

N° d'ordre: 03/2010-D/GP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE

Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés



Thèse DOCTORAT
Présentée pour l'obtention du grade de DOCTORAT

En : Génie des Procédés
Spécialité: Génie des Procédés

Par: Korichi Smain

Sujet

**Etude Expérimentale et Modélisation du Transfert
d'Uranium dans un Milieu Argileux**

Soutenue publiquement le lundi 21 Juin 2010 devant le jury composé de :

Mr. K. Daoud (Professeur à l'USTHB)
Mme. A. Bensmaili (Professeur à l'USTHB)
Mr. M. Keddam (Professeur à l'USTHB)
Mr. M. Belmadani (Maître de conférence à l'USTHB)
Mr. Y. K. Benkahla (Maître de conférence à l'USTHB)
Mr. S. Chegrouche (Directeur de recherche au CRND)

Président
Directrice de thèse
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND) en collaboration avec le Laboratoire de génie de la réaction du département génie chimique et cryogénie de l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (USTHB).

En premier lieu, mes vifs remerciements s'adressent à mon directeur de thèse le professeur Aicha Bensmaili, de m'avoir accepté dans son équipe de recherche du laboratoire génie de la réaction et de m'avoir fait bénéficier de son expérience et de sa compétence.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur Kamel Daoud d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de Doctorat.

Je souhaite remercier les membres du jury, Messieurs Mourad Keddami, Mohamed Belmadani, Youb Khaled Benkahla et Salah Chegrouche qui m'ont fait l'honneur de lire et juger ce travail et de participer au jury. Je les remercie sincèrement.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidé à effectuer le travail de réalisation des cellules de diffusion et de caractérisations (DRX, ATD/ATG, FTIR, MEB, granulométrie et Adsorption d'azote) en particulier les collègues du CRND, du CRNA et du CRNB.

Pour finir, j'adresse mes remerciements chaleureux à ma famille pour leurs soutiens au long de ces années d'études.

*A la mémoire de mon père,
A ma chère mère,
A ma femme et mes deux enfants Yacine et Asma,
A toute ma famille,
A tous ceux qui me sont chers.*

Résumé

L'objet de ce travail est d'étudier le transfert d'un soluté interactif (uranium) à travers un matériau argileux. Une étude expérimentale en conditions statiques a été menée dans le but de quantifier la rétention de l'uranium sur une smectite sodique en fonction des paramètres opératoires suivants: pH, force ionique, masse de l'adsorbant, concentration initiale d'uranium, présence de CO₂ et de la matière organique naturelle (MON). Une étude de titrage potentiométrique acido-basique pour la détermination des propriétés de surface de la smectite et de deux oxydes simples (quartz et alumine) est également menée. Nous avons modélisé les données de la sorption de l'uranium par la smectite sodique et du titrage potentiométrique des matériaux étudiés (smectite sodique, quartz et alumine) par le code de calcul FITEQL 4.0 en utilisant le modèle de la double couche diffuse.

Pour caractériser le transport diffusif d'uranium couplé aux interactions chimiques à travers des argiles compactées, une étude expérimentale a été menée en utilisant des cellules de diffusion. Pour la formulation de l'équation de diffusion basée sur les lois de Fick, nous avons utilisé le modèle de diffusion dans le pore et le modèle de la diffusion de surface. Le coefficient de diffusion d'uranium apparent a été mesuré à une température de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ en utilisant des pastilles d'argile avec des densités sèches qui varient entre 1.4 et 2.4 kg/dm³.

La résolution numérique de l'équation de diffusion effectuée à l'aide d'un programme informatique écrit en Turbo Pascal que nous avons développé, ce programme est basé sur la méthode de Newton-Raphson. Pour la partie simulation, ce même programme numérique nous a permis aussi de tracer les profils théoriques de la concentration d'uranium à travers les pastilles d'argile en fonction du temps et de l'épaisseur des échantillons. Les résultats de la simulation de transfert d'uranium à travers l'argile compactée sont comparés aux données expérimentales.

Abstract

In present study, we have investigated the transfer of uranium through compacted clay. The adsorption behavior of U (VI) on a purified Na-smectite suspension is studied using batch adsorption experiments and surface complexation modeling. The sorption of uranium was investigated as a function of pH, uranium concentration, solid to liquid ratio, effect of natural organic matter (NOM) and NaNO₃ background electrolyte concentration. The potentiometric titration values and uptake of uranium in the sodium smectite suspension were simulated by FITEQL 4.0 program using a two sites model, which is composed of silicate and aluminum reaction sites. We compare the acidity constants values obtained by potentiometric titration from the purified sodium smectite with those obtained from single oxides (quartz and alumina). The modeling study shows that, the convergence during DLM modeling is related to the best estimation of the edge site surface from the N₂-BET specific surface area, SSA_{BET}.

In the compacted clay, the main transport mechanism is assumed to be diffusion under natural conditions. Therefore, some diffusion experiments are conducted, the diffusion tests are realised with the "In- diffusion method". The experimental data are then used to calculate the apparent diffusion coefficient of the uranium, and simulate the migration of uranium with a numerical programme based on Newton-Raphson method which can deal with coupled chemistry-diffusion equations. The validity of this approach is tested by comparing the numerical simulations with the results of diffusion experiments of uranium through pellets clay. The comparison between the experimental results and the simulations shows a good agreement.

SOMMAIRE

Introduction générale	16
Chapitre I : Revue Bibliographique	20
I.1. Chimie de l'uranium	20
I.1.1. Propriétés physico chimiques.....	21
I.1.2. Chimie de l'uranium en solution.....	21
I.1.3. Rétention de l'uranium par les argiles et minéraux argileux.....	22
I.2. Les argiles	24
I.2.1. Nature et propriétés des argiles.....	24
I.2.2. Propriétés acido-basiques des suspensions argileuses.....	26
I.2.3. Charge de surface des argiles.....	27
a) Charge permanente du feuillet.....	27
b) Charge de bordure du feuillet.....	28
I.2.4. Calcul de la densité de charge surfacique.....	29
I.2.5. Evaluation de la densité nette de charge du proton σ_H	30
I.2.6. Détermination du point de charge nulle	31
I.3. Modèles d'interface solide- solution	31
I.4. Etude critique de l'interaction ions uranyles- smectite	32
I.4.1. Sorption de l'uranium par les minéraux argileux.....	32
I.4.2. Quelques études citées dans la littérature concernant le transfert diffusif de l'uranium à travers l'argile compactée	38
I.5. Etude de la diffusion couplée à l'interaction chimique	39
I.5.1. Aspects théoriques.....	40
I.5.1.1. Diffusion moléculaire en solution aqueuse.....	40
I.5.1.2. Diffusion dans les milieux poreux (argiles compactées).....	41
I.5.1.3. Diffusion couplée à des interactions chimiques.....	43
I.5.1.4. Modèle de la diffusion surfacique.....	43
I.5.2. Méthodes de mesure des coefficients de diffusion.....	45
I.5.2.1. Méthodes transitoires.....	45
- Diffusion vers le solide « in- diffusion» : Cellule à un réservoir	45
I.5.2.2. Méthode de régime permanent	46
- Diffusion à travers l'argile (<i>through-diffusion</i>).....	46
I.6. Résolution numérique d'un problème de couplage chimie- diffusion	48
I.6.1. Résolution des systèmes et d'équations non linéaires par la méthode de Newton Raphson	48
I.6.2. Méthode des différences finies centrées.....	49
a) Principe de la méthode des différences finies	49
b) Calcul du coefficient de diffusion par la méthode des différences finies.....	51
I.7. Conclusion partielle	51

Chapitre II : Matériels et Méthodes	53
II.1. Matériaux utilisés et techniques de caractérisations	53
II.1.1. Matériaux utilisés dans cette étude.....	53
II.1.2. Préparation de la smectite sodique.....	54
II.2. Techniques de caractérisations	54
II.2.1. Distribution granulométrique.....	54
II.2.2. Analyse minéralogique (DRX).....	57
II.2.3. Mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote (isothermes B.E.T.)...61	
II.2.4. Mesure de la distribution de la taille des pores.....	63
II.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	65
II.2.6. Analyses TG/ATD.....	67
II.2.7. Analyse infrarouge FTIR.....	68
II.3. Elaboration des pastilles d'argile	71
II.3.1. Protocole d'élaboration	71
II.3.2. Caractérisation des pastilles d'argile élaborées.....	71
a) Mesure de densité par pycnomètre à Hélium.....	72
b) Mesure de porosité par porosimétrie à mercure.....	72
• Principe.....	72
• Mode opératoire.....	72
• Mesure de la taille des pores : Loi de Washburn.....	74
c) Méthode de calcul de la tortuosité et de la constrictivité.....	74
II.4. Résultats de mesure par porosimétrie à mercure	77
a) Calcul de la distribution de la taille des pores.....	77
b) Résultats de la porosité, tortuosité et constrictivité	80
II.5. Conclusion partielle	84
Chapitre III : Etude expérimentale de la sorption d'uranium sur une smectite sodique	85
III.1. Spéciation aqueuse de l'uranium	85
Introduction	
III.1.1. Constantes thermodynamiques et réactions de la spéciation aqueuse d'uranium.....	86
III.1.2. Calcul de la distribution des espèces uranyles aqueuses.....	86
III.2. Etude des essais en discontinu d'adsorption d'uranium sur la smectite sodique ...90	
III.2.1. Etude paramétrique de l'interaction uranium/smectite- Na	91
• Protocole expérimental des essais en discontinu.....	91
III.2.2. Méthode de calcul de l'uranium adsorbé.....	92
III.2.3. Résultats et discussion	92
III.2.3.1. Cinétique d'adsorption d'uranium	92
III.2.3.2. Effet de la concentration initiale des ions uranyles	93
III.2.3.3. Effet de la masse d'adsorbant.....	94
III.2.3.4. Effet du pH.....	95
III.2.3.5. Effet de la force ionique.....	97
III.2.3.6. Effet de la matière organique	100
III.2.3.7. Coefficient de distribution, K_d	102

III.3. Titrages acide- base des suspensions argileuses par mesures potentiométriques.....	108
III.3.1 Appareillage.....	108
III.3.2. Protocole expérimental du titrage potentiométrique.....	109
III.3.3. Résultats et discussion	110
III.3.3.1. Détermination du point de charge nulle (PCN).....	110
III.3.3.2. Calcul de la quantité surfacique de charge et de la densité de charge nette de surface σ_H	111
III.4. Conclusion partielle.....	113
Chapitre IV: Modélisation des propriétés acido-basiques de la smectite sodique et de la sorption d'uranium.....	116
IV.1. Paramètres de la modélisation des propriétés de surface des minéraux argileux étudiés.....	117
IV.2. Modèles de la sorption des ions uranyles par la smectite sodique	118
IV.2.1. Les modèles dits « non électrostatiques ».....	118
IV.2.2. Les modèles de complexation de surface.....	120
a) Modèle à capacité constante (CCM)	123
b) Modèle de la double couche diffuse (DLM).....	123
c) Modèle de la triple couche (TLM).....	124
IV.3. Description du code de calcul FITEQL 4.0.....	126
IV.4. Description des paramètres du modèle de la double couche diffuse (DLM) utilisé dans cette étude	130
IV.5. Résultats de la modélisation des propriétés de surface de la smectite sodique et des oxydes SiO₂ et Al₂O₃	134
IV.5.1. Valeurs des paramètres du modèle DLM pour le titrage acido- basique.....	134
IV.5.2. Modélisation des courbes de titrage acide-base.....	135
IV.6. Résultats de la modélisation de la sorption d'uranium sur la smectite sodique	138
IV.6.1. Paramètres utilisés pour la modélisation des données de sorption de l'uranium sur la smectite- Na.....	138
IV.6.2. Corrélation entre surface spécifique et pourcentage simulé de sorption.....	140
IV.6.3. Modélisation des courbes de la sorption d'uranium sur la smectite sodique.....	141
IV.7. Conclusion partielle	144
Chapitre V : Etude expérimentale et modélisation de la diffusion d'uranium couplée aux interactions chimiques.....	146
V.1. Etude de la diffusion d'uranium à travers une argile compactée par des expériences en cellules de diffusion.....	147
V.1.1. Généralités.....	147
V.1.2. Manipulations en cellules de diffusion.....	148
V.1.2.1. Dispositif expérimental.....	148
V.1.2.2. Protocole expérimental.....	148
V.1.2.3. Expériences de désorption d'uranium sur les pastilles d'argiles.....	149

V.2. Résultats expérimentaux et discussion	151
V.2.1. Calcul des coefficients de diffusion	151
V.2.1.1. Calcul du Coefficient de diffusion D_0 et effectif D_e des ions uranyles.....	151
V.2.1.2. Comparaison entre les valeurs de D_0 et D_e trouvées dans cette étude avec celles données dans la littérature.....	155
V.2.2. Profils expérimentaux de la concentration d'uranium dans les pastilles d'argile	158
V.2.3. Calcul du coefficient de diffusion apparent	163
V.2.3.1. Calcul du coefficient de diffusion apparent par la méthode Newton-Raphson.....	163
V.2.3.2. Equations du modèle, conditions initiales et aux limites.....	164
V.2.3.3. Comparaison entre les valeurs de D_a obtenues dans cette études et celles données dans la littérature.....	166
V.2.3.4. Calcul du coefficient de diffusion effectif d'uranium par la méthode de NewtonRaphson.....	168
V.2.3.5. Calcul des coefficients de diffusion apparent par la méthode des différences finies centrées.....	170
V.2.3.6. Comparaison entre les valeurs des coefficients de diffusion apparents obtenues par la méthode de Newton Raphson et par la méthode des différences finies centrée.....	172
V.2.3.7. Corrélation entre les coefficients de diffusion apparents et effectif et les propriétés intrinsèques du matériau étudié.....	172
V.2.4. Simulation des profils de concentration d'uranium dans les pastilles d'argile	174
V.2.4.1. Calcul des profils de concentration	174
V.2.4.2. Courbes simulées des profils de concentration d'uranium.....	174
V.2.4.3. Comparaison entre résultats expérimentaux et simulés des profils de concentration.....	177
V.3. Conclusion partielle	179
Conclusion générale	181
Références bibliographiques	184
Annexes	194

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I.1. Représentation schématique de la structure d'une argile 2:1 (d'après Grim, 1968).....	26
Figure I.2. Cellule de diffusion à un réservoir (In- diffusion).....	46
Figure I.3. Dispositif de « through- diffusion ».....	47
Figure I.4. Schéma représentant la mesure de la concentration des ions diffusants par la méthode des différences finies centrées.....	50

Chapitre II :

Figure II.1. Photo d'une poudre d'argile.....	54
Figures II.2. Distributions granulométriques de la smectite sodique, de l'alumine et du quartz.....	56
Figure II.3. Diagramme de diffraction des rayons X de la bentonite brute et de la smectite- Na	58
Figure II.4. Diagramme de diffraction des rayons X de l'alumine.....	60
Figure II.5. Diagramme de diffraction des rayons X du quartz.....	60
Figure II.6 a. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote pour la smectite sodique.....	62
Figure II.6b. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote pour l'alumine.	62
Figure II.6c. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote pour le quartz.....	62
Figure II.7. Détermination du volume microporeux de la smectite sodique par la méthode <i>t- plot</i>	63
Figure II.8a. Distribution de la taille des pores d'une smectite sodique par la méthode BJH.....	64
Figure II.8b. Distribution de la taille des pores de l'alumine par la méthode BJH.....	64
Figure II.8c. Distribution de la taille des pores du quartz par la méthode BJH.....	64
Figure II.9a. Micrographie MEB d'une argile brute.....	65
Figure II.9b. Micrographie MEB d'une smectite sodique.....	66
Figure II.10. Analyse EDS d'un échantillon d'argile brute.....	66
Figures II.11. Courbes ATG et ATD d'une argile brute et d'une smectite sodique	67
Figure II.12 : (a) Spectre IR de la smectite sodique.(b) Spectre infrarouge de la smectite sodique, zoom et identification des différentes bandes de vibration dans la zone des 400 à 1200 cm^{-1}	70
Figure II.13. Matrice et poinçon de compactage utilisés pour l'élaboration des pastilles d'argile.....	71
Figure II.14. Pastilles d'argile élaborées avec des densités sèches variables.....	71
Figure II.15. Photo d'un porosimètre à mercure (Auto 9015, Micromeritics) et d'un pénétromètre	73
Figure II.16. Schéma d'un pénétromètre.....	74

Figure II.17. Interprétation de la porosité dans le cas de pores directs ou de pores tortueux.....	75
Figure II.18. Courbes de porosimétrie à mercure d'un échantillon d'une argile brute et d'une smectite sodique	78
Figure II.19. Distribution de la taille des pores d'un échantillon d'une bentonite brute et d'une smectite sodique.....	78
Figure II.20. Variation des volumes poreux en fonction de la taille des pores des pastilles à différentes densités.....	79
Figure II.21. Distribution de la taille des pores des pastilles d'argile avec des densités sèches allant de 1.2 à 2.4 g/cc.....	79
Figure II.22. Variation de la porosité en fonction de la densité sèche des pastilles d'argile.....	82
Figure II.23. Variation de la tortuosité en fonction de la densité des pastilles argileuses.....	82
Figure II.24. Variation de la constrictivité en fonction de la densité des pastilles argileuses.....	83
Figure II.25. Variation de la tortuosité en fonction de la porosité des pastilles argileuses.....	83
Figure II.26. Variation de la constrictivité en fonction de la porosité des pastilles argileuses.....	84

Chapitre III :

Figure III.1. Distribution des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH: (a) $[U(VI)]_i = 1 \text{ mg/L}$ avec présence de CO_2 (b) $[U(VI)]_i = 1 \text{ mg/L}$ en absence de CO_2	88
Figure III.2. Distribution des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH: (c) $([U(VI)]_i) = 20 \text{ mg/L}$ avec présence de CO_2 (d) $([U(VI)]_i) = 20 \text{ mg/L}$ en absence de CO_2	89
Figure III.3. Effet du temps de contact sur l'adsorption d'uranium par la smectite sodique.....	93
Figure III.4. Effet de la concentration initiale d'uranium sur l'adsorption d'uranium par la smectite sodique.....	94
Figure III.5. Variation du pourcentage d'adsorption d'uranium avec la masse d'adsorbant.....	95
Figure III.6. Pourcentages d'U (VI) adsorbé en fonction du pH en présence du CO_2 atmosphérique.....	97
Figure III.7a. Influence de la force ionique sur la sorption de l'uranium par la smectite sodique avec : $[U(VI)]_i = 1 \text{ mg/L}$	98
Figure III.7b. Influence de la force ionique sur la sorption de l'uranium par la smectite sodique avec : $[U(VI)]_i = 5 \text{ mg/L}$	98
Figure III.7c. Influence de la force ionique sur la sorption de l'uranium par la smectite sodique avec : $[U(VI)]_i = 10 \text{ mg/L}$	99

Figure III.7d. Influence de la force ionique sur la sorption de l'uranium par la smectite sodique avec : $[U(VI)]_i = 20 \text{ mg/L}$	101
Figure III.8. Influence de l'acide humique sur la sorption de l'uranium par la smectite sodique (a) $[U(VI)]_i = 1 \text{ mg/L}$. (b) $[U(VI)]_i = 10 \text{ mg/L}$	101
Figure III.9a. Évolution de la valeur $\text{Log } K_d$ en fonction de pH : $[U(VI)]_i = 1 \text{ mg/L}$	105
Figure III.9b. Évolution de la valeur $\text{Log } K_d$ en fonction de pH : $[U(VI)]_i = 5 \text{ mg/L}$	105
Figure III.9c. Évolution de la valeur $\text{Log } K_d$ en fonction de pH : $[U(VI)]_i = 10 \text{ mg/L}$	106
Figure III.9d. Évolution de la valeur $\text{Log } K_d$ en fonction de pH : $[U(VI)]_i = 20 \text{ mg/L}$	106
Figure III.10. Photo de l'appareillage utilisé pour le titrage acido- basique.....	110
Figure III.11. Densités surfaciques de charges en fonction du pH et de la force ionique, pour la smectite- Na.....	112
Figure III.12. Densité de charge nette du proton en fonction du pH et de la force ionique, pour l'alumine.	112
Figure III.13. Densité de charge nette du proton en fonction du pH et de la force ionique, pour le quartz.....	113

Chapitre IV:

Figure IV.1. Représentation schématique de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel en fonction de la distance à la particule.....	122
Figure IV.2. Distribution des charges à l'interface solide/solution et variation du potentiel en fonction de la distance par rapport au solide dans le cas du modèle de la double couche diffuse.....	123
Figure IV.3. Distribution des charges à l'interface solide/solution et variation du potentiel en fonction de la distance par rapport au solide dans le cas du modèle de la triple couche.....	124
Figure IV.4: Distribution des charges à l'interface solide/solution et variation du potentiel en fonction de la distance par rapport au solide dans le cas du modèle de la triple couche.....	125
Figure IV.5. Densités surfaciques de charges en fonction du pH et de la force ionique, pour la smectite- Na. Données expérimentales (symboles) et courbes calculées (lignes continues) à partir du modèle DLM.....	137
Figure IV.6. Densité de charge nette du proton en fonction du pH et de la force ionique, pour l'alumine. Données expérimentales (symboles) et courbes calculées (lignes continues) à partir du modèle DLM.....	137

Figure IV.7. Densité de charge nette du proton en fonction du pH et de la force ionique, pour le quartz. Données expérimentales (symboles) et courbes calculées (lignes continues) à partir du modèle DLM.....	138
Figure IV.8a et b. Pourcentages de sorption de l'uranium sur la smectite- Na en fonction du pH. Les symboles représentent les points expérimentaux et les lignes, les simulations du modèle DLM.....	143
Figure IV.8c. Pourcentages de sorption de l'uranium sur la smectite- Na en fonction du pH. Les symboles représentent les points expérimentaux et les lignes, les simulations du modèle DLM.....	144

Chapitre V:

Figure V.1. Vue schématique et photo de la cellule de diffusion.....	150
Figure V.2. Variation du coefficient de diffusion effectif en fonction de la densité sèche des pastilles d'argile.....	153
Figure V.3. Variation du coefficient de diffusion effectif en fonction de la porosité des pastilles d'argile	154
Figure V.4. Variation du coefficient de diffusion effectif en fonction de la tortuosité des pastilles d'argile.....	154
Figure V.5. Variation du coefficient de diffusion effectif en fonction de la constrictivité des pastilles d'argile	155
Figure V.6. Variation de la concentration d'uranium en fonction du temps et de la densité des pastilles d'argile : $\rho = 1,4 \text{ g/cc}$	159
Figure V.7. Variation de la concentration d'uranium en fonction du temps et de la densité des pastilles d'argile : $\rho = 1,8 \text{ g/cc}$	160
Figure V.8. Variation de la concentration d'uranium en fonction du temps et de la densité des pastilles d'argile : $\rho = 2,4 \text{ g/cc}$	161
Figure V.9. Comparaison des données expérimentales de la concentration d'uranium dans la pastille d'argile en fonction du temps et de la densité des pastilles d'argile.....	162
Figure V.10. Courbes simulées des profils de concentration d'uranium en fonction du temps et de la densité des pastilles d'argile.....	176
Figure V.11. Comparaison entre les profils expérimentaux et simulés de la concentration d'uranium en fonction du temps et de la densité des pastilles d'argile.....	178

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I.1. Valeurs de coefficients de diffusion à dilution infinie (Melkior, 2005).....	41
---	----

Chapitre II :

Tableau II.1. Distribution granulométrique des matériaux étudiés.....	55
Table II.2. Paramètres de textures obtenus à partir de l'adsorption de N ₂ à 77K.....	61
Tableau II.3. Fréquences de vibrations IR des liaisons de la smectite sodique.....	68
Tableau II.4. Propriétés physiques des pastilles d'argile en fonction de la densité	81
Tableau II.5. Relations entre les propriétés intrinsèques des pastilles d'argiles (porosité, densité, tortuosité et constrictivité).....	81

Chapitre III :

Tableau III.1. Constantes thermodynamiques utilisées pour déterminer la spéciation aqueuse d'uranium.	86
Tableau III.2. Valeurs des coefficients de distribution d'U (VI) obtenues avec la smectite -Na en fonction du pH et de la force ionique, [U (VI)] _i = 1 mg/L.....	104

Chapitre IV :

Tableau IV.1. Paramètres des modèles de complexation de surface.....	126
Tableau IV.2. Paramètres du modèle DLM du titrage potentiométrique	135
Tableau IV.3. Paramètres du modèle DLM utilisés pour la modélisation des données de sorption de l'uranium sur la smectite- Na.....	140

Chapitre V :

Tableau V.1. Porosité, tortuosité et constrictivité des pastilles d'argile avec différentes densités. Coefficient de diffusion effectif D_e pour les ions uranyles.....	153
Tableau V.2. Sommaire des coefficients de diffusion D_0 et D_e des espèces uranyles donnés dans la littérature.....	156
Tableau V.3. Coefficient de diffusion apparent de l'uranium à travers les pastilles d'argile, obtenus par la méthode de Newton- Raphson	165
Tableau V.4. Sommaire des coefficients de diffusion D_a des espèces uranyles donnés dans la littérature.	167

Tableau V.5. Valeurs des coefficients de diffusion effectifs et de surface de l'uranium à travers les pastilles d'argile, obtenus par la méthode de Newton- Raphson	169
Tableau V.6. Valeurs du coefficient de diffusion apparent obtenues par la méthode des différences finies centrées.....	171
Tableau V.7. Comparaison des valeurs du coefficient de diffusion apparent obtenues par la méthode de Newton Raphson et la méthode des différences finies centrées.....	172

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISES

Symbole	Définition	Unité
ε	Porosité	
τ	Tortuosité	
δ	Constrictivité	
p	Pression exercée par le mercure	psia
ρ	Densité du matériau	g/cc
K_+^{int}	Constantes intrinsèques de protonation	
K_-^{int}	Constantes intrinsèques de déprotonation	
θ	Angle de contact à l'interface solide-mercure liquide	deg
Ψ_0	Potentiel de surface du matériau	V
a	Quantité initiale de solide	g
a_m	Concentration massique de solide	g/L
C	Concentration de la solution	mol/l
C_a	Concentration d'acide	mol/L
C_b	Concentration de base	mol/L
C_o	Concentration initiale de la solution	mol/L
D_p	Coefficient de diffusion de pore	m^2/s
d_s	Densité totale de sites de surface du solide	sites/nm ²
D_s	Coefficient de diffusion surfacique	m^2/s
F	Constante de Faraday	Coulombs/eq
I	Force ionique	mole/l
J	Flux de masse	mole/m ² .s
N	Nombre d'Avogadro	mole ⁻¹
N_s	Le nombre de sites de surface	mole
pKa	Log constante de dissociation acide	
PCN	Point de Charge Nulle	
Q_H	Charges de surfaces des bords	mol.g ⁻¹
r	Rayon hydraté moyen de l'ion qui diffuse	Å
R	Rayon du pore	nm
t	Temps	s
T	Température	K
S_{BET}	Surface spécifique Brunauer-Emmett-Teller	m ² /g
TOT_{SOH}	Concentration totale de sites de surface	mol/L
V_f	Critère de la qualité de l'ajustement par le code FITEQL	
V_i	Volume initial de suspension	L
V_t	Volume total de suspension	L
x	Distance	m
ΔQ_{solide}	Ecart à l'électroneutralité	mol/L
η	Viscosité de la solution	Pa.s
σ	Densité de charge surfacique	mol/m ²
σ_H	Densité de charge nette du proton	C.m ⁻²

Introduction générale

De nombreuses sources de pollution contribuent à la présence de contaminants dans les sols et les eaux souterraines, telles que les phénomènes d'infiltration, les activités agricoles (utilisation de pesticides) et le stockage des déchets dans des sites d'enfouissement techniques. Ces produits peuvent s'infiltrer jusqu'à la surface des nappes et contaminent ainsi les eaux souterraines et des nappes phréatiques. L'éventualité d'un tel impact sur l'environnement et la qualité des eaux a suscité un intérêt croissant du monde scientifique et explique pourquoi le transport réactif est devenu un domaine de recherche important au cours des dernières décennies.

La mise en place de sites de stockage ou d'entreposage de déchets sûrs nécessitent en effet une meilleure description et prédiction du devenir des contaminants dans les milieux poreux souterrains. Ce qui explique l'intérêt croissant porté pour l'étude du transfert des espèces chimiques et à sa modélisation. Le vecteur principal de la dispersion des polluants dans l'environnement est l'eau, par conséquent, le site de stockage des déchets est choisi dans des matériaux imperméables. Dans ces conditions, le mécanisme de transfert considéré comme majoritaire est la diffusion. Compte tenu du couplage entre les mécanismes de transport (diffusion) et les interactions chimiques, la compréhension des processus de transfert des radioéléments dans les sols en vue de leur modélisation est primordiale. Les solutés transportés par les eaux souterraines à travers le sol et le sous-sol sont soumis à un certain nombre de processus : processus de transport, réactions chimiques en phase liquide et interactions avec la matrice solide contenant des ligands organiques. Le transport de masse en milieux poreux est ainsi influencé par une grande variété de processus physiques et chimiques.

Ainsi, l'objectif de ce travail est de présenter une approche expérimentale et de modélisation pour la résolution de l'équation de transport réactif appliquée au couplage chimie- diffusion d'uranium à travers une argile compactée. Le choix de ce matériau est dicté par deux facteurs essentiels; l'importance des réserves algériennes en argile, et la structure et composition chimique de ce matériau, riche en site fonctionnel d'échange et de rétention des contaminants. Notre étude est restreinte à l'identification et à la quantification des mécanismes prépondérants impliqués dans le transfert d'uranium dans un matériau argileux. Une étude des propriétés acido-basiques de surface et de complexation des suspensions solides (smectite sodique et de deux oxydes simples le quartz et l'alumine) a été réalisée dans

le but d'obtenir des données qu'on peut intégrer dans un modèle de complexation de surface pour prévoir la sorption de l'uranium par le matériau argileux.

Ce manuscrit est constitué de cinq chapitres :

La première partie de ce travail de recherche est introductive, elle revient d'abord sur la description de la chimie de l'uranium et des propriétés d'un milieu argileux. Elle est ensuite consacrée à la définition des équations du transport réactif et à sa quantification. Dans ce **premier chapitre** nous avons présenté donc les aspects théoriques nécessaires à la compréhension des mécanismes de transfert d'un contaminant en milieu poreux saturé, ainsi que les propriétés chimiques d'uranium et l'affinité de cet élément pour les minéraux argileux. Nous décrirons brièvement les principaux modèles d'interfaces solide- solution utilisés dans la littérature pour rendre compte de la charge de surface des minéraux argileux et leurs propriétés de rétention. Une étude critique détaillée des travaux cités dans la littérature sur l'interaction argile- ions uranyles et la description du processus de « sorption » d'uranium sur des minéraux argileux et également présentée. Nous tenterons de rendre compte de l'état de l'art concernant les propriétés de rétention des minéraux argileux et nous discuterons de quelques données citées dans la littérature concernant ce domaine. La synthèse bibliographique effectuée nous a permis de cerner les domaines de validité des modèles utilisés dans la littérature pour la description du transport de soluté réactif en milieu poreux saturé. Ce chapitre présente aussi l'approche numérique que nous avons développée pour étudier le transport de soluté soumis à des interactions chimiques dans les milieux poreux consolidés.

Le **deuxième chapitre** sera consacré à la description des méthodes de préparation et d'élaboration de nos échantillons (poudre et pastilles) utilisés dans cette étude, à la caractérisation des minéraux argileux préparés en utilisant des techniques diverses (*DRX*, *FTIR*, adsorption de l'azote, porosimétrie à mercure, etc...). Ces différentes méthodes de caractérisation nous ont permis de déterminer la structure et la texture des échantillons étudiés (surface spécifique, volume poreux, distribution de la taille des pores, groupements de surface, phases cristallines, etc...). La porosimétrie à mercure nous a permis aussi de déterminer les propriétés intrinsèques des pastilles élaborées (porosité, taille des pores, distribution de la taille des pores, densité, tortuosité et constrictivité), sur la base des résultats trouvés diverses corrélations entre ces différents paramètres ont été proposées.

Le **troisième chapitre** présente les résultats expérimentaux des expériences de sorption de l'uranium sur une smectite sodique et les résultats de titrage potentiométrique acido-basiques des suspensions argileuses et des deux oxydes primaires (quartz et alumine).

Nous avons entrepris des expériences en discontinu pour identifier les interactions chimiques mises en jeu entre l'uranium et l'argile. Les propriétés de rétention ont été étudiées en prenant en compte l'influence des paramètres opérations suivants : pH, force ionique, dose de l'adsorbant, rapport S/L, présence du CO₂ atmosphérique et présence de la matière organique. Les résultats du titrage potentiométrique vont nous permettre de déterminer les propriétés acido-basiques de surface des matériaux étudiés. La description de l'approche expérimentale utilisée dans ce travail pour étudier les interactions entre la smectite sodique et les ions uranyles est également présentée dans ce chapitre. L'objectif recherché est de déterminer l'effet des différents paramètres opératoires, à l'aide d'expériences réalisées en discontinus, dans le but de construire un modèle permettant de quantifier la rétention des ions uranyles par la smectite sodique.

Le **chapitre IV** est consacré à la modélisation des données de sorption de l'uranium sur la smectite sodique et des données du titrage potentiométrique des matériaux étudiés (smectite sodique, quartz et alumine). Pour déterminer les propriétés de complexation de surface des suspensions argileuses, nous avons utilisé un modèle de la double couche diffuse (DLM : Diffuse Layer Model), ce modèle peut prendre en considération les interactions électrostatiques en surface des suspensions solides, étant donné que les constantes d'acidités et les constantes d'équilibres déterminées avec ce modèle dépendent fortement des conditions du milieu (pH et force ionique). En outre, les interactions ayant lieu à la surface des suspensions argileuses du fait de la présence de charges de surface, peuvent intervenir dans les réactions de complexation de l'uranium avec les sites de surface de l'argile étudiée. En utilisant les titrages potentiométriques (acido-basique), les concentrations en sites actifs des solides étudiés ont été déterminées. Le calcul des constantes de protonation et de déprotonation a été réalisé en modélisant les courbes de titrage potentiométriques au moyen du code *FITEQL 4.0* en appliquant le modèle *DLM*. La modélisation des courbes de sorption d'uranium en fonction du pH, a été également réalisée à l'aide du code de calcul *FITEQL4.0*. Ce code permet la modélisation des données expérimentales à l'aide des principaux modèles de complexation de surface, dont le modèle *DLM* utilisé dans ce travail.

Le **chapitre V** résume les résultats des expériences de diffusion de l'uranium dans des cellules de diffusion saturées en eau. Dans ce chapitre, une étude expérimentale a été menée en utilisant des cellules de diffusion pour caractériser le transport diffusif d'uranium à travers des argiles compactées. La partie transport est déterminée par des expériences de diffusion en utilisant de la méthode "in- diffusion" en régime transitoire. Pour la formulation de l'équation de diffusion, nous avons utilisé le modèle de diffusion dans le pore en tenant compte aussi de

la diffusion de surface. Ce modèle de diffusion est basé sur les lois de diffusion de Fick pour étudier le transport diffusif d'uranium à travers les pastilles d'argile. Le coefficient de diffusion d'uranium apparent a été mesuré à une température de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ en utilisant des pastilles d'argile avec des densités sèches qui varient entre 1.4 et 2.4 kg/dm^3 et une concentration initiale d'uranium dans la solution aqueuse égale à 20 mg/L.

Un programme informatique écrit en Turbo Pascal a été utilisé pour le calcul numérique des valeurs des coefficients de diffusion apparents et effectifs d'uranium à travers les pastilles d'argile. Ce programme informatique développé utilise la méthode de Newton-Raphson pour la résolution des équations de diffusion couplées à la sorption basée sur les lois de Fick, afin de résoudre les systèmes d'équations non linéaire posés dans cette étude. A titre comparatif, la méthode des différences finies centrées est également utilisée dans ce travail pour calculer les valeurs des coefficients de diffusion apparents de l'uranium en fonction de la densité des pastilles argileuses. Pour la partie simulation, ce même programme numérique nous a permis aussi de tracer les profils théoriques de la concentration d'uranium à travers les pastilles d'argile en fonction du temps et de l'épaisseur des échantillons.

Pour finir, nous concluons ce travail sur le rôle des matériaux argileux dans la rétention de l'uranium dans les sites de stockage à base d'argile, et nous résumons les conclusions de cette étude en mettant l'accent sur l'importance et la contribution de la modélisation dans le domaine de recherche sur le transfert des contaminants à travers les milieux argileux en particulier, et à travers les milieux poreux en générale.

Chapitre I : Revue bibliographique

Les questions liées au transfert des contaminants dans les sols et au stockage des déchets sont toujours d'actualité (utilisation des pesticides, confinement et entreposage des déchets, migration des radionucléides à partir d'un site de stockage, etc...). Ce qui montre l'intérêt croissant de l'étude du transfert des solutés à travers différents types de sols dans le domaine du génie chimique et de l'environnement. L'objectif de ces études est de protéger l'homme et son environnement contre toute émission ou propagation de matières dangereuses. La connaissance et la compréhension des mécanismes de transfert et du devenir d'éléments toxiques chimiques et radiologiques dans la biosphère constituent donc un enjeu capital pour permettre une bonne estimation des risques sanitaires et écologiques.

L'objectif recherché dans ce chapitre est de faire le point sur l'état actuel des connaissances des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors du transfert de solutés dans les milieux poreux argileux. Ce premier chapitre sera articulé en deux parties. Dans une première partie, après une description succincte des matériaux argileux et de la chimie de l'uranium, nous présenterons une formulation générale des phénomènes chimiques qui seront nécessaires à la modélisation de la sorption de l'uranium sur un matériau argileux. La deuxième partie, elle sera consacrée à une formulation générale du phénomène de diffusion couplée à la chimie (couplage chimie – diffusion), qui représente les équations de diffusion des contaminants, en se basant sur les lois de Fick.

La fixation ionique intervient également dans la problématique du confinement des déchets nucléaires par des barrières en argile. Il est important d'éviter toute fuite des ions radioactifs vers les milieux naturels à travers les barrières ouvragées. L'optimisation du coefficient de diffusion et de la capacité de fixation des ions polluants agit dans ce sens.

I.1. Chimie de l'uranium

L'uranium est un élément toxique à la fois chimique et radiologique. C'est un élément que l'on retrouve à faible concentration dans l'environnement, sauf lors de pollutions causées par les activités humaines. Du fait de sa forte réactivité, l'ion uranyle peut se complexer à de nombreux constituants du sol, qu'ils soient minéraux ou organiques.

L'activité minière liée à l'extraction de l'uranium pour le cycle électronucléaire a produit dans l'environnement des quantités considérables de sédiments ou déchets miniers riches en uranium. Certains de ces sites contaminés sont des sources de la contamination locale en uranium d'eaux de nappes. De nombreuses réactions chimiques peuvent contrôler la mobilité de l'uranium dans les sols, elles dépendent de l'état d'oxydation de l'uranium et des conditions physico-chimiques du milieu.

Le cation uranyle UO_2^{2+} est un composé d'intérêt majeur lorsque l'on s'intéresse à la thématique du stockage des déchets nucléaires en couches géologiques profondes.

I.1.1. Propriétés physico chimiques

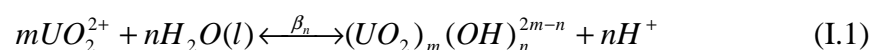
La structure électronique de l'uranium ($[Rn] 5f^3 6d^1 7s^2$, numéro atomique 92) met en évidence six électrons capables de participer à des liaisons chimiques. En plus du degré d'oxydation 0 correspondant à l'uranium métallique, seuls les degrés d'oxydation de +III à +VI sont connus (Choppin, 1983; Wanner et Forest, 1992).

La chimie de l'uranium en solution est complexe du fait de nombreuses propriétés de réaction du radionucléide et de l'hydrolyse des ses ions avec la formation d'espèces polynucléaires. Dans la solution du sol et en condition oxydante, l'uranium est présent à l'état d'oxydation +VI et peut former un grand nombre de complexes inorganiques ou organiques. C'est un radioélément radioactif possédant trois principaux isotopes naturels : l' ^{234}U à 0,0057%, l' ^{235}U à 0,719% et l' ^{238}U à 99,275% qui se désintègrent en émettant des rayonnements principalement α .

L'uranium possède différents états d'oxydation : U (III), U(IV), U(V) et U(VI). En solution aqueuse, les formes U(III) et U(IV) sont sous la forme d'ions libres U^{3+} et U^{4+} alors que les formes U(V) et U(VI) existent sous forme UO_2^+ et UO_2^{2+} respectivement. En solution aqueuse et en condition oxydante, l'uranium est majoritairement à l'état d'oxydation +VI.

I.1.2. Chimie de l'uranium en solution

U (VI) présente une forte tendance à l'hydrolyse et forme aussi bien des complexes mononucléaires que polynucléaires. Cependant, la concentration des espèces polynucléaires est considérée comme négligeable devant celle des espèces mononucléaires lorsque l'on travaille à faible concentration. De la même façon, les espèces hydrolysées de degré élevé ne deviennent majoritaires qu'à des pH très élevés. Les équilibres sont les suivants :



En solution aqueuse, l'uranium (VI) se présente sous la forme de cations (UO_2^{2+}), appelés cations uranyle. L'ion uranyle est hydraté, il est entouré de cinq molécules d'eau et se présente sous la forme $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Les déprotonations successives de ces molécules d'eau donnent naissance à différents produits d'hydrolyse (l'ion uranyle se comporte comme un acide faible). A ce jour, de nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation de la structure des espèces uranyle aqueuses hydrolysées (Chisholm-Brause et al., 1994; McKinley et al., 1995; Pabalan et al., 1996; Chisholm-Brause et al., 2001; Stamberg et al., 2003; Loganathan et al., 2009). Ces travaux s'intéressent plus particulièrement à l'étude des complexes $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$. Ces espèces possèdent des environnements de coordination différents autour du cation UO_2^{2+} .

La spéciation de l'uranium, c'est à dire les formes chimiques libres, complexées, dissoutes, précipitées, colloïdales ou encore particulières présentes dans le milieu, conditionne sa toxicité et sa mobilisation dans l'environnement. Elle est difficile à prévoir en raison de la multitude de paramètres entrant en compte dans son calcul. Le potentiel d'oxydoréduction, le pH, la présence et la concentration de certains complexants (carbonates, phosphates, acides organiques), ou même la présence de végétaux et de microorganismes en sont des exemples (Giesy et al., 1986; Czerwinski et al., 1994; Duff et al., 1996; Kalmykov et al., 2000; Bernhard et al., 2001; Chisholm-Brause et al., 2001; Wazne et al., 2003).

I.1.3. Rétention de l'uranium par les argiles et minéraux argileux

L'uranium est le métal lourd prédominant dans les effluents et les déchets radioactifs, il est le contaminant majeur dans le sol ou les eaux souterraines. L'uranium se produit dans l'état de l'oxydation (6+) dans des conditions proches de la surface, et ses diverses espèces aqueuses, le rendent potentiellement très mobile dans l'environnement.

La sorption de l'uranyle sur diverses matrices a déjà été étudiée et donnée dans la littérature : sur les argiles (Payne et Waite, 1991; Chisholm-Brause et al., 1994; McKinley et al., 1995; Turner *et al.* 1996; Pabalan et Turner, 1997; Boulton et al., 1998; Chisholm-Brause, 2001; Reeder et al., 2001; Nagasaki, 2001; ANDRA, 2005; Dong et al., 2005; Sachs et Bernhard, 2008; Bai et al., 2009; Seung et al., 2009; Wang et al., 2009), sur les oxydes (Dent et al., 1992; Duff et al., 1996; Turner et al., 1996; Kaplan et al., 1998; Sylwester et al. 2000; Gabriel et al., 2001; Missana et al., 2003; Stamberg et al., 2003; Wazne et al., 2003; Davis et al., 2004; Kohler et al., 2004; Dong et al., 2005; Um et al., 2007; Mibus et al., 2007; Um et al., 2008; Sherman et al., 2008; Hattori et al., 2009; Loganathan et al., 2009), sur des hématites et oxydes de zirconium (Bargar et al., 2000; Lomenech et al., 2003; Almazan-

Torres et al., 2008), sur des roches de granite (Aksoyoglu, 1989; Baik et al., 2003) et sur les phosphates (Ordonez-Regil et al., 2003).

