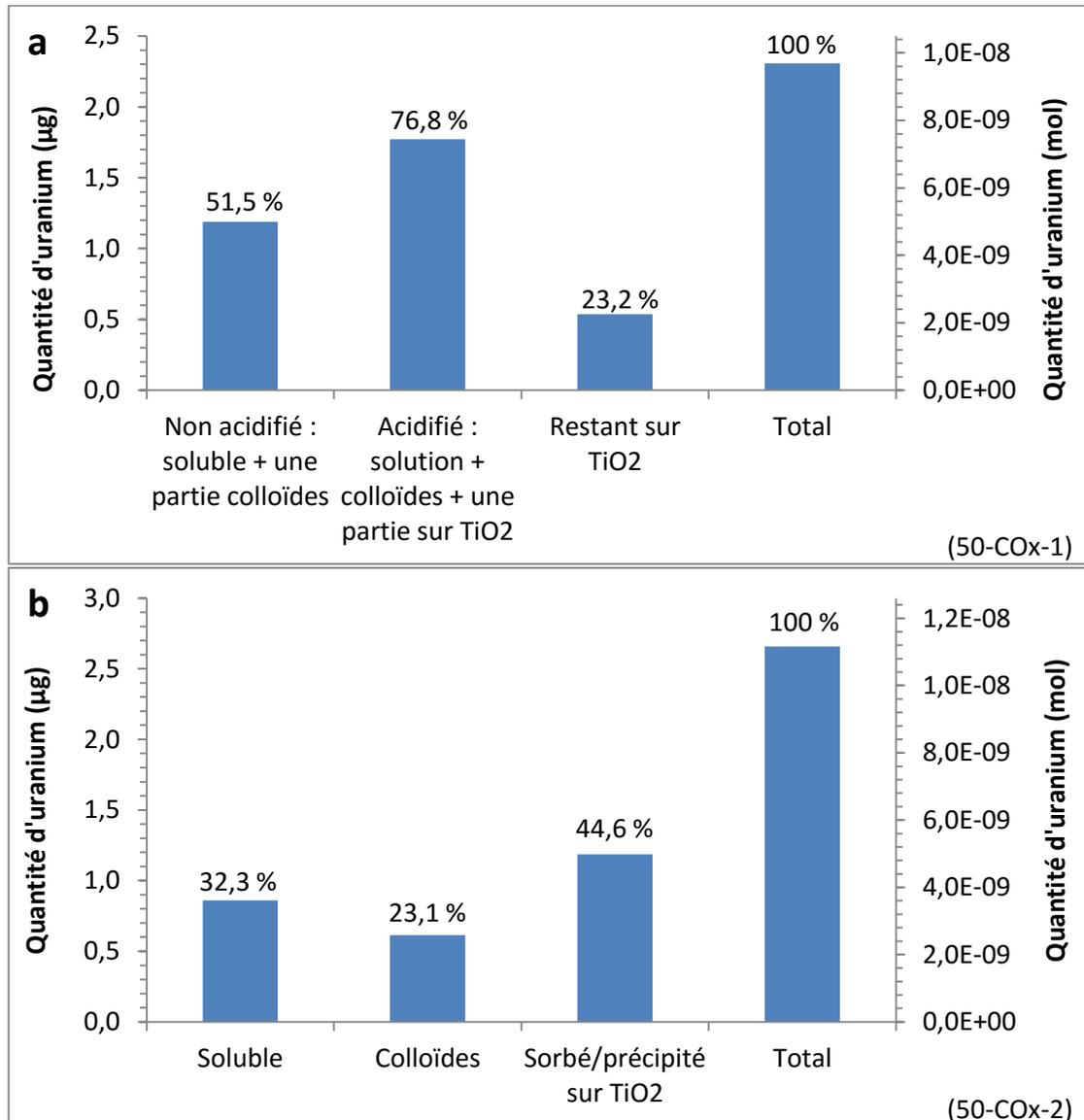


Figure IV-14 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée/précipitée à la fin des expériences de lixiviation de UO₂ 50 ans en eau synthétique du COx : (a) expérience 50-COx-1 et (b) expérience 50-COx-2.

Lors de l'expérience de lixiviation de UO₂ 50 ans en eau carbonatée de Muzeau [2], la concentration en uranium en solution atteignait environ 630 µg.L⁻¹ à l'issue de seulement un mois de lixiviation. Le volume de lixiviat étant de 150 mL environ, cela correspond à une quantité de 94,5 µg d'uranium en solution en un mois.

Ainsi, même en tenant compte de l'uranium colloïdal, sorbé et précipité sur TiO₂, la quantité d'uranium relâché au bout d'un an de lixiviation de UO₂ 50 ans en eau synthétique du COx est très inférieure à celle uniquement en solution au bout d'un mois de lixiviation de UO₂ 50 ans en eau carbonatée (sous réserve de précipitation à la surface de UO₂).

Cette baisse des relâchements en uranium lors de la lixiviation de UO₂ 50 ans en eau du COx par rapport à l'eau carbonatée peut être expliquée par différentes hypothèses telles qu'une reprécipitation de l'uranium ou une inhibition des relâchements en uranium à cause d'un ou plusieurs élément(s) présent(s) dans l'eau du COx. Ces hypothèses de mécanismes sont présentées et discutées dans le paragraphe suivant.

3.3.3. Hypothèses sur les mécanismes d'altération de UO₂ 50 ans en eau synthétique du COx

Différents phénomènes peuvent être à l'origine de la baisse de la concentration en uranium en solution lors de l'altération de UO₂ 50 ans en eau synthétique du COx par rapport à l'eau carbonatée. Trois hypothèses sont envisagées et étudiées ci-après :

- l'inhibition de la production radiolytique de H₂O₂ par une ou des espèces présentes dans l'eau synthétique du COx ;
- la précipitation d'une phase secondaire d'uranyle ;
- l'inhibition de la dissolution oxydante de UO₂ par une ou des espèces présentes dans l'eau synthétique du COx.

3.3.3.1. Hypothèse 1 : inhibition de la production radiolytique de H₂O₂ par une ou des espèces présentes dans l'eau synthétique du COx

La radiolyse de l'eau

Lorsque l'eau n'est pas pure, les espèces qu'elle contient peuvent également subir la radiolyse. Si la concentration de l'espèce considérée est supérieure à 0,1 mol.L⁻¹, il peut y avoir un effet direct du rayonnement sur le soluté (ionisation) et des réactions au niveau des grappes d'ionisation de l'eau. Il faut alors prendre en compte de nouveaux rendements primaires pour ces espèces générées et donc modifier les rendements primaires de l'eau. Dans le cas de l'eau du COx, les concentrations des espèces sont très inférieures à 0,1 mol.L⁻¹, celles-ci ne subissent donc pas un effet

direct du rayonnement et les rendements primaires de l'eau pure peuvent alors être utilisés.

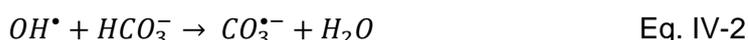
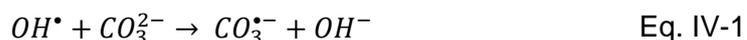
Cependant, les radicaux produits par radiolyse (comme OH[•]) peuvent réagir avec les espèces présentes en solution (telles que les carbonates, les chlorures, etc.) quelle que soit leur concentration. En plus des réactions en eau pure, des réactions chimiques supplémentaires faisant intervenir les espèces présentes dans l'eau du COx doivent donc être considérées.

Eriksen et al. [124] ont montré que les rendements alpha de H₂O₂ diminuaient expérimentalement en présence de carbonates et chlorures (concentration = 2.10⁻³ M) par rapport à une eau pure, mais n'ont pas retrouvé ce résultat avec les modélisations CHEMSIMUL effectuées selon eux à cause du système de réactions radiolytiques inadéquat. Les carbonates et les chlorures étant présents dans l'eau synthétique du COx, nous allons étudier l'effet de ces deux espèces sur la production radiolytique des espèces radicalaires et moléculaires. Pour cela, il faut prendre en compte les réactions entre ces espèces et celles issues de la radiolyse de l'eau pure dans les calculs de radiolyse.

Les réactions avec les carbonates

Les ions carbonate et hydrogénocarbonate peuvent réagir avec les espèces issues de la radiolyse de l'eau pure précédemment citées pour produire de nouvelles espèces ioniques comme HCOO⁻ (formiate), C₂O₄²⁻ (oxalate) et C₂O₆²⁻, ou radicalaires telles que CO₃^{•-}, CO₂^{•-}, C₂O₄^{•-} et C₂O₄^{•3-} [125].