Les expériences de sorption ont montré que l'U (6+) peut s'adsorber sur l'argile par deux mécanismes distincts : L'échange ionique avec des cations de couche intercalaire et la formation de complexe de surface avec des sites de bordure hydroxylés (Zachara et McKinley, 1993; McKinley et al., 1995; Pabalan et Turner, 1997; Hyun et al., 2001; Chisholm-Brause et al., 2001). L'importance relative des deux mécanismes de sorption, dépend de la composition chimique de la solution. La sorption d'uranyle sur les sites d'échange cationique, négativement chargés, est favorisée quand la solution aqueuse a un faible pH et une faible concentration des cations concurrents (Turner et al., 1996; Hyun et al., 2001).

De nombreuses données expérimentales sur la rétention de l'ion uranyle en fonction du pH sur des minéraux ont été modélisées en tenant compte de la formation de complexes uranyle de sphère interne dans des modèles de complexation de surface (modèles dits « pseudo thermodynamiques» incluant la formation d'une double couche électrique à l'interface minéral/solution).

La sorption d'ions uranyles sur les sites de bordure amphotères est favorisée dans la gamme de pH où les complexes uranyles sont les espèces aqueuses prédominantes (Pabalan et Turner, 1997). Ainsi, sous des conditions où règne une pression de CO₂ atmosphérique, la sorption d'uranyle sur les sites de bordure est plus importante à des pH proche du neutre et diminue vers des conditions plus acides, où l'espèce uranyle aqueuse est prédominante ou, des conditions plus alcalines, où les complexes de carbonates d'uranyle sont des espèces principales.

Les études publiées dans ce domaine en utilisant la spectroscopie d'absorption de rayon X (XAS), incluant la « X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) » et la « Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS) », prouvent que l'uranium adsorbé sur la smectite reste dans l'état d'oxydation (6+) (Dent et al., 1992; Bargar et al., 2000; Reeder et al., 2001; Hattori et al., 2009).

La rétention de l'uranium, est plus élevée dans les sols à fine texture car ils possèdent une forte densité de sites de sorption chargés négativement. De tels mécanismes impliquent la formation de complexes et l'association avec les colloïdes. L'impact de la complexation avec les carbonates sur la sorption de l'uranium peut avoir un rôle très important. Il peut donc être suggéré que le pH et la concentration en carbonates constituent les facteurs inorganiques majeurs influençant l'état de l'uranium dans la solution du sol.

I.2. Les argiles

Les argiles sont des composants minéraux essentiels des sols et sédiments; elles sont présentes sous différentes phases à base d'aluminosilicate (kaolinite, smectite, vermiculite, illite, etc...). Les propriétés des argiles (plasticité, gonflement, porosité, adsorption) sont déterminées par leur structure microscopique particulière.

Le terme argile peut désigner soit un minéral, soit une roche, soit un sol. Les minéraux argileux sont des alumino-silicates hydratés se présentant sous la forme de très petits cristaux, dont la taille est de l'ordre du micron (Caillière et al., 1982; Bourg et al., 2007; Korichi et al., 2009).

Les phénomènes d'écoulements sont fortement limités voire même annulés car ces milieux présentent une faible perméabilité. Les argiles sont le siège d'interactions chimiques avec des espèces en solution, plus particulièrement avec les cations, ces phénomènes contribuant également au ralentissement de leur migration.

I.2.1. Nature et propriétés des argiles

Les argiles, minéraux secondaires, sont des phyllosilicates, c'est-à-dire des silicates présentant une structure en feuillets. De manière générale, la structure cristalline des phyllosilicates est constituée par l'empilement de deux types de couches :

- des couches tétraédriques (couches T). Les tétraèdres sont généralement occupés par des ions Si^{4+} , mais ceux-ci peuvent parfois être substitués par des cations trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+} par exemple).
- des couches octaédriques (couches O). Les couches octaédriques sont dites trioctaédriques lorsque tous les octaèdres sont occupés par des cations bivalents (Fe^{2+} , Mg^{2+} par exemple) et dioctaédriques lorsque les cations sont trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+}). Dans ce dernier cas, seulement 2/3 des octaèdres sont occupés.

Différents modes d'association des couches T et O forment des feuillets. Il existe 3 grands types de feuillet :

- le feuillet TO ou feuillet 1 : 1, où une couche T est liée à une couche O,
- le feuillet TOT ou feuillet 2 : 1, où une couche O est insérée entre 2 couches T,
- le feuillet TOTO ou feuillet 2 : 1 : 1, où une couche O est insérée entre 2 feuillets TOT.

Les feuillets se superposent enfin pour former des tactoïdes.

Les différents types de feuillet, associés à de nombreuses possibilités de substitutions des cations dans les tétraèdres et/ou les octaèdres, font qu'il existe de très nombreuses espèces

de phyllosilicates. L'empilement des couches de tétraèdres (Te) et d'octaèdres (Oc) crée des espaces interfoliaires de tailles variables où peuvent se placer des cations monovalents ou divalents (K , Na^+ , Ca^{2+} ...) plus ou moins hydratés (Caillière et al., 1982; Bourg et al., 2007).

Bien que théoriquement neutres, les minéraux argileux présentent des déficits de charges résultant de la substitution isomorphique d'un cation du feuillet par un cation de valence moindre. Ces déficits de charges se situent sur les surfaces internes, externes et en bordure des feuillets. L'existence de ces charges négatives, variables ou permanentes, confère aux argiles la propriété de retenir des cations hydratés ou non à leur surface. Les forces électrostatiques assurant ce type de liaison, faibles et non spécifiques, rendent les cations échangeables, l'échange ionique résultant étant réversible.

L'échange cationique peut être défini par la formation d'un complexe de sphère externe, où une molécule de solvant s'interpose entre le cation adsorbé et la surface négative de l'argile, par opposition au complexe de sphère interne, caractérisant le phénomène de sorption peu ou pas réversible dans lequel le cation et le groupe fonctionnel de liaison ne sont pas séparés par une molécule de solvant.

Les smectites se composent de feuillets à trois couches « Te-Oc-Te » (Figure I.1, Grim, 1968) et sont symbolisées par le sigle « 2:1 ». En raison des substitutions isomorphiques ayant lieu sur les couches tant tétraédriques (ex. : Si^{4+} remplacé par Al^{3+}) qu'octaédriques (exemple : Al^{3+} remplacé par Fe^{2+} ou Mg^{2+}), il se crée des charges négatives importantes à l'origine de la grande réactivité de ces minéraux argileux (Caillière et al., 1982; Bourg et al., 2007).

Les smectites ont la particularité d'avoir des espaces interfoliaires de taille variable selon la nature du cation échangeur et son état d'hydratation : on parle alors d'argiles « gonflantes ». Du fait de leurs propriétés physico-chimiques, les matériaux argileux possèdent des propriétés particulièrement intéressantes en vue de leur application comme barrière de confinement dans des stockages souterrains de déchets radioactifs.

- **Substitution isomorphe**

Dans le cas des argiles, un cation intercalé ou structural peut être échangé avec un cation de plus faible valence. Il en résulte une charge de surface négative. Par exemple, un ion Al^{3+} peut remplacer un ion Si^{4+} à la surface de l'argile, produisant une charge de surface négative. Dans ce cas, un point de charge nulle peut être atteint par réduction du pH. Ici, les ions H^+ ajoutés se combinent avec les charges négatives de surface pour former des groupements OH.

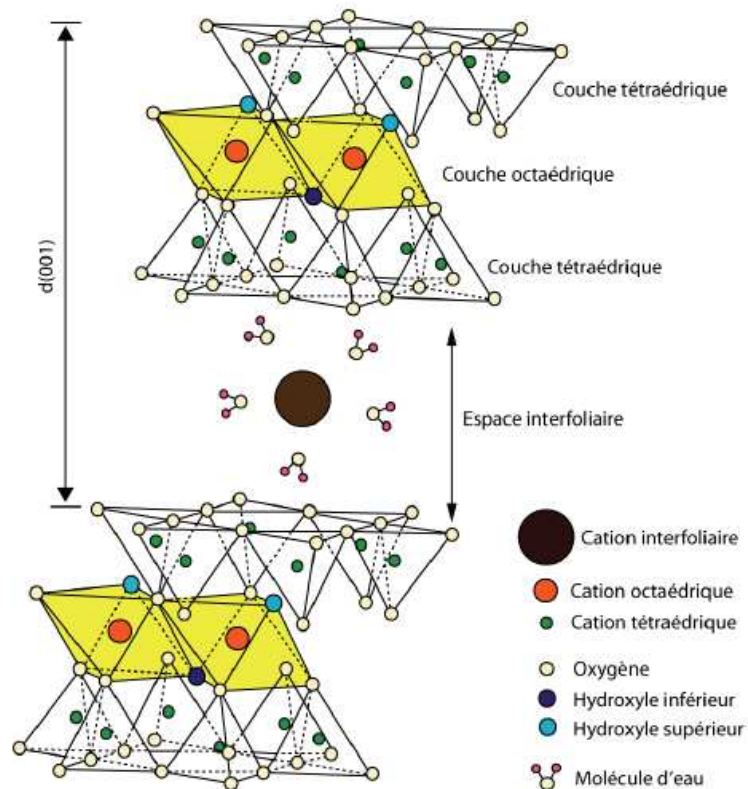


Figure I.1 : Représentation schématique de la structure d'une argile 2:1 (d'après Grim, 1968)

Les smectites présentent deux types de sites pouvant éventuellement interagir avec les cations présents en solution. Le premier type correspond aux sites d'échange, présents sur les surfaces basales. Le second type de sites est situé sur les bordures des cristaux, là où les liaisons sont rompues. Il s'agit de groupements hydroxylés de type silanol ($\equiv\text{SiOH}$) et aluminol ($\equiv\text{AlOH}$).

I.2.2. Propriétés acido-basiques des suspensions argileuses

Avant de proposer un modèle mécanistique de rétention d'uranium sur le matériau argileux, il est primordial de déterminer les caractéristiques acido-basiques du solide et, en particulier, sa charge de surface. Les charges de surface des matériaux argileux ont souvent été étudiées par mesures potentiométriques au cours de titrages acido-basiques (Turner et al., 1996; Baeyens et Bradbury, 1997; Avena et De Pauli, 1998; Tombacz et al., 2004; Tournassat et al., 2004; Tertre et al., 2006; Zarzycki et Thomas, 2006).

L'étude des propriétés acido-basiques des suspensions argileuses va nous permettre d'une part, de déterminer la concentration en sites de surface des solides, et d'autre part de faire des hypothèses sur la nature des sites réactifs. D'un autre côté, l'obtention des données

quantitatives des propriétés acido-basiques est nécessaire pour modéliser les réactions de complexation de l'uranium par l'argile en prenant en compte les réactions avec les protons.

La connaissance des constantes d'acidité de surface des solides est nécessaire non seulement pour connaître la spéciation des fonctions de surface des adsorbants mais aussi pour calculer les constantes de complexation des cations avec ces solides.

La stabilité des suspensions argileuses ainsi que leurs interactions avec l'uranium vont dépendre du potentiel électrique dans la double couche diffuse mais également de la densité de charge de surface des particules colloïdales.

L'étude de la rétention des ions uranyles par la surface de la smectite sodique exige la caractérisation des sites actifs à la surface de ce solide. On peut accéder aux constantes d'acidité et à la concentration de chaque site SOH présent à la surface d'un solide grâce à des titrages acido-basiques.

Les particules argileuses en suspension développent deux types de charges de surface : des charges de faces négatives, qui sont dues aux substitutions isomorphiques dans la structure cristalline de l'argile, et des charges de bords, qui dépendent du caractère amphotère des particules hydratées (SOH) et donc du pH du milieu.

I.2.3. Charge de surface des argiles

Les propriétés des argiles sont associées à leur surface spécifique et à l'apparition de charges électriques sur leur surface. Ces charges électriques ont deux origines principales : les charges, de valeur constante, caractéristiques de la structure cristalline du minéral et les charges à valeur variable liées à la réactivité des surfaces formées par la rupture des feuillets dont la charge dépend du pH.

a) Charge permanente du feuillet

Les études électrocinétiques menées sur les smectites (argiles 2:1) indiquent que pour tout pH supérieur à 2, les argiles portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits "compensateurs". L'origine de cette charge de surface provient du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure (substitutions isomorphiques). Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente (σ_0). Cette charge est à l'origine du gonflement de ces minéraux en présence d'eau. Des imperfections au sein du réseau cristallin interviennent également dans la formation de la charge de surface.

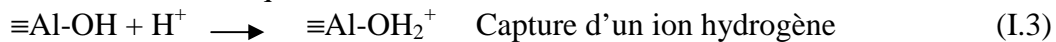
b) Charge de bordure du feuillet

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanols (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront donc directement liés au pH. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

En couche tétraédrique :



En couche octaédrique :



La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus Si-O et Al-OH le long des surfaces. A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique: H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe: Les OH^- se lient davantage que H^+ et une charge négative se développe. A l'équilibre ou " au point de charge zéro " (PCZ), il n'existe pas de capacité d'échange. D'après cette structure des smectites décrite précédemment, il existe trois types de sites d'adsorption pour les cation : la surface externe des particules d'argile se compose de la surface basale, négativement chargée, et des bordures des particules, constituées de sites acido-basiques; un troisième site est accessible aux cations, il s'agit de l'espace interfoliaire.

L'adsorption des ions est liée à l'existence de différents types de sites réactionnels chargés à la surface et en bordure des feuillets d'argile. On distingue en premier lieu les charges négatives sur les surfaces basales. Cet excédent de charges est du aux déficits de charges positives suite aux substitutions ioniques, ce qui justifie l'appellation de charge permanente de l'argile. Ensuite, les sites en bordure de feuillet sont des groupements silanols Si-OH et aluminols Al-OH pouvant s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution ; on parle alors de charge dépendant du pH.

On distingue ainsi deux types de complexes formés avec les métaux qui diffèrent par la nature des liaisons engagées, les complexes spécifiques et non- spécifiques qui sont également appelés complexes de « sphère interne » et complexes de « sphère externe ». La présence des charges permanentes va entraîner la formation de complexes de sphère externe de faible force de liaison tandis que les groupes fonctionnels situés en bordure des

feuilletés vont former plutôt des complexes de « sphère interne » avec des liaisons fortes. La contribution des charges permanentes et des charges variables dans la charge totale de surface des argiles dépend du type d'argiles. Les charges de faces sont indépendantes du pH. Elles sont caractérisées par une densité notée σ_0 . Par contre, les charges de surfaces des bords (Q_H) dépendent du pH (en milieu acide, elles sont positives alors qu'en milieu basique, elles sont négatives). Ces charges peuvent être mesurées expérimentalement par titrage potentiométrique acide-base. Cette méthode est basée sur l'évaluation de la quantité de protons (H^+) ou de groupements hydroxyles (OH^-) adsorbés par la surface. Cette quantité est proportionnelle à la densité de charge nette du proton (σ_H).

I. 2.4. Calcul de la densité de charge surfacique

Des titrages d'électrolyte seul ($NaNO_3$) ont été réalisés à chacune des forces ioniques étudiées (0,001, 0,01 et 0,1M). Ceci a été réalisé afin de quantifier toutes les réactions qui consomment ou libèrent des protons en solution et qui ne peuvent être contrôlées pendant les expériences. Ces processus incluent par exemple d'éventuelles réactions avec les parois du conteneur utilisé pour les titrages ou avec quelques impuretés présentes en solution. L'ensemble de ces réactions peut être quantifié, en chaque point du titrage, en calculant l'écart à l'électroneutralité selon l'équation suivante (Turner et al., 1996; Baeyens et Bradbury, 1997; Avena et De Pauli, 1998; Tombacz et al., 2004; Tournassat et al., 2004; Tertre et al., 2006; Bourg et al., 2009):

$$\Delta Q^{blanc} (mol / L) = C_a - C_b - [H^+] + [OH^-] \quad (I.5)$$

où C_a et C_b sont les concentrations (mol/L) d'acide et de base ajoutés; $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont les concentrations (mol/L) en protons et ions hydroxyles en solution.

En présence d'un minéral, on peut calculer le terme $\Delta Q_{solide} (mol/L)$ en chaque point du titrage et de corriger ce terme des réactions parasites quantifiées grâce au titrage de l'électrolyte, selon l'équation suivante :

$$\Delta Q^{solide} (mol / L) = \Delta Q^{susp.} - \Delta Q^{blanc} \quad (I.6)$$

Pour les minéraux simples, tels que les oxydes, pour lesquels n'interviennent que des processus d'adsorption/désorption, le terme ΔQ_{solide} correspond à la quantité de protons adsorbés sur les sites de surface et peut donc être directement relié à la charge de surface en protons du minéral. Par contre, lorsque des minéraux argileux sont mis en jeu, les consommation et libération de protons qui ont lieu au cours d'un titrage résultent en fait d'au moins trois processus parallèles :

- adsorption/désorption sur les sites de bordure (i.e., aluminols, silanols),
- hydrolyse éventuelle de cations libérés par dissolution du minéral,
- compensation de la charge structurale.

La densité de charge surfacique (mol/m^2) de la smectite sodique est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{\Delta Q^{\text{solide}} \cdot V_t}{S \cdot a \cdot V_i} \quad (\text{I.7})$$

où

V_i et V_t représentent respectivement le volume initial et total de suspension (L),

S : est la surface spécifique du minéral (m^2/g) et,

a : la quantité initiale de solide (g).

I.2.5. Evaluation de la densité nette de charge du proton σ_H

L'évaluation de la densité de charges de bords dans le cas des oxydes peut être réalisée par titrage potentiométrique acide/base. À partir des courbes de titrage, on peut calculer la quantité de charge de surface des bords Q_H et d'en déduire ensuite la densité de charge nette du proton (σ_H). La quantité de charge de surface des bords Q_H (mol.g^{-1}) peut être calculée en fonction du pH à partir de la différence entre la quantité totale d'acide ou de base ajoutée et les concentrations en ions H^+ et OH^- échangés par l'oxyde.

L'expression de la quantité Q_H peut s'écrire :

$$Q_H = \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{a_m} \quad (\text{I.8})$$

où

' a_m ' : étant la concentration massique (g/L),

C_A et C_B : sont les quantités d'acide (HNO_3) ou de base (NaOH) ajoutées durant le titrage (mol/L). $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont les concentrations des ions H^+ et OH^- dans la suspension. Elles sont déterminées par mesure du pH ($[H^+] = 10^{-\text{pH}}$).

La densité de charge nette du proton σ_H (C.m^{-2}) peut être calculée à partir de la quantité de charge des bords Q_H :

$$\sigma_H = \frac{Q_H \cdot F}{S} \quad (\text{I.9})$$

Avec, S la surface spécifique de l'argile et F étant la constante de Faraday.

I.2.6. Détermination du point de charge nulle

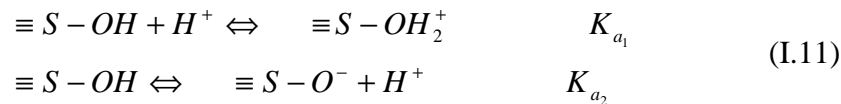
Le pH de point de charge nulle (pH_{pcn}) est une valeur de pH pour laquelle les concentrations en sites de surface protonés et déprotonés sont égales. Dans le cas d'un solide ne possédant qu'un seul type de site de surface, et en assimilant activités et concentrations, cette valeur peut être définie en utilisant les constantes d'équilibres ci-dessus :

$$pH_{p.c.n.} = \frac{[\log(K_+^{app}) - \log(K_-^{app})]}{2} \quad (I.10)$$

Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH de point de charge nulle, la charge de surface est globalement positive : la concentration en sites protonés est supérieure à la concentration en sites déprotonés. En conséquence, elle sera donc globalement négative pour des pH supérieurs au pH de point de charge nulle. L'existence de cette charge de surface entraîne une concentration d'ions de charge opposée au voisinage de l'interface.

I.3. Modèles d'interface solide- solution

La surface des minéraux argileux s'hydrate et se recouvre de groupes hydroxyle de surface (OH^-) en contact avec un milieu aqueux. Ces groupes hydroxyle de surface possèdent une propriété particulière : ils sont amphotères, c'est-à-dire selon le domaine de pH, ils réagissent soit comme un acide, soit comme une base. Les réactions acide-base mettant en jeu de tels groupes peuvent être décrites de la manière suivante :



où

$\equiv S - OH$ représente un groupe hydroxyle de surface, K_{a_1} et K_{a_2} sont les constantes respectives de ces équilibres, et S représente soit Al soit Si. Les sites de surface protonés, neutres et déprotonés sont représentés par SOH_2^+ , SOH et SO^- , respectivement.

Les études expérimentales et de modélisation s'accordent pour attribuer une affinité plus forte des ions uranyles formés sur les sites aluminols de surface comparé aux sites silanols de surface (Payne et Waite, 1991; Chisholm-Brause et al., 1994; McKinley et al., 1995; Pabalan et Turner, 1997; Chisholm-Brause, 2001; Dong et al., 2005; Wang et al., 2009). La capacité d'échange cationique des argiles dépend du pH, en diminuant vers les pH acides, ceci s'explique par le fait que les protons sont attirés au voisinage de la surface des minéraux argileux et entrent en compétition pour la fixation sur les sites créés par les substitutions isomorphiques dans la structure. En plus, les groupements situés sur les bords de

feuilletés ayant un caractère amphotère, les protons de la solution vont subir des interactions chimiques avec ces derniers.

Deux types de modèles sont généralement utilisés afin de quantifier des phénomènes observés aux interfaces solide- solution: les modèles dits « non électrostatiques » (isothermes d'adsorption, échange d'ions) et les modèles électrostatiques regroupés le plus souvent sous le terme de modèle de complexation de surface. Ces modèles reposent sur les mêmes bases thermodynamiques (i.e., loi d'action de masse) mais diffèrent par les types d'interactions mis en jeu et la description de la distribution des ions au voisinage de l'interface solide- solution.

Principalement trois modèles de complexation de surface sont couramment employés pour simuler les données expérimentales (Dzombak et Morel, 1990; Barnett et al., 2002; Stamberg et al., 2003; Davis et al., 2004; Bradbury et al., 2005; Ikhsan et al., 2005; Bourg et al., 2007; Almazan-Torres et al., 2008; Gaskova et Bukaty, 2008; Gu et Evans, 2008; Sherman et al., 2008; Um et al., 2008; Guo et al., 2009; Schaller et al., 2009; Landry et al., 2009):

- modèle à capacité constante (CCM : Constant Capacitance Model)
- modèle de la couche diffuse (DLM : Diffuse Layer Model)
- modèle triple couche (TLM : Triple Layer Model).

Plus de détails seront donnés dans le quatrième chapitre concernant l'utilisation des modèles de complexation de surface, dans la modélisation des propriétés acido-basiques des minéraux argileux et la sorption des ions par ces matériaux.

I.4. Etude critique de l'interaction ions uranyles- smectite

- Sorption de l'uranium par les minéraux argileux

Un nombre important de travaux a été consacré à la sorption d'uranium par les minéraux argileux (McKinley et al., 1995; Turner et al., 1996; Pabalan et Turner, 1997; Barnett et al., 2000; Chrisholm-Brause et al., 2001; Nagasaki, 2001; Um et al., 2007; Wang et al., 2009; Seung et al., 2009). Les données de sorption sont généralement interprétées par deux mécanismes différents agissant séparément ou simultanément :

- L'échange ionique, qui correspond à une compétition entre le cation considéré et le cation de l'électrolyte sur les sites d'échange. Ce mécanisme, qualifié de non spécifique, est majoritaire à faible pH et pour des forces ioniques relativement faibles ($I < 0,1M$). Dans plusieurs études, des données de sorption d'ions uranyles sur des minéraux argileux sont interprétées grâce à ce seul processus.

- La complexation de surface, fortement dépendante du pH et qui correspond à une adsorption spécifique en bordure des feuillets.

La majorité des données de sorption des ions uranyles sur les matériaux argileux, est interprétée en faisant intervenir simultanément ces deux mécanismes. L'affinité entre les cations et l'argile est d'autant plus forte que le rayon de l'ion hydraté est petit et la charge de surface de l'argile est grande.

Les études sur le comportement d'uranium au contact de matériaux argileux se situent actuellement sur les spéciations de surface (sites d'échange et/ou de bordure) et les modèles d'interfaces les mieux adaptés pour décrire le comportement de cet élément. Il est admis que l'adsorption d'uranium augmente clairement lorsque la force ionique du milieu diminue et est très sensible au pH (Zachara et McKinley, 1993; McKinley et al., 1995; Pabalan et Turner, 1997; Hyun et al., 2001; Chisholm-Brause et al., 2001).

La sorption de l'U (VI) et sa modélisation par les minéraux argileux est largement documentées dans la littérature (Prikryl et al., 1994; McKinley et al., 1995; Turner et al., 1996; Pabalan et Turner, 1997; Barnett et al., 2000; Chisholm-Brause et al., 2001; Bernhard et al., 2001; Nagasaki, 2001; Stamberg et al., 2003; Wazne et al., 2003; Davis et al., 2004; Um et al., 2007; Mibus et al., 2007; Wang et al., 2009; Seung et al., 2009). Les essais en batch sont souvent utilisés pour étudier la sorption de l'uranium par les sols naturels et les sédiments. Les résultats obtenus suite à ces études montrent que la composition de la solution aqueuse, le rapport solide/liquide, force ionique, pression partielle du dioxyde de carbone, présence de la matière organique naturelle, pH de la solution et la nature du sol ont des effets considérables sur la sorption de l'uranium par les argiles.

De nombreuses données expérimentales sur la rétention de l'ion uranyle en fonction du pH sur des minéraux ont été modélisées en tenant compte de la formation de complexes uranyle de sphère interne dans des modèles de complexation de surface incluant la formation d'une double couche électrique à l'interface minéral- solution.

La modélisation de la sorption de l'uranium par les minéraux argileux en utilisant les modèles de complexation de surface (SCM) a connue un intérêt particulier. L'avantage de l'utilisation de l'approche de modélisation par complexation de surface appliquée aux minéraux argileux, est de lier le calcul de spéciation aqueuse aux équations de lois de masse. Les modèles de complexation de surface décrivent directement la solution, la spéciation de surface et la distribution des espèces aqueuses, par conséquent ces modèles sont capables de comptabiliser l'effet des conditions chimiques variables sur l'adsorption. Trois différents modèles de complexation de surface sont cités dans la littérature pour ajuster les données

expérimentales. Ces descriptions sont données par le modèle à double couche diffuse (DLM), le modèle à capacité constante (CCM) et le modèle de la triple couche (TLM) (Dzombak et Morel, 1990; Payne et Waite, 1991; Pabalan et Turner, 1997; Barnett et al., 2002; Stenberg et al., 2003; Davis et al., 2004; Dyer et al., 2004; Bradbury et al., 2005; Ikhsan et al., 2005; Almazan-Torres et al., 2008; Gaskova et al., 2008; Gu et Evans, 2008; Sherman et al., 2008; Bradbury et Baeyens, 2009; Landry et al., 2009; Schaller et al., 2009; Tertre et al., 2009).

L'application du modèle de la double couche diffuse (DLM) pour la sorption de l'uranium sur des surfaces de la smectite sodique nécessite la détermination des réactions chimiques spécifiques à l'interface argile- solution et la connaissance de plusieurs d'autres paramètres, tels que la densité des sites de surface, les constantes d'acidités de la surface du solide et les constantes de complexation de surface. Dans ce modèle DLM, la correction coulombienne est incorporée dans l'expression d'action de masse pour les réactions de surface pour extraire les constantes d'équilibres intrinsèques et les constantes de liaison.

Les études de la sorption des ions uranyles sur les minéraux argileux ont montré que la rétention de l'U (VI) se fait à la fois par échange ionique et par coordination spécifique. L'échange ionique se manifeste par la formation des surfaces de sphères externes avec les sites de charges fixes des couches argileuses, et la coordination de sphères internes se traduit par une coordination spécifique sur les sites silanols et aluminols. Pabalan et Turner (1997) ont examiné le comportement de la sorption d'uranium sur une smectite 2-1 en utilisant plusieurs valeurs de force ionique et de pH. Ces auteurs ont utilisé le modèle DLM, par une combinaison entre des sites de bordures aluminols et silanols et de deux réactions de complexation de surface par site. Barnett et al. (2002) ont étudié aussi la migration de l'uranium à travers des minéraux argileux, ils ont déduit que les ions uranyles avaient une forte affinité avec les smectites. Ces auteurs ont interprété la sorption de l'uranium comme étant un processus de complexation de surface entre les ions uranyles chargés positivement, e.g., UO_2^{2+} , UO_2OH^+ et $(UO_2)_3(OH)_5^+$, et les sites de surface chargés négativement.

Pour pouvoir développer un modèle DLM pour le système uranium- smectite, il est nécessaire de calculer le nombre total des sites de sorption de bordures ($TOT_{=SOH}$) et la distribution du nombre total des sites entre ($\equiv ALOH$) et ($\equiv SiOH$). L'incertitude sur la densité des sites de surface est la limitation majeure dans la standardisation des modèles de complexation de surface, puisque la capacité de ces modèles de décrire la sorption est dépendante de cette valeur. Dzombak et Morel (1990) ont recommandé un taux de 10 % de la surface spécifique mesurée pour estimer la surface des sites de bordures pour tous les

minéraux et une valeur de $2,3 \text{ sites.nm}^{-2}$ pour la densité de ces sites. Pour les surfaces minérales examinées par Koretsky et al. (1998), la densité des sites de bordures est considérée entre 0 to $40.8 \text{ sites nm}^{-2}$. La surface spécifique déterminée par méthode BET souvent surestime ou sous-estime la quantité des sites de sorption sur les couches argileuses. Dans plusieurs études cités dans la littérature, il est mentionné que la formation des complexes de surface d'U (VI) sur la smectite se fait sur les sites de bordures hydroxyles, et 10 % seulement de la surface spécifique mesurée par la méthode BET est comptabilisée pour tenir compte de la surface de bordures de la smectite (Bourg et al, 2007).

La surface spécifique des sites de bordures calculée sur la base des isothermes d'adsorption d'un gaz (Argon) à 77K et de la microscopie de force atomique est de $9 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la smectite 2-1 sodique MX80 et de $19,2 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la smectite sodique SWy2 (Chrisholm-Brause et al, 2001). La densité des sites de bordures pour une smectite calculée par While et Zelazny (1988) est de $6,39 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ pour les sites (SiOH) tétraédrique et $5,32 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ pour les sites (AlOH) octaédrique. Ces valeurs sont utilisées pour estimer le nombre total des sites de bordures d'une bentonite de Wyoming SWy-1, la valeur trouvée est de $3,52 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/\text{g}$ (Hiemstra et al., 1989a).

Nous avons constaté dans cette recherche bibliographique que les conditions expérimentales varient d'une étude à l'autre, en particulier en ce qui concerne la force ionique de la solution, le pH et les concentrations en uranium. De cet ensemble d'études, réalisées dans des conditions opératoires très variables, une diversité dans les résultats est constatée concernant les mécanismes des réactions d'adsorption d'uranium sur les argiles. Cette diversité est liée aussi à la nature chimique des surfaces des adsorbants étudiés (sites de surface, surface des sites de bordures, densité des sites et valeurs des constantes d'acidité intrinsèques) ainsi qu'aux méthodes utilisées pour déterminer les paramètres du modèle considéré (Bourg et al., 2007).

Zachara et McKinley (1993) ont mesuré la surface des sites de bordures par la microscopie électronique à transmission (TEM), ils ont utilisé les valeurs de pKa des sites aluminols et silanols obtenues par simulation des données de titrage de Al_2O_3 (alumine) et de SiO_2 (quartz). Avena et De Pauli (1998) ont utilisé la densité de sites des groupements de surfaces fonctionnelles ($\equiv S$) égale à la capacité d'échange cationique. Pour Baeyens et Bradbury (1997), Kraepiel et al. (1999) et Ikhsan et al. (2005) la surface des sites de bordures est considérée égale à la surface spécifique mesurée par la méthode BET. Dans les études présentées par de Madrid et Diaz Barrientos (1988) et Zarzycki et Thomas (2006), les sites de

charge permanentes et de charges variables sont supposés distribués sur la totalité de la surface de la smectite.

Les résultats des modèles récents de complexation de surface appliqués sur la sorption des ions uranyles par des smectites sont obtenus suite aux ajustement par des codes de calcul des données thermodynamiques des réactions de sorption en batch, ces réactions incorporent le plus souvent la sorption de deux espèces uranyles aqueuses (UO_2^{2+}) monomérique et $(UO_2)_3(OH)_5^+$ polymérique sur trois sites différents, les sites de bordures silanol (SiOH) et aluminol (AlOH) et des sites d'échange ionique (X). Bien que les constantes de liaison soient différentes d'une étude à l'autre, néanmoins toutes ces études proposent qu'une valeur élevée d'électrolyte de base élimine l'échange ionique et que les espèces aqueuses polymériques n'adsorbent pas de manière significative à bas pH et à basses concentrations de solution d'uranyle. Cependant, chaque étude propose différentes constantes de stabilité pour les espèces de surface et prévoit aussi que les différents ensembles d'espèces sont importants.

Zachara et al. (1992) ont étudié l'adsorption d'U (VI) sur des minéraux argileux, les résultats de leur étude montrent une forte dépendance de l'adsorption d'uranium en fonction de la force ionique, étant donné l'effet concurrentiel entre la sorption de l'uranium et le cation d'électrolyte. Ces auteurs suggèrent que cette augmentation de l'adsorption d'uranium avec l'augmentation de la force ionique puisse être due à la dépendance de la force ionique de l'hydrolyse de l'ion d'uranyle. Ces auteurs proposent que le site aluminol soit plus réactif que le site silanol et que $AlOUO_2^+$ est le complexe de surface le prédominant sur une large gamme des valeurs de pH. Cependant, la constante de stabilité pour $AlOUO_2^+$ est inférieure à celle donnée dans le modèle de Turner et al. (1996), et l'espèce mononucléaire $SiOUO_2^+$ est également significative à des faibles valeurs de pH.

McKinley et al. (1995) ont présenté les résultats d'une étude de sorption d'uranium sur la montmorillonite (une argile de type smectite 2:1) en employant le modèle de triple couche (TLM). Les modèles de complexation de surface de la gibbsite et de la silice ont été joints pour former un modèle composé de la smectite, par conséquent, les auteurs ont conduit des expériences de titrage et de sorption sur une gibbsite et une silice pures comme alternatif au comportement de fixation sur les sites de bordures de la smectite 2:1 pour obtenir des données nécessaires pour l'application du modèle. Le modèle TLM adapte la sorption d'uranyle sur la montmorillonite à travers une large gamme de force ionique et du pH, les résultats de la modélisation ont montré des approximations raisonnables des données de sorption.

Turner et al. (1996) décrivent l'application des modèles de complexation de surface (i.e., modèle de la double couche (DLM), modèle capacité constante (CCM), et le modèle de la triple couche (TLM) dans le code géochimique FITEQL (Herbelin et Westall, 1999) pour simuler des données de titrage potentiométriques et d'adsorption publiées pour U (VI) et d'autres radionucléides sur plusieurs phases minérales primaires. Comparé aux approches empiriques (par exemple au coefficient de distribution, K_d) pour prédire l'adsorption de contaminant, Turner et al. (1996) notent que les modèles de complexation de surface basés sur des principes géochimiques ont l'avantage d'être employés pour extrapoler l'adsorption de contaminant aux conditions environnementales au delà de la gamme mesurée expérimentalement. Kaplan et al. (1998) ont étudié les effets de la concentration d'U (VI), du pH, et de la force ionique sur l'adsorption d'U (VI) par un sédiment naturel contenant des minerais de carbonate. L'adsorption d'U (VI) a été déterminée pour être constante pour des concentrations entre 3,3 et 100 $\mu\text{g/l } \text{UO}_2^{2+}$ à pH 8,3 et à une force ionique de 0,02M. Ce résultat montre qu'un modèle linéaire K_d pourrait être employé pour décrire l'adsorption d'U (VI) sous ces conditions.

Prikryl et al. (2001) ont examiné le comportement de sorption de l'uranium sur des mélanges de silicate. Ces auteurs emploient des données obtenues sur les minéraux de phase pure pour simuler la sorption d'uranium sur un matériau se composant d'un assemblage de minéraux argileux pour la modélisation par complexation de surface. La sorption de l'uranyle sur des oxydes a également été étudiée par plusieurs auteurs. Ainsi, Gabriel et al. (2001) rapportent une modélisation de la sorption de l'ion UO_2^{2+} à la surface d'une silice : à pH compris entre 4 et 5, l'ion uranyle est adsorbé à la surface en formant un complexe mononucléaire bidentate, dont la formation s'accompagnait d'une libération de protons. A des valeurs de pH > 7 , ces auteurs montrent qu'il y avait co-adsorption d'une molécule d'eau avec le cation uranyle, formant le complexe $\equiv \text{SiO}_2\text{UO}_2\text{OH}^-$ et s'accompagnant également d'une libération de protons. Gabriel et al. (2001) proposent qu'un troisième complexe ternaire ($\equiv \text{SiO}_2\text{UO}_2\text{OHCO}_3^{3-}$), s'accompagnant d'une libération de proton pour les valeurs de pH entre 8 et 9, peut également être formé. Lomenech et al. (2003a) rapportent également des modélisations de données expérimentales de sorption des ions uranyle sur un oxyde et un silicate de zirconium. Pour le matériau ZrSiO_4 , la sorption de l'ion UO_2^{2+} à bas pH (pH = 3 environ) se faisait par formation d'un complexe monomère tridentate ne s'accompagnant pas de libération de proton, alors qu'à plus haut pH (pH = 5 environ),

l'espèce $UO_2(OH)^+$ formait un complexe monomère bidentate s'accompagnant d'une libération de protons.

- Quelques études citées dans la littérature concernant le transfert diffusif de l'uranium à travers l'argile compactée :

La migration des contaminants dans les surfaces profondes est généralement déterminée par advection le long des voies perméables. Par contre, le transport des contaminants à travers des matériaux moins perméables, tels que des sols argileux compactés est contrôlé par diffusion (Muurinen, 1990; Bourg et al., 2003; Tokunaga et al., 2004; Melkior et al., 2007; Chaillou et al., 2008; Darban et al., 2008; Cavé et al., 2009; Melkior et al., 2009).

La migration souterraine de l'uranium (VI) dans les sites de stockage des déchets radioactifs est affectée par des processus de sorption et de désorption avec de nombreux minéraux possédant un ensemble de propriétés (McKinley et al., 1995; Duff et al., 1996; Barnett et al., 2000; Chisholm-Brause et al., 2001; Davis, 2004; Dong et al., 2005 ; ANDRA, 2005). Dans ce contexte, le but de cette étude est d'examiner expérimentalement les hypothèses proposées concernant la sorption et la diffusion d'U (VI), et l'effet d'une telle sorption sur la diffusion d'U(VI) dans l'argile compactée.

Pour prévoir exactement le transport diffusif d'U (VI) à travers un milieu argileux consolidé, il est nécessaire de connaître le coefficient de diffusion effectif (D_e) des espèces uranyles; ce coefficient (D_e) est calculé en déterminant la tortuosité du réseau poreux et les caractéristiques de l'espèce moléculaire diffusante, tel que le rayon atomique de l'ion uranyle (Grathwohl, 1998). Dans plusieurs études de modélisation de la diffusion d'U (VI) à travers des matériaux différents, des valeurs théoriques des coefficients de diffusion moléculaires D_0 dans la solution aqueuse pour l'espèce d'U (VI) ont été employées pour calculer D_e (Millard et Hedges, 1996; Yamaguchi et al., 1997; Tokunaga et al., 2004; García-Gutiérrez et al., 2006; Ursula Alonso et al., 2009).

Parmi les études expérimentales disponibles sur la diffusion d'U (VI) à travers les milieux poreux, très peu ont été conduites dans des conditions chimiques bien contrôlées. Ceci augmente l'incertitude des valeurs de coefficient de diffusion obtenues par ces travaux, parce que la spéciation d'U (VI) dépend fortement des conditions chimiques (Bernhard et al., 2001; Chisholm-Brause et al., 2001; Davis et al., 2004; Dong et al., 2005). Par conséquent, les valeurs de D_0 et de D_e peuvent changer considérablement dans des environnements chimiques différents et avec des milieux poreux différents (Yamaguchi et al., 1997; Tokunaga et al., 2004).

La diffusion d'U (VI) dans des milieux poreux est toujours couplée aux phénomènes de sorption et de désorption par rapport à la phase solide (Davis et al., 1998; Davis, 2001; Barnett et al., 2002; Davis et al., 2004). De tels processus retardent la mobilité d'U (VI) dans les matériaux poreux. Dans plusieurs études de transport d'U (VI), on considère que ces processus de retard maintiennent l'équilibre de sorption- désorption. On considère aussi qu'un tel équilibre local est régi par les isothermes de sorption, qui peuvent être indépendamment obtenues en effectuant des expériences de sorption en batch.

Dans ce présent travail, une étude expérimentale et de modélisation est effectuée dans le but de comprendre le comportement de sorption de l'U (VI) sur une smectite sodique. Les données obtenues à partir des expériences de sorption et de titrage potentiométrique de la smectite sodique et de deux oxydes purs (quartz et alumine) sont utilisées pour déduire les constantes d'équilibres d'U (VI) nécessaire pour la modélisation de la rétention de l'uranium, en utilisant un modèle de complexation de surface (modèle de la double couche diffuse, DML). Pour atteindre ce but, nous commençons par comprendre la dépendance entre le processus de sorption et les propriétés de la solution aqueuse d'un coté (e.g., concentration de l'uranium, pH et force ionique, etc...), et les caractéristiques des phases adsorbantes d'un autre coté (e.g., sites de bordures et surface spécifique). Par la suite, nous allons comparer les constantes d'acidité obtenues pour la smectite sodique à celles des deux oxydes purs (quartz et alumine).

I.5. Etude de la diffusion couplée à l'interaction chimique

En raison de la mobilité des radionucléides dans l'environnement et des risques potentiels de passage de ces éléments nocifs dans la biosphère, une solution d'utilisation des argiles compactées permettant de retenir ces contaminants est envisagée pour le confinement et le stockage géologique des déchets radioactifs. Le processus de rétention met en jeu des réactions de sorption et de diffusion (Shackelford, 1991; Oscarson, 1994; Yamaguchi et al., 1997; Bourg et al., 2003; Um et al., 2007; Melkior et al., 2007; Melkior et al., 2009). Dans les matériaux compactés, caractérisés par une très faible perméabilité, la diffusion devient le mécanisme dominant du transport. Le mécanisme diffusif est décrit par la loi de Fick, qui décrit le processus de diffusion en gradient chimique, définit un coefficient de diffusion, D .

Cette partie de la recherche bibliographique, est destinée à présenter la mise en équations du phénomène de la diffusion, d'abord en solution, puis dans un milieu poreux et

enfin dans le cas où le transfert est couplé à des interactions chimiques. Nous présentons également une méthode de résolution numérique d'un problème de diffusion couplé à la chimie (couplage chimie – diffusion). De nombreuses mesures du coefficient de diffusion effectif des cations et des anions ont été réalisées par Muurinen et al. (1990), Molera et Eriksen (2002) et Molera et al. (2003), dans la bentonite MX- 80 compactée à 1.75-1.80 kgdm⁻³ de densité sèche.

Pour modéliser et simuler la diffusion des radionucléides dans les matériaux argileux, la connaissance des coefficients de diffusion est primordiale. Pour l'étude du couplage chimie-diffusion, le coefficient de distribution est souvent déterminé par des essais de sorption en discontinu, tandis que le coefficient de diffusion est déterminé à l'aide d'un dispositif expérimental appelé cellule de diffusion. Néanmoins, les essais de diffusion sont longs comparés aux essais de sorption, et peuvent durer plusieurs mois, voire des années, avant d'atteindre le régime permanent. Pour cette raison, le choix de la méthode transitoire est souvent utilisé pour contourner cette contrainte.

I.5.1. Aspects théoriques

La diffusion moléculaire est liée aux mouvements browniens à l'échelle microscopique qui tendent à homogénéiser la répartition d'une espèce dans le milieu. A l'échelle macroscopique, il est une réponse à un gradient de concentration, ce qui est décrit par la première loi de Fick, reliant le flux de masse \vec{J} à travers une surface au gradient de concentration de part et d'autre de cette surface.