Le radical carbonate CO₃^{•-} est l'espèce carbonatée issue de la radiolyse la plus courante. Il se forme par réaction entre CO₃²⁻ ou HCO₃⁻ et le radical OH[•] selon les réactions :



CO₃^{•-} est un oxydant (E°=1,59 V/ESH) [126] qui peut donc aussi oxyder la matrice UO₂. Cependant, il a été observé par Amme et al. [127] qu'en présence de H₂O₂, les carbonates à faible concentration avaient pour effet de diminuer la dissolution oxydante de la matrice car :

- l'augmentation de la dissolution par complexation entre l'uranium et les carbonates ne semble pas s'appliquer pour [CO₃²⁻] < 10⁻³ mol.L⁻¹ ;
- les carbonates consomment l'oxydant OH[•] (issu de la radiolyse et de la décomposition de H₂O₂) pour former CO₃^{•-} qui est un oxydant moins fort que OH[•] (E°=2,02 V/ESH).

Les réactions avec les chlorures

Comme les carbonates, les chlorures peuvent réagir avec les espèces issues de la radiolyse de l'eau pure pour former de nouvelles espèces radicalaires telles que Cl[•],

Cl₂⁻, ClOH⁻ ou ioniques comme ClO₃⁻ (chlorate), ClO⁻ (hypochlorite), ClO₂⁻ (chlorite), etc. [128].

Calcul de la production radiolytique en eau du COx

Afin d'évaluer si les carbonates et les chlorures présents dans l'eau du COx peuvent être à l'origine d'une baisse de la production de H₂O₂ par radiolyse (pour rappel l'espèce la plus importante vis-à-vis de la dissolution oxydante [7]), des calculs de radiolyse de l'eau en milieu homogène ont été réalisés avec le logiciel CHEMSIMUL [129]. La méthode consiste à comparer la production radiolytique de H₂O₂ en eau pure et celles en présence de carbonates et/ou de chlorures.

Les rendements primaires utilisés sont ceux de la radiolyse alpha de l'eau pure et les concentrations initiales des espèces sont celles dans l'eau synthétique du COx. Les réactions radiolytiques de l'eau pure, des carbonates et des chlorures sont issues du rapport « Spent Fuel Stability » de la Commission européenne [8]. Les pertes par transport diffusif vers le « bulk » des espèces sont simulées par des réactions cinétiques dont les constantes k sont calculées à partir de la formule suivante :

$$k = \frac{D}{l_1 \cdot l_2} \quad \text{Eq. IV-3}$$

Avec :

- D : coefficient de diffusion (de 1,0.10⁻⁵ à 4,8.10⁻⁵ cm².s⁻¹ selon l'espèce)
- l₁ : épaisseur d'eau concernée par la radiolyse (=40 μm pour la radiolyse alpha)
- l₂ : épaisseur de la couche de diffusion (de 40 à 200 μm selon l'espèce).

Toutes ces données nécessaires à la modélisation sont données en Annexe 2.

Les simulations ont été réalisées sur 10 jours seulement car les concentrations des espèces atteignent très rapidement un état stationnaire. La dose totale est de 4,0344.10⁵ Gy correspondant à la dose libérée par UO₂ 50 ans en 10 jours (débit de dose alpha de UO₂ 50 ans = 0,47 Gy.s⁻¹).

La Figure IV-15 présente l'évolution des concentrations en fonction du temps obtenue lors des simulations CHEMSIMUL pour quatre cas :

- a) en eau pure ;
- b) en présence des carbonates de l'eau du COx ;
- c) en présence des chlorures de l'eau du COx ;
- d) en présence à la fois des carbonates et des chlorures de l'eau du COx.

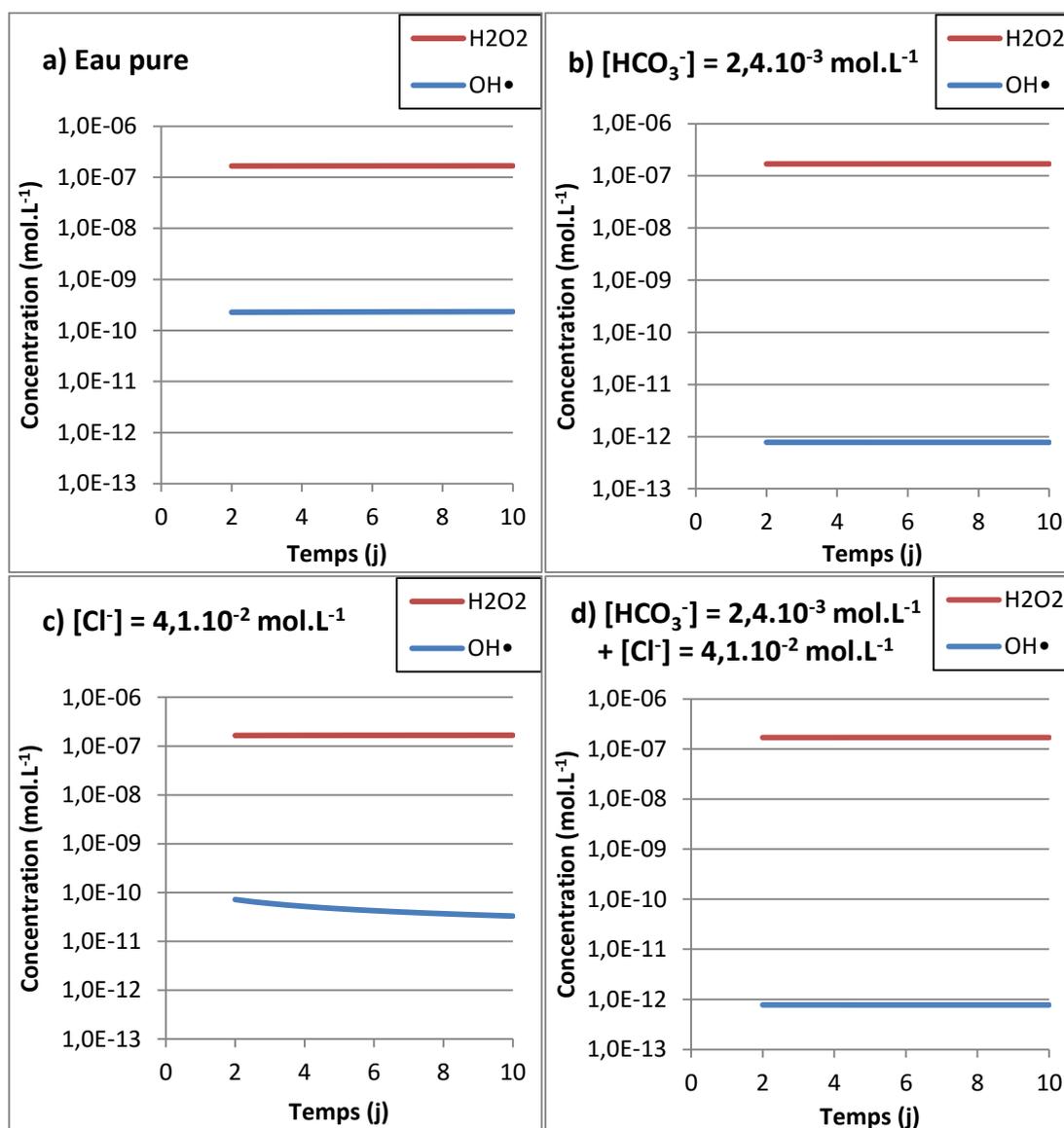


Figure IV-15 : Production radiolytique des espèces oxydantes H_2O_2 et OH^\bullet calculée avec le logiciel CHEMSIMUL : a) en eau pure, b) en présence de carbonates, c) en présence de chlorures, et d) en présence de carbonates et de chlorures. Les concentrations en carbonates et en chlorures choisies sont celles dans l'eau synthétique du COx.

Pour des raisons de clarté des graphiques, seules les concentrations des espèces H_2O_2 et OH^\bullet sont présentées. Les autres espèces sont très minoritaires et leur concentration n'est pas ou peu affectée par la présence des carbonates et des chlorures.

La concentration en H_2O_2 n'est pas influencée par la présence de carbonates et de chlorures aux concentrations de l'eau du COx, contrairement à celle de OH^\bullet qui diminue en particulier en présence de carbonates. Cependant, la molécule H_2O_2 , qui est considérée comme l'espèce oxydante la plus importante vis-à-vis de la dissolution oxydante de UO_2 [7], est largement majoritaire par rapport aux autres

espèces radiolytiques y compris OH^\cdot . De plus, l'eau du COx contient pratiquement la même teneur en carbonates ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) que celle de l'eau carbonatée utilisée dans les expériences de Muzeau ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) donc une inhibition de la dissolution oxydante de UO_2 50 ans par les carbonates semble peu probable.