Les phénomènes qui se déroulent au cours de la diffusion à travers un milieu poreux sont décrits par les lois de la diffusion ordinaire (Crank, 1975; Muurinen et al., 1990; Melkior et al., 2007), c'est-à-dire lorsque la diffusion s'établit à cause d'un gradient de concentration d'une espèce chimique présente dans le système.

I.5.1.1. Diffusion moléculaire en solution aqueuse

Du fait de l'agitation moléculaire, un ion a tendance à se déplacer du milieu où il est le plus concentré, vers un point où sa concentration est plus faible. Dans un liquide, le phénomène est alors caractérisé par la seconde loi de Fick :

$$\vec{J} = -D_0 \cdot gradC \quad (I.12)$$

Nous supposons que le transport se fait selon une direction (phénomène mono-directionnel). Dans ce cas l'expression du flux molaire (mol/m².s) est donnée par :

$$\vec{J} = -D_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{I.13})$$

D_0 (m².s⁻¹) représente le coefficient de diffusion moléculaire en eau libre qui dépend de la nature de l'ion, de la température, de la viscosité du fluide.

Dans une solution de viscosité η (poise), le coefficient de diffusion d'un ion suit la loi de Stokes- Einstein (Yamaguchi et al., 1997; Van Loon et al., 2005) :

$$D_0 = \frac{RT}{6\pi N \eta r} \quad (\text{I.14})$$

où

N : le nombre d'Avogadro (6,022 .10²³ mol⁻¹),

η : la viscosité de la solution (Pa.s),

r : le rayon hydraté moyen de l'ion qui diffuse (Å) et,

R : constante des gaz parfait (8.32 J/mol.K).

Selon l'équation précédente (Eq. I.14), si la température augmente le coefficient de diffusion en eau libre augmente, et si la taille des espèces aqueuses (assimilées à des sphères) ou la viscosité de l'eau augmente, le coefficient de diffusion en eau libre diminue. Typiquement, les coefficients de diffusion pour les différentes espèces aqueuses sont du même ordre de grandeur, soit environ 10⁻¹⁰ m².s⁻¹ à 25°C (ANDRA, 2005).

Tableau I.1 - Valeurs de coefficients de diffusion à dilution infinie (Melkior, 2005, 2007 et 2009).

Ion	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	F ⁻	Cl ⁻	<i>I</i>
$D_0 \times 10^{10}$ (m ² /s)	10,3	13,3	19,6	20,7	7,93	7,94	6,07	5,59	14,6	20,3	20,0

I.5.1.2. Diffusion dans les milieux poreux (argiles compactées)

En milieu poreux, la diffusion moléculaire en solution est ralentie par la présence de la matrice et il en résulte un coefficient de diffusion moléculaire effectif (noté D_e) plus faible que le coefficient de diffusion en eau libre (D_0). Le tableau I.1, rassemble des valeurs de coefficients de diffusion de quelques ions dans l'eau (Melkior, 2005, 2007 et 2009). La diffusion moléculaire dans les pores est un phénomène indépendant de la vitesse du fluide dû à l'agitation des molécules transportées au sein du fluide. Ce phénomène tend à homogénéiser la concentration résidente de soluté dans l'espace, la migration des molécules s'effectue des zones fortement concentrées vers les zones faiblement concentrées.

La diffusion dans la phase liquide d'une argile compactée considérée comme un milieu poreux saturé est régie par la première loi de Fick, qui relie le gradient de concentration au flux de matière ramené à la surface de milieu poreux. Dans les matériaux argileux, la diffusion est le mécanisme de transfert prédominant (Muurinen, 1990; Bourg et al., 2003; Melkior et al., 2005; Melkior et al., 2007; Bourg et al., 2008; Melkior et al., 2009). En milieu poreux, le flux d'éléments transportés par diffusion s'écrit :

$$\vec{J} = -\varepsilon.D_p.gradC \quad (I.15)$$

Dans le cas d'un transfert mono- directionnel, le flux molaire (mol/m².s) de soluté transporté uniquement par diffusion est calculé à partir de la première loi de Fick (Crank, 1975):

$$\vec{J} = -D_e \frac{\partial C}{\partial x} \quad (I.16)$$

où

C : désigne la concentration en soluté ramenée au volume de liquide dans l'échantillon et,

D_e : coefficient de diffusion effectif.

ε : porosité du milieu.

La première loi de Fick décrit la variation de la concentration dans l'espace. La conservation de la variation couplée à la première loi de Fick permet de décrire la variation de la concentration dans le temps et dans l'espace. Cette relation est connue sous le nom de la deuxième loi de Fick. Compte tenu de la première loi de Fick et en supposant le coefficient de diffusion constant, il vient :

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (I.17)$$

$$\text{soit : } \frac{\partial C}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (I.18)$$

où

D_p : désigne le coefficient de diffusion de pore qui est relié au coefficient de diffusion effectif par la relation suivante:

$$D_e = \varepsilon.D_p$$

Le coefficient de diffusion dans une solution D₀ est lié au coefficient de diffusion effectif par l'expression suivante :

$$D_e = \varepsilon \frac{\delta}{\tau^2} D_0 \quad (I.19)$$

Avec :

- La porosité ε : rapport du volume de vide sur le volume total du solide.
- La tortuosité τ : ce paramètre tient compte des inhomogénéités du milieu dans la direction perpendiculaire au transport. Plus précisément, ce terme correspond au chemin moyen de diffusion.
- La constrictivité δ : elle tient compte des variations de section des pores, c'est une fonction du rapport du diamètre des molécules diffusantes au diamètre des pores.

Le coefficient de diffusion effectif dépend donc du coefficient de diffusion dans l'eau libre, de la porosité mais aussi de la façon dont les pores sont connectés (constrictivité et tortuosité).

I.5.1.3. Diffusion couplée à des interactions chimiques

Considérons à présent le cas de la diffusion d'une espèce chimique soumise à des interactions avec le milieu poreux. Dans ce cas, l'équation de bilan de matière se met sous la forme suivante (Oscarson et al., 1994; Bourg et al., 2003; Sato et Miyamoto, 2004; Melkior et al., 2005; Bourg et al., 2008; Melkior et al., 2009) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\varepsilon D_p}{\varepsilon + \rho K_d} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{D_p}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{D_e}{\varepsilon + \rho K_d} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (I.20)$$

Le coefficient de diffusion apparent (D_a) est donné par :

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon + \rho K_d} \quad (I.21)$$

Le facteur Retard est donné par la relation suivante :

$$R = \frac{\varepsilon + \rho K_d}{\varepsilon} \quad (I.22)$$

I.5.1.4. Modèle de la diffusion surfacique

L'hypothèse de la diffusion de surface consiste à considérer que les espèces « fixées » par le solide sont également mobiles. Au voisinage des particules d'argile se trouve une couche de molécules d'eau plus ou moins liées à la surface. Les propriétés physico-chimiques de cette couche semblent différer de celles de l'eau "libre" qui se trouve plus loin de la surface. Cette double couche est plus concentrée en cations que la solution, du fait des phénomènes électrostatiques, et serait donc le siège de la diffusion de surface.

Le flux diffusif de la fraction adsorbée d'un soluté est généralement supposé proportionnel au gradient de la concentration (Bourg et al., 2003; Melkior et al., 2005; Melkior et al., 2009). Si le gradient de proportionnalité est exprimé comme $\rho.D_s$ (tel que le coefficient D_s ait les unités d'un coefficient de diffusion ($m^2 s^{-1}$)), on obtient l'expression suivante, dans laquelle D_s est nommé « coefficient de diffusion de surface » (Bourg et al., 2003, Melkior et al., 2005):

$$\vec{J}_{x,surface} = -\rho.D_s \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (I.23)$$

Le modèle de diffusion utilisé dans cette étude pour la description du coefficient de diffusion apparent des ions uranyles tient compte à la fois de la diffusion dans le pore et de la diffusion de surface. Par conséquent, le concept de la diffusion surfacique permet d'introduire un paramètre supplémentaire dans le modèle, le coefficient de diffusion de surface D_s . En représentant les interactions chimiques par un coefficient de distribution constant, on obtient l'expression suivante, si ε , ρ , K_d , τ et D_s sont indépendants de x et t :

$$(\varepsilon + \rho K_d) \frac{\partial C}{\partial t} = (\varepsilon D_p + \rho K_d D_s) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (I.24)$$

La combinaison des équations de diffusion citées précédemment conduit à l'expression suivante du coefficient de diffusion apparent et du coefficient de diffusion effectif (Komiya et al., 1974; Kim et al., 1993; Lehtikoinen et al., 1996; Eriksen et al., 1999; Bourg et al., 2003; Melkior et al., 2005):

$$D_a = \frac{\varepsilon D_p}{\varepsilon + \rho K_d} + \frac{\rho K_d D_s}{\varepsilon + \rho K_d} \quad (I.25)$$

$$D_e = \varepsilon \frac{\delta}{\tau^2} D_0 + \rho.K_d.D_s \quad (I.26)$$

Pour des valeurs élevées de la densité sèche de l'argile, le terme $(\rho K_d D_s)$ est assez grand que le terme $\varepsilon D_0 \left(\frac{\delta}{\tau^2} \right)$, donc l'équation (I.26) devient : $D_e = D_s$

Une étude approfondie des données issues de la littérature montre que la signification physique du paramètre D_s n'est pas entièrement claire, et aucun modèle prédictif de ce paramètre n'est actuellement connu (Bourg et al., 2003). La question qui reste posée pour les chercheurs est la suivante : est-ce que la diffusion de surface est associée à toutes les espèces adsorbées, ou seulement avec les espèces adsorbées dans la couche diffuse (Kim et al., 1993; Van Schaik et al., 1966; Lehtikoinen et al., 1996; Eriksen et al., 1999; Molera et Eriksen, 2002). Par conséquent, les données de la littérature concernant la définition ou l'explication

physique de la diffusion de surface restent dispersées (Bourg et al., 2003; Melkior et al., 2005) et son importance dans le transfert de cations à travers un milieu poreux reste difficile à évaluer. Par exemple, dans le cas de la diffusion du strontium à travers des argiles, des auteurs considèrent ce phénomène comme important puisqu'il peut représenter 50 % du transfert (Kim et al., 1993); par contre d'autres auteurs le considère comme négligeable (Oscarson, 1994).

I.5.2. Méthodes de mesure des coefficients de diffusion

Dans cette partie de la thèse on présente les différents dispositifs expérimentaux cités dans la littérature pour déterminer le coefficient de diffusion dans un milieu poreux. Ces mesures sont réalisées en imposant un gradient de concentration à un système, puis en suivant l'évolution qui en résulte. Ce gradient peut être maintenu constant durant l'essai, ou bien le système est laissé libre d'évoluer vers l'équilibre, c'est-à-dire vers une uniformisation des concentrations.

Le coefficient de diffusion peut être obtenu par les techniques dites "transitoires", ou bien être déterminé une fois l'état stationnaire atteint par les techniques dites de "régime permanent". Le phénomène est décrit par la seconde loi de Fick, les conditions initiales et aux limites du problème étant imposées par le dispositif expérimental. La solution analytique résultant de l'intégration de ce système est ajustée sur les points expérimentaux pour déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce étudiée et les profils de concentration de soluté à l'intérieur du matériau argileux.

I.5.2.1. Méthodes transitoires

Dans le cas où les méthodes dites transitoires sont utilisées pour l'étude de la diffusion, le coefficient de diffusion de l'espèce considérée est déduit de l'évolution du système vers le régime d'équilibre.

- Diffusion vers le solide « in- diffusion » : Cellule à un réservoir

Cette méthode consiste à placer un échantillon de matériau au contact d'un réservoir dans lequel se trouve une solution d'alimentation contenant l'espèce étudiée (figure I-2). Cette technique est aussi appelée « in- diffusion ». Deux cas se présentent, selon que la concentration en soluté dans la solution d'alimentation est maintenue constante durant l'essai ou non.

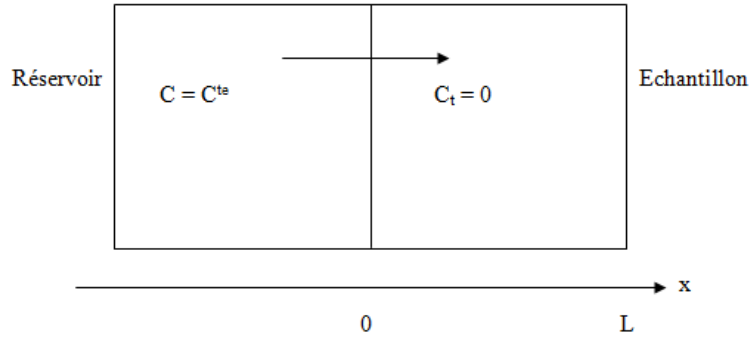


Figure I.2. Cellule de diffusion à un réservoir (In- diffusion)

- **Concentration constante :**

Les conditions opératoires sont choisies telles que l'hypothèse du milieu semi-infini puisse s'appliquer :

Condition initiale :

$$C_t(x > 0, t = 0) = 0 \quad (\text{I.27})$$

Conditions aux limites :

$$\begin{aligned} C_t(x = \infty; t \geq 0) &= 0 \\ C_t(x = 0, t \geq 0) &= C_0 \end{aligned} \quad (\text{I.28})$$

L'expression du profil de concentration est la suivante (Crank, 1975) :

$$\frac{C_t}{C_0} = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}}\right) \quad (\text{I.29})$$

Où C_0 désigne la concentration dans le matériau, à l'abscisse $x=0$.

- **Concentration variable :**

Il est également possible de laisser la concentration décroître dans le réservoir au cours du temps en la mesurant régulièrement. La valeur du coefficient de diffusion est déduite de cette évolution, le milieu étant considéré comme semi-infini. En notant C la concentration dans le réservoir et L la longueur de ce dernier, les conditions initiales et aux limites du problème se mettent sous la forme :

Conditions initiales :

$$\begin{aligned} C_t(x \leq 0, t = 0) &= C_0 \\ C_t(x > 0, t = 0) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{I.30})$$

Conditions aux limites :

$$\frac{\partial C_t}{\partial x}(t > 0) = -\frac{\varepsilon D_p}{L} \frac{\partial C_t}{\partial x}(x = 0, t > 0) \quad (\text{I.31})$$

La résolution de l'équation de Fick permet de déterminer l'évolution de la concentration dans le réservoir (notée C) en fonction du temps. Il vient (Crank, 1975) :

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left[\left(\frac{\varepsilon}{L}\right)^2 D_p t\right] \operatorname{erfc}\left(\frac{\varepsilon}{L} \sqrt{D_p t}\right) \quad (\text{I.32})$$

I.5.2.2. Méthode de régime permanent

- **Diffusion à travers l'argile (*through-diffusion*)**

Contrairement aux dispositifs décrits précédemment, la technique de la diffusion à travers l'argile permet de déterminer le coefficient de diffusion à partir de l'état du système une fois atteint le régime permanent. Cette méthode consiste à placer un échantillon entre deux réservoirs (figure I-3). Dans l'un d'eux, dit amont, l'espèce étudiée est introduite et sa concentration est maintenue constante durant l'essai, soit C_0 . Dans l'autre réservoir, dit aval, l'élément est maintenu à une teneur suffisamment faible pour pouvoir être considérée comme nulle.

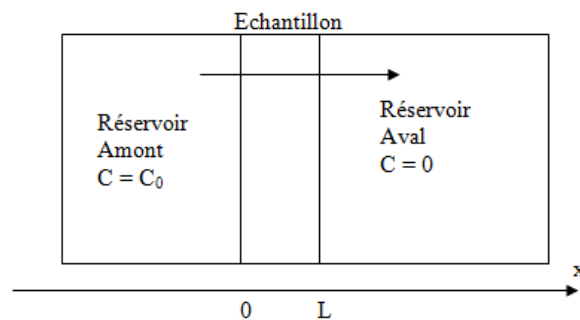


Figure I.3 : Dispositif de « through- diffusion »

- **Cumul dans le réservoir aval**

Au cours de l'expérience la quantité de soluté qui est passé à travers l'échantillon au fil du temps peut être suivie dans le réservoir aval. La résolution de la seconde loi de Fick permet d'obtenir l'expression analytique de cette quantité. Dans ce cas la concentration est ramenée au volume de la fraction liquide, il s'agit de la concentration dans les pores du milieu.

La résolution de ce système d'équations fournit l'expression du profil de concentration dans l'échantillon en tout point et à tout instant. La quantité de traceur cumulée en aval est calculée en intégrant le flux sortant de l'échantillon du côté aval au cours du temps, la solution théorique pour la concentration dans la solution aval (Crank, 1975):

$$Q = L(C_{\text{amont}} - C_{\text{aval}})(\varepsilon + \rho K_d) \left[\frac{tD_a}{L^2} - \frac{1}{6} \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 t D_a}{L^2}} \right] \quad (\text{I.33})$$

où Q désigne la quantité cumulée en aval, L l'épaisseur de l'échantillon.

A titre comparatif, les méthodes transitoires (In- diffusion) sont avantageuses, puisque les résultats sont obtenus avant que le régime permanent ne soit atteint dans le système. Néanmoins, les méthodes transitoires imposent de démonter et de détruire l'échantillon en fin d'essai. En plus, la longueur des échantillons utilisés pour les méthodes transitoires étant généralement plus importante que dans le cas des essais de « through- diffusion », la période nécessaire pour les saturer (et les mettre à l'équilibre chimique avec une solution de composition donnée) est plus longue.

La différence fondamentale entre les méthodes (In- diffusion et through- diffusion), c'est que dans le cas de régime transitoire, on détermine un profil de concentration des solutés dans le matériau, alors que dans le cas du régime permanent, on mesure le flux des ions passant du compartiment amont au compartiment aval.

I.6. Résolution numérique d'un problème de couplage chimie- diffusion

Dans cette étude on a appliqué un modèle de diffusion couplé au phénomène de la sorption pour étudier la cinétique de diffusion de l'uranium à travers une argile compactée. Un programme numérique en turbo Pascal utilisant la méthode de Newton–Raphson est développé pour la résolution de l'équation de diffusion basée sur les lois de Fick afin de déterminer le coefficient de diffusion d'uranium à travers une couche d'argile compactée ; ce programme nous a permis aussi de tracer les profils de concentration.

Dans cette étude, nous avons utilisé deux approches pour décrire le phénomène de diffusion :

- une première approche où le phénomène de diffusion est modélisé uniquement par le modèle de diffusion dans le pore.
- une deuxième approche où la diffusion de surface est prise en considération au côté de la diffusion dans le pore.

Dans l'étude de la simulation des profils de concentration de l'uranium à travers la couche d'argile nous avons pris en considération à la fois le phénomène de la diffusion (diffusion dans le pore et diffusion de surface) et de la sorption dans la formulation de l'équation de transport réactif.

La méthode des différences finies centrées est également utilisée dans cette étude. Cette méthode de résolution permet d'obtenir des solutions de l'équation de diffusion. Grâce à elle, on peut calculer la concentration d'un élément chimique en un point de l'espace au temps $(t + \Delta t)$. La résolution de l'équation de diffusion nécessite un découpage du temps (avancée successive de Δt) et de l'espace (en mailles).

I.6.1. Résolution des systèmes et d'équations non linéaires par la méthode de Newton-Raphson

Le problème général a la forme suivante :

$$F(x) = 0, \quad (I.34)$$

où $F(x)$ est un vecteur de la forme $F(x) = [F_1(x), F_2(x), \dots, F_1(x), \dots, F_n(x)]$. Chaque fonction $F_i(x)$ est une fonction non linéaire par rapport à n variables x_i , x est un vecteur formé de n composantes x_i . Une solution x^* du problème est telle que $F(x^*) = 0$. De manière générale, on n'est pas sûr qu'il existe une solution ou que cette solution soit unique. De plus, on ne sait pas s'il existe une relation explicite qui donne la solution en fonction des coefficients du système d'équations non linéaires.

La résolution des systèmes de n équations non linéaires à n inconnues requiert leur linéarisation par une méthode numérique itérative qui recherche une solution approchée par approximations successives. Pour résoudre ce problème non linéaire, nous utilisons la méthode de Newton-Raphson. C'est une méthode qui consiste à linéariser le problème, de manière à résoudre itérativement une suite de systèmes linéaires. La méthode de Newton-Raphson est la plus couramment utilisée dans les modèles géochimiques, c'est la généralisation de la méthode de Newton lorsque $n > 1$. Plus de détails concernant cette méthode sont donnés en annexe n°1.

I.6.2. Méthode des différences finies centrées

Pour le calcul des coefficients de diffusion apparent, nous avons également utilisé la méthode des différences finies centrées pour le calcul des coefficients de diffusion apparent et pour le calcul des profils de concentration théoriques de l'uranium à travers les pastilles d'argiles (Mieszkowski, 2003).

a) Principe de la méthode des différences finies

Dans cette étude nous avons utilisé 3 sortes de pastilles argileuses avec trois densités différentes (1,4, 1,8 et 2,4 g/cm³). Les périodes des essais de diffusion sur les cellules de diffusion choisies sont égales à 30, 60 et 90 jours. La concentration des ions uranyles est maintenue constante pour l'ensemble des expériences de diffusion (20 mg/L). A la fin de chaque essai de diffusion, la pastille argileuse est coupée en fines tranches. Les tranches qui se trouvent au milieu de la pastille sont sélectionnées pour déterminer la concentration des ions uranyles diffusants. La valeur du coefficient de diffusion est calculée en utilisant

l'équation I-35 et I-36 pour les concentrations mesurées à des distances et des périodes bien déterminées : $C(x - \Delta x, t)$, $C(x, t)$, $C(x + \Delta x, t)$, $C(x, t - \Delta t)$ et $C(x, t + \Delta t)$.

Les hypothèses suivantes sont faites pour le calcul :

Δx : Différence de la distance entre deux tranches d'argile égale à 0,5 cm;

t : temps de chaque expérience égal à 30, 60 et 90 jours;

Δt : Période d'interruption de chaque essai de diffusion égale à 30 jours.

Pour le calcul expérimental des valeurs des coefficients de diffusion apparents à travers les pastilles d'argiles par la méthode des différences finies centrées, il est nécessaire de connaître les paramètres suivants:

- la distribution de la concentration des ions uranyles diffusants $C(x, t)$ (mg/l);
- les valeurs des concentrations initiales des solutions aqueuses C_0 (mg/l);
- le temps des essais de diffusion t (s) et,
- la profondeur à laquelle la concentration des ions uranyles diffusants est déterminée x (cm).

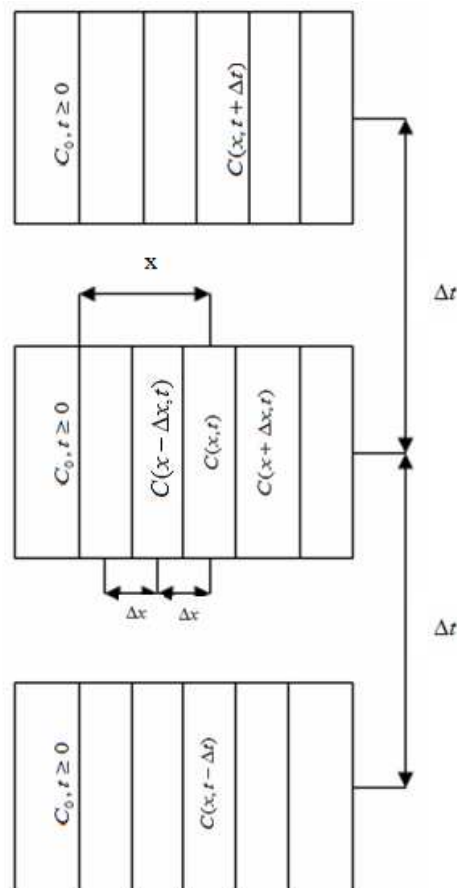


Figure I.4. Schéma représentant la mesure de la concentration des ions diffusants par la méthode des différences finies centrées

b) Calcul du coefficient de diffusion par la méthode des différences finies

Le principe de la méthode consiste à faire démarrer le dispositif expérimental avec trois expériences à la fois pour des pastilles d'argiles de même densité. Après un certain temps de l'essai (30 jours), on arrête l'expérience dans l'une des cellules de diffusion, le temps de l'expérience est noté $(t - \Delta t)$ et la concentration est notée (C) pour une épaisseur de l'échantillon égale x . Cette distance choisie ne doit pas être au début ni à la fin de la pastille. Ensuite, pour une autre période de 30 jours notée Δt , l'expérience de diffusion dans la deuxième cellule de diffusion est arrêtée. De la même manière, la concentration est notée à une profondeur x pour les deux valeurs de concentrations aux profondeurs $(x - \Delta x)$ et $(x + \Delta x)$. Enfin, l'essai de diffusion dans la troisième cellule de diffusion est arrêté après une période $(t + \Delta t)$ et sera marqué par une concentration (C) et une épaisseur x .

Les résultats expérimentaux obtenus permettent la détermination du coefficient de diffusion apparent directement à partir de la deuxième loi de Fick (I.20) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \Longrightarrow \quad D_a = \frac{\partial C / \partial t}{\partial^2 C / \partial x^2}$$

En appliquant la méthode des différences finies centrées, on peut réécrire cette relation comme suit (Mieszkowski, 2003) :

$$\frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} = [C(x + \Delta x, t) - 2C(x, t) + C(x - \Delta x, t)] \times \frac{1}{(\Delta x)^2} \quad (\text{I.35})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = [C(x, t + \Delta t) - C(x, t - \Delta t)] \times \frac{1}{2\Delta t} \quad (\text{I.36})$$

I.7. Conclusion partielle

Cette revue bibliographique a montré que la description des interactions entre des espèces adsorbantes en solution et des argiles n'est pas un problème simple. La complexité provient notamment de la diversité des phénomènes mis en jeu : à des mécanismes purement chimiques s'ajoutent des processus électrostatiques. La complexité est aussi due au matériau lui-même qui est un mélange de différents minéraux, dont les propriétés physico-chimiques sont bien distinctes.

L'étude du transfert d'uranium à travers un matériau argileux requiert un nombre important d'équations, étant donné le couplage chimie- diffusion. C'est pourquoi des descriptions simplifiées des interactions chimiques sont souvent utilisées, en particulier à l'aide de coefficients de distribution (K_d).

Dans les études concernant les expériences de diffusion, la maîtrise des conditions chimiques n'est pas toujours très claire : il n'est pas aisé de connaître la composition de l'eau se trouvant dans les pores d'une argile naturelle placée au contact d'une solution synthétique. De plus les argiles d'une même famille peuvent avoir des compositions chimiques différentes selon leur origine, en particulier en ce qui concerne les cations échangeurs. Il n'est donc pas évident de pouvoir comparer des données provenant de différents travaux cités dans la littérature.

Dans cette étude, l'outil utilisé pour simuler le couplage chimie- diffusion de l'uranium à travers l'argile compactée est un programme informatique en Turbo Pascal basé sur l'algorithme de Newton- Raphson. Ce programme de calcul a été conçu pour la résolution de la 2nd équation de Fick pour la diffusion d'un soluté en milieu poreux et en régime transitoire.

L'objet de cette modélisation est d'étudier la validité du modèle de prédiction de la diffusion de soluté réactif (uranium) utilisé dans cette étude. Dans cette optique, les simulations de transfert des ions uranyles à travers une argile compactée seront confrontées aux données expérimentales.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

La caractérisation et la détermination des propriétés physico-chimiques des argiles constituent un préalable à l'étude des mécanismes d'interaction entre ces matériaux et une solution aqueuse contaminée et à la détermination des propriétés de surfaces des solides. Cette détermination nécessite l'association de plusieurs techniques. Les techniques expérimentales de préparation des échantillons et les résultats des caractérisations des matériaux argileux utilisés dans cette étude seront présentés dans ce chapitre.

II.1. Matériaux utilisés et techniques de caractérisations

Pour simplifier le système chimique, le matériau étudié subira une purification afin d'être le plus proche possible d'une argile constituée d'une unique phase minérale, saturée par un seul type de cations échangeurs (sodium). Cette préparation ainsi que les résultats de la caractérisation des matériaux élaborés feront l'objet d'un travail décrit dans ce qui suit.

II.1.1. Matériaux utilisés dans cette étude

Les minéraux argileux utilisés dans cette étude sont :

- Une smectite issue de l'argile de Maghnia, distribuée par l'ENOF.
- Des oxydes simples : SiO_2 (quartz) et Al_2O_3 (alumine).

Le quartz est un minéral commun de certaines roches, c'est une forme cristalline de la silice, il présente une surface spécifique faible. Le quartz utilisé est un produit commercial, qui a une granulométrie initiale comprise entre 0,1 et 0,2 mm. Le quartz est tamisé avant utilisation. La fraction de quartz de granulométrie inférieure à 50 μm est recueillie dans un creuset et séchée, jusqu'à l'obtention d'un poids constant. Cette fraction granulométrique inférieure à 50 μm est utilisée dans nos expériences. L'alumine (Al_2O_3) utilisée dans cette étude est une poudre très fine de haute pureté. La taille moyenne des particules de cette alumine est inférieure à 10 μm . La figure II.1 présente une photo d'une poudre d'argile brute après broyage.



Figure II.1. Photo d'une poudre d'argile brute.

II.1.2. Préparation de la smectite sodique

L'argile dont est issue la smectite, contient un certain nombre de phases minérales telles que le quartz, la dolomite et la calcite pouvant posséder également des pouvoirs de rétention. Par conséquent, celle-ci a été purifiée par lavages successifs, afin d'en extraire la fraction argileuse. Le protocole utilisé pour la préparation de la smectite sodique est détaillé en annexe n°2. A la fin de l'opération de purification et d'homogénéisation à l'aide d'une solution de NaCl, on obtient une smectite saturée en Na^+ notée : smectite sodique, avec un diamètre moyen des particules inférieure à $2\mu\text{m}$ (figure II.2a).

II.2. Techniques de caractérisations

Différentes techniques physico-chimiques ont été employées pour caractériser l'argile avant et après purification: la granulométrie laser, la diffraction des rayons X, la sorptiométrie de l'azote, la porosimétrie à mercure, l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrie (ATG), les microscopies électroniques à balayage et la spectroscopie Infrarouge. Ces différentes études nous ont permis de caractériser les propriétés structurales et textuelles des échantillons d'argiles étudiés.

II.2.1. Distribution granulométrique

Le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre un ensemble de particules et un rayonnement incident. Les poudres sont mises en suspension dans l'éthanol, dans lequel les échantillons étudiés sont peu solubles. L'analyse granulométrique permet de caractériser la distribution de la taille des particules d'un solide. Elle permet, également, d'identifier les différentes familles granulométriques. Certaines caractéristiques d'un matériau

qui peuvent avoir une influence sur la spéciation des polluants sont dépendantes de la taille des grains qui le compose. Dans cette étude nous avons utilisé un granulomètre à diffraction laser Mastersizer de Malvern instruments, muni d'un agitateur rotatif et d'une sonde ultrasonique qui sert à faciliter la dispersion de l'échantillon par rupture des agglomérats d'échantillon. La plage granulométrique du Mastersizer varie de 0,31 à 301 μm avec une précision de $\pm 2\%$ sur le diamètre médian.

Les particules en suspensions sont introduites par voie humide dans une cuve d'analyse grâce à une pompe de circulation. Dans la cuve, les particules sont éclairées par un faisceau laser parallèle avant d'être projetés sur des photo- diodes de mesure suite à l'interaction entre le laser et les particules. L'analyse est faite simultanément sur l'ensemble des particules circulant devant le faisceau laser. La distribution est calculée soit en assimilant les particules à des sphères (distribution en volume) soit en assimilant les particules plates (distribution surfacique). La distribution granulométrique est souvent caractérisée par son diamètre moyen, noté $D(v, 0.5)$, correspondant à une taille de particules telle que 50% des particules de l'échantillon analysé aient une taille inférieure à cette taille. D'autres paramètres tels que le $D(v, 0.1)$ (taille des particules pour laquelle 10% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension) et le $D(v, 0.9)$ (taille des particules pour laquelle 90% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension) sont aussi utilisés. Les paramètres $D(4, 3)$ et $D(3, 2)$ désignent le diamètre en volume et le diamètre en surface des particules, respectivement. Sur le tableau II.1, nous avons parenté les valeurs des diamètres moyens des trois matériaux utilisés dans cette étude (smectite sodique, quartz et alumine).

Tableau II.1. Distribution granulométrique des particules des matériaux étudiés.

Echantillon	Smectite sodique	Quartz	Alumine
Diamètre moyen (μm)	1,83	25,13	7,70

Les courbes II.2a, II.2b et II.2c montrent les distributions granulométriques d'un échantillon de la smectite sodique, du quartz et d'alumine, respectivement. Plus de détails sur les différents résultats obtenus par l'analyse granulométrique des trois matériaux étudiés sont donnés en annexe n°3.

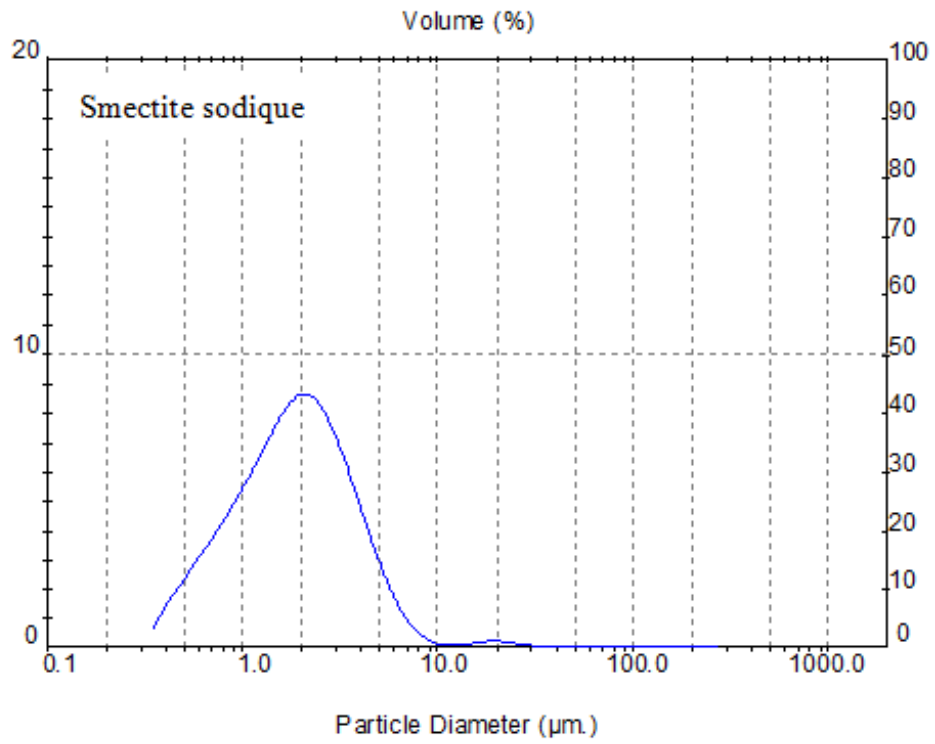


Figure II.2a. Distribution granulométrique de la smectite sodique.

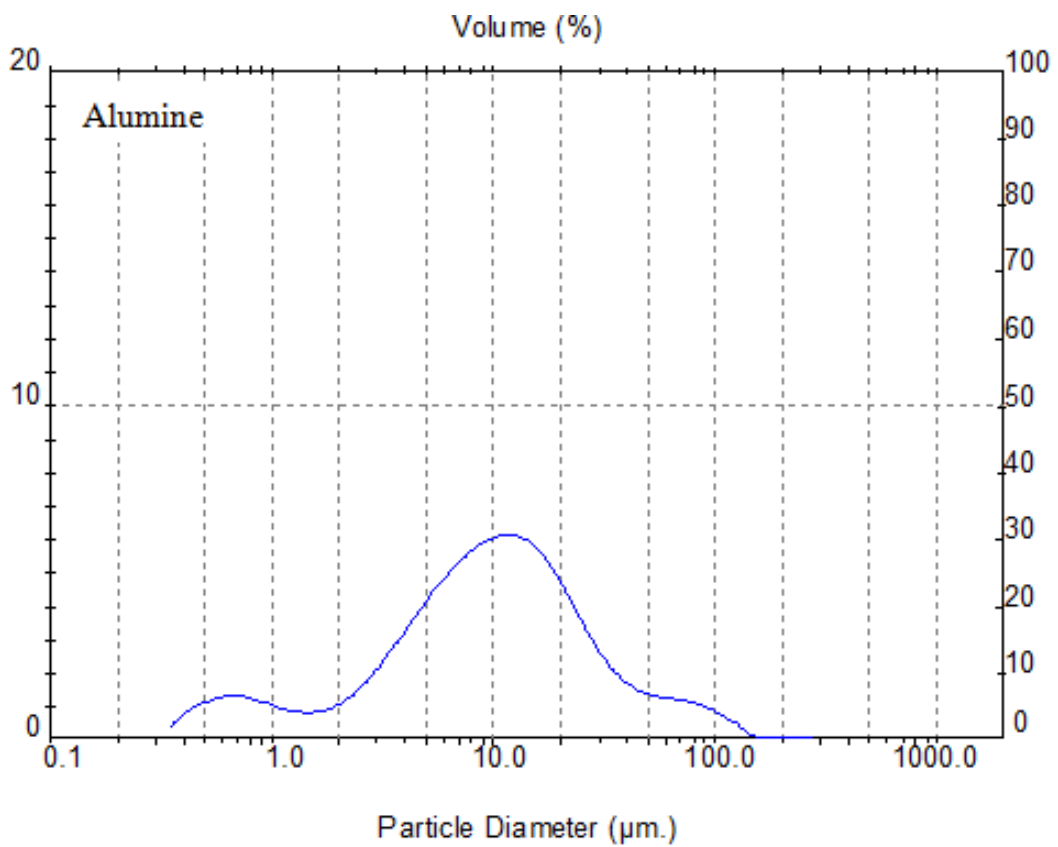


Figure II.2b. Distribution granulométrique de l'alumine.

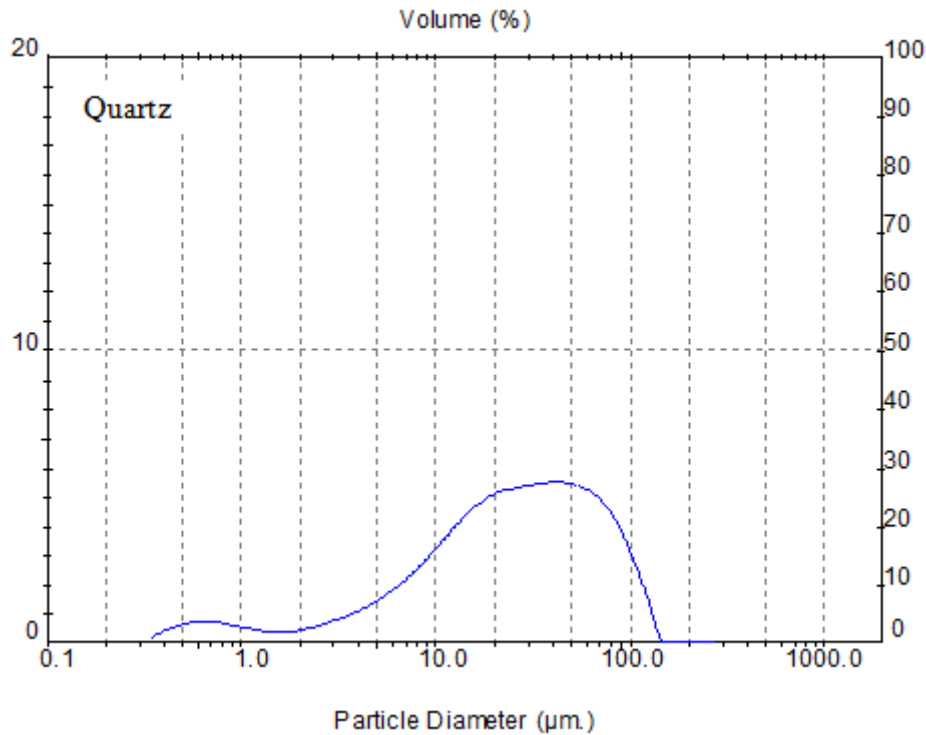


Figure II.2c. Distribution granulométrique du quartz.

II.2.2. Analyse minéralogique (DRX)

Afin de déterminer la nature minéralogique de l'argile et de constater l'effet de la purification de l'argile, une caractérisation par diffraction des rayons X a été réalisée sur un échantillon de l'argile brute et une smectite- Na ainsi que sur un échantillon d'alumine et du quartz. Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre «*X'PERT PRO MPD*» Philips équipé d'un goniomètre vertical de rayon 240 mm et muni d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre. Le détecteur interfacé est de type à gaz xénon. Les figures II.3, II.4 et II.5 présentent les diffractogrammes correspondants. Les paramètres de mesures utilisés dans cette étude sont :

- Tension / intensité : 40KV/55mA;
- Radiation K_{α} du cuivre : 1,54056Å;
- Filtre : Nickel;
- Balayage en 2θ : de 15 à 110°;
- Step size en 2θ : 0,03°;
- Température d'analyse : 25°C.

Après diffraction, on obtient un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Dans ce spectre, on peut convertir les valeurs angulaires en espace basal d (en angströms) en appliquant la loi de Bragg et en utilisant la longueur d'onde K_{α} de l'anode utilisée pour produire le rayonnement X incident. Sur un réseau de plans cristallins un faisceau de rayons X est diffracté selon la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2.d.\sin\theta \quad (\text{II.1})$$

Avec :

λ : Longueur d'onde de la source (Å),

d : L'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin (Å),

θ : L'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans (deg) et,

n : L'ordre de la diffraction.

L'utilisation des fiches ASTM, nous a permis d'identifier les phases argileuses et les impuretés composant l'argile naturelle et purifiée ainsi que les phases constituants l'alumine et le quartz. L'examen préliminaire du diffractogramme de l'argile naturelle révèle la présence des minéraux suivants: Montmorillonite M (smectite 2 :1), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C).

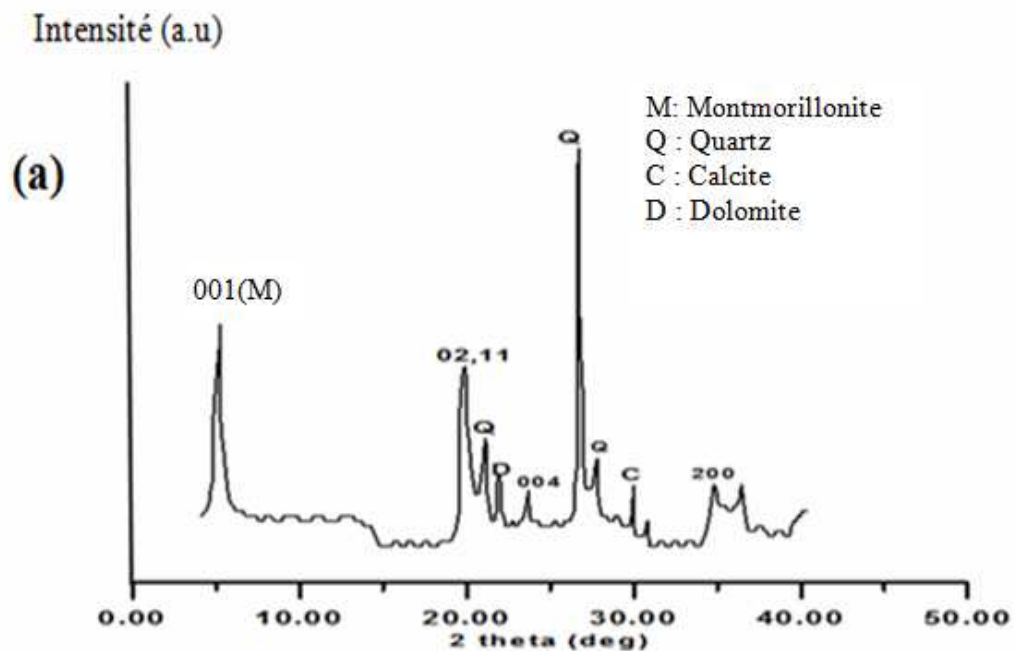


Figure II.3a: Diagramme de diffraction des rayons X de l'argile brute.