Une inhibition de la production radiolytique de H_2O_2 par les carbonates et les chlorures présents dans l'eau du COx n'est donc pas démontrée par les calculs CHEMSIMUL. Cette hypothèse ne semble pas être l'explication de la baisse de concentration en uranium en solution lors de l'altération de UO_2 50 ans en eau du COx par rapport à l'eau carbonatée.

3.3.3.2. Hypothèse 2 : Précipitation d'une phase secondaire d'uranyle

La seconde hypothèse pouvant expliquer la diminution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération de UO_2 50 ans en eau du COx par rapport à l'eau carbonatée est la précipitation d'une phase secondaire d'uranyle due à la présence de certaines espèces dans l'eau du COx. Afin de vérifier cette hypothèse, la surface des pastilles de UO_2 50 ans après altération en eau du COx a été caractérisée par MEB associé à des analyses EDS.

Caractérisations de la surface de UO_2 50 ans

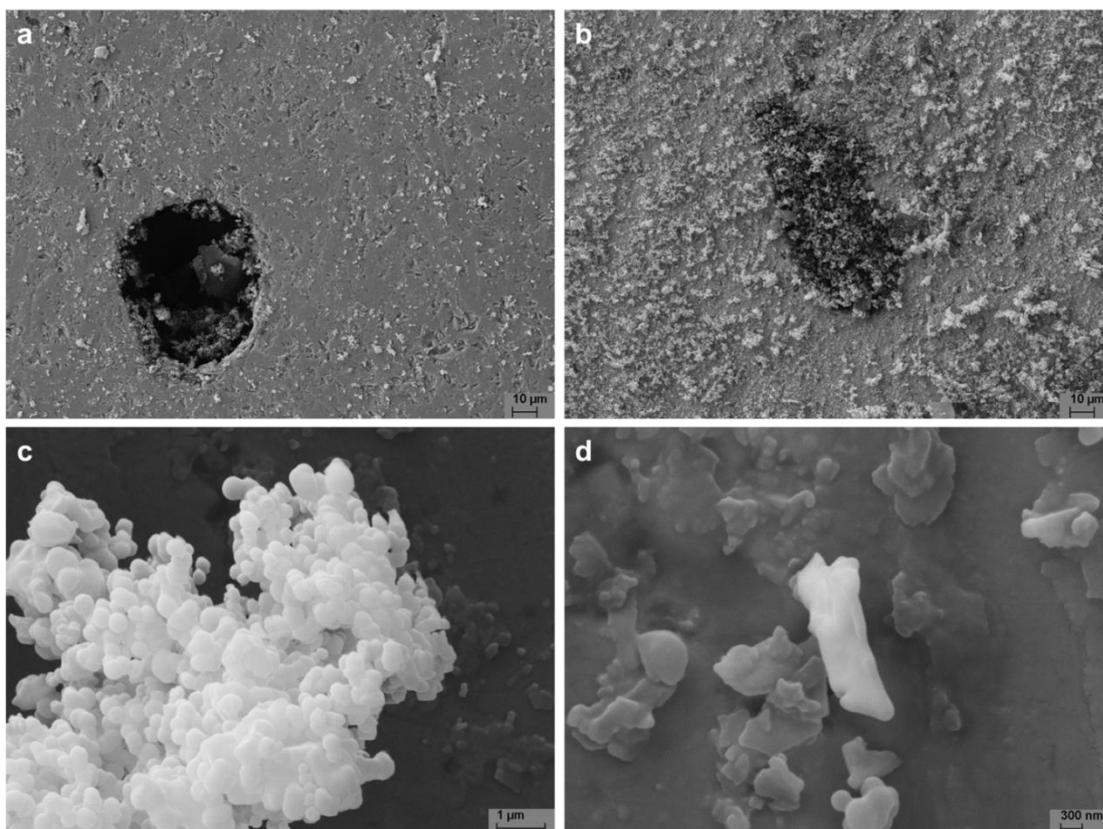


Figure IV-16 : Micrographies MEB de la surface d'une pastille de UO_2 50 ans après altération en eau synthétique du COx à un grandissement de plus en plus élevé.

Les micrographies MEB de la surface d'une pastille de UO_2 50 ans altérée en eau synthétique du COx sont présentées sur la Figure IV-16. Contrairement aux pastilles de UO_2 10000 ans altérées en eau du COx, la surface de UO_2 50 ans présente une précipitation massive avec deux morphologies de précipités différentes :

- Des amas de nano-billes (Figure IV-16c) dont la taille globale peut atteindre plusieurs microns. Ces précipités étaient assez peu stables sous le faisceau et avaient tendance à « fondre » lors de l'analyse EDS (Figure IV-17a).
- Des précipités plus plats et sans forme particulière, semblant plus cristallins que les nano-billes (Figure IV-16d). Ceux-ci étaient stables sous le faisceau lors des analyses EDS (Figure IV-17b).

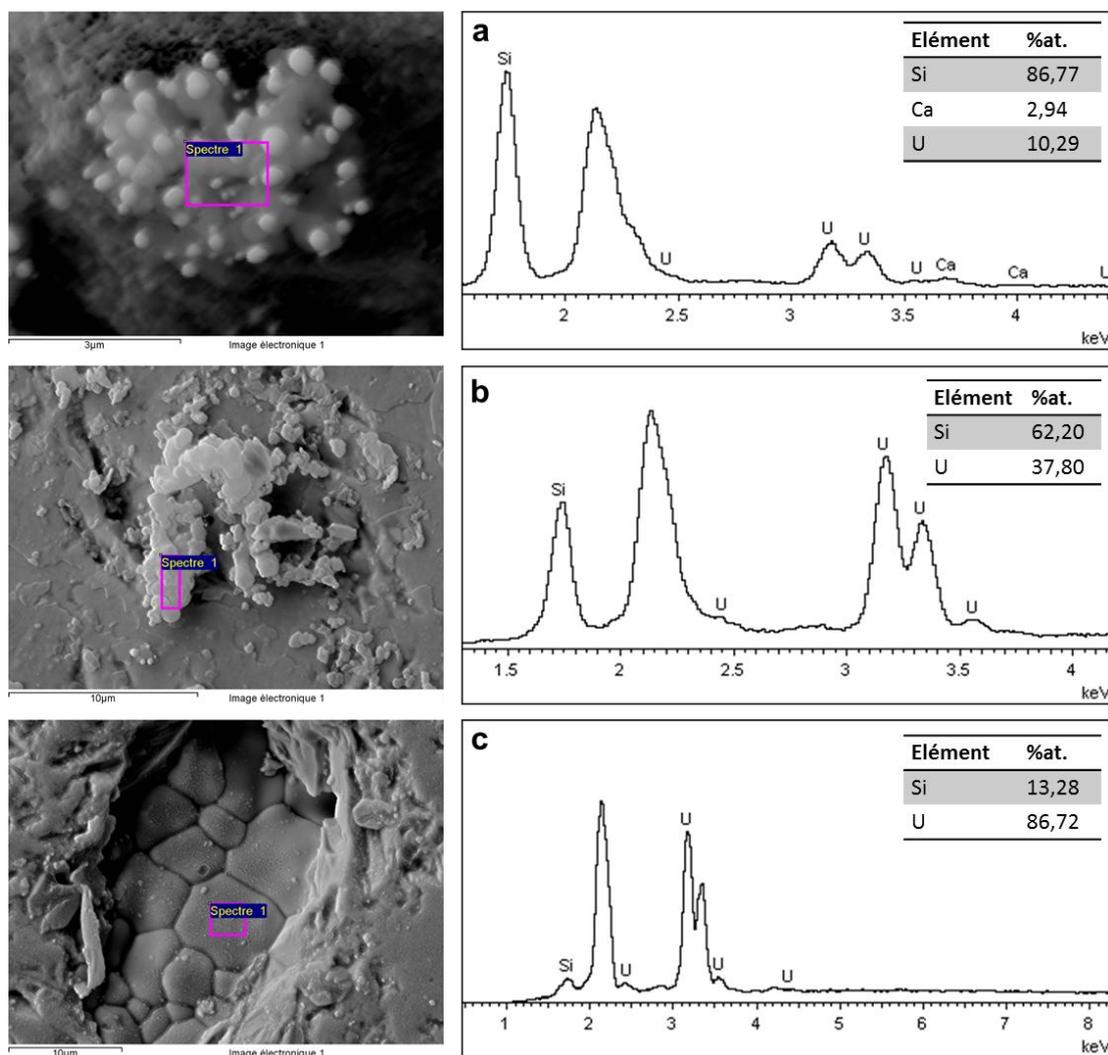


Figure IV-17: Analyses EDS réalisées à la surface d'une pastille de UO_2 50 ans après altération en eau synthétique du COx (tension d'accélération = 20 kV). Le pic à 2,15 keV correspond à l'or utilisé pour la métallisation et est exclu du bilan élémentaire.

Les analyses EDS indiquent la présence de silicium et d'uranium pour ces deux précipités de morphologies différentes (Figure IV-17 a, b). Cependant, il est difficile d'établir une composition moyenne à cause de la disparité des teneurs en Si et U obtenues. En effet, même si dans la mesure du possible les analyses ont été effectuées sur les précipités de plus grosse épaisseur, la taille des précipités reste petite par rapport au volume analysé par EDS qui est de l'ordre du μm^3 . De plus, certains précipités se désagrègent sous le faisceau au cours de l'analyse. Il est donc possible qu'une partie non quantifiable du signal de l'uranium provienne du substrat UO₂. Notons néanmoins que la présence de silicium est également détectée où il n'y a pas de précipité visible, par exemple sur les grains de UO₂ (Figure IV-17c). Une faible présence de silicium avait aussi été détectée par EDS sur la surface des pastilles de UO₂ 10000 ans lixiviées en eau du COx sans qu'aucune précipitation ne soit visible au MEB.

La spectroscopie Raman n'a malheureusement pas permis de caractériser cette (ou ces) phase(s). Non seulement la résolution du microscope optique associé au Raman ne permettait pas de différencier les deux morphologies, mais les spectres Raman obtenus n'ont pu être rapprochés d'une phase connue ou étaient perturbés par le phénomène de luminescence. Cependant, les spectres exploitables obtenus ne présentaient pas de pics vers la zone 800-850 cm^{-1} typiques des silicates d'uranyle les plus communs (soddyite, haiweeite, uranophane).

Discussion sur la nature des phases précipitées

Les précipités observés présentent des compositions similaires (Si et potentiellement U) et deux morphologies différentes, mais les caractérisations de surface ne permettent pas de conclure s'il s'agit de deux phases différentes ou non.

Amme et al [130] ont également observé deux types de précipités différents lors d'une lixiviation d'UO₂ en présence de SiO₂ colloïdal (à 10⁻² M) dans une solution de KCl (0,003 M) à 95°C pendant 1000 h (pH proche de la neutralité). Les deux précipités étaient différents en taille et en forme : il s'agissait d'une part d'agrégats cristallins d'environ 5 μm de diamètre, et d'autre part de petites particules (de 0,1 à 0,2 μm) de forme sphérique et régulière. Les analyses EDS ont détecté le signal du silicium et de l'uranium pour ces deux types de phases. Selon les auteurs, les sphérules seraient de la silice colloïdale identique à celle ajoutée au début de leur expérience, tandis que les précipités cristallins seraient le silicate d'uranyle appelé soddyite ((UO₂)₂SiO₄•2H₂O).

Il semble probable que les nano-billes de notre expérience soient de la silice amorphe similaire à celle observée par ces auteurs. En revanche, il est difficile dans notre cas d'attribuer les précipités semblant plus cristallins à la soddyite car cette phase apparaît plutôt pour des teneurs en Si et/ou température plus élevées que celles de notre expérience (2-3.10⁻⁴ mol.L⁻¹ à 25°C). En effet, Amme et al. ont observé la soddyite pour une concentration de 10⁻² M SiO₂(coll) et à 95°C, tandis qu'à 10⁻⁴ M SiO₂(coll) ces auteurs n'ont pas détecté de précipitation [130]. De même, Ritherdon et al. ont étudié l'altération de métaschoepite synthétique en présence de silicates en solution à 70°C [131]. Dans ce cas, la formation de soddyite n'a été

observée que lorsque la concentration en silicates était de l'ordre de 10⁻¹ M. De plus, la modélisation réalisée à partir du modèle décrit au chapitre III ne prévoit pas la précipitation de soddyite lors de l'altération de UO₂ 50 ans en eau synthétique du COx puisque l'indice de saturation reste toujours négatif (Figure IV-18). Si celle-ci se produisait elle conduirait à des concentrations en uranium en solution très supérieures à celles observées dans l'expérience (limites de solubilité en eau du COx des soddyites « synt1 » et « synt2 » de la base ThermoChimie respectivement à 83 mg.L⁻¹ et 160 mg.L⁻¹ de UO₂²⁺).

Une seule autre phase à base uniquement d'uranium et silicium existe. Il s'agit de la coffinite (USiO₄·nH₂O) mais qui contrairement à la soddyite est composée de U(IV). Cependant, cette phase à base de U(IV) se forme en milieu réducteur [132]. En l'absence de réducteur dans notre système, il est difficile d'imaginer la précipitation d'une phase à base de U(IV) à partir de U(VI) en solution issu de la dissolution oxydante de UO₂. De plus, les précipités sont situés à la surface des pastilles de UO₂ qui sont le lieu de génération radiolytique de l'espèce oxydante H₂O₂. Comme pour la soddyite, la modélisation de l'altération de UO₂ 50 ans en eau synthétique du COx, réalisée à partir du modèle décrit au chapitre III, ne prévoit pas sa précipitation (indice de saturation < 0) (Figure IV-18).

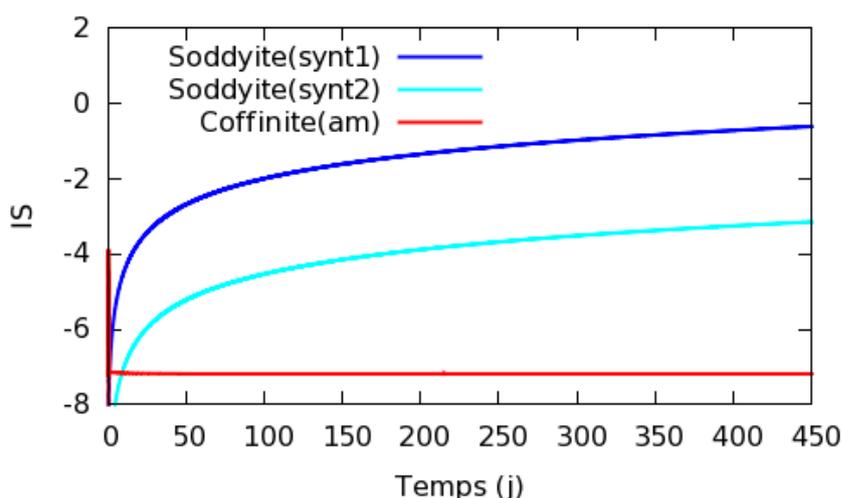


Figure IV-18 : Modélisation de l'évolution au cours du temps de l'indice de saturation (IS) de la soddyite et la de coffinite lors de l'altération de UO₂ 50 ans en eau synthétique du COx.

Les caractérisations réalisées appuyées par les modélisations tendent plutôt à montrer la présence de silice que d'un silicate d'uranyle sur la surface de UO₂ 50 ans altéré en eau synthétique du COx. Néanmoins, la présence d'une très fine couche de phase secondaire d'uranium de quelques nanomètres d'épaisseur ne peut pas être exclue car le volume analysé par les techniques utilisées (EDS, Raman) est de l'ordre du μm³ et ne permettrait donc pas de détecter une couche aussi fine. Par exemple, Wilson & Gray [133] ont montré la diminution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération dynamique de UO₂ en milieu NaHCO₃ après

ajout de 15 µg.mL⁻¹ de Ca et 30 µg.mL⁻¹ de Si (Figure IV-19), et ont mis en évidence la présence d'une couche de 5-10 nm d'épaisseur contenant Ca et Si à la surface de UO₂ par analyses à la sonde Auger. L'utilisation de techniques de caractérisation permettant la détection d'éléments sur des épaisseurs de quelques nanomètres seulement (sonde Auger, Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire) n'a pu être réalisée dans le cadre de cette thèse car ce type de techniques est rare en laboratoire actif, mais reste une perspective intéressante. Cependant, la modélisation géochimique peut apporter une information sur les phases susceptibles de précipiter dans les conditions de l'expérience et est détaillée ci-après.