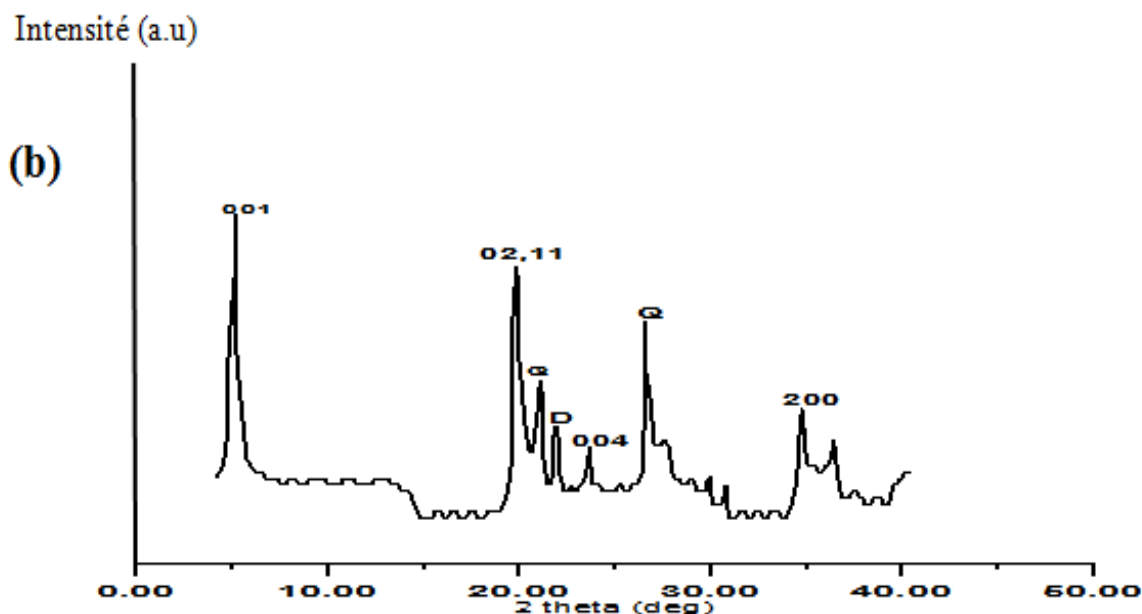


Figure II.3b: Diagramme de diffraction des rayons X de la smectite- Na.

Les distances réticulaires d_{hkl} mesurées, peuvent selon leurs valeurs être attribuées à des différentes espèces de minéraux argileux. Dans une première étape, l'interprétation qualitative des diagrammes de DRX permet d'identifier ces différentes espèces minérales par comparaison avec les données disponibles dans la littérature (Grim, 1968; Caillière et al., 1982; Moore et Reynolds, 1989; Gates et al., 2002; Temuujin et al., 2004).

D'après ces résultats de la diffraction des rayons X, les phases cristallines majeures contenues dans l'argile brute sont les minéraux suivants: la montmorillonite M (smectite 2:1) et le quartz (Q): SiO_2 . Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz, de calcite et de dolomite. L'examen du diffractogramme d'un échantillon d'argile brute (figure II.3a), montre la présence du pic relatif à la montmorillonite, en particulier à ($d= 5,3\text{Å}$, $2\theta=5,11^\circ$) et ($d = 4,47\text{Å}$, $2\theta=19,84^\circ$). Cela nous a permis de s'assurer de l'identité du produit brut comme étant une argile de type 2:1. Certains pics ont été identifiés comme étant des impuretés; on note la présence du Quartz à ($d=4,23\text{Å}$, $2\theta=20,89^\circ$) et ($d=3,35\text{Å}$, $2\theta=26,53^\circ$) comme impureté majeure dans l'argile brute. La calcite à ($d=2,99\text{Å}$, $2\theta=29,97^\circ$) et ($d=2,27\text{Å}$, $2\theta=39,58^\circ$) existe en très faible quantité sur l'échantillon brute analysé. Les réflexions à ($d=4,02\text{Å}$, $2\theta=22,10^\circ$) et à ($d=2,89\text{Å}$, $2\theta=30,92^\circ$) sur le spectre prouvent la présence de dolomite. Après lavage et purification de l'argile brute (figure II.3b), on constate une diminution dans l'intensité des pics caractérisants les impuretés et une légère augmentation dans l'intensité des pics caractérisants la smectite 2:1 (montmorillonite).

La figure II.4 présente le diagramme de diffraction des rayons X obtenu pour un échantillon d'alumine utilisée dans notre étude. Sur la figure II.5 on présente le diagramme de diffraction des rayons X du quartz, on note la présence des pics à ($d=4,23\text{\AA}$, $2\theta=20,89^\circ$), ($d=3,35\text{\AA}$, $2\theta = 26,53^\circ$), ($d = 2,46\text{\AA}$, $2\theta = 36,55^\circ$), ($d=2,24\text{\AA}$, $2\theta= 40,34^\circ$) et ($d=1,97\text{\AA}$, $2\theta = 45,85^\circ$) qui sont des pics caractéristiques du quartz. Ces diagrammes sont identiques à ceux donnés dans la littérature (Fiches ASTM; Grim, 1968; Caillière et al., 1982; Moore et Reynolds, 1989).

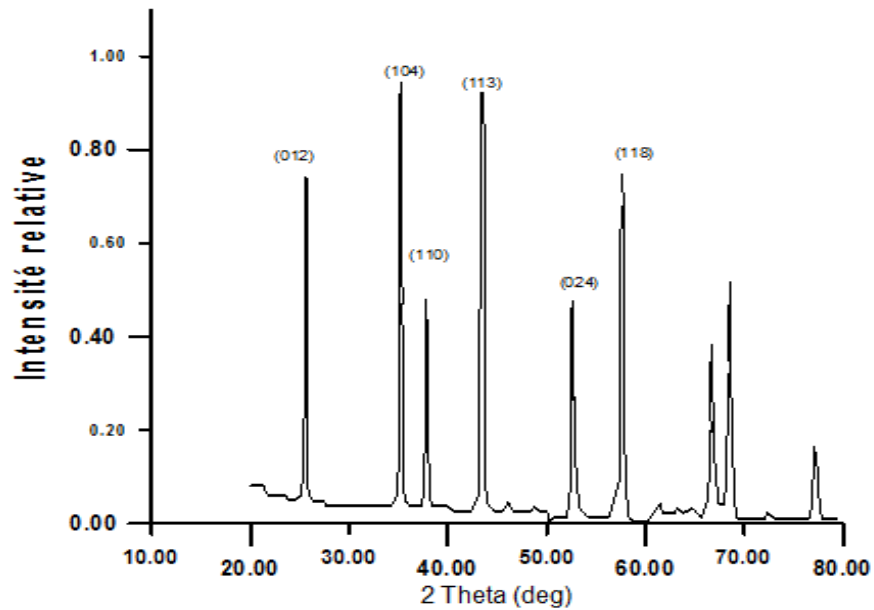


Figure II.4 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'alumine

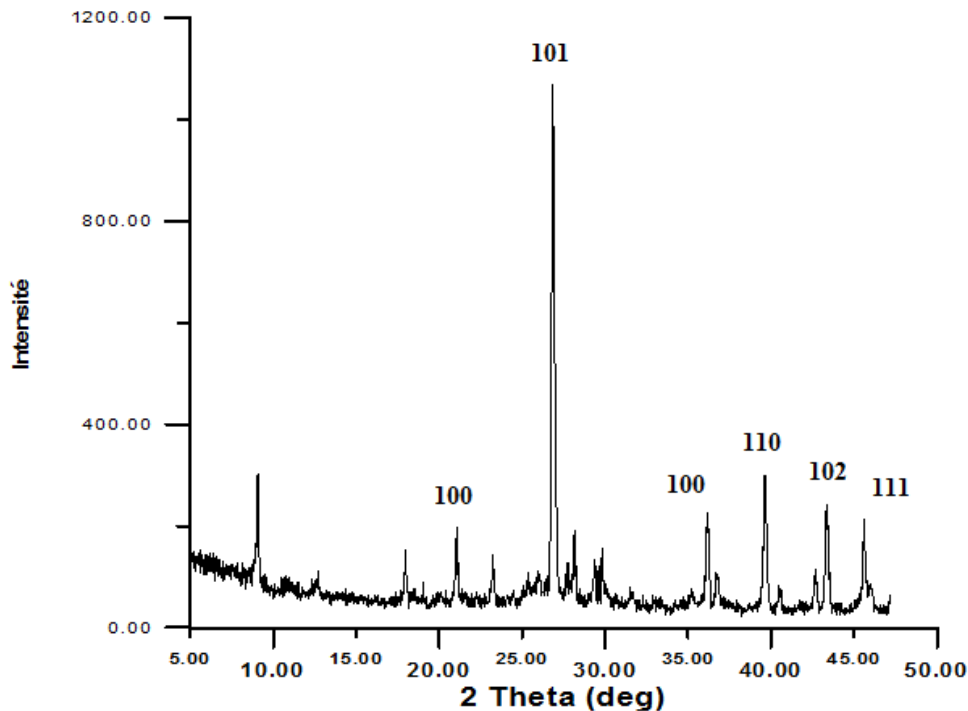


Figure II.5 : Diagramme de diffraction des rayons X du quartz

II.2.3. Mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote (isothermes B.E.T.)

La détermination de la surface spécifique, volume et diamètre des pores des trois échantillons étudiés (smectite sodique et des deux oxydes simples) a été effectuée à partir des isothermes d'adsorption- désorption d'azote à l'aide d'un analyseur d'adsorption de gaz ASAP 2010, type Micromeritics. Avant de procéder aux mesures, l'eau des échantillons est éliminée par dégazage sous vide à 105°C pendant 24h.

Les surfaces mesurées par adsorption d'azote correspondent aux surfaces externes car l'azote n'a pas accès aux espaces inter- foliaires dans le cas de l'argile. La surface accessible à l'azote va dépendre de la texture et de la taille des particules des matériaux. L'isotherme d'adsorption d'azote obtenue sur un échantillon de smectite- Na est donnée sur la figure II.6a. La surface spécifique totale a été déterminée par la méthode BET, les surfaces externe et interne ainsi que le volume apparent de micropores ont été estimés selon la méthode *t-plot* (Webb et Orr, 1997). Le volume total de pores a été calculé par la mesure du volume total d'azote adsorbé à une pression relative la plus élevée possible ($P/P_0 \rightarrow 1$). Les déterminations ont été effectuées à une pression relative égale à 0,98 (figure II.7). Les résultats obtenus par l'adsorption de l'azote sur les matériaux étudiés sont présentés dans le tableau II.2.

Table II.2. Paramètres de textures obtenus à partir de l'adsorption de N₂ à 77K

Echantillons	Surface spécifique (m ² /g)			Volume des pores (cc/g)			Diamètre des pores (Å)
	Surface spécifique BET	Surface spécifique externe	Surface spécifique des micropores	Volume total des pores	Volume des micropores X10 ³	Volume des méso pores	
Argile brute	29,23	26,45	2,78	0,0417	1,35	0,04	50
Smectite sodique	56,7	41,26	15,4	0,0781	6,98	0,07	40
Alumine	138,5	121,6	16,9	0,1359	20,48	0,1338	68
Quartz	0,46	0,39	0,07	0,0107	0,0121	0,105	72

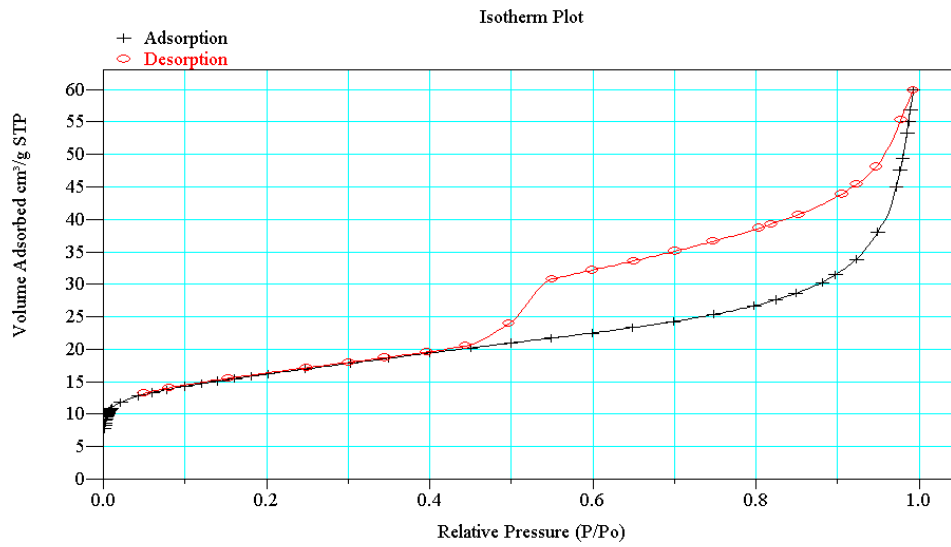


Figure II.6 a: Isotherme d'adsorption- désorption d'azote pour la smectite sodique.

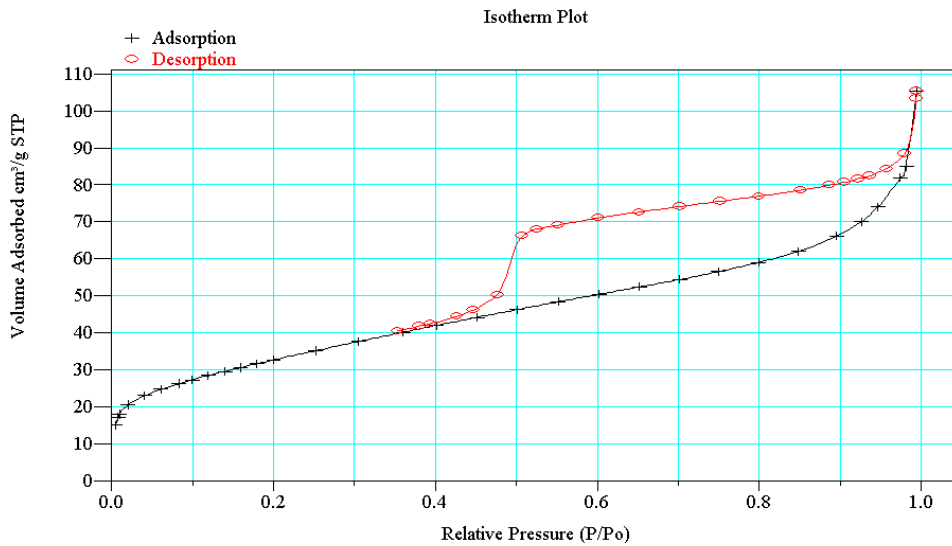


Figure II.6b : Isotherme d'adsorption- désorption d'azote pour l'alumine.

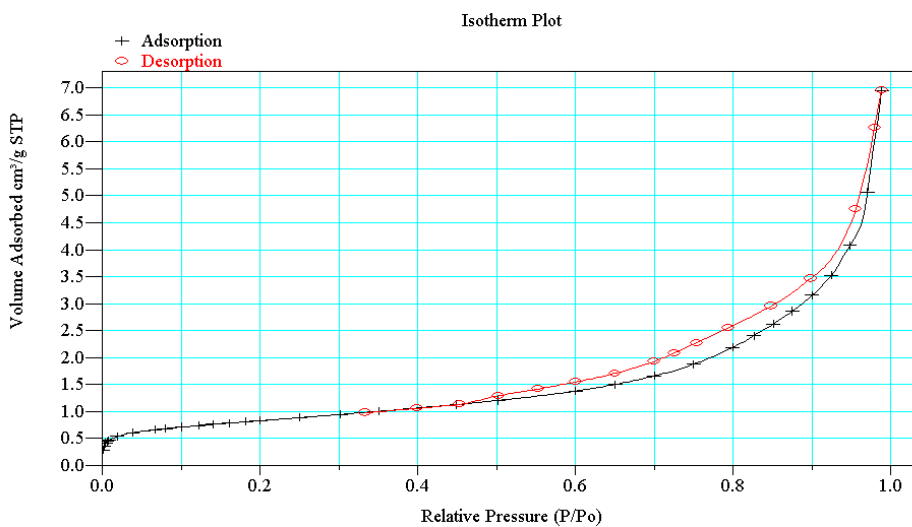


Figure II.6c : Isotherme d'adsorption- désorption d'azote pour le quartz.

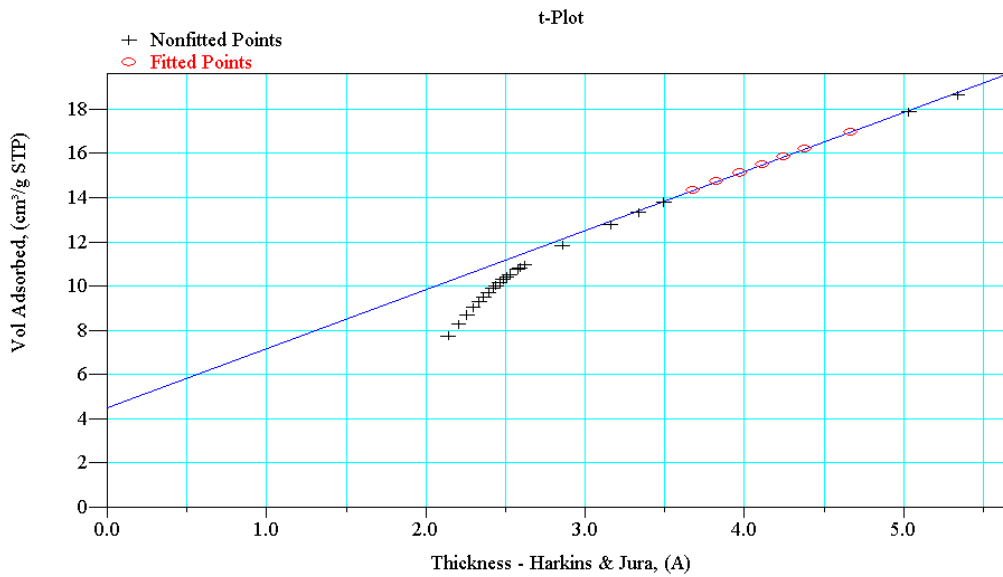


Figure II.7. Détermination du volume microporeux de la smectite sodique par la méthode *t-plot*

II.2.4. Mesure de la distribution de la taille des pores

En fonction de leur taille, les pores se classifient selon la nomenclature suivante (IUPAC):

- i) macropores : diamètres supérieurs à 50 nm;
- ii) mésopores : diamètres compris entre 50 nm et 2 nm;
- iii) micropores : diamètres inférieurs à 2 nm.

D'après les résultats obtenus par l'analyse des isothermes d'adsorption d'azote et les mesures des surfaces spécifiques totales, externes et internes, la porosité de la smectite sodique est principalement constituée de mésopores. La détermination de la distribution de la taille de pores a été calculée suivant la méthode BJH (Webb et Orr, 1997) qui utilise les isothermes d'adsorption. On observe sur tous les échantillons analysés la même distribution de taille de pores centrée principalement sur les plus petits diamètres, environ 4 nm pour la smectite sodique (figure II.8a). L'échantillon d'alumine analysé présente une distribution bimodale avec un diamètre moyen des pores autour de 6nm (figure II.8b). Le quartz présente une distribution monomodale avec une taille moyenne des diamètres des pores égale à 7 nm (figure II.8c).

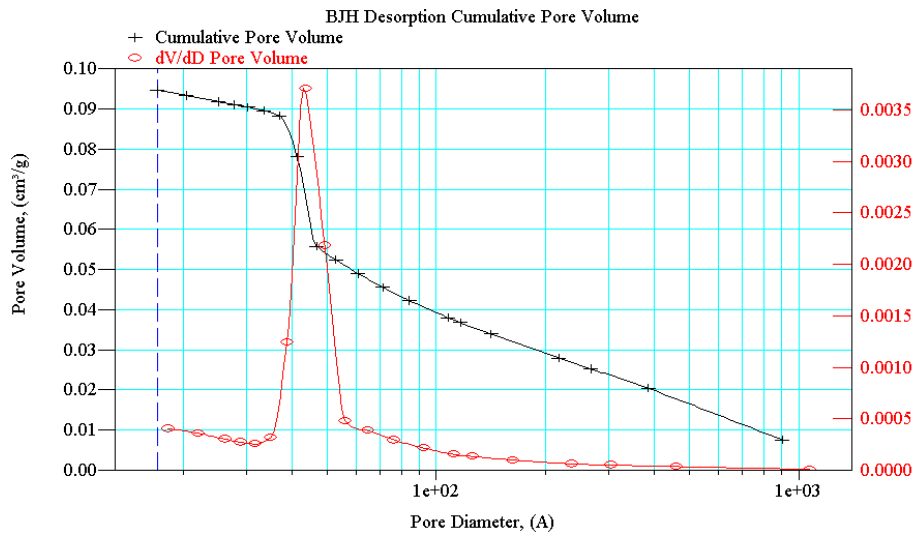


Figure II.8a : Distribution de la taille des pores d'une smectite sodique par la méthode BJH.

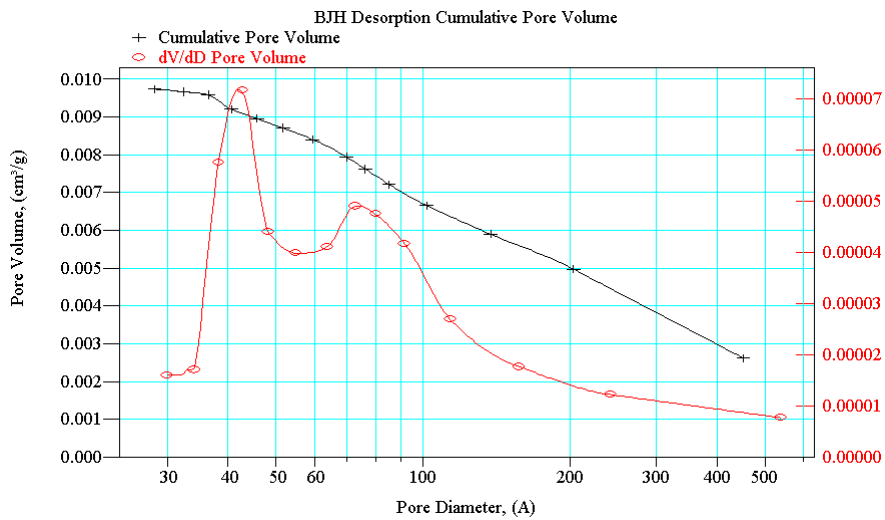


Figure II.8b : Distribution de la taille des pores de l'alumine par la méthode BJH.

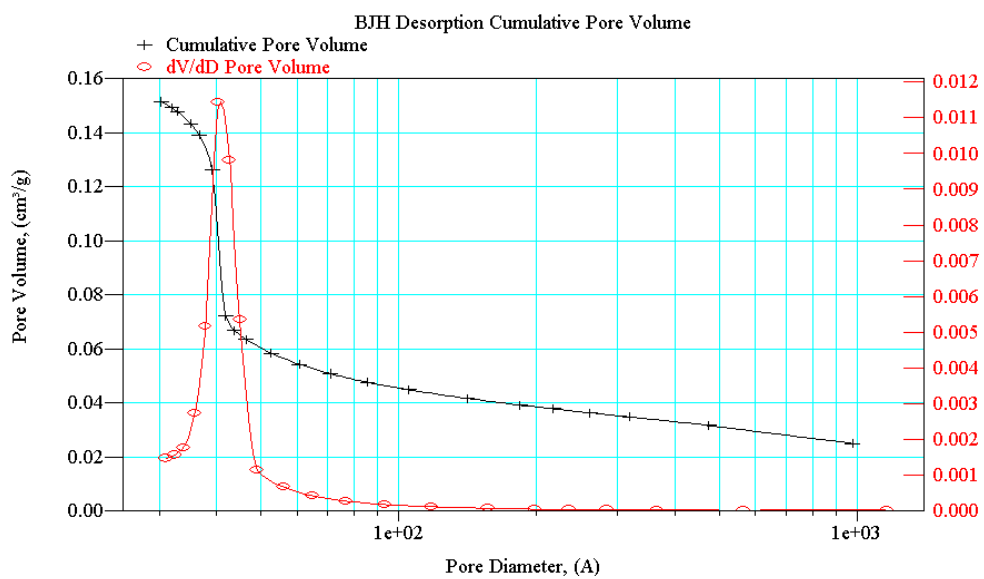


Figure II.8c : Distribution de la taille des pores du quartz par la méthode BJH.

II.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électron et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaires ou celui des électrons rétro diffusés sont utilisés pour obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de l'ordre de 0,01 micron. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDAX) donne une information semi-quantitative sur le contenu chimique.

L'analyse par microscopie électronique à balayage est utilisée dans cette étude pour étudier les caractéristiques morphologiques de l'argile brute et purifiée. Les observations au MEB ont été réalisées sur un appareil de marque *Philips* situé au *CRNA* (Centre de Recherche Nucléaire d'Alger). Les figures II.9a et 9b montrent les micrographies *MEB* des échantillons de l'argile brute et de la smectite sodique, respectivement. Sur la figure II.9a on remarque que l'argile brute se présente sous forme de petites particules de diamètres inférieurs à 100 μm . Sur l'image avec un agrandissement de X2500 on remarque la disposition sous forme de feuillets dans une particule argileuse. On peut observer que la morphologie de surface d'une argile naturelle est différente par rapport à celle de la smectite sodique. Cette dernière présente une porosité inter granulaire importante par rapport à l'argile brute.

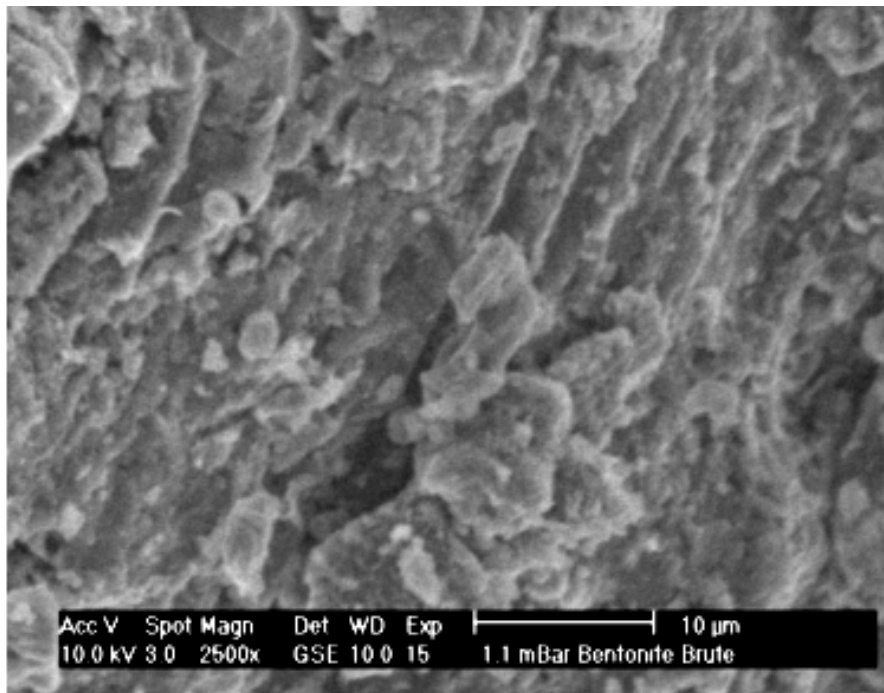


Figure II.9a. Micrographie MEB d'une argile brute

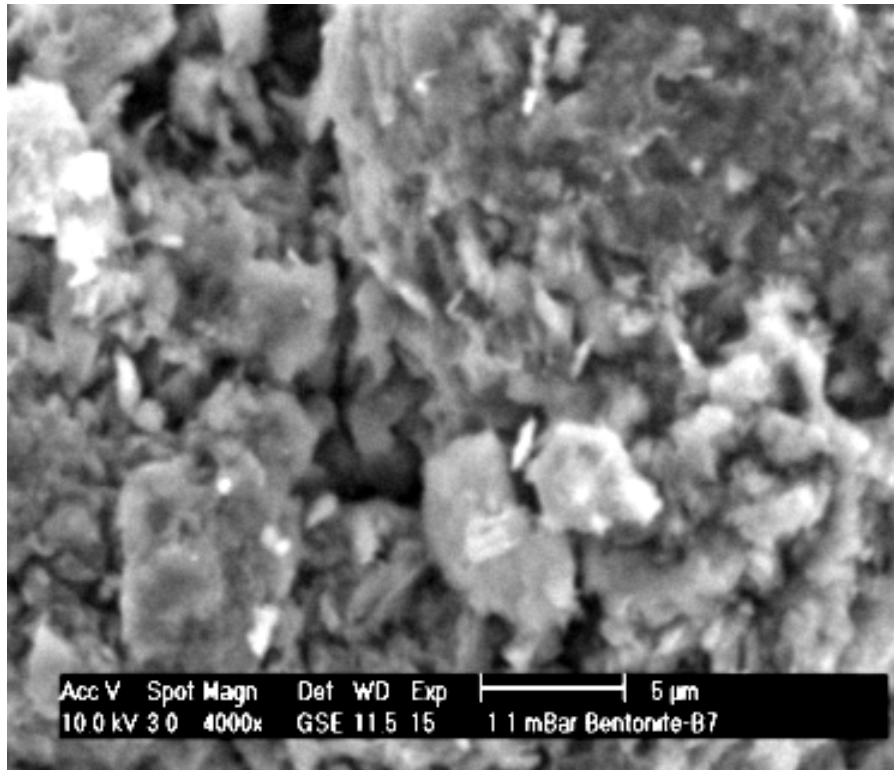


Figure II.9b. Micrographie MEB d'une smectite sodique

Une analyse semi-quantitative par *EDAX* d'un échantillon de l'argile brute, montre la présence des éléments chimiques suivants : Al, Si, Mg, Na, K, et Fe (figure II.10). Ces éléments chimiques se présentent sous forme d'oxydes simples (Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O et K_2O) avec des proportions variables d'un oxyde à un autre (Korichi et al., 2009).

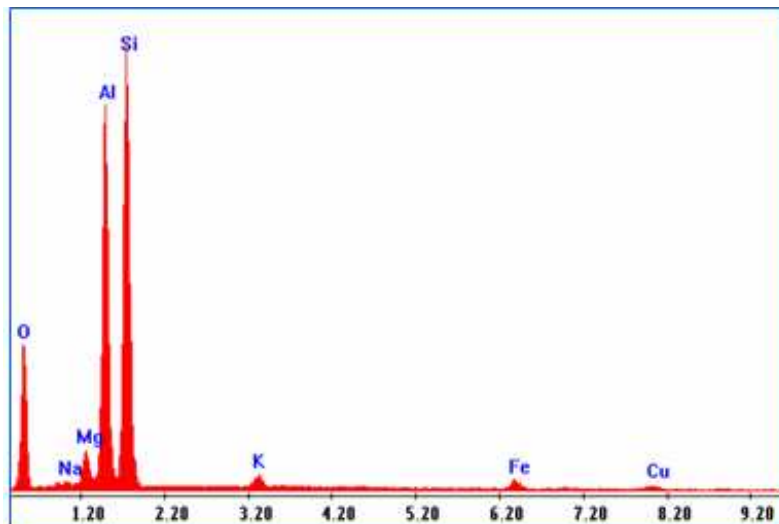
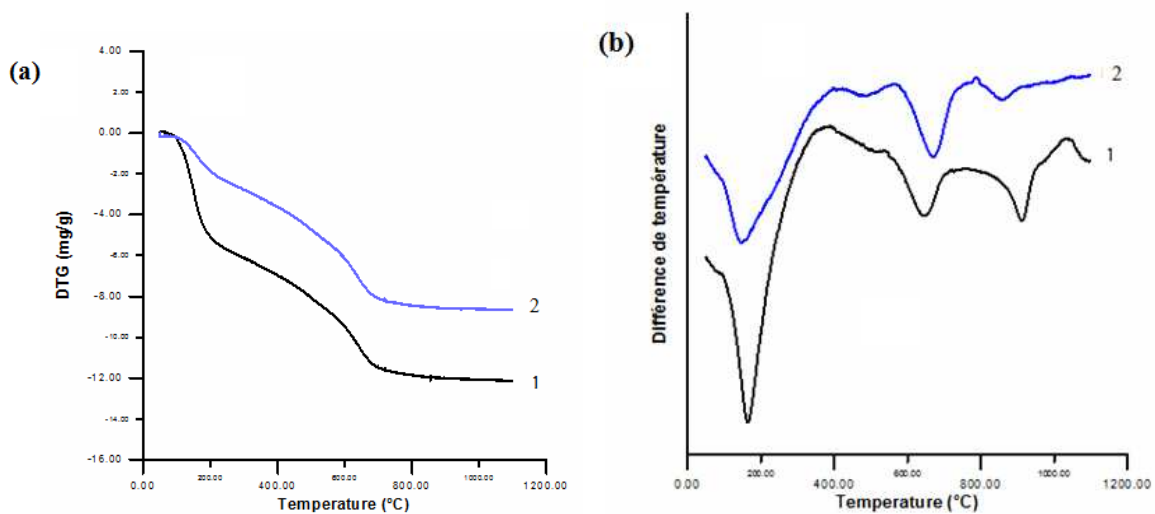


Figure II.10. Analyse EDS d'un échantillon d'argile brute.

II.2.6. Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) :

Les analyses thermiques qui ont été menées sont : l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrie (ATG). D'une part, l'ATD permet d'évaluer les températures auxquelles se produisent les changements d'état ou des réactions dans un matériau. L'analyse consiste à mesurer, de forme continue, la différence de température (ΔT) entre l'échantillon et un matériau de référence thermiquement inerte, soumis tous les deux à un régime d'échauffement contrôlé. D'autre part, pour compléter cette étude, l'ATG permet par perte de poids de déterminer les quantités de constituants volatiles dégagés en fonction de la température.

Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de type *SETARAM* situé au *CRND* (Centre de Recherche Nucléaire de Draria), avec les conditions opératoires suivantes: vitesse de calcination de $10^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ sous atmosphère d'azote. Les courbes ATD et ATG des échantillons d'argile analysés (brute et smectite- Na) montrent les mêmes caractéristiques. Ces deux courbes sont représentées dans la figure II.11a et 11b. On observe une première perte de poids importante entre 60°C et 150°C associée à un pic endothermique à des températures variant de 90°C à 100°C selon l'échantillon. On peut attribuer cette première perte de poids au départ de l'eau moléculaire (libre et adsorbée à la surface des particules et entre les feuillets des argiles). La seconde perte de poids importante est localisée entre 400°C et 700°C , la réaction est principalement endothermique et elle est associée à la déshydroxylation des minéraux argileux (Volzone et Sanchez, 1993; Khalaf et al., 1999; Sarikaya et al., 2000; Castelein et al., 2001; Temujin et al., 2004; Korichi et al., 2009).



Figures I.11. Courbes ATG (a) et ATD (b) d'une argile brute (1) et d'une smectite sodique (2).

II.2.7. Analyse infrarouge FTIR

Les mesures d'absorption infrarouge ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de marque *Perkin Helmer* à transformée de Fourier équipé d'une séparatrice en KBr. La méthode de spectroscopie infrarouge consiste à préparer à partir de la poudre à analyser et du KBr des pastilles fines. Les échantillons en poudre sont préalablement broyés pendant cinq minutes et le KBr est séché pendant au moins vingt-quatre heures à 120°C. La pastille est préparée avec un mélange de 95% massique de KBr et 5% de l'échantillon à analyser; elle est ensuite pressée à 10 t/cm² pendant deux minutes.

La figure II.12 présente le spectre infrarouge d'un échantillon d'argile étudiée, on remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines. L'énergie absorbée est reportée en fonction de la fréquence du rayonnement. La position des pics dans le diagramme est caractéristique des liaisons atomiques. Par exemple pour le groupement OH, la position de la bande d'absorption va dépendre du type de feuillet (di- ou tri-octaédrique), de la nature des cations dans le site octaédrique et du taux d'occupation. L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption présentées dans le tableau II.3 suivant.

Tableau II.3: Fréquences de vibrations IR des liaisons de la smectite sodique.

Type de liaison	ν -OH (cm ⁻¹)	ν -Si-O (cm ⁻¹)	ν -Si-O-Al ^{VI} (cm ⁻¹)	ν -Si-O Mg ^{VI} (cm ⁻¹)	ν -Al ^{VI} -OH (cm ⁻¹)	ν -Mg ^{VI} -OH (cm ⁻¹)
Fréquences de vibrations	3628 3435 1640	1034,5	520	472	915	570

a) Bandes d'absorption caractéristiques de la smectite sodique

Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H où (M =Al, Fe et Mg) qui existent entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH.

• Liaisons O-H

Le spectre de la smectite présente deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H situées respectivement entre 3200-3800 et 1600-1700 cm⁻¹. La bande moyenne qui s'étale entre 1600-1700 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

La bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm^{-1} , avec des pics intenses à 3620-3640 cm^{-1} et à 3400 cm^{-1} , est très caractéristique des smectites. Le pic entre 3620-3640 cm^{-1} , correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements O-H de la couche octaédrique coordonnés soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (3640 cm^{-1}), soit à deux atomes d'aluminium (3620 cm^{-1}). Dans le cas de nos échantillons, ce pic apparaît plutôt aux environs de 3628 cm^{-1} et révèle ainsi la présence du magnésium dans la structure des argiles analysées. Le pic à 3435 cm^{-1} , correspond aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau (Madejova et al., 1998; Madejová, 2003; Temuujin et al., 2004).

- **Liaisons Si-O**

Le spectre enregistré de la smectite présente une bande d'absorption intense entre 900-1200 cm^{-1} . Cette bande est centrée vers 1034.5 cm^{-1} , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si-O. Habituellement, dans les smectites, cette bande apparaît à 1100 cm^{-1} . Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents (Al^{3+}) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques.

- **Liaisons Si-O- M^{VI}**

La notation M^{VI} désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons, apparaissent dans l'intervalle 400-550 cm^{-1} . Deux bandes distinctes sont enregistrées aux environs de 520 et 472 cm^{-1} ; elles sont attribuées, respectivement aux vibrations de déformation Si-O- Al^{VI} et Si-O- Mg^{VI} .

- **Liaisons M^{VI} -OH ($\text{M}^{\text{VI}} = \text{Al, Mg, et Fe}$)**

Dans les smectites, les vibrations Al^{VI} -OH se manifestent à 920 cm^{-1} . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer ce pic jusqu'aux environs de 815-915 cm^{-1} , c'est le cas de l'échantillon analysé qui présente un pic à 915 cm^{-1} . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure de la smectite analysée. Les vibrations Mg-O et Mg-OH, localisées respectivement à 530 et à 560 cm^{-1} , sont difficiles à distinguer car elles apparaissent dans le même domaine des vibrations de déformation Si-O.

b) Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines

Les bandes caractéristiques des différents oxydes apparaissent à 1034, 915, 798 et 694 cm^{-1} . Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz. Le spectre contient de la silice libre cristallisée (quartz) dont la bande la plus intense se situe à 1025 cm^{-1} . Cependant, cette silice est difficilement mise en évidence, puisque

masquée par la bande des liaisons Si-O (vers 1034 cm^{-1}), beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre.

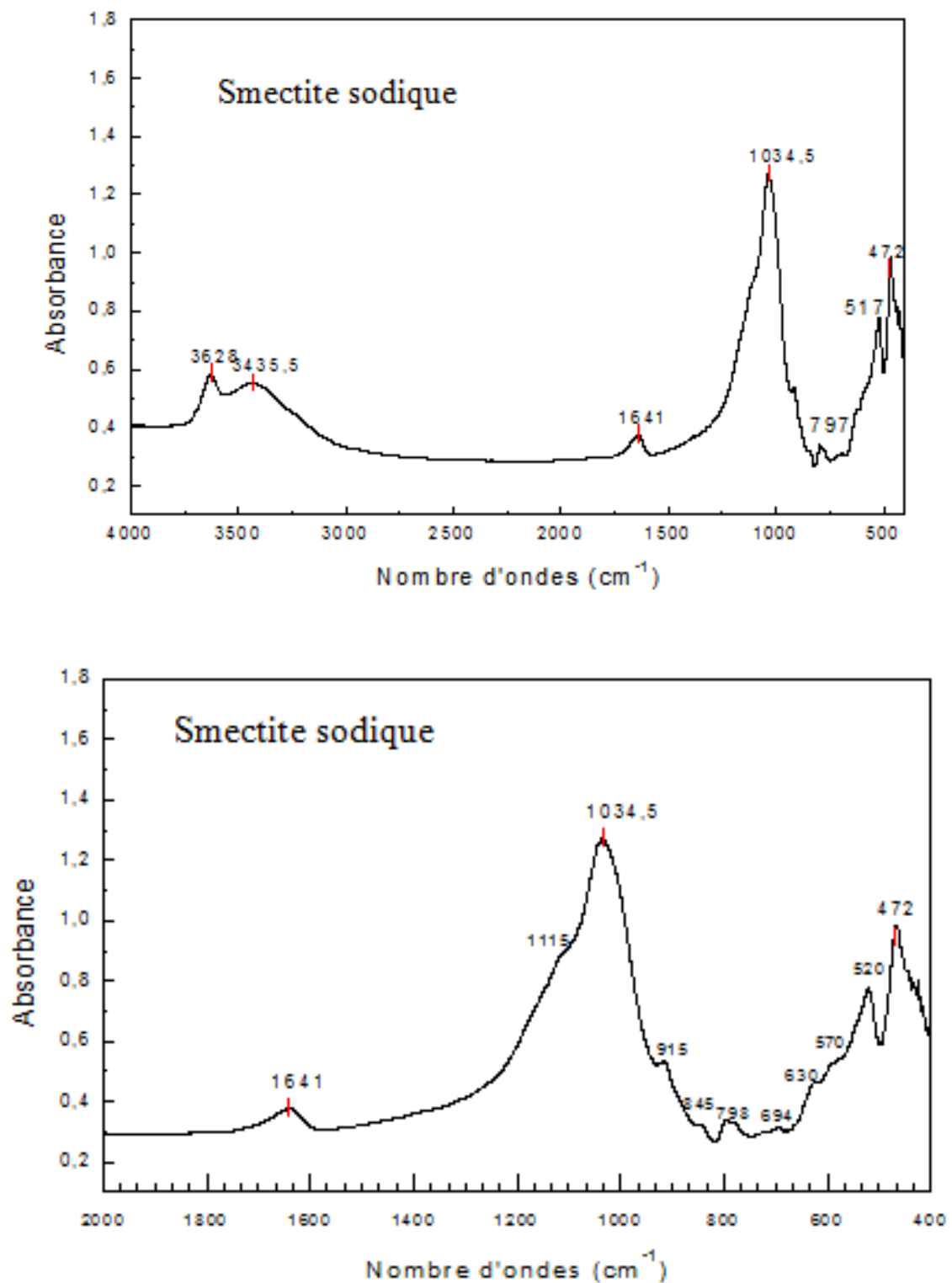


Figure II.12 : (a) Spectre infrarouge de la smectite sodique.

(b) Spectre infrarouge de la smectite sodique, zoom et identification des différentes bandes de vibration dans la zone des 400 à 1200 cm^{-1} .

II.3. Elaboration des pastilles d'argile

II.3.1. Protocole d'élaboration

Des pastilles ont été élaborées en compactant une poudre d'argile. Les poudres ont été compactées initialement à l'état sec avec une fraction granulométrie inférieure ou égale à 200 μm . Une fois la masse pesée, la poudre est introduite dans la matrice de la presse, la hauteur initiale de la poudre dans la matrice de la presse est de 40 mm, la masse du matériau est d'environ 10g. Le compactage de la poudre a été effectué à partir d'une pression de 30 MPa jusqu'à 150 MPa. Les pastilles préparées ont un diamètre de $20 \pm 0.1\text{mm}$ et une hauteur de 18 à 25mm selon le degré de compactage. Les valeurs des densités sèches des pastilles élaborées calculées par un pycnomètre à Hélium varient entre 1,2 et 2,6 kg/dm^3 . La figure II.13 montre la matrice et le poinçon de compactage utilisés dans cette étude pour l'élaboration des pastilles argileuses.



Figure II.13. Matrice et poinçon de compactage utilisés pour l'élaboration des pastilles d'argile

II.3.2. Caractérisation des pastilles d'argile élaborées

La figure II.14 montre des pastilles d'argile élaborées avec des densités sèches qui varient entre 1,2 et 2,6 kg/dm^3 .



Figure II.14. Pastilles d'argile élaborées avec des densités sèches variables.

Les paramètres qui caractérisent les propriétés texturales et physicochimiques d'un milieu poreux sont la densité, la porosité, la tortuosité, et une taille caractéristique des pores. La porosité totale correspond au rapport entre le volume de l'ensemble des pores d'un échantillon d'argile représentatif du milieu poreux considéré, et le volume total de ce même échantillon. La densité et la porosité des pastilles d'argile sont mesurées à l'aide de deux méthodes spécifiques : pycnométrie à Hélium et porosimétrie à mercure, respectivement. La porosimétrie à mercure nous a permis d'évaluer la porosité de chaque échantillon, en prenant en compte tous les pores dont les rayons d'accès sont compris entre 30Å et 100 µm.

a) Mesure de densité par pycnomètre à Hélium

La densité réelle d'une pastille argileuse peut être précisément évaluée par un pycnomètre à Hélium. Le principe consiste à mesurer le volume du solide par une méthode de déplacement d'un gaz (Hélium). L'utilisation d'un gaz permet une mesure très précise du volume, puisque le gaz peut pénétrer les pores les plus fins. La mesure préalable du poids de l'échantillon permet de calculer sa densité réelle.

La mesure de densité a été réalisée avec un pycnomètre à Hélium modèle 1302-1303 Coultronics. Cet appareil est relié à un système de vide et à une bouteille d'Hélium par l'intermédiaire d'un régulateur de pression réglé entre 0,3 et 0,5 bar. La détermination du volume doit être effectuée en utilisant l'Hélium et en dégazant l'échantillon. La valeur de la densité est obtenue suite à des calculs successifs du paramètre d'étalonnage, du volume de l'échantillon, et du volume de l'échantillon étalon. Par cette méthode, nous avons mesuré la densité réelle des échantillons issus du compactage de la poudre d'argile. La densité des pastilles obtenues varie entre 1,2 g/cm³ et 2,6 g/cm³ en fonction de la pression de compactage utilisée.

b) Mesure de porosité par porosimétrie à mercure

- **Principe :**

La porosimétrie par intrusion de mercure est une méthode classique pour obtenir la porosité et la distribution de la taille de pores d'un matériau. Cette méthode consiste à introduire du mercure dans un milieu poreux initialement vide par paliers de pression. L'échantillon est préalablement parfaitement séché à l'étuve puis placé dans le "porte échantillon" hermétique. L'appareil fait le vide puis injecte du mercure jusqu'à atteindre la pression visée. À chaque palier, lorsque l'équilibre est atteint, le volume de mercure V_{Hg} qui a pénétré dans l'échantillon est mesuré par l'intermédiaire de pesées. Les pressions P_{Hg}

peuvent être traduites en diamètres de pores d_p grâce à la loi de Washburn (Webb et Orr, 1997) et un modèle de pores cylindriques équivalents. Ceci permet d'obtenir une distribution de la taille des pores. On peut par ailleurs accéder à la porosité totale du milieu grâce à la connaissance du volume total de mercure injecté et du volume de l'échantillon. La densité apparente sèche de l'échantillon peut aussi être évaluée. Ces deux données sont calculées par le logiciel d'acquisition du porosimètre mercure à partir des mesures de volume poral et du poids de l'échantillon. En représentant le volume V_{Hg} cumulé en fonction des diamètres des pores d_p , on obtient la distribution cumulée des diamètres de pores. Puisque le volume de mercure qui pénètre dans l'échantillon dépend de la taille de ce dernier, les valeurs de V_{Hg} cumulé sont ramenées à 1g d'échantillon. Le porosimètre à mercure utilisé lors de cette étude est un appareil type : V1.03 AutoPore IV 9500 Micromeritics (figure II.15).



Porosimétrie à mercure



Pénétrromètre

Figure II.15. Photo d'un porosimètre à mercure (Auto 9015, Micromeritics) et d'un pénétrromètre

- **Mode opératoire**

L'échantillon préalablement séché est placé dans le pénétrromètre (figure II.16). Un vide poussé est ensuite établi. C'est la raison pour laquelle l'échantillon doit être sec, car la pression lors de la mise sous vide est en principe inférieure à la pression de vapeur saturante de l'eau. Le mercure est ensuite introduit dans le pénétrromètre à basse pression, puis la pression est augmentée progressivement pas à pas. A chaque pas de pression, le volume qui pénètre dans les pores est mesuré après stabilisation. En effet, la pénétration n'est pas instantanée, et les porosimètres sont équipés d'un dispositif de régulation de la pression jusqu'à stabilisation à la valeur de consigne. Le volume de mercure pénétré est mesuré au moyen de la position du ménisque dans la tige capillaire du pénétrromètre. Il est poussé par de l'air pour les pressions comprises entre la pression de remplissage et la pression atmosphérique ambiante, puis par de l'huile pour le cas des hautes pressions.

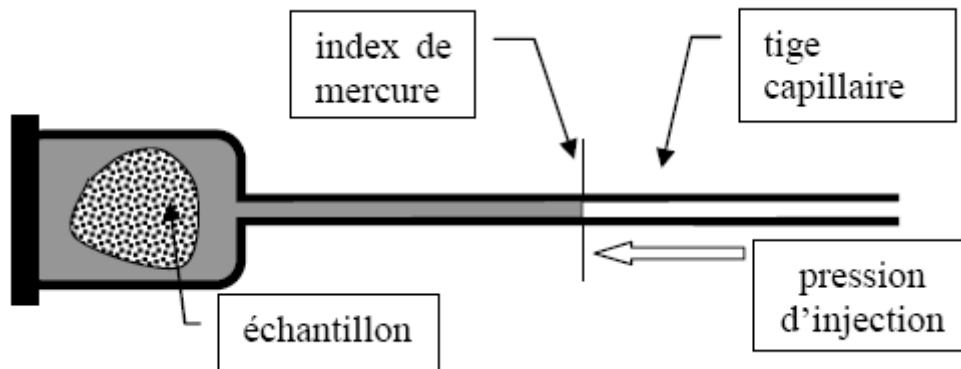


Figure II.16. Schéma d'un pénétromètre

Les pas de pression sont définis dans une table établie par l'opérateur. Le résultat brut d'un essai de porosimétrie à mercure est ainsi la caractéristique d'injection, qui donne le volume pénétré dans l'échantillon en fonction de la pression du mercure. Les logiciels associés au porosimétrie à mercure donnent généralement le volume de mercure par unité de masse du matériau (mL/g) et calculent par ailleurs la porosité ϵ , rapport du volume total des pores explorés au volume extérieur de l'échantillon.

- **Mesure de la taille des pores : Loi de Washburn**

La relation entre pression d'injection et taille des pores pénétrés par le mercure, nous donne une information sur les tailles de pores et les proportions volumiques dans lesquelles elles sont présentes dans le matériau, en adoptant une hypothèse concernant la forme des pores. Dans la plupart des modèles de structure poreuse, les pores sont considérés comme des troncs de cylindres de section circulaire de diamètre D . La pression imposée est directement reliée à l'ouverture des pores envahis par la loi de Washburn (Webb et Orr, 1997):

$$P = \frac{2\gamma \cos \theta}{R} \quad (\text{II.2})$$

où

R : rayon du pore (Å),

θ : angle de contact à l'interface triple solide-mercure liquide-mercure vapeur (deg) et,

γ : tension superficielle du mercure à la température de l'essai (25 °C).

c) Méthode de calcul de la tortuosité et de la constrictivité

- **Tortuosité**

Pour une même porosité, l'effet sur la diffusion des ions dans les matériaux poreux ne sera pas le même s'il s'agit de pores directs ou de pores tortueux. La tortuosité est un

paramètre qui mesure cette différence. On peut l'estimer dans des cas simples (billes de même diamètre entassées), mais il faut la considérer en général comme un paramètre expérimental. La porosimétrie à mercure nous a permis de déterminer la valeur de la tortuosité des échantillons analysés.

La tortuosité τ , est définie par le carré du rapport entre la distance parcourue par le fluide L' et la distance effective du déplacement L (Operator's Manual for Mercury Porosimetry V1.03: AutoPore IV 9500, Micromeritics):

$$\tau = \left(\frac{L'}{L} \right)^2 \quad (\text{II.3})$$

Avec :

L' : Longueur effective du déplacement du fluide, c'est à dire la longueur moyenne des lignes de courant du fluide.

L : Distance parcourue par le fluide, c'est à dire la longueur de l'échantillon poreux dans la direction de l'écoulement.

Les paramètres nécessaires pour le calcul de la tortuosité sont :

ρ = densité (masse / volume) ;

V_{tot} = volume total des pores (volume / masse) ;

K = perméabilité (area).

Intrusion différentielle à partir de la porosimétrie à mercure.

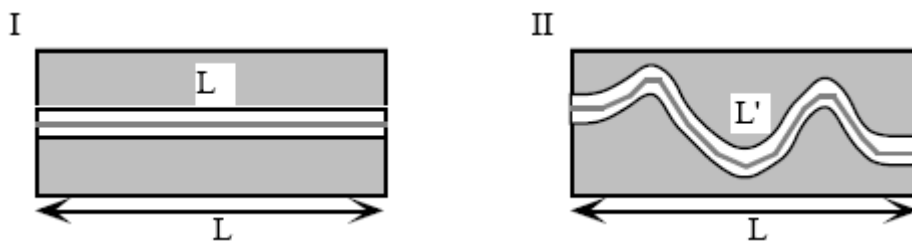


Figure II.17. Interprétation de la porosité dans le cas de pores directs ou de pores tortueux.

La tortuosité peut être calculée à partir de l'expression suivante :

$$\tau = \sqrt{\frac{\rho}{24K(1 + \rho.V_{\text{tot}})} \int_{\eta=r_c, \text{min}}^{\eta=r_c, \text{max}} \eta^2 f_v(\eta) d\eta} \quad (\text{II.4})$$

Où

$-fv(r_c) = \frac{dV(r_c)}{dr_c}$ est calculée par le porosimètre à mercure

Pour pouvoir calculer la tortuosité, la taille moyenne des pores doit être trouvée. Elle peut être calculée comme suit :

$$D_{avg}^2 = Y_s \left[\frac{1}{2} I_1 O_1^2 + \sum I_i D_i^2 + \frac{1}{2} I_n O_n^2 \right] \quad (II.5)$$

Où

Y_s = densité réelle,

D_i = diamètre des pores pour le $i^{\text{ème}}$ point,

I_i = volume d'intrusion spécifique pour le $i^{\text{ème}}$ point.

En calculant ces valeurs, la tortuosité est donnée par la relation suivante :

$$\tau = \sqrt{\frac{D_{avg}^2}{4.24.Perm(1 - Y.I_{tot})}} \quad (II.6)$$

Où

$$Perm = C.L_{cha}^2 \cdot \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (II.7)$$

avec L_{cha} : longueur caractéristique,

$\frac{\sigma}{\sigma_0}$ facteur de formation de conductivité,

C constante de perméabilité,

I_{tot} = volume spécifique total d'intrusion.

• Constrictivité

La constrictivité (δ) tient compte des variations de section des pores, c'est une fonction du rapport du diamètre des molécules diffusantes au diamètre des pores (d), telle que $\delta = 0$ pour $d \geq 1$, et $\delta = 1$ lorsque ' d ' tend vers zéro (Bourg, 2003). D'autres auteurs proposent aussi que le coefficient de constrictivité peut être exprimé comme étant le produit d'une constrictivité stérique (δ_{steric} , représentant la difficulté, pour une molécule de solvant ou de soluté, à pénétrer à l'intérieur d'un pore de diamètre similaire) et d'une constrictivité visqueuse ($\delta_{viscous}$, représentant la rapport entre la diffusivité de l'espèce étudiée dans un pore et dans l'eau pure), (Bourg, 2003) :

$$\delta = \delta_{steric} \delta_{viscous} \quad (II.8)$$

L'effet sur la diffusion des ions dans les matériaux poreux sera différent selon s'il s'agit d'un pore cylindrique ou de diamètre variable, dans le cas de la présence des étranglements ceci peut retarder la diffusion de ces ions d'une manière importante.

La constrictivité permet d'estimer cette variation de diamètre de passage, c'est un paramètre expérimental souvent lié à la tortuosité.

Selon Bourg (2004), Ferry a proposé pour une molécule sphérique pénétrant dans un pore cylindrique, si λ est le rapport de leurs diamètres respectifs, l'expression suivante pour le coefficient de constrictivité stérique :

$$\delta_{steric} = (1 - \lambda)^2 \quad (\text{II.9})$$

Pour une molécule sphérique pénétrant dans un pore en forme de fente (slit-shaped), si λ est le rapport du diamètre des molécules à l'ouverture de la fente, le modèle de Ferry conduit à l'expression suivante :

$$\delta_{steric} = (1 - \lambda) \quad (\text{II.10})$$

Renkin (cité par Bourg, 2004) a décrit la constrictivité visqueuse, lors de la diffusion d'une macromolécule de soluté dans un pore cylindrique, à l'aide d'une expression théorique pour la chute d'une sphère dans une colonne de liquide de diamètre similaire :

$$\delta_{viscous} = 1 - 2.104\lambda + 2.09\lambda^3 - 0.95\lambda^5 \quad (\text{II.11})$$

La porosimétrie à mercure nous a permis de déterminer la valeur de la constrictivité des échantillons analysés en calculant le diamètre moyen des pastilles d'argiles élaborées. Le coefficient de constrictivité n'est pas une propriété propre au matériau poreux, puisqu'il dépend du rapport du diamètre des molécules étudiées (complexes uranyles) au diamètre des pores du matériau étudiée.

II.4. Résultats de mesure par porosimétrie à mercure

a) Calcul de la distribution de la taille des pores

Le résultat de la distribution de la taille des pores, pour le cas d'une poudre d'argile brute et d'une poudre de la smectite sodique, nous a permis de mettre en évidence deux classes de pore:

- Une classe de pores dont le diamètre varie de 10 à 30 μm (porosité inter granulaire)
- Une classe de pores dont le diamètre est autour de 50 nm (porosité intra granulaire).

Les variations des volumes poreux en fonction de la taille des pores en fonction de la densité ainsi que la distribution de la taille des pores des poudres d'argile brute et de la smectite sodique sont présentées dans la figure II.18 et II.19.

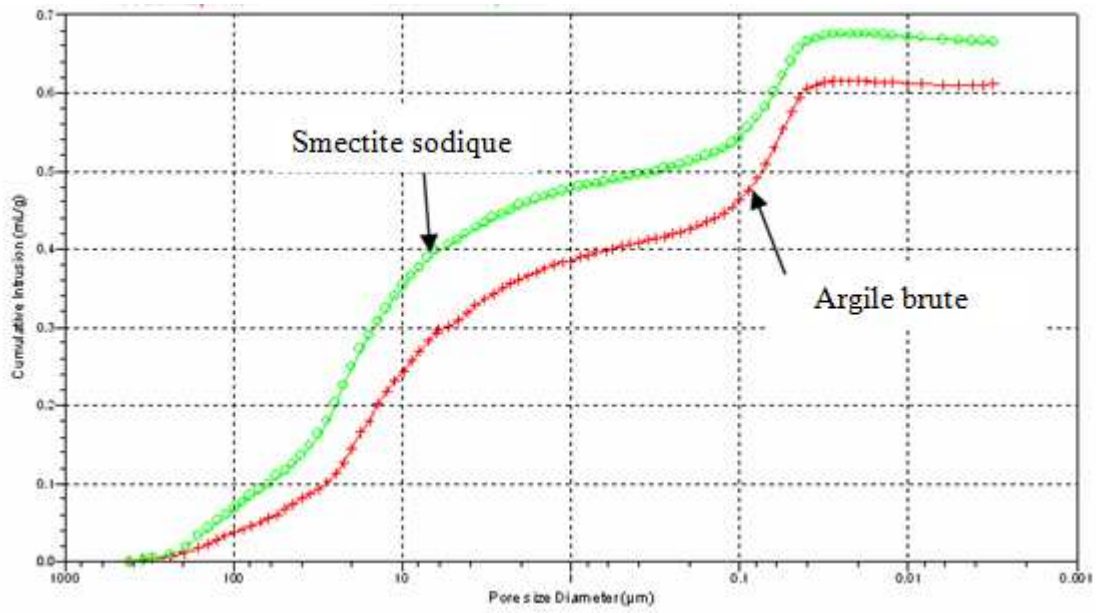


Figure II.18. Courbes de porosimétrie à mercure d'un échantillon d'une argile brute et d'une smectite sodique

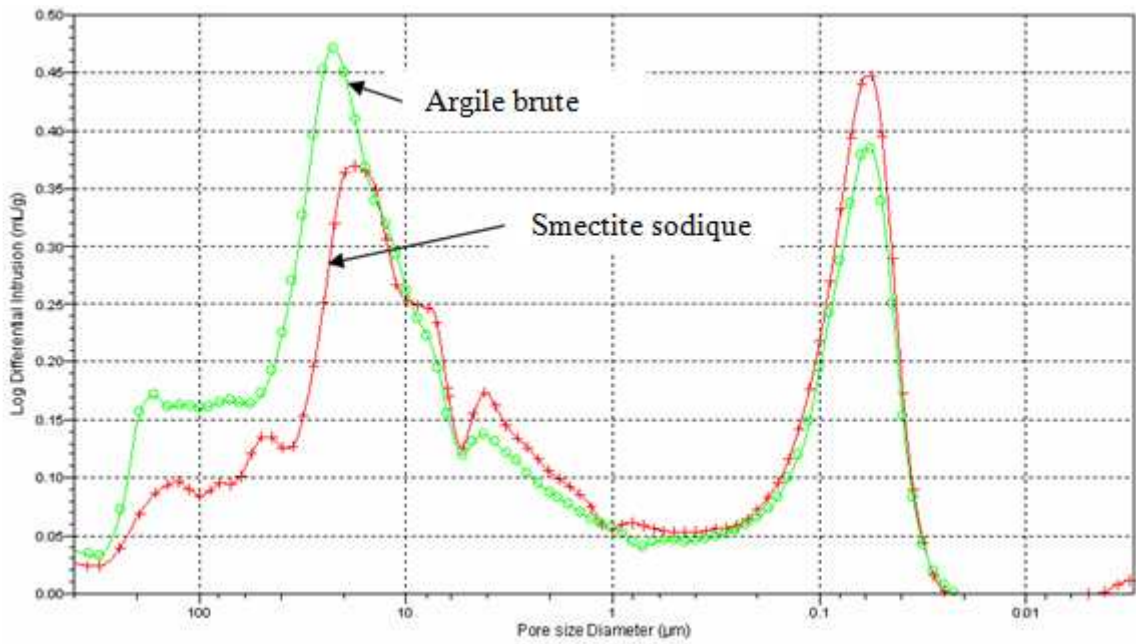


Figure II.19. Distribution de la taille des pores d'un échantillon d'une poudre d'argile brute et d'une smectite sodique

Les variations des volumes poreux cumulés ainsi que la distribution de la taille des pores en fonction des diamètres des pores des pastilles d'argiles élaborées, avec des densités sèches qui varient de 1,2 à 2,4 g/cc, sont présentées dans la figure II.20 et II.21.

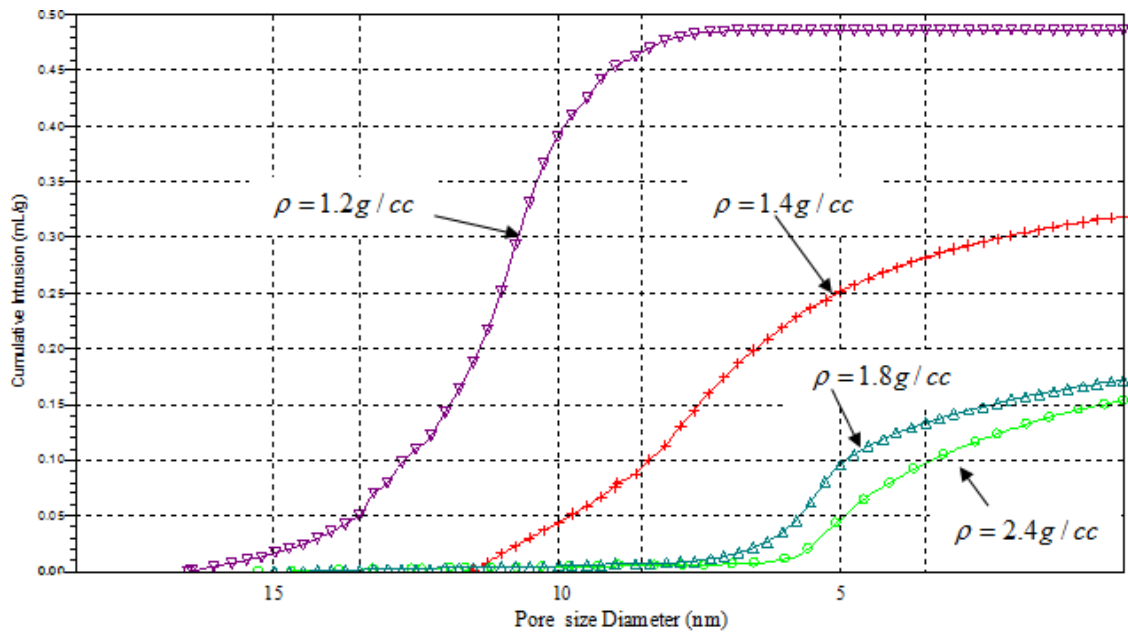


Figure II.20. Variation des volumes poreux en fonction de la taille des pores des pastilles à différentes densités

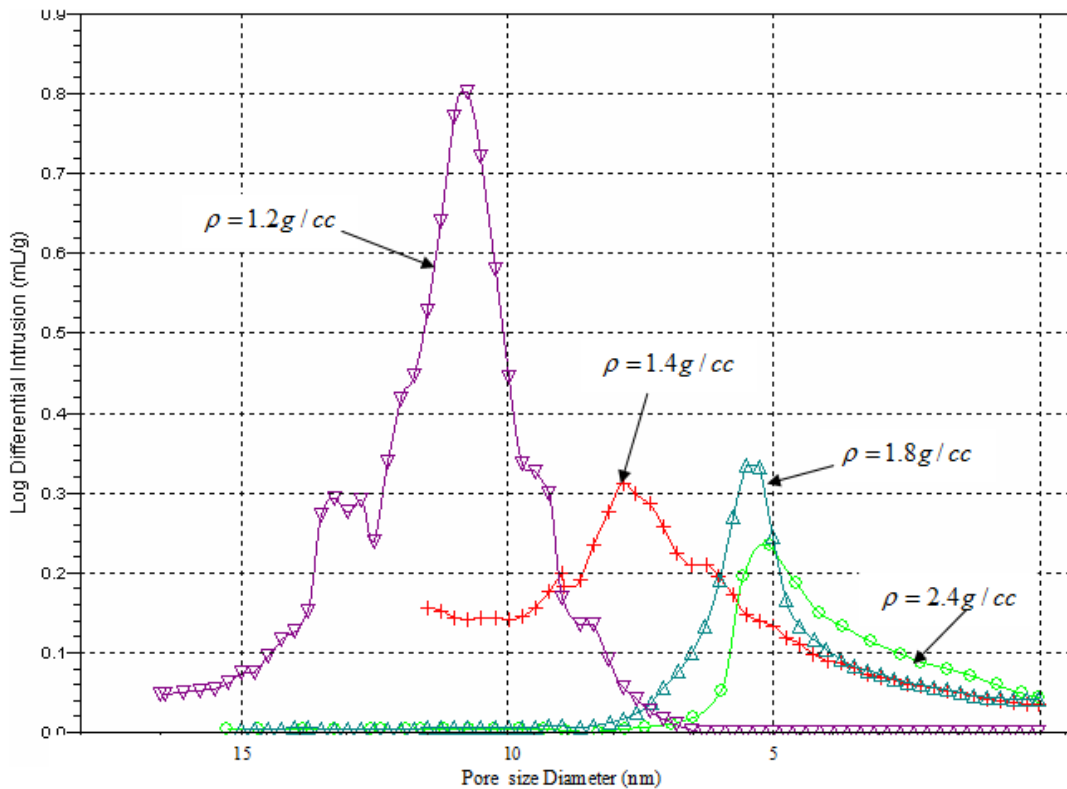


Figure II.21. Distribution de la taille des pores des pastilles d'argile avec des densités sèches allant de 1,2 à 2,4 g/cc.

b) Résultats de la porosité, tortuosité et constrictivité :

Comme on peut le constater sur la figure II.20, le compactage des la poudre d'argile provoque une diminution de la taille des méso- et macro- pores. On constate que pour un échantillon d'une poudre d'argile la distribution est bimodale, la plupart des pores ont un diamètre de l'ordre de 0,10 à 10 μm , dimension qui correspond à l'espace inter particulaire. Après le compactage des poudres une modification dans la taille des pores est observée, cette qui modification est traduite par une diminution importante de la taille des pores des pastilles argileuses: les pores de diamètre macro poreux disparaissent.

D'après les résultats obtenus par l'analyse de porosimétrie à mercure, la porosité des pastilles d'argile est principalement constituée de méso pores. On observe sur tous les échantillons présentent la même distribution de taille de pores centrée principalement sur les diamètres allant de 5 à 15 nm (figure II.21). Néanmoins, on observe plus clairement sur cette figure que les échantillons avec une densité sèche élevée montrent une diminution de la proportion de gros méso pores, par rapport aux échantillons de faible densité. Donc, la proportion de pores de taille supérieure diminue au fur à mesure que la densité de la pastille d'argile augmente.

La moyenne des pores des pastilles d'argile analysées est inférieure à 10nm, ceci s'explique par une réorganisation des particules et par la fermeture des macro pores. Sur la base de ces résultats de caractérisation, on peut conclure que la porosité de l'argile diminue quand la densité augmente; ce qui est logique, car plus on compacte plus on ferme les pores.

Les valeurs de porosité déterminées par porosimétrie à mercure des pastilles d'argiles élaborées sont les suivantes: 48,7 % de porosité pour une pastille avec une densité sèche de 1,2 g/cc, 41,5 % de porosité avec une densité sèche de 1,4 g/cc, 31,8 % avec une densité sèche de 1,8 g/cc, 20 % avec une densité sèche de 2,4 g/cc et 16,1 % de porosité avec une densité sèche de 2,6 g/cc. La variation de la porosité en fonction de la densité sèche des pastilles d'argile est présentée dans la figure II.22. Le tableau II.4 présente les valeurs obtenues par porosimétrie au mercure des porosités, des tortuosités et des constrictivités des pastilles d'argile en fonction des densités sèches des pastilles argileuses élaborées. Pour le besoin du calcul des valeurs de la constrictivité, le rayon moyen du complexe uranyle hydroxyde $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ est pris égale à 5 Å, où l'espèce $U(VI)$ est dominante dans une solution avec un pH proche de 7 (Vidya et al., 2004).

Tableau II.4. Propriétés physiques des pastilles d'argile en fonction de la densité

Densité (g/cc)	Porosité (%)	Tortuosité	Constrictivité
1,2	48,7	1,5	0,05
1,4	41,5	1,8	0,07
1,8	31,8	2,9	0,10
2,4	20,0	3,7	0,11
2,6	16,1	4,9	0,14

Les figures II.23 et II.24 montrent la variation de la densité des pastilles d'argile élaborées en fonction de la tortuosité et de la constrictivité, respectivement. Les figures II.25 et II.26 montrent la variation de la porosité des pastilles d'argile élaborées en fonction de la tortuosité et de la constrictivité, respectivement. Le tableau II.5 présente les relations entre les différentes propriétés intrinsèques des pastilles d'argiles élaborées (porosité, densité, tortuosité et constrictivité) déduites à partir des données expérimentales obtenues dans cette étude.

Tableau II.5 Relations entre les propriétés intrinsèques des pastilles d'argiles (porosité, densité, tortuosité et constrictivité).

Relation entre propriétés	Relations avec $1,2 < \rho(g/cc) < 2,6$
Porosité- densité	$\varepsilon = -22,58\rho + 74,12, R^2 = 0,99$ (II.12)
Tortuosité -densité	$\tau = 2,24\rho - 1,25, R^2 = 0,96$ (II.13)
Constrictivité- densité	$\delta = 0,05\rho - 0,01, R^2 = 0,93$ (II.14)
Tortuosité -Porosité	$\tau = -0,10\varepsilon + 610, R^2 = 0,95$ (II.15)
Constrictivité- Porosité	$\delta = -0,002\varepsilon + 0,17, R^2 = 0,94$ (II.16)

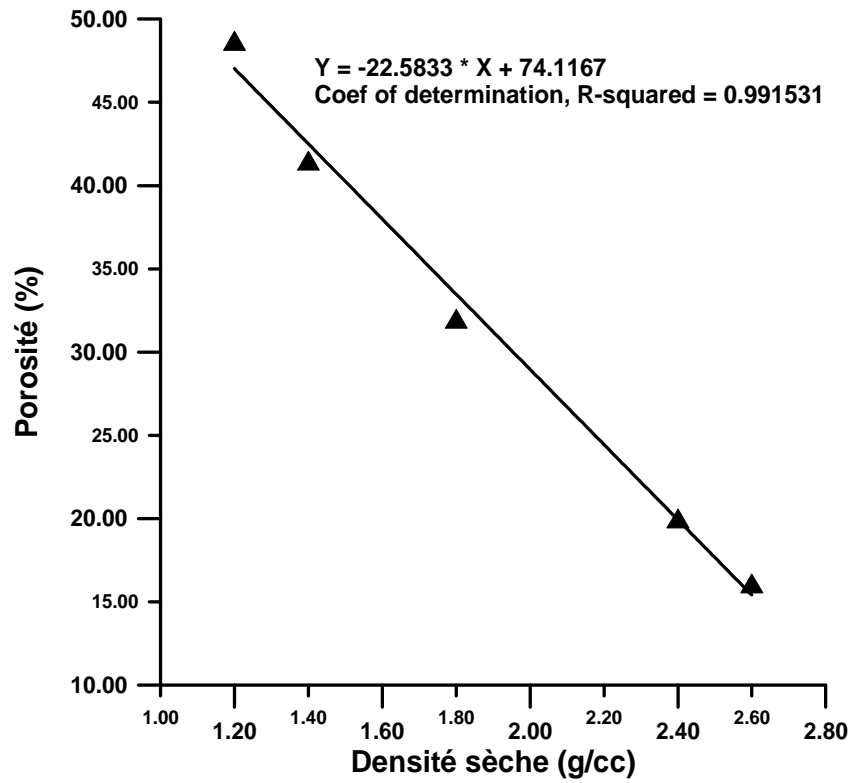


Figure II.22. Variation de la porosité en fonction de la densité sèche des pastilles d'argile

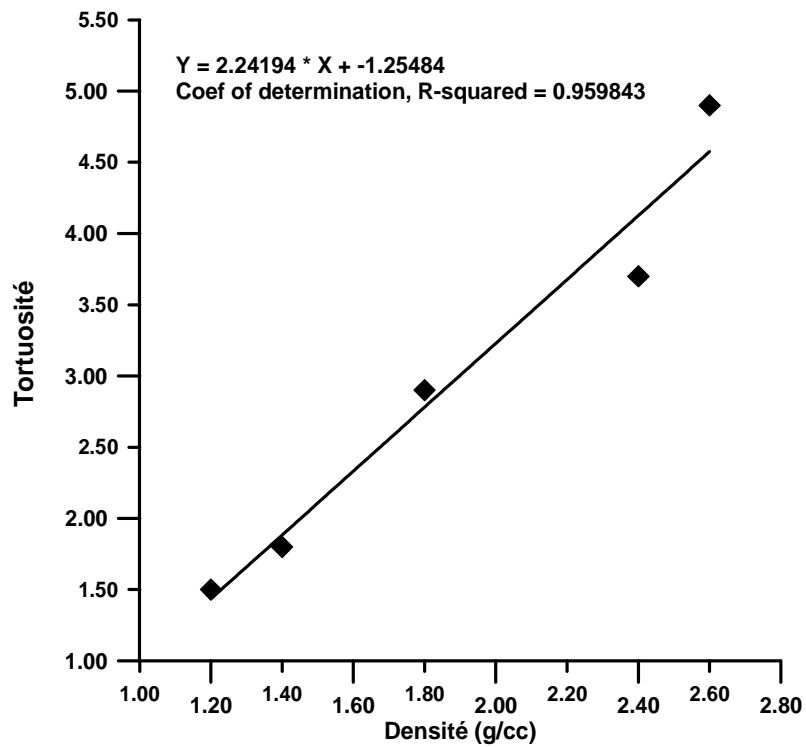


Figure II.23. Variation de la tortuosité en fonction de la densité des pastilles argileuses.

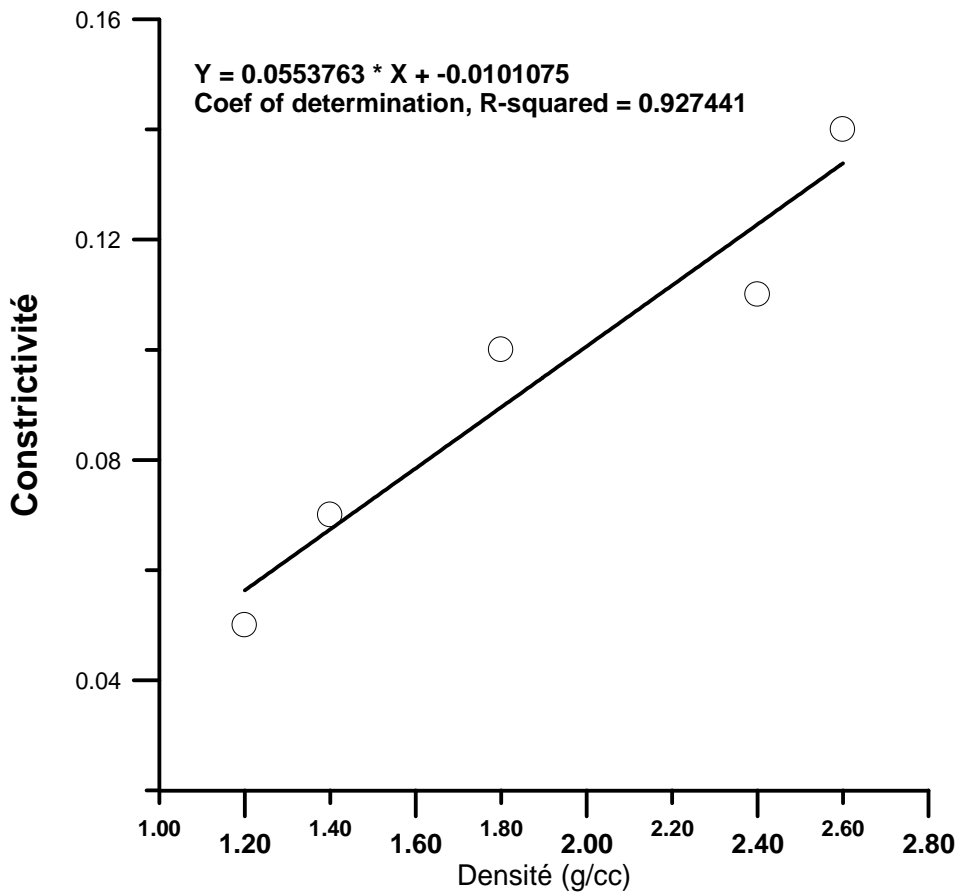


Figure II.24. Variation de la constrictivité en fonction de la densité des pastilles argileuses.

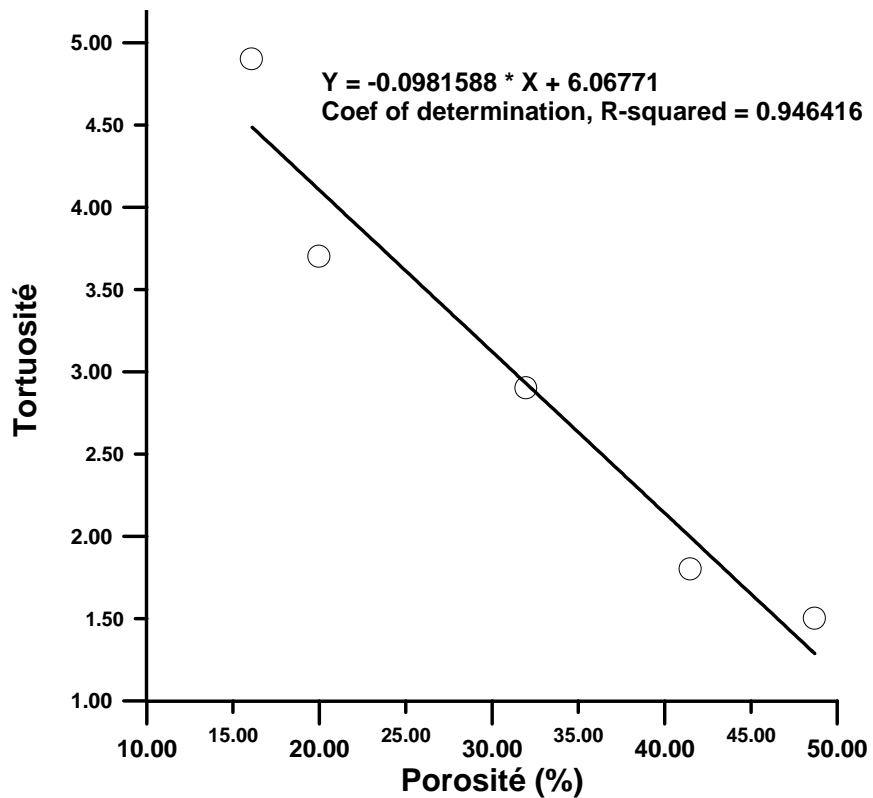


Figure II.25. Variation de la tortuosité en fonction de la des pastilles argileuses.

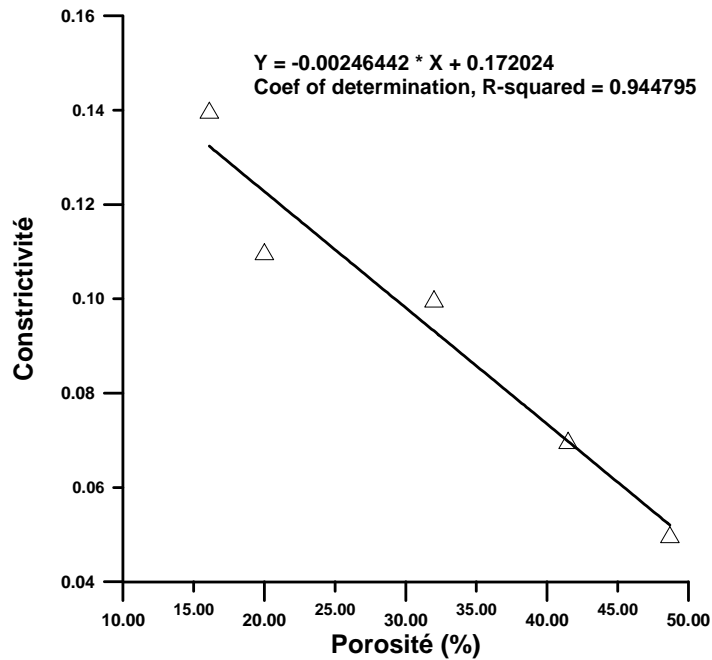


Figure II.26. Variation de la tortuosité en fonction de la densité des pastilles argileuses.

II.5. Conclusion partielle

Pour l'étude des effets des paramètres du milieu poreux (pastilles argileuses) sur la diffusion des ions uranyles, nous avons caractérisé la texture et la structure du matériau étudié. Les conclusions suivantes peuvent être tirées de ce deuxième chapitre :

L'application des pressions de compactage uni axiale (de 25 à 160 MPa) d'une poudre d'argile, produit des pastilles avec une densité sèche qui varie de 1,2 à 2,6 g/cc et une porosité variant de 16,1 à 48,7%. L'espace poral peut être divisé en plusieurs classes selon l'état de l'échantillon (poudre ou pastille) et le degré de consolidation de l'argile.

Dans le cas d'une poudre d'argile :

- une porosité fine, déterminée par l'adsorption d'azote, d'une taille de l'ordre de 4 nm.
- Une classe de pores dont le diamètre varie de 10 à 30 μm (porosité inter granulaire).
- Une classe de pores dont le diamètre est autour de 50 nm (intra granulaire).

Dans le cas des pastilles d'argile :

- Tous les échantillons d'argile compactée présentent une distribution de la taille de pores centrée principalement sur les diamètres allant de 5 à 20 nm.
- L'analyse par porosimétrie à mercure montre que : seule la macro- porosité (taille des pores supérieure à 45 nm) et d'un degré moindre la méso- porosité (taille des pores variant de 2-50 nm) qui sont affectées par le compactage mécanique des poudres argileuses.

Chapitre III : Etude expérimentale de la sorption d'uranium sur une smectite sodique

L'objectif de ce chapitre est d'illustrer la méthodologie employée et de présenter les résultats expérimentaux obtenus par les essais réalisés en conditions statiques. Le but recherché est de quantifier la rétention de l'uranium sur la smectite-Na en fonction des paramètres physico-chimiques suivants: pH, force ionique, masse de l'adsorbant, concentration initiale d'uranium, présence de CO₂ atmosphérique et de la matière organique naturelle (MON). En plus, une étude de titrage potentiométrique pour déterminer les propriétés de surface acido-basiques de la smectite sodique et des deux oxydes simples (quartz et alumine) est également menée.

III.1. Spéciation aqueuse de l'uranium

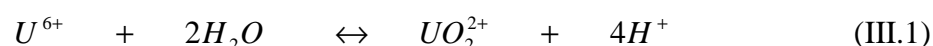
L'adsorption d'ions, de molécules ainsi que les réactions chimiques aux interfaces entre les surfaces argileuses et le milieu aqueux occupent une place primordiale parmi de nombreux phénomènes naturels et procédés industriels. Le problème majeur dans la compréhension de ces phénomènes réside essentiellement dans la difficulté à déterminer la répartition des différentes espèces chimiques à l'interface solide- solution. Cette répartition est d'une importance capitale, car elle reflète le rôle des propriétés du milieu comme le *pH* ou la force ionique qui régissent les processus chimiques à cette même interface.

La mobilité de l'uranium dans les sols et son transfert vers les eaux souterraines dépend des propriétés des sols (pH, potentiel d'oxydoréduction, concentration en ion complexant, porosité, taille des particules, propriétés adsorbantes et quantité d'eau) qui déterminent sa spéciation. Etant donné que la mobilité du cation uranyle dans les sols dépend de sa spéciation dans les eaux d'infiltration, il est important de connaître la forme de l'ion uranyle dans la solution. Cette spéciation va largement dépendre des propriétés de la solution aqueuse dans laquelle se trouve l'uranium.

La spéciation chimique d'un élément est définie comme étant l'ensemble des espèces chimiques de cet élément dans un milieu naturel donné. Un certain nombre de ligands, inorganiques ou organiques, vont conditionner la spéciation de cet élément par la formation de complexes plus ou moins stables.

III.1.1. Constantes thermodynamiques et réactions de la spéciation aqueuse d'uranium

Pour étudier la rétention de l'uranium par des matériaux argileux, il est important de connaître sa chimie en solution pour déterminer les différents équilibres mis en jeu. L'uranium existe en solution à quatre degrés d'oxydation : III, IV, V et VI, la forme la plus stable étant l'uranium VI. Lorsque le pH de la solution augmente, l'état de valence de l'uranium peut changer, et il peut former diverses espèces hydrolysées, il se stabilise dans l'eau sous forme d'ion uranyle :



Le tableau III.1 présente les réactions de spéciation aqueuse et les constantes d'équilibres pour l'uranium à 25°C en présence et en absence des carbonates (Wanner et Forest, 1992).