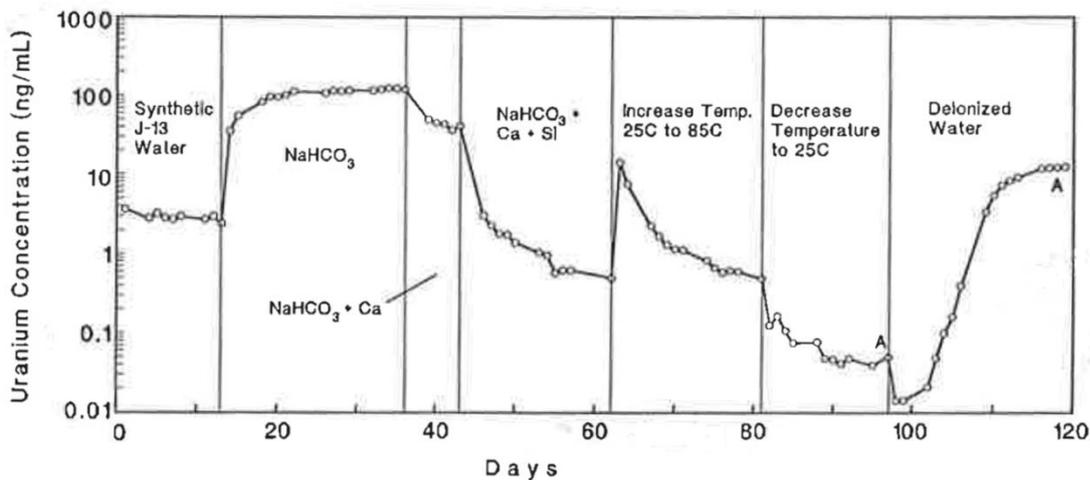


Figure IV-19 : Concentrations en uranium mesurées lors d'une expérience de lixiviation en mode dynamique menée avec des fragments de UO₂ et avec un changement périodique de la composition de la solution et de la température (étude de Wilson & Gray [133]). Le symbole A indique quand les fragments ont été retirés pour des analyses à la sonde Auger.

Modélisation de la précipitation d'une phase secondaire d'uranyle

La Figure IV-20 présente les résultats de la modélisation des concentrations aqueuses en uranium et H₂O₂ lors de l'altération de UO₂ 50 ans en eau du CO_x. Dans ces calculs, le phénomène de dismutation de H₂O₂ sur UO₂ a été représenté avec la constante de dismutation de H₂O₂ sur la surface de UO₂ à 3.10⁻⁸ mol.m⁻².s⁻¹. Les courbes ont été tracées pour différentes constantes de production de H₂O₂. Les résultats montrent que malgré la prise en compte de la dismutation de H₂O₂ sur UO₂, la production de H₂O₂ doit quand même être réduite à au moins 4.10⁻¹⁰ mol.m⁻².s⁻¹ pour approcher les concentrations en uranium expérimentales (Figure IV-20a). Il faut l'abaisser encore davantage à 1,5.10⁻¹⁰ mol.m⁻².s⁻¹ pour représenter correctement la concentration en H₂O₂ expérimentale (Figure IV-20b). Ceci suppose qu'un autre phénomène doit intervenir, par exemple une modification des réactions de radiolyse conduisant à moins de H₂O₂ (non démontré par les calculs CHEMSIMUL). Notons qu'augmenter davantage la dismutation de H₂O₂ mène à des concentrations en O₂ trop élevées pour être cohérentes. Il semble donc préférable d'abaisser la production radiolytique de H₂O₂.

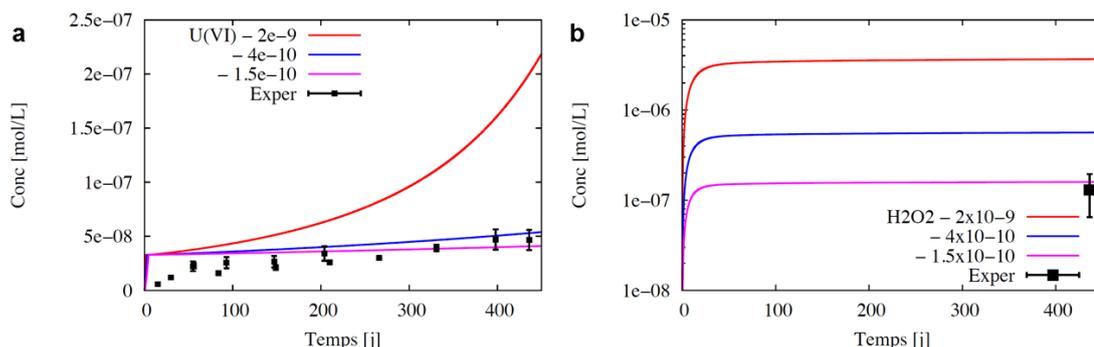


Figure IV-20 : Modélisation de l'altération de UO_2 50 ans en eau synthétique du CO_x pour différentes constantes de production de H_2O_2 par radiolyse : a) concentration en uranium en solution, b) concentration en H_2O_2 en solution. Calcul réalisé avec le code CHESS, la base de donnée ThermoChimie et le modèle développé au chapitre III. La constante de dismutation de H_2O_2 est égale à $3.10^8 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Une modélisation complète de la dissolution de UO_2 50 ans en eau synthétique du CO_x est présentée sur la Figure IV-21 avec une constante de production de H_2O_2 par radiolyse abaissée à $4.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et la constante de dismutation de H_2O_2 de $2,5.10^9 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (la constante de dismutation catalysée par le réacteur en titane est en effet la seule caractérisée avec certitude). Le fichier d'entrée CHESS associé est donné dans l'Annexe 3. Les résultats en uranium dissous sont proches du calcul précédent avec les constantes $3.10^8 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $4.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Le phénomène d'inhibition de la dissolution oxydante semble donc majoritaire sur celui de la dismutation de H_2O_2 sur UO_2 pour simuler la concentration en uranium.

Seule la précipitation de haiweeite, un minéral de formule $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a permis de trouver des concentrations en uranium en solution compatibles avec celles observées dans l'expérience de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Figure IV-21a). La forme incurvée de la teneur en uranium augmentant progressivement avec le temps s'explique, dans la modélisation, par le respect du produit de solubilité de la haiweeite et la consommation de la silice en solution par cette précipitation.

La Figure IV-21b présente la quantité de haiweeite précipitant dans la modélisation : cette quantité est d'environ 2 mg au bout de 450 jours. 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 cm^2 , une telle quantité de haiweeite devrait conduire à une épaisseur de précipité d'environ $2 \mu\text{m}$ (dans le cas d'une précipitation en couche homogène sur la surface des pastilles de UO_2). Les volumes analysés par EDS et spectroscopie Raman sont de l'ordre du μm^3 donc si une telle précipitation avait eu lieu, elle aurait dû être détectée par les techniques d'analyses mises en œuvre, ce qui n'est pas le cas.

Néanmoins, cela ne signifie pas que la précipitation de haiweeite ou de minéraux apparentés est exclue car, comme expliqué précédemment, une fine couche de quelques nanomètres d'épaisseur contenant Ca et Si a déjà été détectée à la surface de UO_2 altéré en présence de ces éléments [133], et une si faible épaisseur de

précipité ne serait pas détectée par les techniques de caractérisation mises en œuvre dans cette thèse dont le volume analysé est de l'ordre du μm^3 (EDS, spectroscopie Raman). La précipitation d'une fine couche protectrice pourrait d'ailleurs être à l'origine d'une inhibition de la dissolution oxydante de UO_2 50 ans en eau du COx. Par exemple, Cerrato et al. [134] ont montré une inhibition de la dissolution de UO_2 lors de son altération dans une solution contenant 5 mmol.L^{-1} de Ca^{2+} et 1 mmol.L^{-1} de carbone inorganique dissous. Ils l'attribuent à la précipitation d'une phase Ca-U(VI) présentant des similarités avec la becquerelite formant ainsi une couche protectrice à la surface de UO_2 .