Tableau III.1: Constantes thermodynamiques et réactions de la spéciation aqueuse d'uranium

Réactions de la spéciation aqueuse	Log K
$UO_2^{2+} + H_2O = UO_2OH^+ + H^+$	-5,20
$UO_2^{2+} + 2H_2O = UO_2(OH)_2 (aq) + 2 H^+$	-13,0
$UO_2^{2+} + 3H_2O = UO_2(OH)_3^- + 3 H^+$	-19,20
$2UO_2^{2+} + 2H_2O = (UO_2)_2(OH)_2^+ + 2 H^+$	-5,62
$3UO_2^{2+} + 5H_2O = (UO_2)_3(OH)_5^{2+} + 5 H^+$	-15,55
$UO_2^{2+} + CO_3^{2-} = UO_2CO_3$	9,68
$UO_2^{2+} + 2CO_3^{2-} = UO_2(CO_3)_2^{2-}$	16,94
$UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} = UO_2(CO_3)_3^{4-}$	21,60
$2UO_2^{2+} + CO_3^{2-} + 3H_2O = (UO_2)_2CO_3(OH)_3^- + 3H^+$	-0,86
$UO_2^{2+} + NO_3^- = UO_2NO_3^+$	0,30

III.1.2. Calcul de la distribution des espèces uranyles aqueuses

Afin de connaître sous quelle forme les ions uranyles étudiés sont susceptibles de réagir avec la smectite- Na, nous avons déterminé à l'aide du code de calcul MINTEQA2 (Allison et al., 1990), leur spéciation aqueuse en fonction du pH. Cette modélisation a été réalisée en tenant compte des conditions physico-chimiques utilisées lors des expériences de sorption, à savoir une force ionique de variant entre 0,001 à 0,1M NaNO₃, des concentrations totales en uranium allant de 1 à 20 mg/L, une pression partielle en CO₂ atmosphérique (pCO₂ = 10^{-3,5} atm) et à l'abri du CO₂.

En solution, la chimie de complexation de l'uranium est dominée par l'interaction avec des ligands oxygénés. En conditions oxydantes et jusqu'à des pH < 5,5, l'uranium U (VI) est présent sous la forme d'ions uranyles UO_2^{2+} . Lorsque le pH augmente, les formes hydroxylées de l'U (VI) apparaissent : UO_2OH^+ , $UO_2(OH)_2$, $UO_2(OH)_3^-$, et $UO_2(OH)_4^{2-}$. En présence de CO_2 atmosphérique, des complexes carbonatés vont pouvoir se former. La distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, pour une concentration initiale d'uranium $[U(VI)]_i = 1$ et 20 mg/L présent dans des solutions électrolytes de $NaNO_3$, en présence et à l'abri du CO_2 atmosphérique, est représentée dans les figures III.1 et III.2. Comme on peut le constater sur ces figures, cette distribution est fortement dépendante du pH, de la présence ou non du CO_2 et de la concentration initiale en uranium des solutions $[U(VI)]_i$.

En solution, l' UO_2^{2+} a tendance à former des complexes forts avec les carbonates et les hydroxyles sous des conditions oxydantes et $pCO_2 = 10^{-3.5}$ atm. Une comparaison entre la figure III.1a (présence du CO_2 atmosphérique) et la figure III.1b (absence du CO_2 atmosphérique) nous montre que la sorption de l'U (VI) est importante dans le domaine de pH où il y a prédominance des complexes hydroxyles.

En présence du CO_2 atmosphérique et une solution avec $[U(VI)]_i = 1$ mg/L (Fig. III.1a), le comportement de dépendance pH- sorption est attribué à l'influence de l'hydrolyse et à la formation des complexes carbonatés sur la spéciation aqueuse d'U(VI). Les courbes tracées montrent que la spéciation de surface d'uranium change de l' UO_2^{2+} pour les faibles pH, passant par UO_2OH^+ pour les valeurs du pH intermédiaires, pour obtenir $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ à des valeurs de pH élevées. L'augmentation de la valeur du pH de 5,5 à 6,5 fait augmenter la formation des espèces uranyles UO_2OH^+ , $(UO_2)_3(OH)_5^+$ et $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, avec la proportion d'ion uranyle UO_2^{2+} qui devient insignifiant (< 2%). Les espèces uranyles majoritaires pour des valeurs de pH = 7,5 sont $(UO_2)_3(OH)_5^+$ et $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, tandis que pour des valeurs pH proche de 8.5 on trouve les complexes $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ et $UO_2(CO_3)_3^{4-}$.

En absence du CO_2 atmosphérique et une solution de $[U(VI)]_i = 1$ mg/L (Fig. III.1b), les complexes uranyles- hydroxyles dominent la spéciation d'U (VI) pour des valeurs de pH proche de 7 et pour des pH basiques; car à partir des valeurs du pH 5 à 6 la déprotonation des groupes hydroxyles de surface fournit des sites d'adsorption additionnels et les espèces uranyles- hydroxyles vont se former. Pour une valeur du pH = $7 \pm 0,2$ la distribution de l'uranium calculée est la suivante : 37,87% $UO_2(OH)_2$, 46,95% $(UO_2)_3(OH)_5^+$, 2,43% UO_2OH^+ , 10,36% $(UO_2)_4(OH)_7^+$ et 1,29% as $UO_2(OH)_3^-$.

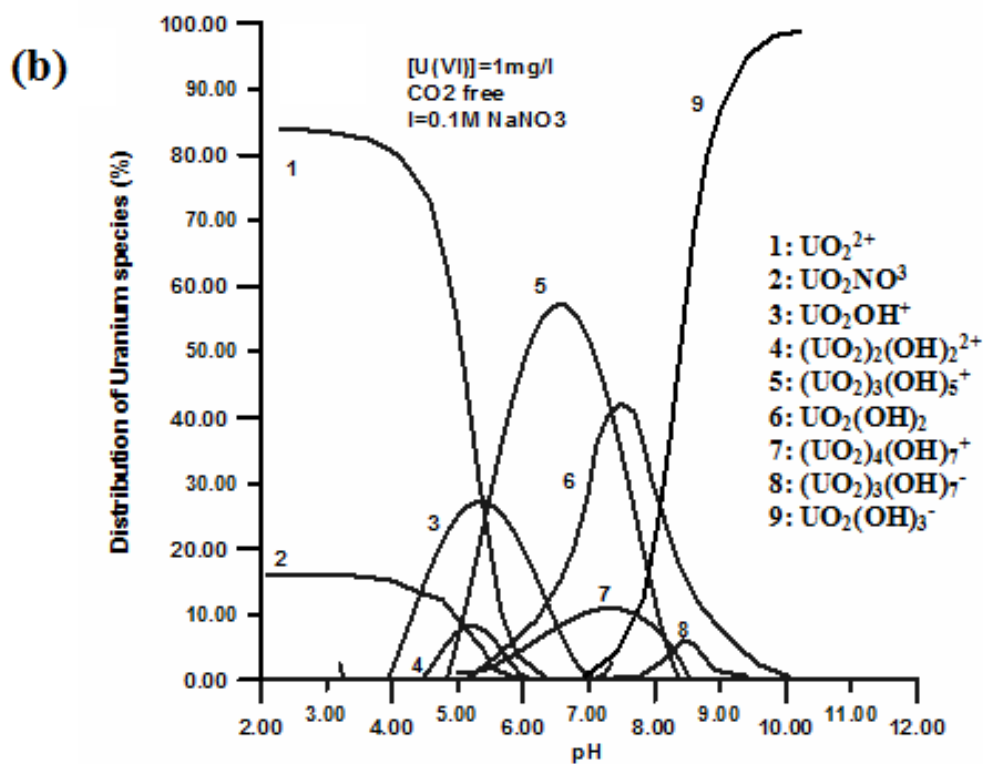
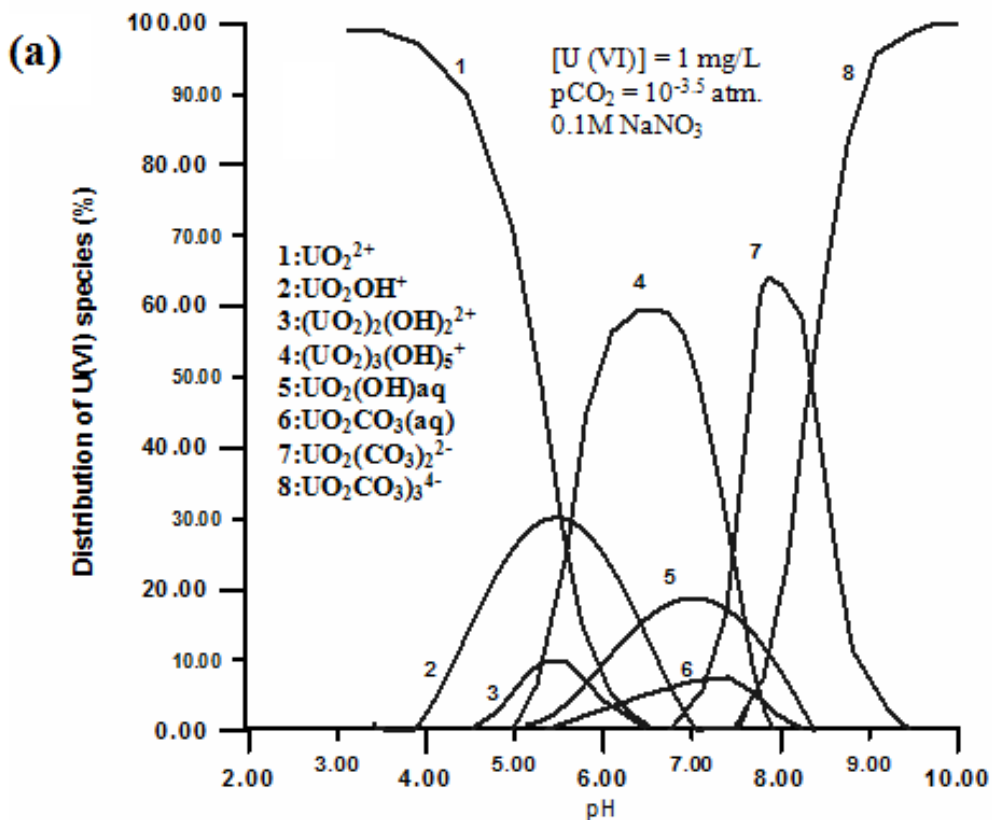


Figure III.1: Distribution des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH: (a) $[\text{U(VI)}]_i = 1 \text{ mg/L}$ avec présence de CO_2 (b) $[\text{U(VI)}]_i = 1 \text{ mg/L}$ en absence de CO_2 .

La spéciation de l'uranium est présentée dans la figure III.1c pour $[U(VI)]_i = 20\text{mg/L}$ et $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$ atm. On constate que le pourcentage des complexes uranyles UO_2OH^+ , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, et $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ diminue, par contre le pourcentage des espèces uranyles $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ augmente. Les espèces uranyles majoritaires sont les cations UO_2^{2+} lorsque le $\text{pH} < 5$, et les espèces $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^-$ et $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ sont majoritaires lorsque le pH se situe entre 5 et 6.5. Néanmoins, un faible pourcentage d' UO_2^{2+} demeure présent sous forme d'espèce cationique UO_2OH^+ jusqu'à une valeur du pH proche de 6. Les espèces aqueuses $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ sont prédominants entre les valeurs du pH 7 et 8. Au delà d'un $\text{pH} = 8$, les espèces uranyles majoritaires sont les anions $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ et $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, jusqu'à une valeur de $\text{pH} = 9$ où l'espèce $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ devient importante (Korichi et Bensmali, 2009).

En absence du CO_2 atmosphérique et $[U(VI)]_i = 20\text{ mg/L}$, la figure III.1d montre que pour des valeurs du $\text{pH} < 5$, l'U(VI) est majoritaire sous forme de cation UO_2^{2+} , pour une valeur du $\text{pH} = 5$ la spéciation d'U(VI) est dominée par la présence des espèces telles que UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$. Les espèces uranyles majoritaires entre les valeurs du pH 5.5 et 7 sont $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Pour les valeurs du $\text{pH} > 8$, la spéciation d'uranium est dominée par la présence des espèces $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$.

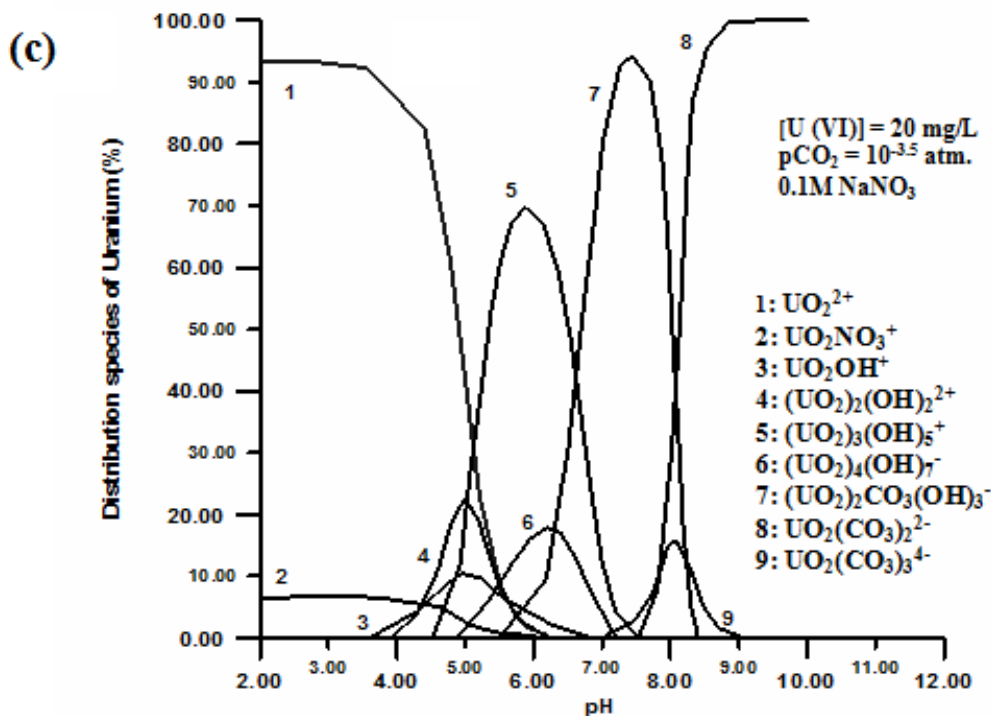


Figure III.2c: Distribution des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH: $([U(VI)]_i) = 20\text{ mg/L}$ en présence de CO_2 (d) $([U(VI)]_i) = 20\text{ mg/L}$ en absence de CO_2 .

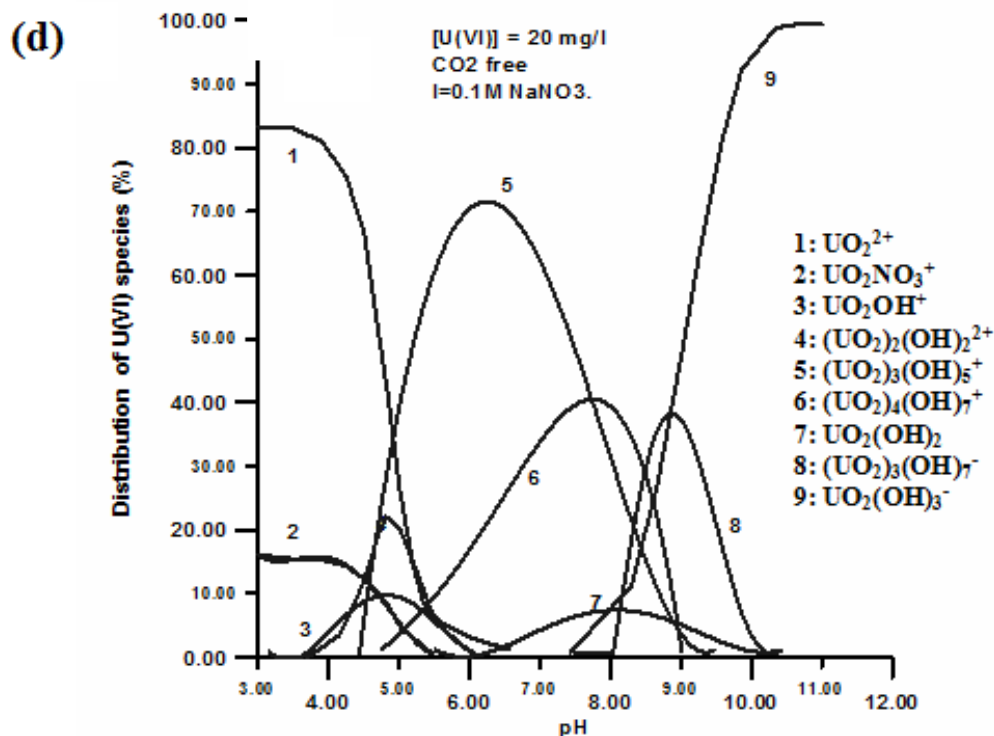


Figure III.2d: Distribution des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH:
 ([U(VI)]_i) = 20 mg/L en absence de CO₂ (d) ([U(VI)]_i) = 20 mg/L en absence de CO₂.

III.2. Etude des essais en discontinu d'adsorption d'uranium sur la smectite sodique :

L'un des premiers buts que nous nous sommes fixé dans ce travail a été de caractériser le rôle exercé par les paramètres opératoires dans la sorption de l'uranium par la smectite sodique. Il est donc essentiel d'étudier l'effet des principaux paramètres tels que le pH, la force ionique, la concentration initiale de l'uranium, la dose de l'adsorbant et la présence de la matière organique sur le rendement de sorption. Les essais en batch permettent l'étude de l'état d'équilibre de la réaction de sorption d'uranium à la surface des particules argileuses, dans des conditions physicochimiques imposées. La première partie de l'étude consiste à estimer le temps de mise à l'équilibre du système solide- solution. La seconde partie est consacrée à l'étude des paramètres opératoires sur la sorption d'uranium.

Cette partie sera donc consacrée à la description de l'approche expérimentale utilisée dans ce travail pour étudier les interactions entre la smectite- Na et les ions uranyles. L'objectif recherché est de construire un modèle permettant de quantifier la rétention de ces ions uranyles par l'argile, à l'aide d'expériences réalisées en discontinus.

III.2.1. Etude paramétrique de l'interaction uranium- smectite sodique

Pour appréhender les mécanismes de transfert de l'uranium à travers les sols argileux, de nombreuses études de laboratoires ont déjà été réalisées et présentées dans la littérature (Payne et Waite, 1991; McKinley et al., 1995; Pabalan et Turner, 1997; Boulton et al., 1998; Christholm-Brause, 2001; Reeder et al., 2001; Nagasaki, 2001; Dong et al., 2005; Sachs et Bernhard, 2008; Bai et al., 2009; Lee et al., 2009; Seung et al., 2009; Wang et al., 2009). Dans le but d'étudier les mécanismes de transfert et de quantifier la rétention de l'uranium par smectite -Na, des essais en réacteur fermé sont effectués.

- **Protocole expérimental des essais en discontinu**

L'étude de la sorption d'uranium a été réalisée avec des échantillons de la smectite sodique à une température ambiante en fonction des paramètres opératoires cités ci-dessous. La procédure expérimentale suivie pour les expériences de sorption est la suivante : des séries d'expériences ont été réalisées afin d'étudier l'influence du pH (2-10) et de la concentration uranyle initiale en solution ($[U(VI)]_i = 1, 5, 10 \text{ et } 20 \text{ mg/L}$) sur le comportement de l'U (VI) en contact de la smectite- Na dans une solution aqueuse. Les expériences ont été réalisées en utilisant des solutions en présence du CO_2 atmosphérique. La solution électrolyte utilisée pour maintenir la force ionique à 0,001, 0,01 et 0,1M est une solution de $NaNO_3$. Après une période de pré- équilibrage, une solution de nitrate d'uranyle hexa hydraté ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) fraîchement préparée est ajoutée dans le flacon réactionnel et le pH initial est ajusté par ajouts d'acide (HNO_3) ou de base ($NaOH$). Les expériences sont mises en oeuvre à partir d'une suspension dont le rapport solide/liquide est de 2 g/L. La durée de la réaction (mise en contact solide- élément) a été fixée à 24h, ce temps a été déterminé au préalable par des études cinétiques réalisées à des valeurs de pH et force ionique données. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, le solide et la solution sont séparés. Le dosage de l'uranium dans la solution finale permet de déterminer la quantité d'uranium adsorbée.

L'influence de la matière organique naturelle (MON) sur le rendement de fixation a été également étudiée. La matière organique est une composante essentielle des sols et sédiments. Elle englobe divers résidus végétaux et animaux à différents stades de décomposition ainsi que les organismes vivants. La matière organique décomposée (humus) est constituée en majorité par les substances humiques et fulviques, elle joue un rôle important, en particulier dans la rétention des polluants métalliques. En effet, de nombreuses études ont montré que la capacité de complexation des argiles vis-à-vis des métaux pouvait être augmentée sous certaines conditions lorsqu'elles étaient associées à la matière organique (Giesy et al., 1981; Berry et al., 1991; Czerwinski et al., 1994; Nagasaki, 2001; Mibus et al., 2007;

Zhiwei et al., 2009). Dans cette étude la matière organique naturelle a été obtenue à partir d'une solution synthétique d'acide humique. Ces expériences consistent à ajouter une quantité d'acide humique dans la solution aqueuse avec une force ionique connue contenant les ions uranyles pour avoir une concentration en acide humique finale qui varie entre 1 et 100 mg/L.

III.2.2. Méthode de calcul de l'uranium adsorbé

Le dosage d'uranium été réalisé par spectrophotométrie à l'aide d'un spectrophotomètre UV- visible GBC 918 en utilisant l'arsenazo-III, l'absorbance de la solution est mesurée à une longueur d'onde autour de 663 nm (Khan et al., 2006). Nous avons également utilisé la méthode fluorimétrique pour le dosage de l'uranium dans les solutions aqueuses après les essais en discontinu. La description des méthodes d'analyse d'uranium par fluorimétrie est donnée en annexe 4. Le pourcentage d'uranium fixé sur le matériau est déduit des teneurs finales en U (VI) des solutions en utilisant la relation suivante :

$$\text{Adsorption \%} = \frac{(C_i - C_{aq})}{C_i} \times 100 \quad [\%] \quad (\text{III.2})$$

Avec :

C_i : la concentration initiale en U (VI)

C_{aq} : la concentration finale en U (VI) dans la solution.

III.2.3. Résultats et discussion :

III.2.3.1. Cinétique d'adsorption d'uranium

Les expériences de la cinétique d'adsorption ont été effectuées dans le but d'évaluer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Les résultats présentés sur la figure III.3 montrent que la cinétique de fixation d'uranium sur les échantillons étudiés est divisée en deux étape : une étape rapide et une étape lente. Le temps d'équilibre peut être estimé à 20 heures d'agitation quelque soit la concentration initiale d'uranium utilisée $[U(VI)]_i = 1$ à 20 mg/L, ce temps correspond au maximum d'adsorption. D'après les résultats obtenus, on peut conclure que le temps d'équilibre est indépendant de la concentration initiale des ions uranyles $[U(VI)]_i$. La cinétique de la fixation de l'espèce uranyle en solution sur les suspensions argileuses peut être expliquée en trois étapes : une diffusion externe qui correspond au temps nécessaire à l'élément considéré pour s'approcher de la surface d'une particule du solide; une diffusion interne qui correspond à l'accès aux sites de fixation situés à l'intérieur des particules de solide et enfin une cinétique de la réaction chimique proprement dite. Lorsque l'une de ces étapes est plus lente que les autres, elle impose sa cinétique au processus global (Barnett et al., 2002, Korichi et Bensmaili, 2009).

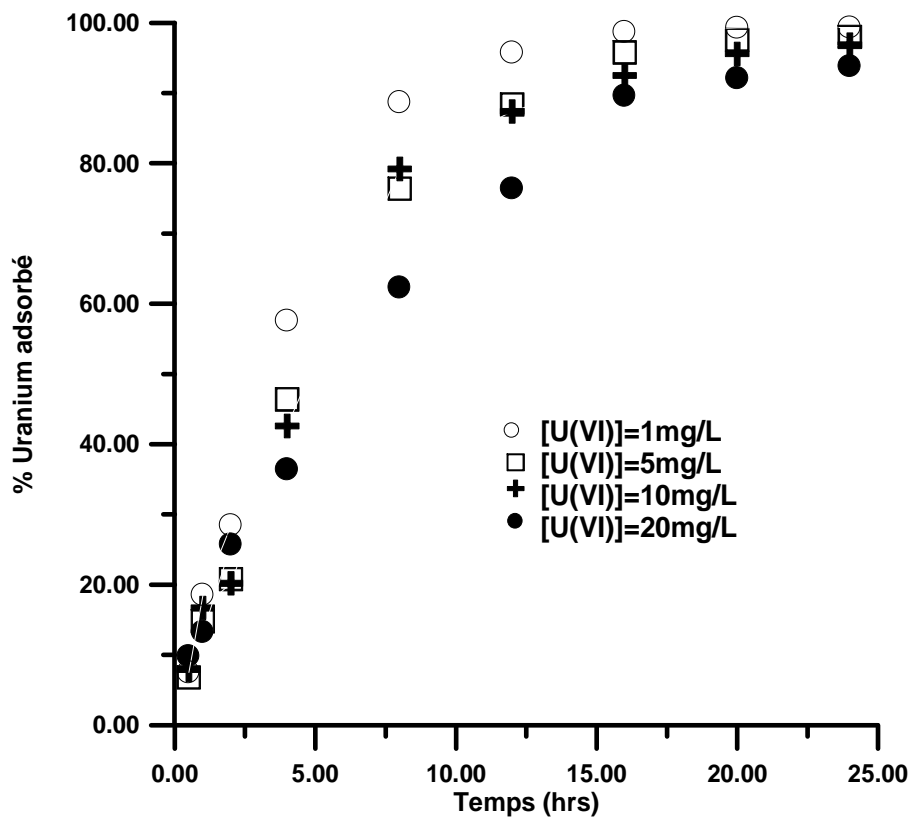


Figure III.3. Effet du temps de contact sur l'adsorption d'uranium par la smectite sodique

III.2.3.2. Effet de la concentration initiale des ions uranyles

La figure III.4 montre l'effet de la concentration initiale d'uranium $[U(VI)]_i$ sur la sorption d' $U(VI)$ sur les échantillons de smectite sodique avec une force ionique $I = 0,001M$ $NaNO_3$. Comme on peut le voir sur cette figure, la concentration initiale d'uranium dans la solution aqueuse peut influencer le comportement de sorption. Les résultats montrent un pourcentage relativement élevé pour une faible concentration initiale d'uranium utilisée; on constate que plus la concentration initiale d'uranium augmente plus le pourcentage de sorption diminue. Pour une concentration d'uranium très faible, la mobilité des ions uranyles est élevée, par conséquent l'interaction de ces ions avec l'adsorbant est élevée. On peut aussi expliquer ce résultat par la saturation des sites de fixation du matériau si la concentration initiale d'uranium augmente.

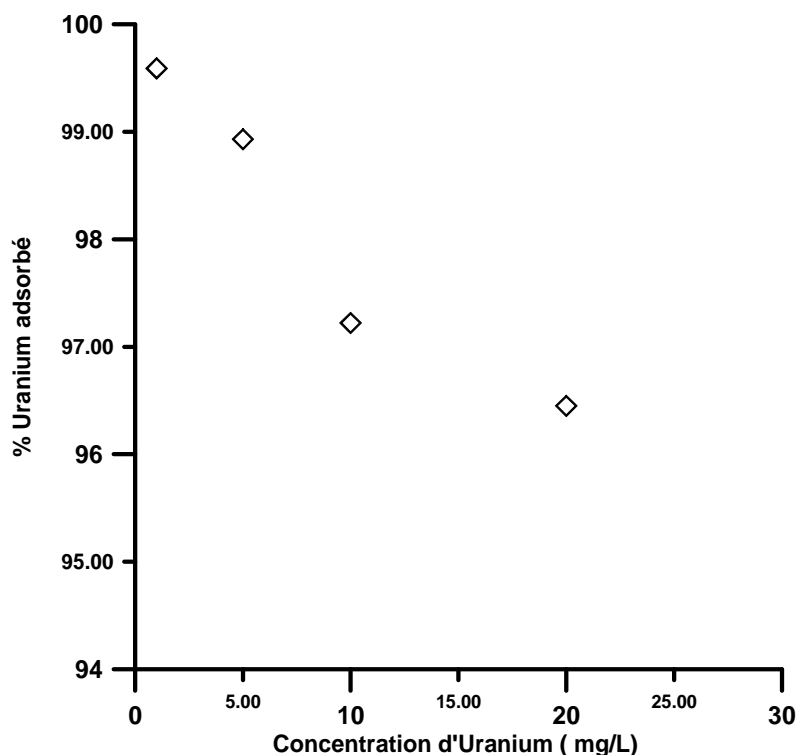


Figure III.4. Effet de la concentration initiale d'uranium sur l'adsorption d'uranium par la smectite sodique

III.2.3.3. Effet de la masse d'adsorbant

Nous avons suivi l'évolution du rendement de rétention d'uranium pour des concentrations initiales en uranium qui varient de 1 à 20 mg/L et pour des masses variables de la smectite- Na de 0,2 à 4 g/L. La figure III.5 présente l'effet de la masse du solide sur le rendement global d'adsorption. Nous avons trouvé qu'un rapport S/L = 2 g/L est largement suffisant pour obtenir un pourcentage de sorption proche de 100% autour d'un pH = $7 \pm 0,2$ et une force ionique $I = 0,001M$ NaNO₃. On remarque que la concentration des ions uranyles à l'équilibre dans la phase aqueuse diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant pour un volume fixe utilisé, car pour une même concentration initiale d'uranium l'augmentation de la dose d'adsorbant fournit davantage une surface spécifique ou des sites d'adsorption responsables de la fixation des ions uranyles sur les suspensions solides. Les résultats trouvés montrent que pour l'élimination complète d'une quantité de 1 mg/L et 20 mg/L d'uranium dans une solution aqueuse, un minimum de rapport solide- liquide de 1,6 et 2 g/L sont nécessaires pour les deux concentrations, respectivement. Sur la base de ces résultats, toutes les expériences réalisées dans ce travail pour étudier l'effet des autres paramètres opératoires seront effectuées désormais avec un rapport S/L= 2 g/L.

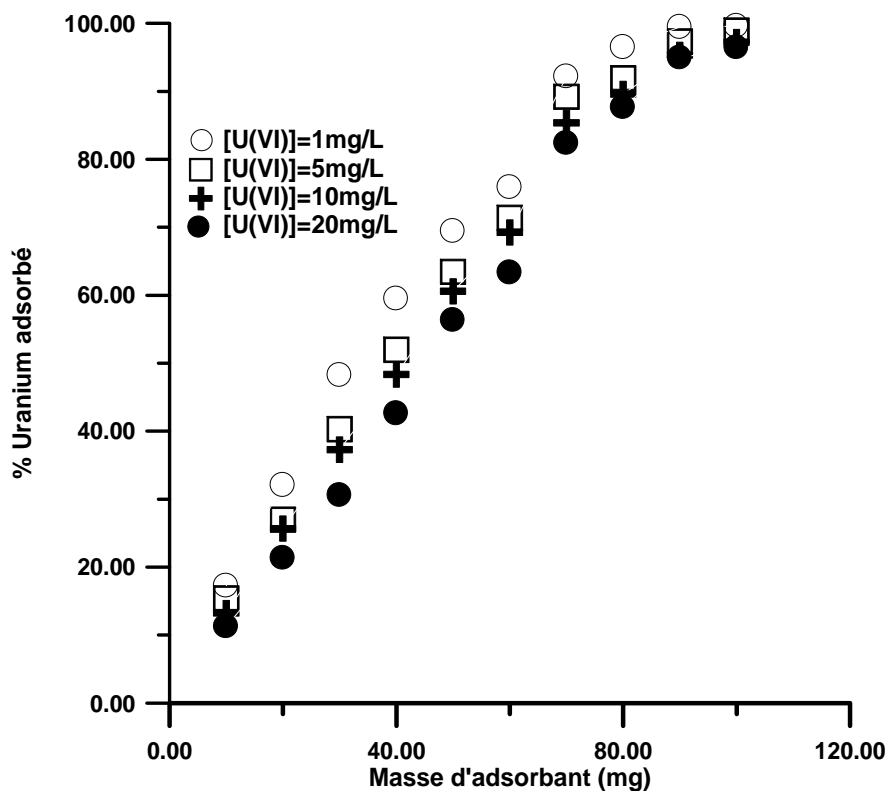


Figure III.5. Variation du pourcentage d'adsorption d'uranium avec la masse d'adsorbant

III.2.3.4. Effet du pH

L'effet du pH a été étudié dans la gamme des valeurs de 2 à 10 sur des suspensions de $S/L = 2 \text{ g/L}$ et $[U(VI)]_i = 1, 5, 10 \text{ et } 20 \text{ mg/L}$. Les systèmes sont équilibrés pendant 24 heures en présence du CO_2 atmosphérique et une force ionique $[\text{NaNO}_3] = 0,001\text{M}$, en ajustant le pH à la valeur désirée, par ajout de HNO_3 ou de NaOH (10^{-2} N). Sur la figure III.6, nous présentons l'évolution de rendement de rétention de l'uranium par la smectite- Na à différents pH. On peut observer que le pH influence fortement la fixation d'uranium sur le matériau considéré. Au vu des résultats présentés sur la figure III.6, on constate d'une manière générale que les suspensions argileuses dans une solution aqueuse présentant un pH neutre ou proche du neutre fixent plus fortement les ions uranyles que les suspensions argileuses avec un pH acide ou basique. On peut conclure que le pH représente un paramètre fondamental dans la fixation d'uranium sur l'argile étudiée.

Les meilleurs rendements sont obtenus à partir d'un $\text{pH} = 7 \pm 0,2$ dans le cas d'utilisation d'une solution aqueuse avec une force ionique de 0.001M NaNO_3 . On peut observer aussi sur la figure III.6 que dans le domaine des pH basiques, la smectite-Na présente un faible pouvoir de rétention des ions uranyles, ceci peut s'expliquer par la présence des ions OH^- et CO_3^{2-} , ces derniers entrent en compétition avec les ions uranyles sur les sites

de sorption de la smectite sodique, ce qui diminue le pourcentage de fixation de l'uranium. Lorsque la valeur du pH évolue dans l'intervalle [5, 7], la capacité de fixation d'uranium augmente et les espèces uranyles majoritaires sont : UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ et $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$. Par contre, pour des valeurs de pH >7.5 le rendement de sorption d'uranium commence à diminuer. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une augmentation du pH favorise l'augmentation de la concentration des ions bicarbonate aux dépens des ions uranyles. Ces ions, de valence moins élevée, leur effet compétitif vis à vis des sites de sorption est plus prononcé. Par conséquent, aux valeurs de pH > 8 , les quantités d'uranium fixées diminuent sensiblement. Cette réduction de la sorption pour des valeurs de pH basiques a également été soulignée par d'autres auteurs (Duff et Armhein, 1996; Kaplan et al., 1998; Kalmuykov et Choppin, 2000; Bargar, 2000; Barnett et al., 2000; Bernhard et al., 2001; Chrisholm-Brause et al., 2001).

En résumé, l'évolution d'uranium résiduel au cours des essais en batch peut être interprétée comme suit :

- A faible pH (inférieur à 5) il y'a compétition entre les ions H^+ en solution et les ions uranyles. Dans cette gamme de valeur du pH, ce sont les protons H^+ qui sont préférentiellement fixés.
- A pH élevé (supérieur à 6), il y'aurait accroissement du nombre de sites tels que les hydroxydes des minéraux argileux. D'après Chisholm-Brause et al. (1994) les groupements hydroxyles de l'eau pourraient également s'attacher aux atomes de silicium des tétraèdres incomplets. Ces groupements pourront d'autant plus s'ioniser que le pH augmente.

Les résultats observés dans cette étude ont été rapportés par d'autres auteurs concernant la sorption des ions uranyles sur des matériaux argileux (smectite, kaolinite,...) en fonction du pH (McKinley et al., 1995; Turner et al., 1996). Les résultats trouvés confirment l'hypothèse que dans le domaine des pH acides, les matériaux argileux utilisés présentent un faible pouvoir de rétention des ions uranyles. Ceci pourrait être dû à la compétition entre les ions H^+ en solution et les ions U (VI) sur les sites de sorption des matériaux argileux utilisés.

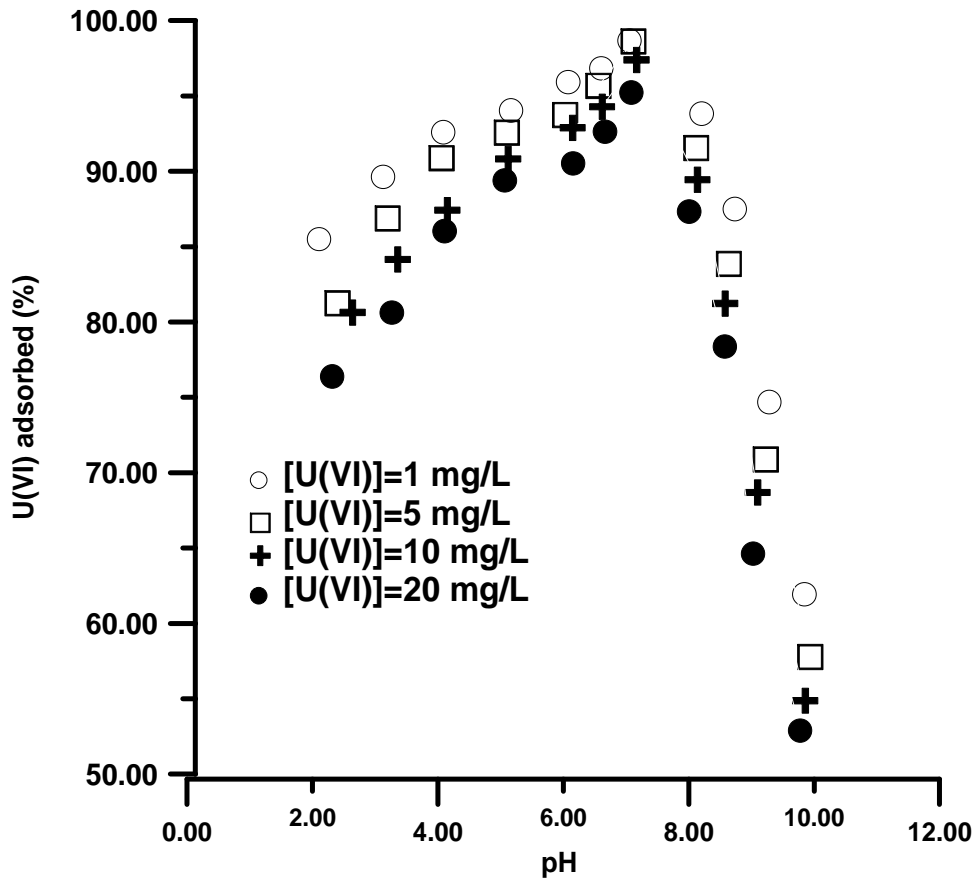


Figure III.6 : Pourcentages d'U (VI) adsorbé par la smectite sodique en fonction du pH

III.2.3.5. Effet de la force ionique

La figure III.7 présente les pourcentages de sorption de l'uranium en fonction de la force ionique pour des concentrations initiales d'uranium $[U(VI)]_i = 1, 5, 10$ et 20 mg/L. On peut constater sur cette figure que la sorption d'uranium est très sensible à la valeur de la force ionique utilisée. A forte force ionique élevée ($I = 0,1M$) la fixation de l'uranium est principalement gouvernée par un mécanisme de complexation de surface, ce qui explique le saut de sorption brusque lorsque le pH de la solution aqueuse est proche de 6. En revanche, à faible force ionique (i.e., $I = 0,001M$) les forts pourcentages de sorption observés sur toute la gamme de pH étudiée s'expliquent par une sorption sur des sites d'échange ionique à faible pH et une sorption sur des sites de charge variable pour des valeurs de pH neutre et proche du neutre. Dans le cas de $[U(VI)]_i = 1$ mg/L et $I = 0,001M$ $NaNO_3$ (figure III.7a), il existe une rétention très significative de U (VI) par les suspensions de la smectite- Na, puisque l'U (VI) commence à être fixé dès la valeur du pH = 2. Pour $[U(VI)] = 1$ mg/L et $I = 0,1M$ $NaNO_3$, l'U (VI) ne commence à être adsorbé significativement qu'à des valeurs du pH > 4. Pour une concentration $[U(VI)]_i = 20$ mg/L et $I = 0,001M$ $NaNO_3$, (figure III.7d) les ions uranyles

commencent à s'adsorber à partir d'un pH = 2 environ. Dans le cas où $[U(VI)]_i = 1 \text{ mg/L}$ et $I = 0,01 \text{ M NaNO}_3$ (figure III.7a), l'U (VI) commence à être adsorbé significativement dès la valeur du pH = 2; par contre pour la même concentration $[U(VI)]_i = 20 \text{ mg/L}$ et avec une force ionique $I = 0,1 \text{ M NaNO}_3$ (figure III.7d) on remarque la présence d'un saut de sorption et les ions uranyles ne commencent à s'adsorber qu'à partir d'un pH 5 environ, avec un taux de sorption global autour de 80 % .

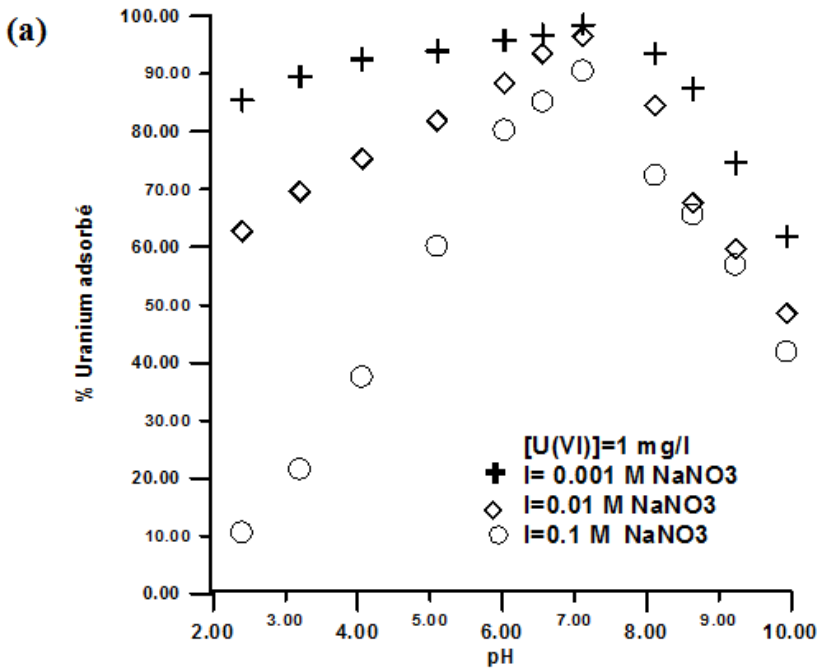


Figure III.7a. Influence de la force ionique sur la sorption de l'uranium par la smectite sodique avec : $[U(VI)]_i = 1 \text{ mg/L}$.

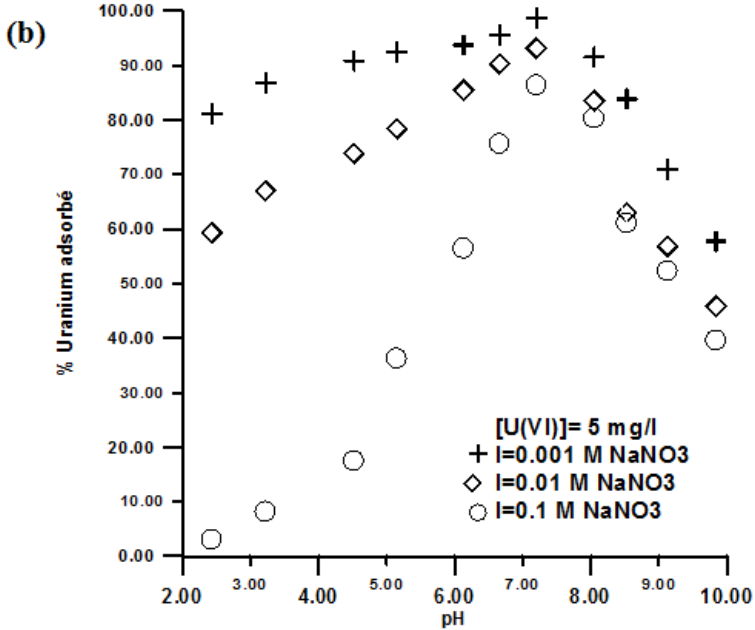


Figure III.7b. Influence de la force ionique sur la sorption de l'uranium par la smectite sodique avec : $[U(VI)]_i = 5 \text{ mg/L}$.

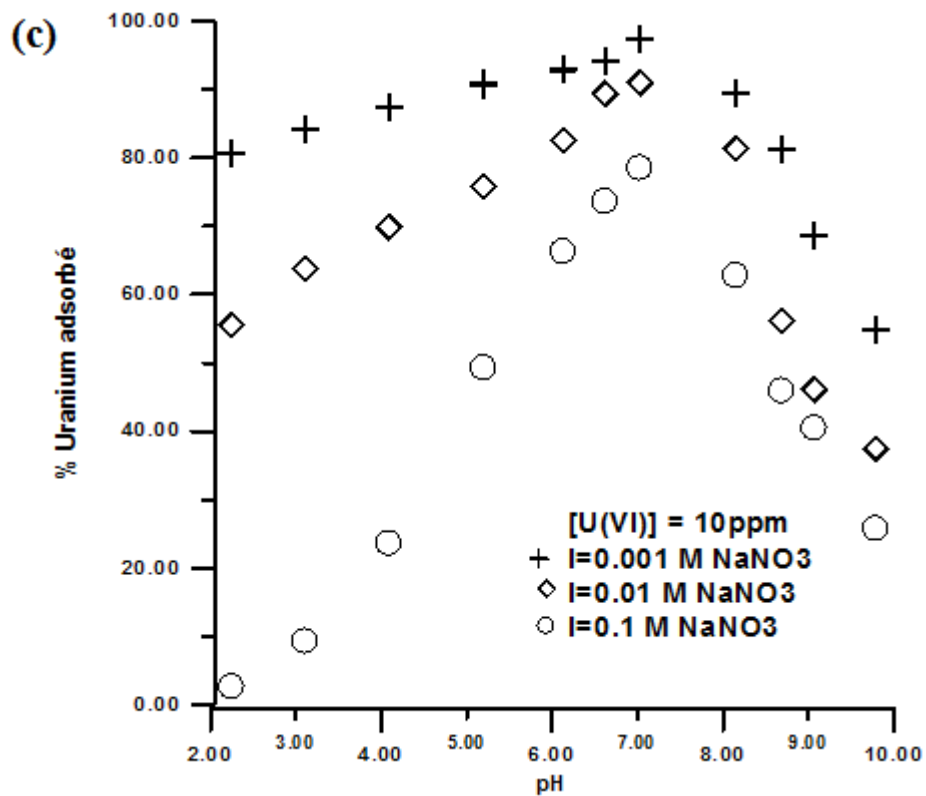


Figure III.7c. Influence de la force ionique sur la sorption de l'uranium par la smectite sodique avec : $[U(VI)]_i = 10 \text{ mg/L}$.

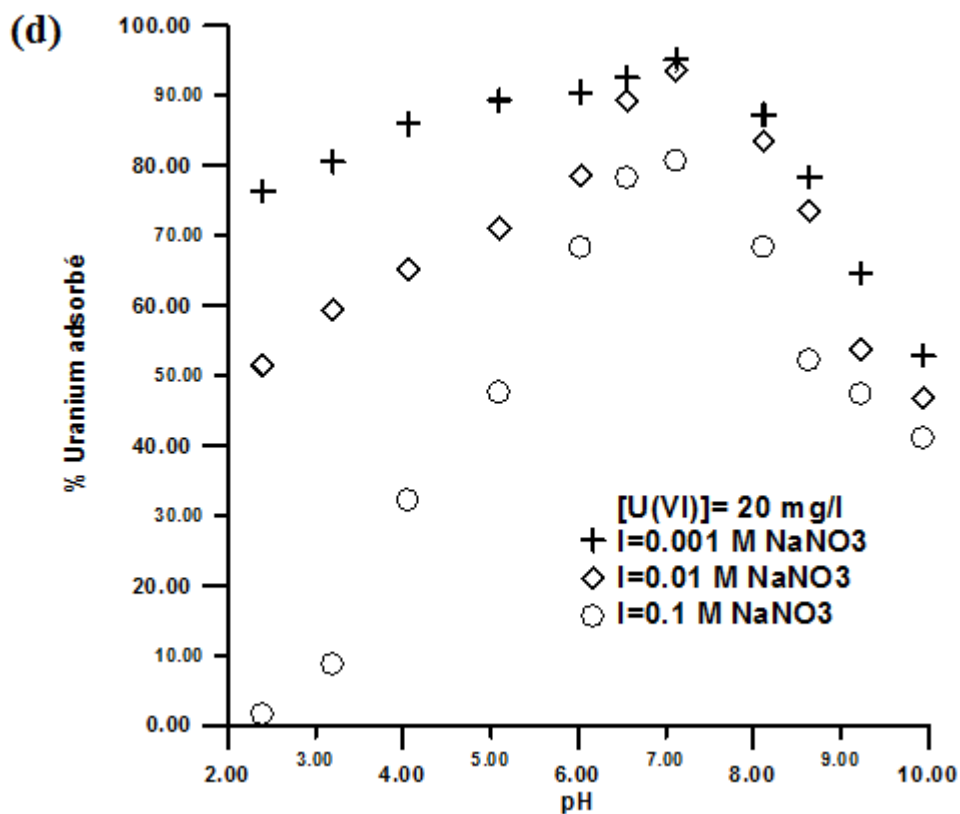


Figure III.7d. Influence de la force ionique sur la sorption de l'uranium par la smectite sodique avec : $[U(VI)]_i = 20 \text{ mg/L}$.

III.2.3.6. Effet de la matière organique

La matière organique naturelle (MON) joue un rôle important dans la sorption de l'uranium dans les sols. Elle représente l'un des vecteurs de migration et de redistribution de l'uranium dans les eaux souterraines. Par conséquent, la sorption de l'uranium dans les matériaux argileux est conditionnée par des processus d'interaction avec la matière organique naturelle. Des expériences d'adsorption de l'uranium sur la smectite – Na ont été menées afin d'étudier l'effet de la matière organique sur le rendement d'adsorption. La matière organique a été obtenue à partir d'une solution synthétique d'acide humique (Aldrich). L'expérience consiste à ajouter une quantité d'acide humique dans la solution aqueuse avec une force ionique connue ($I = 0,1M NaNO_3$) contenant l'ions uranyle pour avoir une concentration en acide humique finale qui varie entre 1 et 100 mg/L.

Dans la figure III.8 sont reportées les courbes de rétention de l'uranium par la smectite sodique en présence de la matière organique ($[HA]_i = 10$ mg/L et 100 mg/L) en fonction du pH et de la force ionique. Le résultat obtenu montre que la présence de l'acide humique influence la sorption d'uranium sur la smectite sodique dans toute la gamme du pH étudié. Comme on peut le constater sur la figure III.8, la présence de l'acide humique favorise la sorption d'uranium dans le domaine du pH acide et réduit la sorption d'uranium dans le domaine du pH neutre et proche du neutre. En effet, la présence de la matière organique a un effet positif sur la sorption de l'U (VI) dans l'intervalle du pH 2-5 et 8-10, puisque une augmentation de la quantité de U (VI) adsorbée a été observée lorsque le système smectite sodique- ions uranyles est mis en présence de l'acide humique. Par contre, on observe que la rétention de U (VI) diminue dans l'intervalle $5 < pH < 8$ en présence de la matière organique, cette diminution est proportionnelle à la concentration totale d'acide humique ajouté; ce qui indique que la matière organique joue un rôle important dans la rétention de U (VI) dans les sols argileux.

En utilisant des valeurs de concentrations initiales d'uranium $[U(VI)]_i = 1$ mg/L et d'acide humique $[HA]_i = 10$ mg/L, la rétention de l'U (VI) augmente de $18,33 \pm 0,7$ % à $62,87 \pm 0,4$ % pour les valeurs du pH < 3 . Pour des valeurs de pH > 7 , le pourcentage d'uranium adsorbé diminue de $98,62 \pm 0,3$ % en absence d'acide humique à $73,52 \pm 0,4$ % en présence d'acide humique avec une concentration $[HA]_i = 100$ mg/L.

La complexation des ions uranyles par l'acide humique est due au phénomène de répulsion entre les ligands anioniques des complexes carbonates inorganiques et la charge anionique des groupements fonctionnels de l'acide humique. Les complexes humiques dominent la spéciation de l'U (VI) indiquant que la faible complexation des ions uranyles par

l'acide humique sous ces conditions résulte de l'effet compétiteur des carbonates. Plusieurs exemples de la sorption de l'uranium par les argiles et les minéraux argileux en présence de l'acide humique ont été cités dans la littérature (Giesy et al., 1986; Choppin, 1992; Czerwinski et al., 1994; Nagasaki, 2001; Mibus et al., 2007; Zhiwei et al., 2009). Toutes ces études ont confirmé que la sorption de l'uranium par les argiles et les minéraux argileux est influencée par la présence des substances humiques. D'après ces auteurs, la liaison chimique entre l'uranium et l'acide humique est assurée par les groupements fonctionnels de ce dernier.

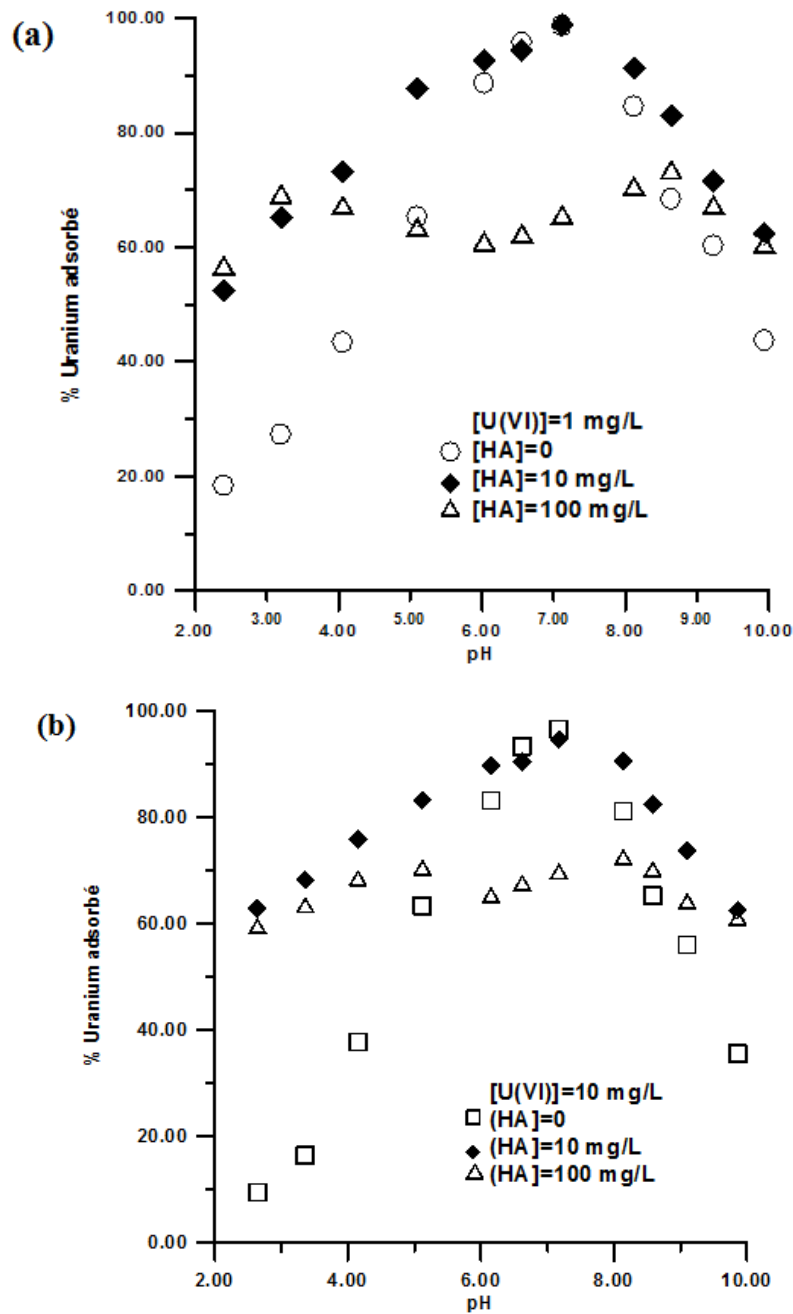


Figure III.8. Influence de l'acide humique sur la sorption de l'uranium par la smectite sodique
 (a) $[U(VI)]_i = 1 \text{ mg/L}$. (b) $[U(VI)]_i = 10 \text{ mg/L}$.

III.2.3.7. Coefficient de distribution, K_d

La rétention d'uranium sur la smectite- Na est souvent quantifiée par l'utilisation du coefficient de distribution, K_d , qui correspond au rapport entre la concentration d'uranium retenu sur le solide et la concentration d'uranium restant en solution. Son unité est le (mL/g) (ou L/kg) et est défini de la manière suivante :

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_f} \cdot \frac{V}{M} \quad (\text{III.3})$$

V et M sont respectivement le volume de la solution (en mL) et la masse de solide (en g), C_i et C_f les concentrations initiales et finales d'uranium en solution.

Plusieurs chercheurs dans leurs études du phénomène transport des contaminants à travers les matériaux argileux utilisent l'hypothèse d'un facteur de retard (fonction du coefficient de distribution, K_d) pour étudier la sorption d'un soluté sur un matériau donné. La migration des radionucléides dépend fortement de l'interaction physico-chimique des ions avec les barrières argileuses, des propriétés et de la composition des eaux souterraines; ainsi la valeur de K_d dans de tels systèmes peut être fortement liée au pH et à la composition de la solution aqueuse (Mackinley et al, 1995; Tunner et al., 1996; Pabalan et al., 1997; Barnett et al., 2002, Aytas et al., 2009; Donat, 2009).

Les figures III.9a à III.9d présentent les logarithmes des coefficients de distribution (K_d en mL/g) d'uranium en fonction du pH, obtenus respectivement sur la smectite- Na à trois forces ioniques variables ($I=0,001, 0,01$ et $0,1\text{M NaNO}_3$) avec $[U(VI)]_i = 1, 5, 10$ et 20 mg/L. On remarque que les $\log K_d$ varient fortement avec le pH et sont dépendant aussi de la force ionique de la solution aqueuse.

Pour une concentration initiale d'uranium $[U(VI)]_i = 1\text{mg/L}$ et une force ionique $I=0,001$ M, lorsque le pH passe de 2,5 à 7,2, nous avons constaté une augmentation de 1 unité \log sur le $\log K_d$. Cette augmentation dans la valeur de K_d est encore plus visible à $I=0,1$ M, puisque dans ce même intervalle de pH (entre 2 et 7) une augmentation de 2 unités est observée sur le $\log K_d$. En revanche, entre l'intervalle $7.2 < \text{pH} < 10$, une diminution de 2 unités \log en moyenne dans la valeur de $\log K_d$ est observée pour l'ensemble des forces ioniques utilisées. Ainsi, la valeur de $\log K_d$ passe par un maximum de 4,5 autour d'un pH = 7. Dans ces conditions, la variation des K_d avec la force ionique dépend du pH, avec un effet maximum autour de pH = 7. En effet, la valeur de $K_d = 32179$, est multipliée par environ 11 (soit un facteur de 1,3 sur le $\log K_d$) lorsque la valeur du pH passe de 2,5 à 7 pour une force ionique $I = 0,001\text{M}$.

Pour une concentration initiale d'uranium $[U(VI)]_i = 10\text{mg/L}$ $I=0,01\text{ M}$, et dans l'intervalle $2,5 < \text{pH} < 7$, une augmentation de 1 unité \log est observée sur le $\log K_d$. En revanche, pour des pH compris entre 7 et 10, l'effet de la force ionique devient négatif et les valeurs de K_d diminuent quand le pH devient basique. A une force ionique $I = 0,1\text{M}$, l'effet du pH est plus marquant puisque le $\log K_d$ augmente de 2 unités, il passe de 1,12 à 3,26 entre les valeurs du pH de 2,5 et 7.

Pour une concentration initiale $[U(VI)]_i = 20\text{ mg/L}$ et un $\text{pH} < 7$, nous avons noté les mêmes observations constatées avec les concentrations d'uranium citées précédemment. Le $\log K_d$ passe de 3,20 à 4 entre $2,5 < \text{pH} < 7$ avec $I = 0,001\text{M}$, tandis que pour des valeurs du $\text{pH} > 7$ la valeur de $\log K_d$ chute jusqu'à une valeur de 2,74 autour d'un $\text{pH} = 9,8$. En revanche, pour des valeurs du pH compris entre 7 et 8, une légère diminution des $\log K_d$ avec la valeur du pH est observée. Dans ces conditions, la sorption est gouvernée par la complexation de surface, donc fortement dépendante de la valeur du pH.

Les résultats trouvés dans cette étude sont en accord avec les résultats obtenus par Pathak et Choppin (2007) sur la sorption de l'uranium sur des silicates, et qui montrent que lorsque la valeur du pH se situe dans l'intervalle de 2 à 6 avec une force ionique qui varie de 0,2 à 1M NaClO_4 , la valeur de K_d est faible ($K_d = 5\text{ ml/g}$, $\text{pH} = 2$ et $I = 1\text{M}$), traduisant ainsi une faible rétention d'uranium dans ces conditions. En revanche, lorsque les expériences de rétention sont menées avec une faible force ionique ($I = 0,02\text{M}$) à des valeurs du pH acides, ces auteurs mettent en évidence une augmentation dans les valeurs de K_d ($K_d = 80\text{ mL/g}$). Dans ces conditions, ils mentionnent que la valeur de K_d chute d'un facteur 16 lorsque la valeur de la force ionique s'élève de 0,02 à 1M NaClO_4 . De même, dans une étude de l'effet du pH et de la force ionique sur la sorption de l'uranium, Zhiwei et al. (2009) montrent que la rétention d'uranium sur une attapulgite décroît sensiblement lorsque la force ionique augmente de $I = 0,001$ à $0,1\text{M NaClO}_4$.

Le tableau III.2 suivant présente les valeurs des coefficients de distribution d'uranium obtenues avec la smectite -Na en fonction du pH et de la force ionique, pour une concentration initiale $[U(VI)]_i = 1\text{ mg/L}$. les autres valeurs des coefficients de distribution pour des concentrations initiales d'uranium $[U(VI)]_i = 5, 10$ et 20 mg/L sont données en annexe n° 5.

Tableau III.2 : Valeurs des coefficients de distribution d'U (VI) obtenues avec la smectite -Na en fonction du pH et de la force ionique, $[U(VI)]_i = 1 \text{ mg/L}$.

U (VI)- smectite- Na	pH \pm 0,2	K_d (mL/g)	log K_d
I=0,001 M	2,4	2936,42	3,46
	3,2	4298,46	3,63
	4,06	6202,41	3,79
	5,1	7805,64	3,89
	6,03	11606,53	4,06
	6,56	15027,95	4,17
	7,12	32179,73	4,50
	8,12	7156,96	3,85
	8,64	3484,06	3,54
	9,23	1470,83	3,16
	9,94	811,30	2,90
I=0,01 M	2,12	844,44	2,92
	3,14	1149,07	3,06
	4,1	1525,11	3,18
	5,18	2260,90	3,35
	6,09	3806,63	3,58
	6,62	7276,04	3,86
	7,07	13909,22	4,14
	8,22	2738,34	3,43
	8,75	1042,73	3,01
	9,3	740,07	2,86
	9,86	470,49	2,67
I=0,1 M	2,33	59,09	1,77
	3,28	137,02	2,13
	4,12	299,61	2,47
	5,08	754,07	2,87
	6,17	2030,36	3,30
	6,68	2864,73	3,45
	7,1	4779,83	3,67
	8,02	1310,93	3,11
	8,59	953,06	2,9
	9,04	659,55	2,81
	9,79	360,28	2,55

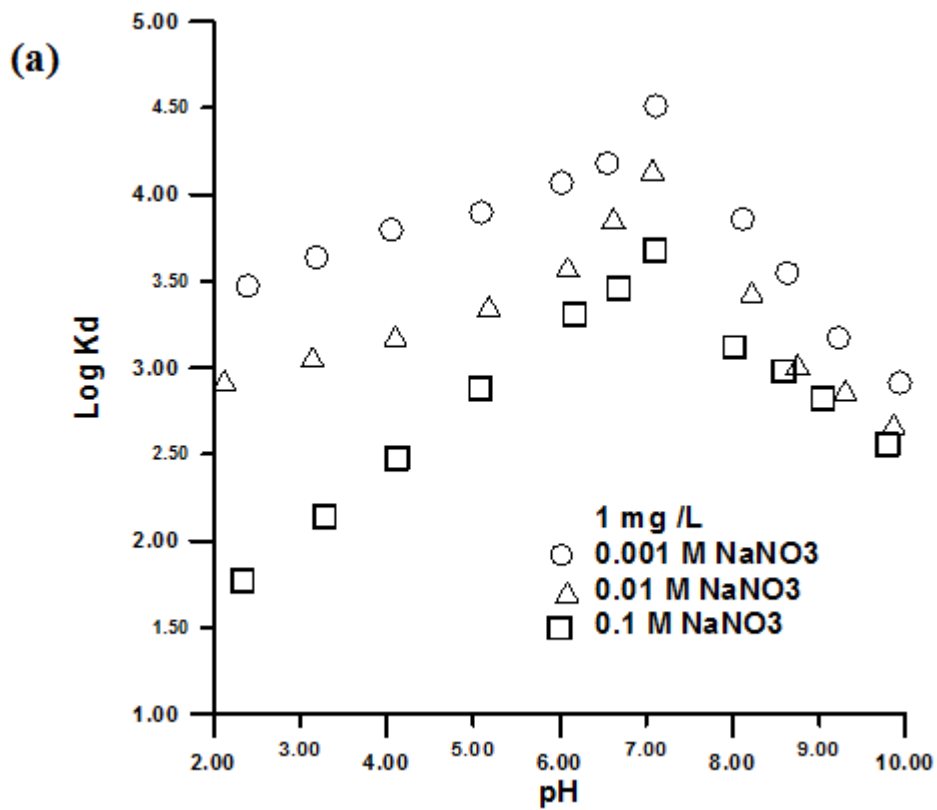


Figure III.9a. Évolution de la valeur Log K_d en fonction de pH : $[U(VI)]_i = 1 \text{ mg/L}$.

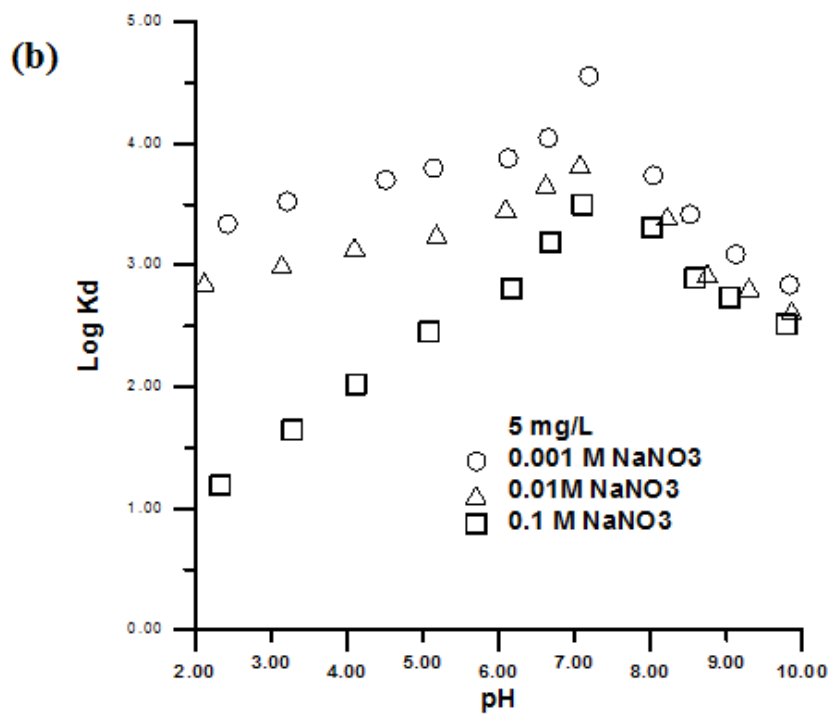


Figure III.9b. Évolution de la valeur Log K_d en fonction de pH : $[U(VI)]_i = 5 \text{ mg/L}$.

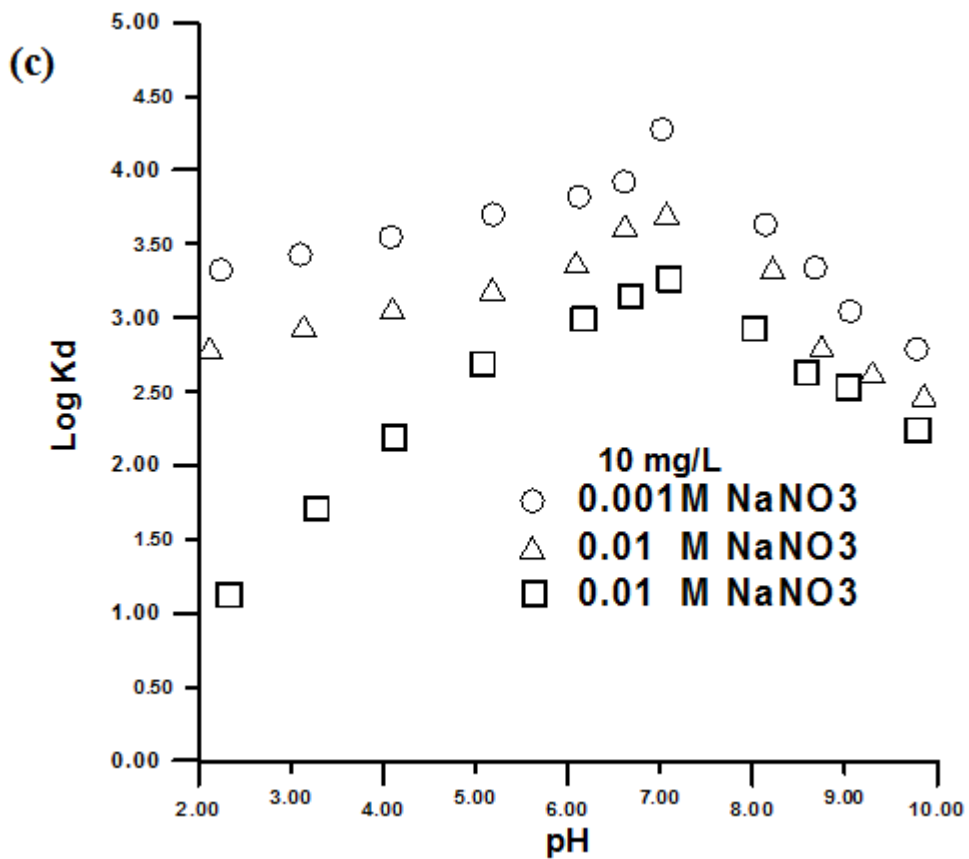


Figure III.9c. Évolution de la valeur Log K_d en fonction de pH : [U (VI)]_i = 10 mg/L.

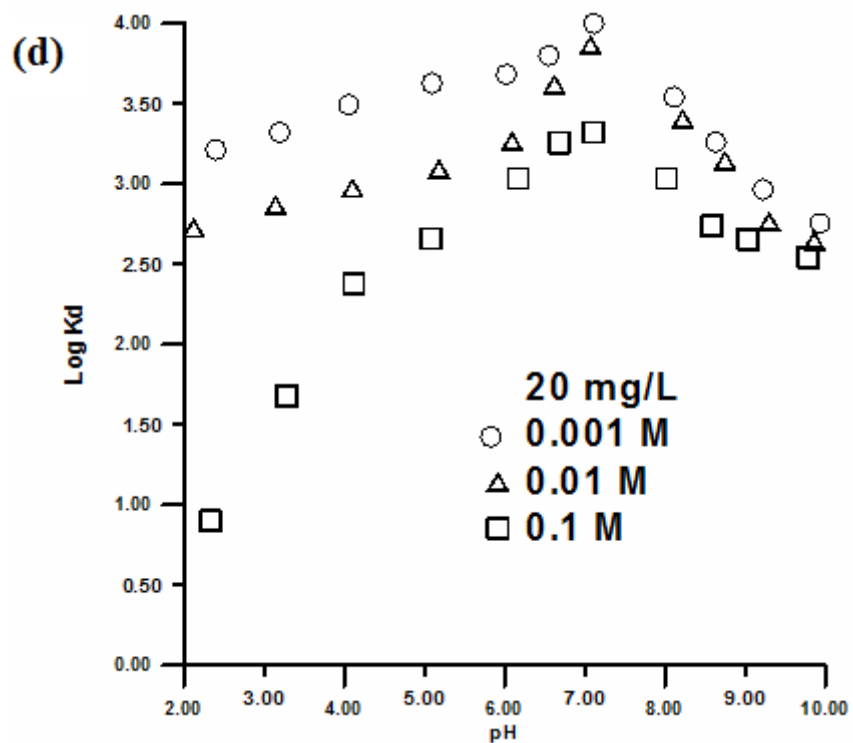


Figure III.9d. Évolution de la valeur Log K_d en fonction de pH : [U (VI)]_i = 20 mg/L.

Les valeurs des coefficients de distribution obtenues dans cette étude reflètent clairement l'effet du pH et de la force ionique sur la rétention d'uranium par la smectite- Na, cette rétention de l'uranium est inversement proportionnelle à la valeur de la force ionique de la solution aqueuse. On constate aussi une augmentation dans les valeurs de K_d lorsque le pH évolue dans l'intervalle $5 < \text{pH} < 8$. On peut conclure que la rétention d'uranium est très sensible à la variation de la force ionique et au pH du milieu étudié.

Plusieurs études qui s'intéressent à la sorption de l'uranium par les matériaux argileux, en utilisant les coefficient de distribution K_d , sont citées dans la littérature (Payne et al., 1991; Mackinley et al., 1995; Tunner et al., 1996; Pabalan et al., 1997; Barnett et al., 2002; Aytas et al., 2009; Donat, 2009). Aytas et al. (2009) ont mené une étude sur une bentonite activée thermiquement pour l'adsorption d'uranium entre une température de 293 à 333K. Cette étude réalisée avec une solution 1M HNO_3 et un rapport S/L= 25/50 g/mL, montre une diminution dans les valeurs des $\text{Log } K_d$ de 2,65 à 2,20, lorsque la température s'élève de 293 à 333K. Dans une autre étude récente sur une sépiolite naturelle, Donat (2009) a étudié la rétention de l'uranium en fonction des paramètres opératoires de la solution aqueuse, il montre que dans une gamme de pH de 2 à 9, la valeur de K_d (mL/g) varie de 100 à 2500. En revanche, pour une concentration initiale d'uranium qui varie de 100 à 500 mL/g, pour une valeur du pH = 3,0 et une température T= 303K, la valeur de K_d diminue sensiblement de 10 000 à 50 mL/g. Pour des valeurs du pH proche de 3, une chute de 5000 à 200 mL/g sur la valeur de K_d est observée lorsque la température passe de 298 à 318K. Akyil et al. (2002) ont étudié aussi la sorption de l'uranium sur un matériau composite (un mélange de zéolite et de clinoptilolite) en fonction du pH de la solution avec une concentration initiale de l'uranium $[\text{U(VI)}] = 27 \text{ mg}/25 \text{ mL}$ à 30°C; la valeur du coefficient de distribution K_d de l'uranium trouvée varie entre 80 et 350, avec une valeur maximale de K_d enregistrée pour un pH = 5. Par contre, ces auteurs montrent que pour des valeurs du pH > 5, la valeur de K_d commence à diminuer pour atteindre une valeur proche de 50 à pH = 10. Prikryl et al. (2000) ont étudié également l'effet de la présence du CO_2 atmosphérique sur le comportement de sorption de l'uranium sur un mélange de minéraux silicatés (quartz + Clinoptilolite); les expériences ont été conduites avec une concentration initiale d'uranium de $2 \times 10^{-7} \text{ mg/L}$, une force ionique de 0,1 mol/L NaNO_3 et sur un intervalle du pH qui varie de 2,5 à 9,5. Les résultats obtenus par ces auteurs montrent qu'en présence du CO_2 atmosphérique ($p\text{CO}_2 = 10^{-3.5} \text{ atm}$), le coefficient de distribution K_d atteint un maximum ($\log K_d = 2,5 \text{ mL/g}$) entre les valeurs du pH 6,0 et 6,5. Par contre la valeur de K_d diminue dans conditions plus acide et plus basiques. Pour des valeurs de la pression de CO_2 inférieure à celle de la pression atmosphérique, l'étude a montré

que le coefficient de distribution K_d croît avec l'augmentation de la valeur du pH de la solution aqueuse, pour atteindre un maximum autour d'un pH = 6, ensuite ces auteurs ont constaté que la valeur de K_d reste relativement constante avec l'augmentation du pH.

III.3. Titrages acido-basiques des suspensions argileuses par mesures potentiométriques

Introduction

Une suspension argileuse présente des charges permanentes et variables. Ces dernières dépendent du pH et de la force ionique de la solution en contact. Les substitutions isomorphiques engendrent aussi des charges négatives. Les oxydes et hydroxydes et certains composés aluminosilicates, peuvent également présenter des charges variables. La densité de charge de surface est souvent déterminée par la méthode de titrage potentiométrique acide–base (Kosmulski, 2002; Tournassat et al., 2004; Kosmulski, 2006; Tertre et al., 2006; Zarzycki et Thomas, 2006; Kosmulski, 2009; Bradbury et Baeyens 2009; Ijagbemi et al., 2009). Cette méthode consiste à ajouter à la suspension des quantités croissantes d'acide (HNO_3) ou de base (NaOH), et de mesurer ensuite le pH correspondant.

Des titrages potentiométriques des suspensions solides (smectite sodique, alumine et quartz) ont été entrepris au cours de ce travail, dans le but de déterminer la concentration totale des sites de surface qui participent à des réactions de complexation de surface, pour la mesure du point de charge nulle (p.c.n) et pour la détermination des constantes d'acidité intrinsèques associées. La connaissance de ces paramètres est indispensable au développement des modèles chimiques de complexation de surface capables de simuler le comportement de certains contaminants. En plus, nous comparerons et discuterons des résultats obtenus pour la suspension argileuse et des suspensions des deux oxydes simples (SiO_2 et Al_2O_3) qui sont des constituants majeurs de la smectite étudiée. Les enseignements déduits de ces courbes seront utilisés pour modéliser le comportement acido-basique de ces minéraux argileux (chapitre IV). Les résultats obtenus dans cette partie de la thèse sont exploités pour mieux comprendre les mécanismes de sorption et les types d'interactions échangés entre les argiles et les ions uranyles.

III.3.1 Appareillage

La procédure de titrage potentiométrique acide–base consiste à ajouter à la suspension solide des quantités croissantes d'acide HNO_3 ou de base NaOH , et de mesurer ensuite le pH correspondant. Une cellule metrom en verre équipé d'un système d'agitation et un dispositif

à circulation d'un gaz inerte a été utilisée dans cette étude. Un équipement de type HANNA instruments Microprocessor pH/mV/°C Meters équipé d'électrodes combinées (HI 1131B glass-body combinaison pH Electrode) est utilisé pour la mesure des valeurs de pH des solutions étudiées. Pour l'ajout des volumes réduits d'acide ou de base, une micropipette a été utilisée. La figure III.10 suivante montre une photo de l'appareillage utilisé dans cette étude.



Figure III.10. Photo de l'appareillage utilisé pour le titrage potentiométrique acido-basique.

III.3.2. Protocole expérimental du titrage potentiométrique

Le titrage acido-basique suivi par potentiométrie a été réalisé en mode de titrage continu sur des suspensions (smectite- Na, quartz et alumine) préparées à partir des poudres sèches de ces matériaux et avec un rapport solide- solution égal à 1g/L. L'acide et la base utilisés ont été respectivement HNO_3 et NaOH , préparés aux concentrations voulues avec de l'eau distillée. Les titrages potentiométriques ont été réalisés sur un volume initial de suspension de 30 mL, placé dans la cellule metrom. La suspension argileuse est alors agitée en continue, purgée continuellement par un flux d'azote et équilibrée pendant 1heure, temps nécessaire à l'hydratation de la surface des particules. Après équilibrage de la suspension, une quantité connue d'acide HNO_3 0,02M est ajouté à la suspension maintenue sous agitation de façon à amener le pH de l'échantillon à la valeur proche de 2. La suspension est ensuite titrée par une solution de NaOH à 0,02M. Les volumes d'incrément de base sont inférieurs à 100 μl et la durée de l'attente entre chaque ajout de base varie entre quelques minutes et 10 minutes. Le titrage est arrêté lorsque le pH atteint la valeur de 10. Pour chaque expérience, un titrage de blanc (solution de NaNO_3 seule) a été effectué dans les mêmes conditions. Cette série

d'expérience a été effectuée avec trois forces ioniques différentes, successivement 0,001M, 0,01M et 0,1M NaNO₃.

L'exploitation graphique des données de la quantité surfacique de charge et de la densité de charge nette de surface des matériaux étudiés permet de renseigner sur la nature des groupes fonctionnels majeurs qui caractérise le comportement global des particules et d'estimer la concentration totale de ces sites. Pour les minéraux simples, tels que les oxydes, pour lesquels n'interviennent que des processus d'adsorption- désorption, le terme ΔQ_{solide} correspond à la quantité de protons adsorbés sur les sites de surface et peut donc être directement relié à la charge de surface en protons du minéral. Par contre, lorsque des minéraux argileux sont mis en jeu, les consommations et libération de protons qui ont lieu au cours d'un titrage résultent en fait d'au moins trois processus parallèles :

- adsorption- désorption sur les sites de bordure (i.e., aluminols et silanols),
- hydrolyse éventuelle de cations libérés par dissolution du minéral,
- compensation de la charge structurale.

III.3.3. Résultats et discussion

III.3.3.1. Détermination du point de charge nulle (PCN)

La mesure du pH à l'équilibre permet de déterminer la quantité de protons (ou hydroxydes) restant en solution. Le $pH_{p.c.n}$ représente le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle. Nous avons suivi l'évolution du pH en fonction de la quantité d'acide (HNO₃) et de base (NaOH) ajoutée pour les suspensions de smectite- Na et des deux oxydes SiO₂ et Al₂O₃. Les résultats montrent que les points de charge nulle pour la smectite- Na, dans la cas d'une solution aqueuse avec une force ionique de 0,001, 0,01 et 0,1M NaNO₃, sont de 7,7, 7,1 et 6,2, respectivement. Par contre dans le cas des oxydes simples, les points de charge nulle sont indépendants de la force ionique, les valeurs sont égales à 3,2 et 8,1, respectivement pour le quartz et l'alumine.

La dépendance du point de titrage nul avec la force ionique dans le cas de la smectite sodique est attribuée à la combinaison de deux types de processus : protonation et déprotonation des sites de bordure et à la réaction des protons avec les charges structurales.

III.3.3.2. Calcul de la quantité surfacique de charge et de la densité de charge nette de surface σ_H

La quantité surfacique de charge et la densité de charge nette de surface (σ_H) ont été étudiées en fonction du pH pour les suspensions de la smectite sodique et les deux oxydes simples. Les courbes expérimentales de densité surfacique de charge en fonction du pH, obtenues dans notre étude pour différentes valeurs de forces ioniques, dans le cas de la smectite sodique sont parallèles (figure II.11). Ces résultats sont en bon accord avec la majorité des études citées dans la littérature réalisées à plusieurs forces ioniques sur les minéraux argileux (Zachara et al., 1993; Pabalan et al., 1998; Avena et De Pauli, 1998; Kraepiel et al., 1998 et 1999; Tombacz et al., 2004; Tournassat et al., 2004; Zarzycki et Thomas, 2006; Tertre et al., 2006; Bourg et al., 2007; Douch et al., 2009; Ijagbemi et al., 2009; Korichi et Bensmaili, 2009). La quantité de protons fixée à la surface de la smectite sodique augmente avec la diminution du pH.

Les résultats obtenus (figures III.11, 12 et 13) montrent que les charges développées sur la surface des particules argileuses et des deux oxydes simples dépendent du pH. L'effet de la force ionique sur la densité de charge de surface est différent pour le cas de la smectite sodique et les deux oxydes étudiés. Dans le cas du titrage des deux oxydes simples (alumine et quartz) réalisé à trois forces ioniques différentes, les résultats trouvés montrent que les courbes se croisent en un point unique, appelé point de charge nulle en proton; alors que pour la smectite les courbes sont parallèles avec, à un pH donné, une densité de charge qui diminue lorsque la force ionique augmente.

Pour la smectite- Na les charges de surface sont positives pour des valeurs du pH inférieures au point de charge nulle (PCN). Par contre, pour des valeurs du pH supérieures au point de charge nulle (PCN) les charges de surfaces sont négatives. On remarque également dans le cas de la smectite -Na que pour des valeurs du pH < 5 et pH > 7, les charges évoluent fortement, ce qui signifie un échange important entre la surface et la solution. Les particules de la smectite -Na présentent une charge positive à pH acide confirmant ainsi le caractère amphotère de ces surfaces. On constate aussi que le point pour lequel la densité de charge en protons est nulle se déplace vers les pH acides lorsque la force ionique augmente. Les figures III.12 et 13 présentent les courbes des densités de charge nette de protons de l'alumine et du quartz en fonction du pH, lors des titrages acido-basiques à 3 forces ioniques différentes ($I = 0,001, 0,01$ et $0,1M NaNO_3$).

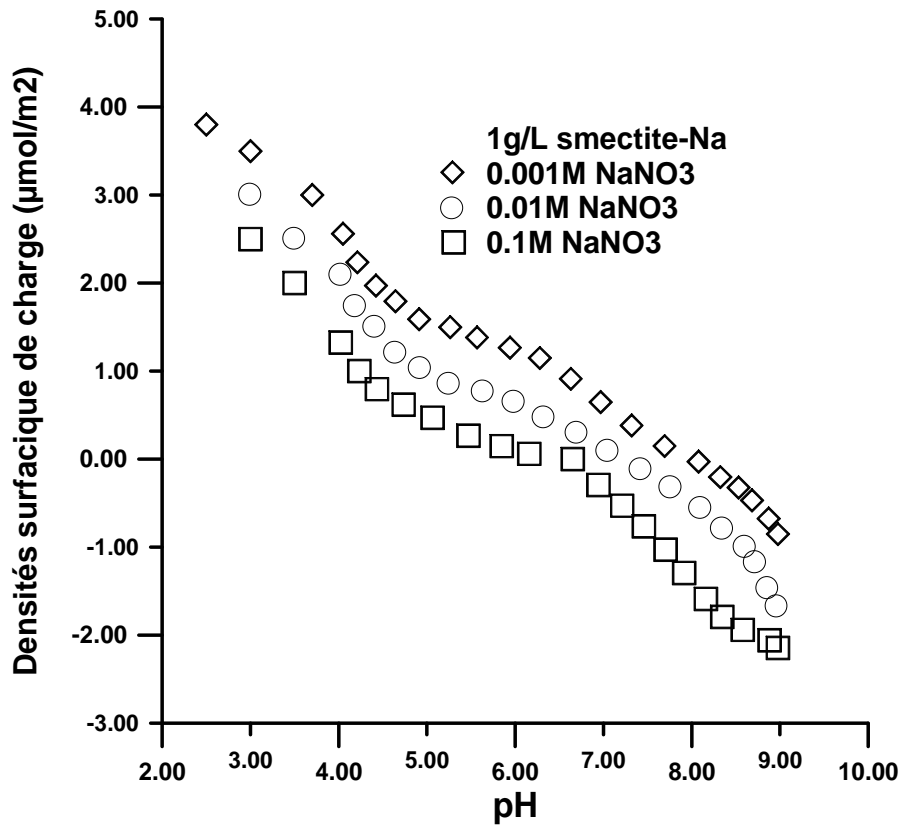


Figure III.11 : Densités surfaciques de charges en fonction du pH et de la force ionique, pour la smectite-Na.