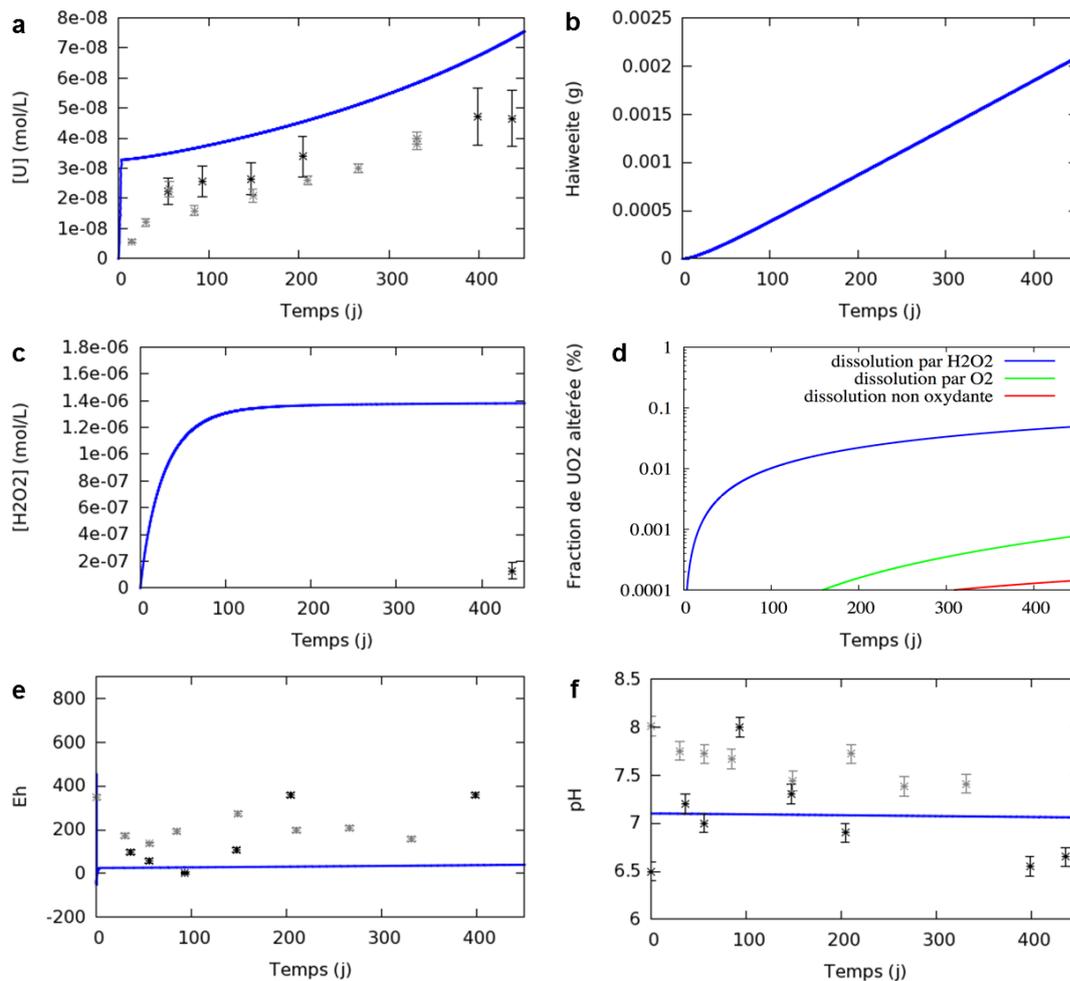


Figure IV-21 : Modélisation de l'altération de UO_2 50 ans en eau synthétique du COx : a) concentration en uranium en solution, b) précipitation de haiweeite, c) concentration en H_2O_2 en solution, d) fraction de UO_2 altérée, e) Eh, f) pH. Calcul réalisé avec le code CHESS, la base de donnée ThermoChimie et le modèle développé au chapitre III. La constante de production de H_2O_2 est de $4.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.s^{-1}$ et la constante de dismutation de H_2O_2 est de $2,5.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.s^{-1}$. Les points noirs et gris correspondent respectivement aux données des expériences 50-COx-1 et 50-COx-2.

La Figure IV-21 et la Figure IV-22 montrent également que :

- l'altération de UO_2 est principalement due à l'espèce H_2O_2 avec les constantes utilisées, et non O_2 (Figure IV-21d) ;
- les valeurs de pH (Figure IV-21f) et potentiel redox (Figure IV-21e) n'évoluent pratiquement pas dans le temps, tant dans l'expérience que les calculs, le potentiel étant plus réducteur dans la modélisation du fait que celui-ci est contrôlé par U(VI) uniquement et pas par un couple faisant intervenir H_2O_2 (par ex. H_2O_2/O_2) qui a été découplé du redox ;
- la concentration en H_2O_2 expérimentale est mieux représentée par la modélisation si la constante de production de H_2O_2 est davantage abaissée, de l'ordre de $1.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.s^{-1}$, la concentration en uranium associée restant par ailleurs cohérente avec les données expérimentales (Figure IV-22).

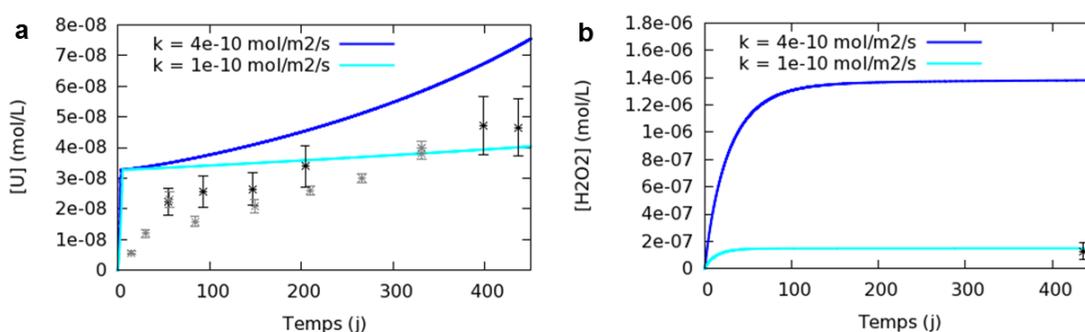


Figure IV-22 : Modélisation de l'altération de UO_2 50 ans en eau synthétique du COx avec deux constantes de production de H_2O_2 différentes ($4.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.s^{-1}$ ou $1.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.s^{-1}$) : a) concentration en uranium en solution, b) concentration en H_2O_2 en solution.

Conclusion

L'hypothèse d'une précipitation secondaire d'uranyle ne peut donc pas être exclue mais elle ne semble pas satisfaisante pour expliquer la baisse de concentration en uranium en solution dans l'eau du COx par rapport à l'eau carbonatée lors de la lixiviation de UO_2 50 ans. En effet, si la dissolution oxydante de UO_2 50 ans n'était pas inhibée en eau du COx, elle conduirait à des quantités de précipité qui auraient dû être détectées par les techniques de caractérisation des surfaces utilisées. L'inhibition de la dissolution oxydante de UO_2 peut être due soit à la précipitation d'une fine couche protectrice à la surface de UO_2 , soit à la présence de certains éléments dans l'eau du COx. Cette dernière hypothèse, c'est-à-dire l'inhibition de la dissolution oxydante de UO_2 par un (des) élément(s) présent(s) dans l'eau synthétique du COx, est discutée dans le paragraphe suivant.

3.3.3.3. Hypothèse 3 : Inhibition de la dissolution oxydante de UO₂ par une ou des espèces présentes dans l'eau synthétique du COx

Plusieurs études ont mis en évidence une diminution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération de UO₂ en présence de calcium [133] [134] [135]. Pour certaines de ces études, les auteurs attribuent ce phénomène à une inhibition de la dissolution oxydante par la précipitation d'une phase secondaire de Ca-U(VI) formant une fine couche protectrice à la surface de UO₂ [134]. En revanche, d'autres études mettent en avant un mécanisme d'inhibition de la dissolution de UO₂ par la présence d'un élément adsorbé sur sa surface bloquant ainsi une étape de la dissolution. L'étude de Santos et al. [135] a mis en avant une inhibition de la dissolution de UO₂ par du calcium adsorbé à sa surface. Selon les auteurs, Ca²⁺ n'aurait pas d'effet sur la conversion de U^{IV}O₂ en U^{IV}_{1-2x}U^V_{2x}O_{2+x} mais supprimerait ensuite la formation de U(VI). Deux mécanismes de suppression de la formation de U^{VI} par Ca²⁺ sont proposés dans l'étude :

- Ca²⁺ pourrait inhiber la stabilisation du précurseur de la dissolution (UO₂(OH)₂)_{ads} en empêchant l'incorporation de OH⁻ ;
- Ca²⁺ pourrait prendre la place de H⁺ sur les sites de surface de UO₂ empêchant ainsi la réaction de surface O²⁻ + 2H⁺ → H₂O qui doit accompagner la transformation de U^V en U^{VI}.

Dans notre cas, la présence de calcium sur la surface de UO₂ 50 ans altéré en eau du COx n'a pas été détectée lors des caractérisations de surface. Du calcium adsorbé pourrait cependant être présent sans être détecté étant donné le volume analysé par les techniques mises en œuvre (de l'ordre du μm³). Des analyses de type XPS seraient donc intéressantes mais n'ont pas pu être réalisées dans le cadre de cette thèse.

En revanche, du silicium en quantité relativement importante a été retrouvé sur toute la surface de la pastille y compris dans les zones semblant vierges de précipité. Différents auteurs ont rapporté une baisse de la concentration en uranium en solution en présence de silicium [130] [133]. Certains indiquent une précipitation secondaire de silicate d'uranyle [130] [136] mais cela ne semble pas être notre cas, d'une part par rapport à nos résultats EDS et d'autre part car les concentrations en silicates dans ces études étaient bien plus élevées (10⁻² M) qu'ici. Par contre, Santos et al. [137] indiquent que du silicium adsorbé sur UO₂ pourrait inhiber la dissolution oxydante. Ces auteurs expliquent que l'adsorption de silicates sur la surface de UO₂ pourrait supprimer la réaction $U_{1-2x}^{IV}U_{2x}^V O_{2+x} \rightarrow UO_3 \cdot yH_2O$ pour des potentiels ≤ 250 mV/ESC soit ≤ 494 mV/ESH. Les potentiels mesurés dans la solution de lixiviation au cours de notre expérience étaient inférieurs à cette valeur donc le mécanisme décrit par Santos et al. pourrait s'appliquer.

3.4. Altération de UO_2 50 ans oxydé en eau synthétique du CO_x du CO_x

Pour une expérience de lixiviation en eau synthétique du CO_x , les pastilles de UO_2 50 ans utilisées présentaient à leur surface une couche oxydée initiale révélée par les résultats des pré-lixiviations en eau carbonatée. Cette expérience (notée 50- CO_x -3) détaillée ici permet de mettre en évidence l'effet d'une couche oxydée initiale sur les relâchements en uranium et de compléter l'étude de l'altération de UO_2 50 ans en eau synthétique du CO_x . Les résultats des analyses de solution, des caractérisations de surface, et des modélisations géochimiques sont présentés puis discutés.

3.4.1. Concentration en uranium en solution et bilan de l'uranium relâché

La Figure IV-23 présente l'évolution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération en eau synthétique du CO_x de UO_2 50 ans présentant initialement une couche oxydée. La concentration en uranium augmente au cours du temps et atteint la centaine de $\mu g.L^{-1}$ au bout d'un peu plus de 2 ans et demi. Les concentrations en uranium en solution lors de l'altération de UO_2 50 ans (non oxydé) en eau carbonatée et en eau synthétique du CO_x sont également reportées sur la graphique et ont déjà été détaillées précédemment. Deux phénomènes peuvent être remarqués.

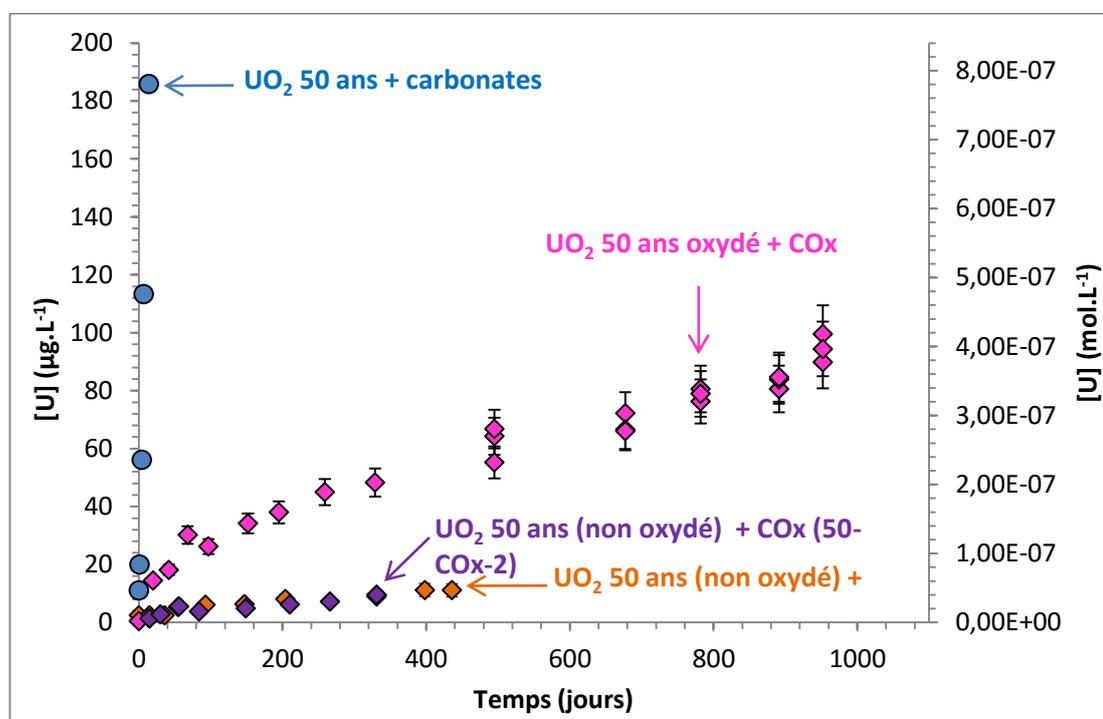


Figure IV-23 : Evolution de la concentration en uranium en solution au cours de l'altération de UO_2 50 ans en eau synthétique du CO_x : effet d'une couche oxydée initiale à la surface de UO_2 .

D'une part, lors de l'altération en eau synthétique du COx, les concentrations en uranium augmentent plus rapidement dans le cas de UO_2 50 ans oxydé que dans le cas de UO_2 50 ans non oxydé. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature, par exemple lors de la lixiviation (batch) de UO_2 en milieu $NaClO_4$ $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ [120]. Cela s'explique par le fait que la couche oxydée de surface se dissout vite et facilement, tandis que UO_2 non oxydé doit d'abord être oxydé par les espèces oxydantes radiolytiques produites par irradiation alpha de la solution avant de pouvoir être dissous.

D'autre part, comme dans le cas de UO_2 50 ans non oxydé altéré en eau du COx, les concentrations en uranium en solution sont très inférieures à celles obtenues lors de la lixiviation de UO_2 50 ans (non oxydé) en eau carbonatée. Un bilan de l'uranium relâché a également été réalisé en fin d'expérience (Figure IV-24). La partie soluble représente environ 20% de l'uranium relâché, tandis que les colloïdes et la fraction sorbée/précipitée sur TiO_2 sont très majoritaires. Cependant, même en tenant compte de toutes ces fractions, la quantité d'uranium relâché par UO_2 50 ans oxydé altéré en eau du COx pendant 2 ans $\frac{1}{2}$ ($24,3 \mu\text{g}$) est largement inférieure à la quantité d'uranium en solution lors de l'altération de UO_2 50 ans en eau carbonatée pendant un mois ($94,5 \mu\text{g}$).

Lors de l'étude de l'altération de UO_2 50 ans non oxydé en eau du COx, trois hypothèses avaient été émises pour expliquer la baisse des relâchements en uranium en solution par rapport à l'eau carbonatée. L'hypothèse d'une inhibition de la production radiolytique de H_2O_2 avait été écartée. La précipitation d'une fine couche de phase secondaire de type haiweeite formant une barrière protectrice et l'inhibition de la dissolution oxydante par une ou des espèces présentes dans l'eau du COx (en particulier Ca et Si) restaient les deux hypothèses privilégiées. La surface de UO_2 50 ans oxydé altéré en eau synthétique du COx a donc été caractérisée afin de rechercher la présence de précipités et/ou d'un élément de l'eau du COx sur la surface de UO_2 .

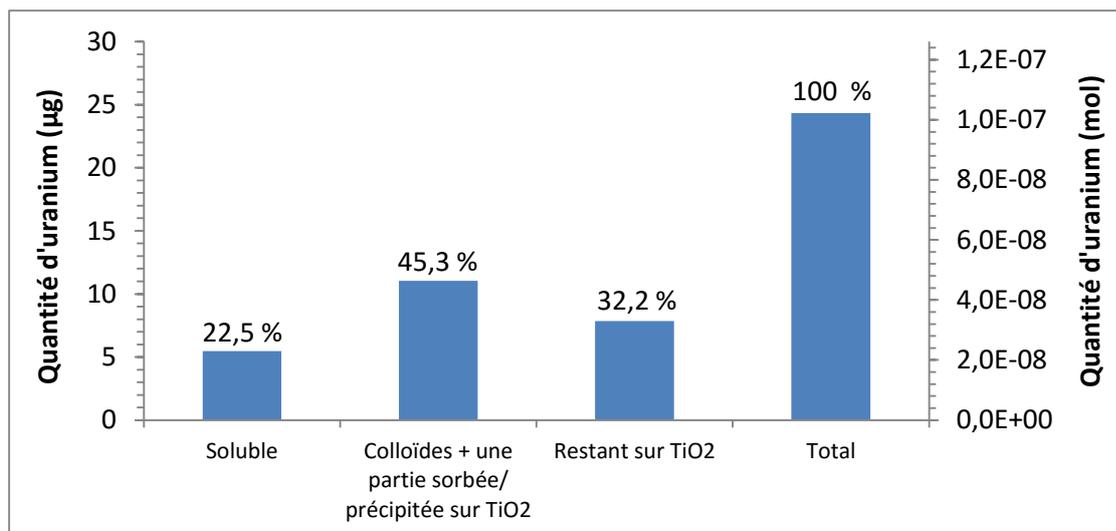


Figure IV-24 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée/précipitée sur TiO_2 à la fin de l'expérience de lixiviation de UO_2 50 ans oxydé en eau synthétique du COx.

3.4.2. Caractérisations de la surface de UO_2 50 ans oxydé

La surface de UO_2 50 ans oxydé altéré en eau synthétique du COx a été observée au MEB (Figure IV-25). Une grande partie de la surface présente une morphologie différente de celle observée sur les autres pastilles de UO_2 réf, 10000 ans et 50 ans altérées en eau synthétique du COx (Figure IV-4, Figure IV-10 et Figure IV-16). Une croûte craquelée couvre en effet une large partie de la surface (Figure IV-25b) mais les grains de UO_2 sont visibles dans certaines zones (Figure IV-25 c et d). Cette structure craquelée pourrait être due à une augmentation de volume causée par l'oxydation de la surface de UO_2 (révélée par les résultats des pré-lixiviations).

Des analyses élémentaires ont également été réalisées à la microsonde électronique sur la surface de UO_2 50 ans oxydé altéré en eau synthétique du COx. Les images de la Figure IV-26 présentent les résultats des analyses qualitatives (non quantitatives) pour les éléments U, Pu, C, Si, Mg, Ca et S obtenus pour une zone de UO_2 visible en mode électrons secondaires sur la 1^{ère} image. L'uranium, le plutonium et le carbone sont répartis de façon homogène sur la surface de UO_2 . En revanche, Si, Mg, Ca et S sont bien présents sur la surface mais sont répartis de façon hétérogène. Des petites zones associant de fortes teneurs de Si et Mg d'une part, et de Ca et S d'autre part, indiquent la présence des particules/précipités probablement de type Mg-Si-O-(OH) et CaSO_4 . En-dehors de ces particules, Si, Ca et Mg sont également présents sur le reste de la surface de UO_2 , en particulier Si et Ca. Il n'est pas possible de préciser s'il s'agit de précipitation ou d'adsorption de ces éléments sur la surface de UO_2 . Néanmoins, leur présence conforte les hypothèses d'une inhibition de la dissolution de UO_2 soit par la présence d'une couche protectrice de précipité, soit par la présence d'un élément adsorbé bloquant une étape de la dissolution de UO_2 .

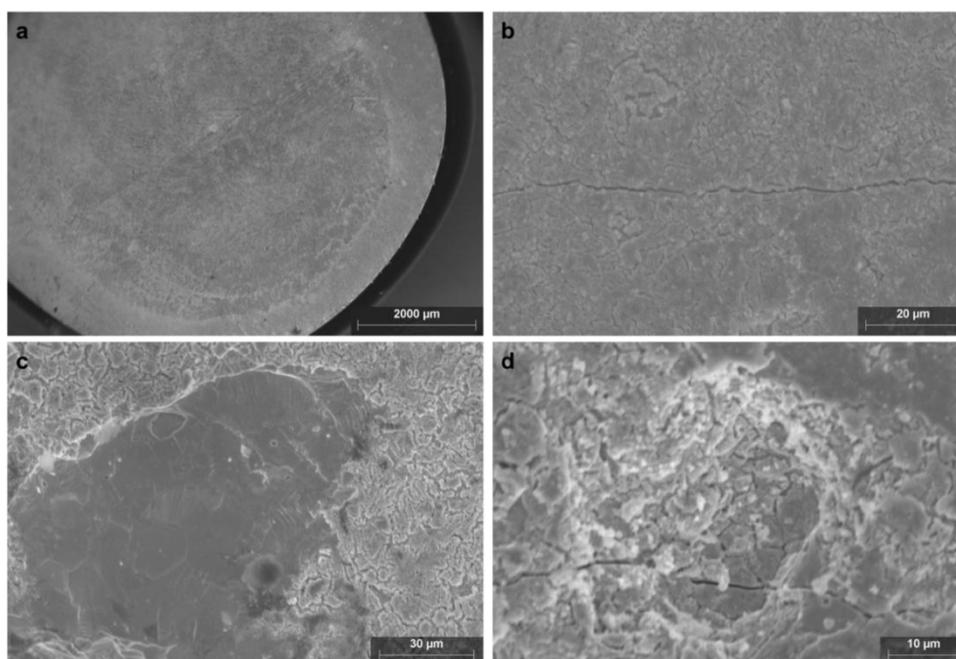


Figure IV-25 : Micrographies MEB de la surface de UO_2 50 ans oxydé altéré en eau synthétique du COx à un grandissement de plus en plus élevé.

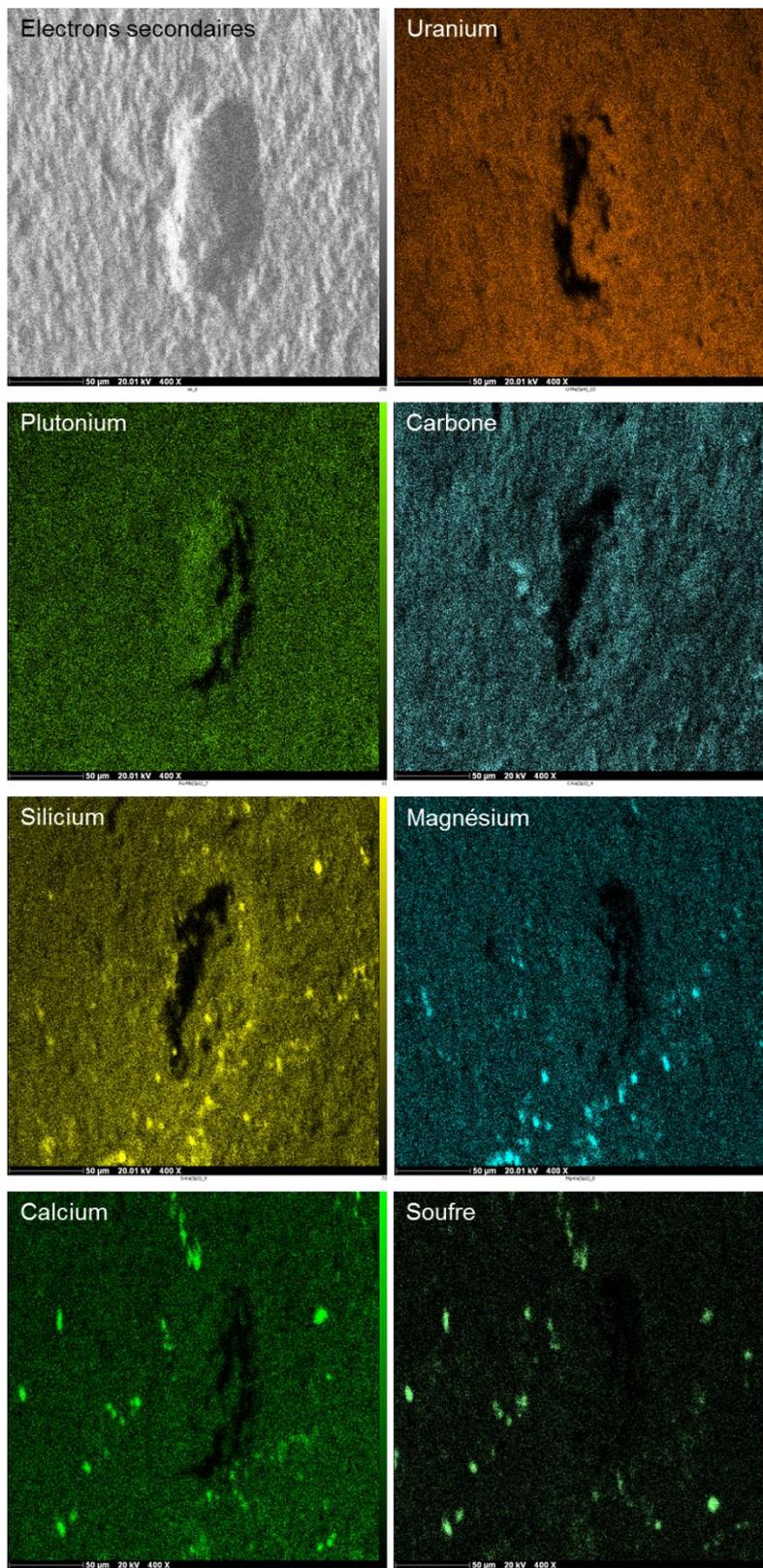


Figure IV-26 : Analyse à la microsonde électronique d'une zone d'une pastille de UO_2 50 ans oxydé altéré en eau synthétique du CO_x . Chaque image représente la présence d'un élément de façon qualitative (échelle sur le bord droit de chaque image).