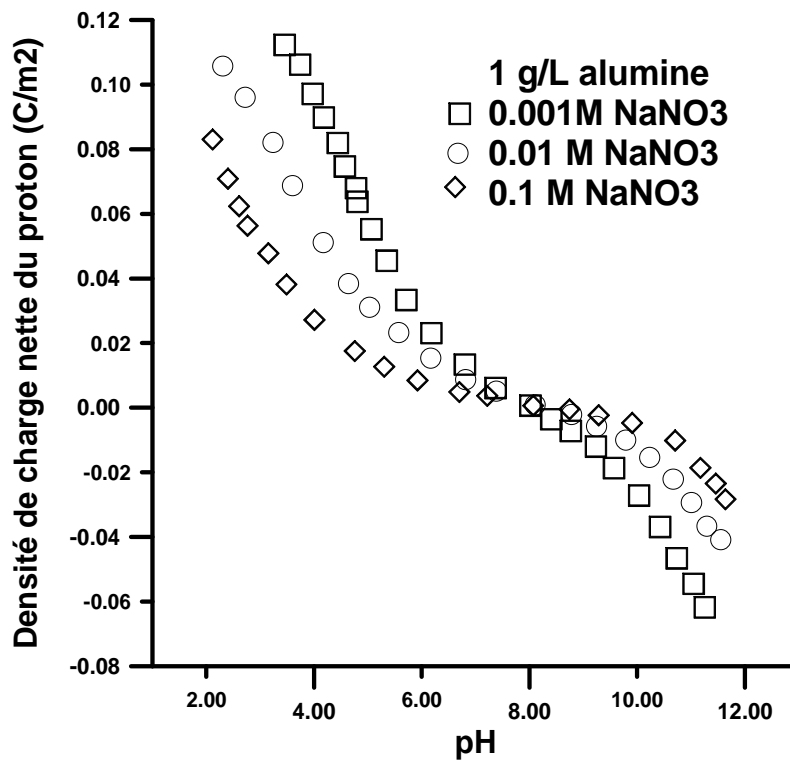


Figure III.12 : Densité de charge nette du proton en fonction du pH et de la force ionique, pour l'alumine.

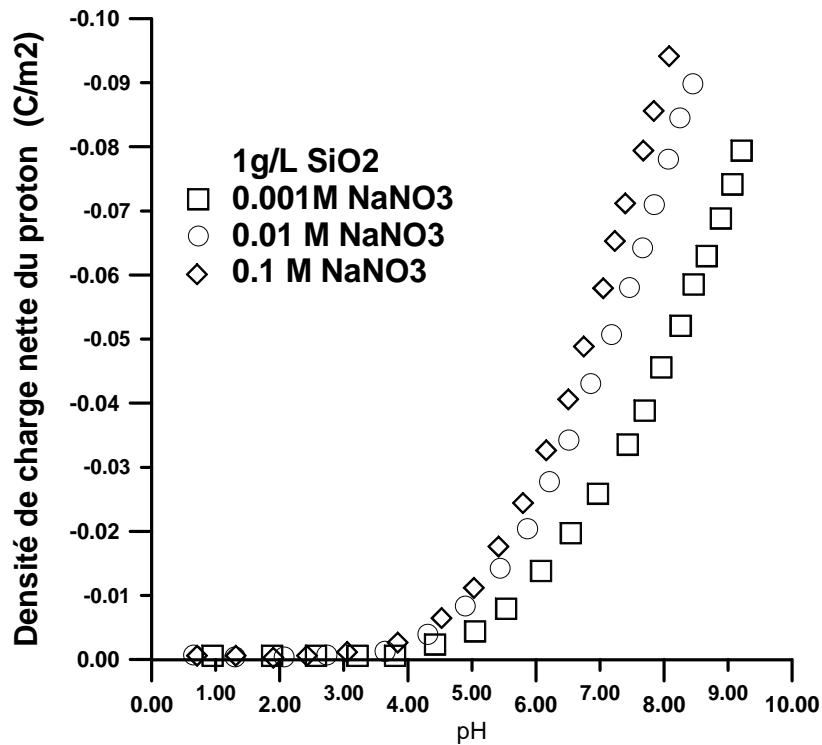


Figure III.13 : Densité de charge nette du proton en fonction du pH et de la force ionique, pour le quartz.

La différence observée dans les résultats des titrages potentiométriques entre la smectite sodique et les oxydes simples est due à la charge permanente que présente les argiles à leur surface, alors que les oxydes simples présentent des charges de structure négatives sur les charges des sites de bordures. Ce décalage entre la charge de surface obtenue pour la smectite sodique et celles obtenues pour l'oxyde de silicium et l'oxyde d'aluminium résulte donc de la différence des propriétés de surface acido-basiques des sites de bordure de la smectite- Na par rapport aux deux oxydes simples.

III.4. Conclusion partielle

L'analyse de la spéciation chimique des ions uranyles dans la solution aqueuse sous différentes conditions opératoires (pH, force ionique et présence ou absence de CO₂) a été effectuée par le code MINTEQA2. Cette étude de spéciation a révélée qu'à une valeur du pH proche de 5, la teneur en ions uranyles UO_2^{2+} était très faible et diminuait avec l'augmentation de pH tandis que la proportion d'espèces complexées d'uranyle augmentait (complexes hydroxyles et complexes carbonatés). L'augmentation du pH jusqu'à une valeur de 6,5 augmente la formation de ces composés polymériques et la proportion en ions uranyles UO_2^{2+} à cette valeur du pH devient insignifiante (< 1%).

L'étude en conditions statiques a montré que le paramètre principal pour la rétention d'uranium est le pH initial de la solution aqueuse, puis dans une moindre mesure la force ionique de l'électrolyte présent dans la solution. Nous avons trouvé qu'à une faible valeur du pH, le rendement de fixation d'uranium sur l'argile étudiée est faible, cela s'explique par une compétition entre les ions H^+ en solution et les ions U (VI), par conséquent ce sont les protons H^+ qui sont préférentiellement fixés sur le matériau argileux. Par contre, à des valeurs du pH neutre et proche du neutre ($6 < \text{pH} < 8$) le nombre de sites hydroxyles des minéraux argileux augmente favorisant ainsi le phénomène de fixation de l'uranium. Dans le domaine des pH basiques, l'argile présente un faible pouvoir de rétention des ions uranyles, ceci peut s'expliquer par la présence des ions bicarbonates; ces derniers entrent en compétition avec les ions uranyles sur les sites de sorption du matériau étudié. Les expériences réalisées portant sur l'étude de l'influence de la force ionique du milieu sur la sorption de l'uranium montrent que, plus la force ionique de la solution est importante plus la capacité de rétention est faible dans le domaine des pH acides. Ce comportement est expliqué par une réduction des interactions chimiques résultant de l'accroissement de la compétition entre les cations présents dans la solution aqueuse.

Par ailleurs, les résultats de la spéciation aqueuse indiquent que l'uranium est fortement complexé dans le domaine du pH neutre et proche du neutre et ce, quelque soit la valeur de la force ionique utilisée dans cette étude $I = 0,001, 0,01$ et $0,1M NaNO_3$; tandis que les ions uranyles sont faiblement complexés dans le domaine de pH acide ou basique. Dans l'étude de l'effet de la matière organique sur la rétention de l'uranium sur la smectite sodique, nous avons trouvé qu'à des valeurs du pH acide, la présence de la matière organique a conduit à une augmentation du pourcentage total de U (VI) adsorbé. Plus précisément, cette augmentation a eu lieu dans les domaines de $\text{pH} < 5$ et $\text{pH} > 8$. Par contre, dans le domaine du $6 < \text{pH} < 8$, nous avons constaté une légère diminution du pourcentage de sorption de l'uranium. Cette diminution du pourcentage de rétention d'U (VI) est liée à la formation de colloïdes uranyles en présence de la matière organique. Nous avons également déterminé les valeurs de K_d pour la sorption en uranium sur une smectite sodique en fonction du pH dans des solutions contenant 1, 5, 10 et 20 mgU/L. Les résultats trouvés indiquent que l'adsorption de l'uranium est faible pour des valeurs du pH inférieures à 5. Dans le domaine du pH qui varie de 5 à 7,5, les valeurs de K_d trouvées augmentent jusqu'à un maximum de 32179 mL/g dans le cas de l'utilisation d'une concentration initiale d'uranium $[U(VI)]_i = 1$ mg/L. Par contre pour des valeurs du pH supérieures à 8,5, nous avons constaté que l'adsorption d'uranium diminue.

La caractérisation des charges de surface de bord des trois solides étudiées a été réalisée par la méthode de titrage potentiométrique acide–base. Cette méthode nous a permis de déterminer les densités surfaciques de charges pour la smectite- Na ainsi que la densité de charge nette du proton pour le quartz et pour l’alumine en fonction du pH et de la force ionique. Nous avons aussi déterminé les pointes de charge nulle (*PCN*) des matériaux étudiés. L’étude de l’effet de certains paramètres tels que la force ionique de l’électrolyte de base nous a conduit à conclure que le *PCN* ne varie pratiquement pas avec la concentration en NaNO_3 introduit dans le cas des oxydes simples, contrairement à la smectite sodique où nous avons trouvé que le *PCN* varie en fonction de la force ionique du milieu étudié.

Chapitre IV: Modélisation des propriétés de surface de la smectite sodique et de la sorption d'uranium

Pour rendre compte des phénomènes observés à l'interface solide- solution, deux principaux types de modèles, reposant tous deux sur les mêmes bases thermodynamiques (loi d'action de masse) ont été développés dans la littérature: la théorie des échangeurs d'ions et le modèle de complexation de surface. Parmi les différentes représentations possibles de l'interface solide- solution, le traitement des données expérimentales de sorption par un modèle de complexation de surface à deux pKa permet de rendre compte du changement de signe de la charge de surface en fonction du pH, en proposant un caractère amphotère des sites de surface (Chisholm-Brause et al., 1994; Avena et De Pauli, 1998; Tournassat et al., 2004; Bradbury et Baeyens, 2005; Zarzycki et Thomas, 2006; Tertre et al., 2006; Bourg et al., 2007; Gaskova et Bukaty, 2008; Bradbury et Baeyens, 2009; Douch et al., 2009). Ces travaux présentés dans la littérature montrent que la smectite, comporte deux catégories de sites de fixation : des sites de type échangeur et des sites de type amphotère. Il est donc intéressant d'étudier l'aptitude d'un modèle comportant ces deux types de sites à représenter les résultats expérimentaux obtenus dans cette étude.

Dans l'étude du phénomène de la sorption, les modèles tels que ceux utilisant l'équation de Langmuir ou de Freundlich pouvaient être appliqués lorsque le pH et la force ionique sont constants et la concentration en soluté est la seule variable, ainsi que pour un faible degré d'occupation des sites. Cependant dans le cas de cette étude, du fait de l'hétérogénéité dans la nature des suspensions argileuses, on peut dire que l'utilisation de l'équation de Langmuir ou de Freundlich est inadéquate. Ces dix dernières années, beaucoup de scientifiques de différentes disciplines ont progressé dans l'élaboration de modèles de complexation de surface plus développés qui sont capables de simuler les propriétés de titrages acido-basiques observées expérimentalement, et les propriétés de complexation des particules solides en fonction non seulement de la concentration en contaminant mais également du pH et de la force ionique.

En effet, l'utilisation des modèles de complexation de surface qui prennent en compte les effets électrostatiques dans les phénomènes de complexation, va nous permettre de mieux comprendre le rôle de ces effets électrostatiques dans la fixation de l'uranium par les suspensions argileuses. Parmi les différents modèles de complexation de surface, le modèle de la double couche diffuse (DLM) a été choisi étant donné les conditions de force ioniques utilisées dans cette étude ($I \leq 0,1$ M).

Le modèle de la double couche diffuse ne comporte que trois paramètres ajustables (les deux constantes d'acidité de surface et le nombre total de sites de surface) et n'est applicable que pour des forces ioniques allant jusqu'à 0,1M (Lu et Smith, 1996; Koretsky et al., 1998; Ordoñez-Regil, 2003; Missana et al., 2003; Stamberg et al., 2003; Ikhsan et al., 2005; Tertre et al., 2006; Gu et Evans, 2008; Landry et al., 2009; Schaller et al., 2009; Pivovarov, 2010). Les données expérimentales obtenues dans les chapitres II et III (titrage potentiométrique et les données de sorption) sont modélisées selon le modèle de complexation de surface (DLM) en utilisant le code de calcul FITEQL 4.0 (Herbelin et Westall, 1999).

IV.1. Paramètres de la modélisation des propriétés de surface des minéraux argileux étudiés

Avant de proposer un modèle de rétention d'un élément chimique sur un matériau donné, il est primordial de déterminer les caractéristiques de surface de ce matériau et, en particulier, sa charge de surface. Les charges de surface des matériaux argileux ont souvent été étudiées par mesures potentiométriques au cours de titrages acido-basiques.

Les paramètres qui interviennent dans la réactivité des argiles sont nombreux. Les propriétés de surface les plus fréquemment utilisées pour étudier la réactivité de surface des particules argileuses sont : la surface spécifique, la capacité d'échange cationique et les paramètres acido-basiques ($[≡SOH]_{tot}$, K_+^{int} et K_-^{int}). Les constantes de protonation et de déprotonation peuvent être obtenues en analysant les données de titrage des suspensions de la smectite sodique, de l'alumine et du quartz. L'analyse des données de titrage donnent les constantes intrinsèques de protonation, K_+^{int} , et de déprotonation, K_-^{int} , des réactions des sites amphotères de surface type $≡SOH$. Ces constantes d'acidité chimiques (K_+^{int} et K_-^{int}) ont été déterminées par ajustement des données de titrage en utilisant le modèle à double couche par le code FITEQL 4.0. Nous comparons les valeurs des constantes d'acidité obtenues de la smectite sodique à celles obtenues pour les deux oxydes simples (quartz et alumine), en tenant compte de l'hétérogénéité de surface et de la nature complexe de ces solides. Nous avons supposé que les constantes d'acidité de surface des oxydes simples sont valides pour expliquer le comportement amphotère de la smectite. Ces constantes d'acidité, ainsi que la densité des sites, constituent l'ensemble de paramètre de base pour modéliser la sorption par un mécanisme de complexation de surface (Baeyens et Bradburyn, 1997; Avena et De Pauli, 1998; Tombacz et al., 2004; Tertre et al., 2006).

Le code FITEQI 4.0 inclut les différents modèles de complexation de surface couramment utilisés pour décrire l'état de charge de surface des solides en fonction de la composition du milieu (pH, force ionique, nature de l'électrolyte) et des réactions acide-base ou les réactions d'adsorption se déroulant à l'interface. Notre choix de recourir au modèle de la double couche diffuse (DLM) pour déterminer les densités de sites actifs et les constantes d'acidité des suspensions solides a été motivé par sa simplicité d'utilisation par rapport aux autres modèles. Dans ce modèle, la densité de sites de surface et les constantes d'acidité constituent les seuls paramètres à ajuster.

IV.2. Modèles de la sorption des ions uranyles par la smectite sodique

Compte tenu de la complexité du phénomène de sorption, le recours à la modélisation constitue une approche adaptée à l'étude du transfert des éléments dans les sols. L'objectif de la modélisation menée dans le cadre de ce travail est d'améliorer la connaissance des mécanismes et des variables physico-chimiques régissant le processus de sorption d'uranium et de permettre une description quantitative des paramètres qui affectent sa spéciation. Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions avec les argiles ont été relevés dans la littérature. Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface ou d'interaction électrostatique entre les ions et la surface chargée du matériau. Le deuxième type de modélisation rend compte des phénomènes au niveau macroscopique, c'est la théorie des échangeurs d'ions. Ces deux modèles ont été très largement utilisés dans la littérature pour interpréter les mécanismes d'adsorption de l'uranium sur les matériaux argileux.

IV.2. 1. Les modèles dits « non électrostatiques »

Les modèles dits « non électrostatiques » sont le plus souvent soit des modèles empiriques, encore appelés isothermes d'adsorption et qui permettent une quantification simple des résultats d'expériences d'adsorption, soit des modèles échangeurs d'ions. L'adsorption est le plus souvent décrite en terme d'isothermes qui montrent la relation entre la concentration de l'ion en solution et la quantité adsorbée à température constante. L'équation la plus simple qui est communément utilisée est l'équation de Freundlich ou de Langmuir. Ces équations sont applicables uniquement pour un pH fixé et pour un faible degré d'occupation des sites de complexation.

- **L'isotherme de Freundlich**

Cette isotherme est utilisée pour décrire l'adsorption sur une surface hétérogène constituée de sites possédant des énergies d'interactions différentes (Webb et Orr, 1997). Dans ce modèle la concentration de l'espèce adsorbée $[≡SL]$ est tracée en fonction de la concentration en solution à l'équilibre. Cette isotherme est de la forme suivante:

$$[≡SL] = K_F \cdot [L]^n \quad (IV.1)$$

où K_F et n sont respectivement la constante de Freundlich et n le degré de non linéarité de l'isotherme. Enfin, lorsque $n=1$ dans l'équation (IV.1), l'expression de l'isotherme se réduit à

$$[≡SL] = K_d \cdot [L] \quad (IV.2)$$

K_d est alors appelé coefficient de distribution. Ce type d'isotherme linéaire, est obtenu lorsque l'affinité du solide vis-à-vis de l'espèce adsorbée L est indépendante de la concentration aqueuse de cette espèce L. Dans le cas où les concentrations sont faibles, toutes les isothermes sont linéaires.

- **L'isotherme de Langmuir :**

Dans le cas de l'isotherme de Langmuir on utilise les hypothèses suivantes :

- les sites S de surface sont occupés par l'espèce L avec une stoechiométrie 1 :1,
- tous les sites ont la même affinité pour l'espèce aqueuse L,
- le nombre total de sites est fixe,
- l'espèce L est la seule espèce adsorbée,
- l'adsorption se fait sous forme d'une monocouche,
- l'énergie de formation de l'espèce de surface $≡SL$ soit constante quelque soit le taux de recouvrement.

La réaction d'adsorption s'écrit :



et la constante associée K_L peut s'écrire selon l'équation :

$$K_L = \frac{[≡SL]}{[≡S] \cdot [L]} \quad (IV.4)$$

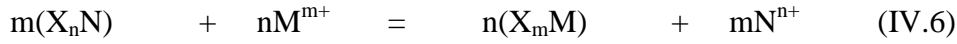
où $[≡SL]$, $[≡S]$ et $[L]$ représentent les concentrations respectives des espèces $≡SL$, $≡S$ et L.

En considérant la densité totale de sites de surface $S_T = [≡S] + [≡SL]$, on peut alors écrire :

$$[≡SL] = S_T \cdot \frac{K_L \cdot [L]}{1 + K_L \cdot [L]} \quad (IV.5)$$

- **La théorie des échangeurs d'ions**

Pour la théorie échangeurs d'ions, les interactions sont quantifiées en terme de capacité d'échange cationique qui correspond à la quantité de charge négative susceptible de fixer des cations. Cette capacité d'échange est généralement exprimée en mol de charge/kg de solide ou en meq/100g de solide. Pour un site mono chargé négativement (X^-), la réaction d'échange impliquant les cations N^{n+} et M^{m+} s'écrira :



Cette réaction est caractérisée par une constante thermodynamique généralement appelée constante d'échange :

$$K_{N^{n+}/M^{m+}} = \frac{(X_mM)^n \cdot (N^{n+})^m}{(X_nN)^m \cdot (M^{m+})^n} \quad (IV.7)$$

En faisant intervenir les concentrations, l'équation (IV.7) peut s'écrire sous la forme :

$$K_{N^{n+}/M^{m+}} = \frac{(X_mM)^n [N^{n+}]^m \gamma_{X_mM}^n \cdot \gamma_{N^{n+}}^m}{(X_nN)^m [M^{m+}]^n \gamma_{X_nN}^m \cdot \gamma_{M^{m+}}^n} \quad (IV.8)$$

où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce i.

Les notations () et [] représentent l'activité et la concentration de l'espèce considérée, respectivement.

L'équation de conservation au niveau des sites se met sous la forme :

$$CEC_X = m[X_mM] + n[X_nN]$$

Où CEC_X désigne la capacité d'échange du site X^- .

Les paramètres de ce modèle sont les capacités d'échange des sites de fixation, ainsi que les constantes des équilibres chimiques associés.

IV.2.2. Les modèles de complexation de surface

Plusieurs modèles peuvent être employés pour rendre compte des phénomènes observés à l'interface solide- solution. Parmi les plus fréquemment utilisés, le modèle de complexation de surface semble être le mieux adapté pour cette étude, où une approche macroscopique est associée à une étude structurale fine de l'interface (Sposito, 1983; Dzombak et Morel, 1990; Payne et Waite, 1991; Venema *et al.*, 1996; Barnett et al., 2002; Stamberg et al., 2003; Davis et al., 2004; Bradbury et al., 2005; Ikhsan et al., 2005; Bourg et al., 2007; Almazan-Torres et al., 2008; Gaskova et Bukaty, 2008; Gu et Evans, 2008; Sherman et al., 2008; Um et al., 2008; Guo et al., 2009; Schaller et al., 2009; Landry et al., 2009).

Le modèle de complexation de surface permet de décrire les phénomènes se produisant à l'interface entre une phase solide et une solution en tenant compte des interactions chimiques et électrostatiques. Des sites de fixation ayant des propriétés amphotères se trouvent à la surface du solide. Ils peuvent fixer des ions se trouvant en solution par des réactions de complexation, au cours desquelles des transferts de charges se produisent entre la solution et le solide, la neutralité électrique des phases n'étant plus assurée. La répartition des charges au sein des deux phases est donc modifiée et une différence de potentiels s'établit entre le solide et la solution. Les espèces fixées sont localisées sur des plans successifs parallèles à la surface, dont les potentiels électrostatiques sont différents. Parmi les modèles de complexation de surface, deux principaux modèles ont été développés pour la description des sites, permettant de rendre compte de la variation de la charge d'un solide en suspension en fonction du pH : le modèle à 1 pKa et à 2 pKa.

Cette approche microscopique de la réaction consiste en l'identification de réactions entre une espèce réactive présente en solution et des sites spécifiques de la surface du minéral. L'adsorption par complexation peut mener à deux types de complexes formés : Les complexes de sphère internes se caractérisant par la formation d'une liaison covalente forte et les complexes de sphère externe formés grâce à des forces de nature électrostatique ou des liaisons hydrogène. Les modèles de complexation de surface sont tous basés sur le principe de la double couche électrique dans lequel la charge de surface est compensée par une couche plus ou moins diffuse de contre-ions (couche diffuse). Dans le cadre du modèle à deux pKa, les sites de surface pour les suspensions aqueuses d'oxydes métalliques sont considérés comme amphotères.

D'un point de vue thermodynamique, la variation d'énergie libre liée au processus d'adsorption ($\Delta_r G_{\text{adsorption}}$) s'écrit comme la somme de deux termes :

$$\Delta_r G_{\text{adsorption}} = \Delta_r G_{\text{intrinsèque}} + \Delta_r G_{\text{coulombien}} \quad (\text{IV.9})$$

avec :

$$\Delta_r G_{\text{adsorption}} = -2,3.RT.\log K_{\text{app}} \quad (\text{IV.10})$$

où K_{app} : est la constante apparente de la réaction (écrite en concentrations)

$$\Delta_r G_{\text{intrinsèque}} = -2,3.RT.\log K_{\text{int}} \quad (\text{IV.11})$$

où $\Delta_r G_{\text{intrinsèque}}$: représente le terme d'interaction chimique, indépendant de la charge de surface (terme valable pour une surface non chargée, qui correspond à l'état standard pour les espèces de surface).

Le terme coulombien (i.e., électrostatique) $\Delta_r G_{\text{coulombien}}$, rend compte de l'effet du potentiel, créé par les espèces chargées adsorbées, sur les ions en solution. Ce terme correspond donc au travail qu'il faut fournir pour amener un ion depuis le cœur de la solution jusqu'au site de surface au potentiel Ψ_0 . Cette composante électrostatique peut s'écrire de la manière suivante :

$$\Delta_r G_{\text{coulombien}} = zF\Psi_0 \quad (\text{IV.12})$$

où F est la constante de Faraday (C.mol^{-1}), z la charge de l'ion et Ψ_0 le potentiel de surface (V).

La constante apparente de la réaction est donnée par la relation suivante:

$$K_{\text{app}} = K_{\text{int}} \exp\left(\frac{-\Delta z.F.\Psi_0}{R.T}\right) \quad (\text{IV.13})$$

Les modèles de complexation de surface se distinguent par le nombre de variables et de paramètres à introduire dans le code de calcul FITEQL pour pouvoir décrire l'interface solide- solution, tels que le potentiel électrique et la capacité. Ces modèles sont capables de simuler les propriétés acido-basiques et de complexation des particules en fonction de la concentration en ions, du pH et de la force ionique. Ces modèles ont été proposés afin de relier la charge de surface, qui est une grandeur mesurable, au potentiel de surface, puisque la valeur du potentiel de surface (Ψ_0) n'est pas accessible expérimentalement. Par conséquent, plusieurs modèles ont été proposés afin de relier la charge de surface, qui elle est mesurable, au potentiel de surface. Ces différents modèles rendent compte en fait d'une répartition particulière des ions au voisinage de la surface (figure IV.1).

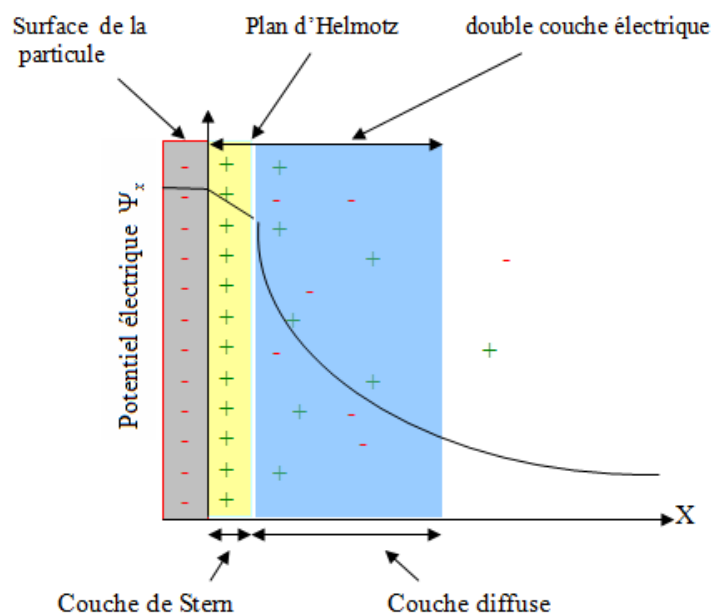


Figure IV.1. Représentation schématique de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel en fonction de la distance à la particule.

Principalement trois modèles de complexation de surface sont couramment employés pour simuler les données expérimentales :

d) Modèle à capacité constante (CCM)

Dans ce modèle, une seule couche est considérée dans l'interface solide- solution. Tous les ions adsorbés de manière spécifique à la surface des particules se situent dans cette couche, créant une densité de charge σ_0 et soumis à un potentiel électrique ψ_0 . Dans ce modèle, la région inter faciale peut être décrite par un seul paramètre qui est la capacité constante, caractérisée par une relation linéaire entre la charge de surface et le potentiel (Turner et Sassman, 1996; Dzomback et Morel, 1990):

$$\sigma_0 = C \cdot \Psi_0 \quad (IV.14)$$

où σ_0 (C) et ψ_0 (V) représentent respectivement la charge et le potentiel de surface, et C (F/m) la capacitance de la double couche électrique. Les ions qui ne sont pas adsorbés à la surface ne sont pas pris en compte et par conséquent le potentiel électrique ne dépend pas de la force ionique de la solution. Le potentiel existant en tout point de l'interface est représenté sur la figure IV.2 en fonction de la distance x au solide.

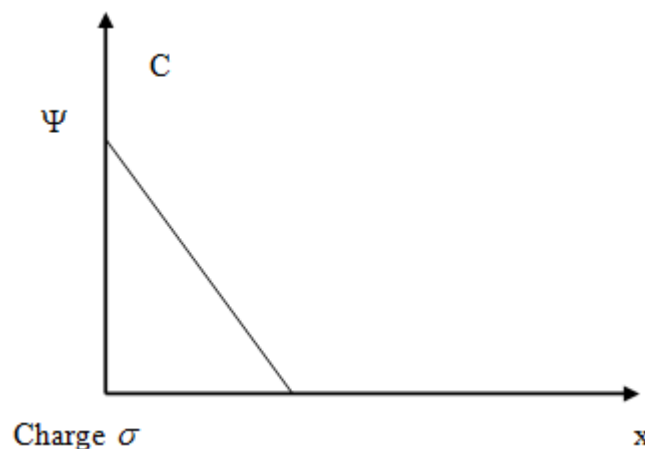


Figure IV.2: Distribution des charges à l'interface solide/solution et variation du potentiel en fonction de la distance par rapport au solide dans le cas du modèle à capacité constante.

e) Modèle de la couche diffuse (DLM)

Ce modèle prend en compte la présence de deux couches dans la région inter faciale : une couche de surface pour l'adsorption de H^+ , OH^- et de toutes les espèces adsorbées spécifiquement, et une couche diffuse externe dans laquelle se trouvent les contre ions. Les distributions des ions, de la charge et du potentiel sont décrites par l'équation de Poisson-Boltzmann (Turner et Sassman, 1996; Dzomback et Morel, 1990).

Tout comme le CCM, le modèle de la double couche diffuse suppose que les ions soient localisés dans un plan infini parallèle à la surface et appelé couche de Stern. En revanche, ce modèle suppose l'existence d'une couche diffuse de contre ions permettant de compenser la charge de surface. La neutralité de l'interface suppose la relation suivante :

$$\sigma_0 + \sigma_s + \sigma_d = 0 \quad (\text{IV.15})$$

où σ_0 , σ_s et σ_d (C) représentent les charges de surface, de la couche de Stern et de la couche diffuse, respectivement. Le potentiel de surface Ψ_0 est alors relié à la charge de surface σ_0 par la relation de Gouy-Chapman (Dzomback et Morel, 1990; Turner et Sassman, 1996) :

$$\sigma_0 = 0,1174 \cdot I^{1/2} \cdot \sinh\left(\frac{z\Psi_0 F}{2RT}\right) \quad (\text{IV.16})$$

où I (mol/L) est la force ionique de la solution, z la charge des ions de l'électrolyte et F la constante de Faraday (C.mol⁻¹).

Le profil de décroissance du potentiel en fonction de la distance x au solide dans le cas du modèle de la double couche diffuse est schématisé sur la figure IV.3 suivante :

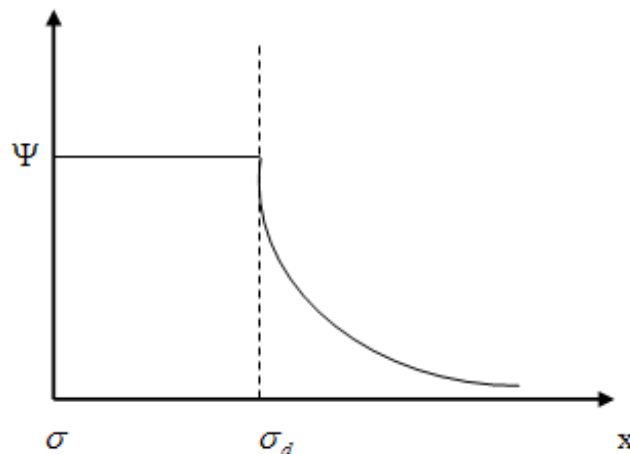


Figure IV.3: Distribution des charges à l'interface solide/solution et variation du potentiel en fonction de la distance par rapport au solide dans le cas du modèle de la double couche diffuse.

c) Modèle de la triple couche (TLM)

Le modèle dit à triple couche, contrairement aux deux modèles précédents, permet de distinguer la formation de complexes de sphère interne, fortement liés à la surface et qui perdent en partie ou totalement leur sphère d'hydratation, et des complexes de sphère externe faiblement liés à la surface. L'interface solide- solution est ainsi divisée en trois couches. La première se situe entre la surface chargée et le plan dit « plan interne de Helmholtz » et concerne les complexes de sphère interne. La deuxième se situe entre le plan interne de Helmholtz et le plan dit « plan externe de Helmholtz » ou « plan de Stern » et regroupe les complexes dits de sphère externe. Ces deux couches sont considérées comme des

condensateurs plans avec les mêmes propriétés que dans le modèle à capacitance constante. Au-delà du plan de Stern, la troisième couche représente la couche diffuse.

Dans ce modèle, on a une succession de trois couches dans la région inter faciale : la couche de surface pour l'adsorption de H^+ , OH^- et les ions fortement adsorbés (complexes de sphère interne); une couche intermédiaire (la couche β) pour les ions faiblement adsorbés (complexes de sphère externe), et la couche la plus externe qui est appelée couche diffuse et qui contient les contre- ions (figure IV.4). L'avantage de ce modèle est qu'il prend en compte l'influence des ions de l'électrolyte dans les calculs. Ainsi, les constantes d'affinité sont indépendantes de la concentration en électrolyte de la solution. Les deux couches les plus proches de la surface sont des couches de capacité constante (C_1, C_2). Les différentes densités de charge composant la région inter faciale sont données par les relations suivantes (Dzomback et Morel, 1990; Turner et Sassman, 1996) :

$$\begin{aligned}\sigma_0 &= C_1 \cdot (\psi_0 - \psi_\beta) \\ \sigma_d &= C_2 \cdot (\psi_d - \psi_\beta) \quad (\text{IV.17}) \\ \sigma_\beta &= -(\sigma_0 - \sigma_d)\end{aligned}$$

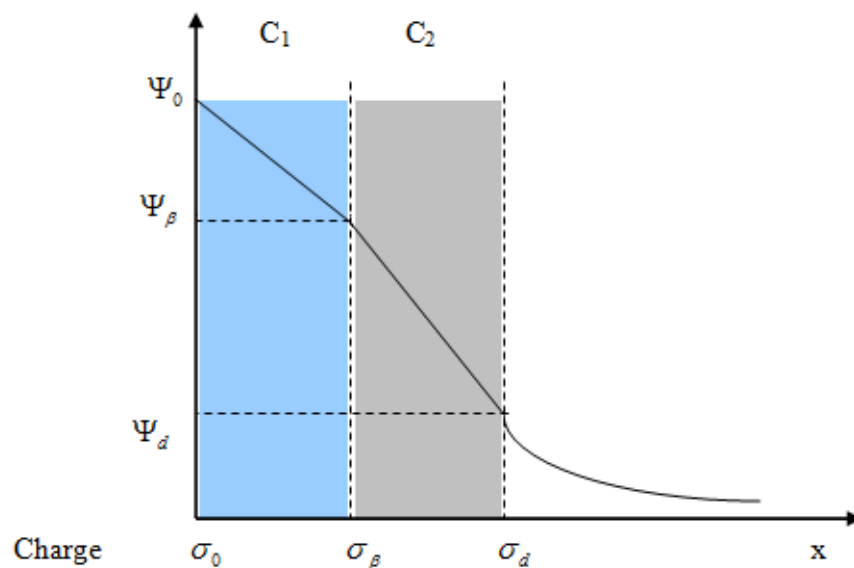


Figure IV.4: Distribution des charges à l'interface solide/solution et variation du potentiel en fonction de la distance par rapport au solide dans le cas du modèle de la triple couche.

Ces modèles de complexation de surface, très en vogue durant les deux dernières décennies, ont été d'abord utilisés pour décrire les interactions entre solutions et surfaces d'oxydes. Ils ont également été appliqués pour représenter les interactions entre des argiles et des solutions (Kraepiel et al., 1998 et 1999). Ces modèles permettent de décrire correctement

l'évolution du système résultant de la variation des conditions expérimentales, typiquement la force ionique de la solution et le pH. Mais la difficulté essentielle réside dans l'évaluation de ces paramètres. La capacité d'échange et la surface spécifique sont mesurables expérimentalement, les autres paramètres doivent être évalués par ajustements numériques.

Le modèle de la double couche diffuse ne comporte que trois paramètres ajustables (constantes d'acidité de surface et nombre total de sites de surface) et n'est applicable que pour des forces ioniques allant jusqu'à 0,1M. Le modèle de la triple couche est plus complet et comporte le plus grand nombre de paramètres ajustables : constantes d'acidité de surface, deux valeurs de capacité, nombre total de sites de surface et constantes de sorption des ions de l'électrolyte support. Enfin, le modèle à capacité constante est applicable pour des forces ioniques constantes et relativement élevées (supérieures à 0,1M) et ne comporte que quatre paramètres ajustables pour un site donné : les constantes d'acidité de surface, la densité de sites de surface et la capacité. Le tableau IV.1 présente le nombre de paramètres intervenant dans chaque modèle de complexation de surface.

Tableau IV.1. Paramètres des modèles de complexation de surface

Modèle	Paramètres
Capacité constante	CEC, C_S, K_i^0, C
Couche diffuse	CEC, C_S, K_i^0
Triple couche	$CEC, C_S, K_i^0, C_1, C_2$

C_S : concentration totale des sites de surface,
 CEC : capacité d'échange cationique,
 K_i^0 : Constantes d'équilibre des réactions d'adsorption,
 C, C_1 et C_2 : capacités.

IV.3. Description du code de calcul FITEQL 4.0

Le champ électrostatique existant à la surface des particules argileuses influence les réactions qui peuvent avoir lieu entre des ions en solution et les sites présents en surface. Afin de prendre en compte ces effets électrostatiques (attraction ou répulsion) pour déterminer les constantes d'acidité, nous avons utilisé le code FITEQL 4.0, un programme d'optimisation des moindres carrés non linéaire, développé spécialement pour la détermination de paramètres ajustables dans les modèles d'équilibre chimique (Herbelin et Westall, 1999). Dans ce programme, on considère également les sites réactifs des phases colloïdales comme étant des sites discrets.

Les modèles de complexation de surface requièrent la détermination d'un certain nombre de paramètres pour décrire à la fois la dissociation des sites protonés et la complexation des ions uranyles par les sites de surface. Pour cela, nous avons optimisé d'abord les constantes d'acidité des suspensions solides avec les données de titrages acido-basiques. Ensuite, nous avons introduit ces constantes d'acidité dans le code FITEQL 4.0 pour optimiser les constantes décrivant les réactions de complexation des ions uranyles par les sites réactifs de la smectite- Na à partir des données expérimentales. Les réactions décrivant les mécanismes de complexation des ions uranyles peuvent être posées en utilisant différents types de complexes de différente stabilité. La détermination d'un paramètre est effectuée par un calcul itératif classique utilisant la méthode de Newton- Raphson afin de résoudre les systèmes d'équations non linéaires en partant d'une valeur non nulle quelconque introduite initialement dans le code pour le paramètre à déterminer.

La première étape de la procédure consiste à définir toutes les espèces i , c'est-à-dire toutes les entités chimiques, qui sont à considérer dans le problème. Parmi ces espèces figure une série de composants j à partir desquels chacune des espèces i du système peut être décrite comme le produit d'une réaction mettant en jeu ces composants comme seuls réactifs. La loi d'action de masse et la conservation de la matière sont ensuite traduites sous forme d'équations. Ainsi pour un système constitué de n composants et m espèces, on a :

$$C_i = K_i \prod_{j=1}^n X_j^{a(i,j)} \quad \text{pour } i = 1 \quad \text{à} \quad m \quad (\text{IV.20})$$

$$Y_j = \sum_{i=1}^m a(i,j)C_i - T_j \quad \text{pour } j = 1 \quad \text{à} \quad n$$

où

C_i : concentration du complexe i de stoechiométrie $X_1^{a(i,1)} \dots X_n^{a(i,n)}$;

K_i : constante de stabilité du complexe i ;

X_j : concentration libre du composant j ;

$a(i,j)$: coefficient stoechiométrique du composant j dans l'espèce i ;

T_j : concentration totale analytique expérimentale du composant j ;

Y_j : résidu du bilan de masse, c'est-à-dire la différence entre la concentration totale analytique du composant j calculée par le modèle et la concentration totale analytique expérimentale.

Les composants du système peuvent être classés en trois groupes selon que seule la concentration libre X_j du composant soit connue, que seule la concentration totale T_j soit disponible ou que les deux soient connues : groupe I (composants pour lequel T_j est connu) ; groupe II (composants pour lesquels T_j et X_j sont connus : c'est le cas des ions H^+ au cours

d'un titrage potentiométrique; groupe III (composants pour lesquels seulement X_j est connue). Une fois le problème à résoudre est défini, le code de calcul minimise, pour chaque point expérimental p , la somme pondérée du carré des résidus Y_j^{II} pour tous les composants du groupe II, ceci pour une série de valeurs K_i :

$$WSOS = \sum_{n_p} \sum_j^{n_{II}} \left[\frac{Y_j^{II}(p)}{S_{Y_{II}}(p)} \right]^2 \quad (IV.21)$$

où n_p est le nombre de points expérimentaux, n_{II} est le nombre de composants de groupe II et $S_{Y_{II}}(p)$ représente l'erreur calculée pour $Y_j^{II}(p)$ à partir des erreurs estimées dans la mesure expérimentale de $T_{I,II}$ et $X_{II,III}$.

La solution du problème correspond au minimum de la somme des carrés de tous les résidus. La qualité de l'ajustement est donnée par un paramètre, noté V_f , qui est la somme pondérée des carrés des résidus $Y_j^{II}(p)$ divisée par le degré de liberté du système :

$$V_f = \frac{WSOS}{DF} = \frac{\sum_{n_p} \sum_j^{n_{II}} \left[\frac{Y_j^{II}(p)}{S_{Y_{II}}(p)} \right]^2}{n_p \cdot n_{II} - n_u} \quad (IV.22)$$

où n_u représente le nombre de paramètres à déterminer.

La qualité de l'ajustement des données expérimentales est d'autant plus grande que la valeur de V_f est voisine de 1. La valeur de V_f dépend évidemment de l'estimation des erreurs expérimentales. Selon Herbelin et Westall (1999), des valeurs de V_f comprises entre 0,1 et 20 attestent d'une qualité d'ajustement des données expérimentales acceptable.

Dans le cadre de cette étude, les paramètres suivants sont introduits dans le code :

- la surface spécifique $S_{spé}$ du solide (m^2/g);
- la concentration du solide en suspension (g/L);
- la force ionique I en chaque point imposée par la concentration de l'électrolyte (M);
- le produit ionique de l'eau K_e ;
- la concentration en sites actifs de surface $[≡SOH]$ estimée expérimentalement ;
- la concentration totale en protons ajoutée T_H ;
- la concentration en protons libres X_H .

Les couples expérimentaux (X_H, T_H) relatifs aux titrages acido-basiques constituent les données des fichiers d'entrée du code à partir desquels les calculs sont effectués. T_H s'exprime

en chaque point de la courbe de titrage comme la somme de la concentration de H^+ fixée à la surface du solide et à la concentration libre de H^+ en solution :

$$T_H = \Gamma_H - \Gamma_{OH} + [H^+] - [OH^-] \quad (IV.23)$$

Γ_H et Γ_{OH} correspondent aux concentrations surfaciques des ions H^+ et des ions OH^- fixés à la surface des particules de la suspension, la différence des deux, $(\Gamma_H - \Gamma_{OH})$, étant égale à la charge protonique nette de surface du solide (exprimée en M) déterminée expérimentalement par différence entre la courbe de titrage de la suspension et celle obtenue pour le blanc. En ce qui concerne les valeurs X_H , elles sont calculées en chaque point de la courbe de titrage à partir de la mesure du pH.

Les données expérimentales sont introduites dans le programme d'optimisation sous la forme de concentration totale en protons ajoutés dans le système (T_H) en fonction du pH, calculée de la manière suivante :

$$T_{H_{exp}} = -\frac{[(V_b - V_s) \times C_b]}{(V_0 + V_b)} \quad (IV.24)$$

Avec V_b le volume de base ajouté ; V_s le volume de base nécessaire à la neutralisation de l'acidité de la solution; C_b , la concentration en base; V_0 , le volume de solution initial.

La concentration totale en protons est calculée à partir des concentrations en sites dissociés $[≡SiO^-]$ déterminées par le programme FITEQL selon la relation suivante :

$$T_{H_{calc}} = [H^+] - [OH^-] - \sum [≡SiO^-] \quad (IV.25)$$

En pratique, on introduit dans le logiciel FITEQL 4.0 les paramètres surfaciques (surface spécifique, concentration de solide, capacitance), les concentrations mesurées des sites de surface, de protons, ainsi que la stoechiométrie des réactions chimiques et leurs constantes d'équilibres connues ou supposées. On peut alors demander au logiciel d'ajuster les constantes thermodynamiques dont nous souhaitons calculer les valeurs afin de restituer les données expérimentales. Plusieurs constantes thermodynamiques sont ajustables simultanément mais il s'avère parfois nécessaire de les ajuster successivement lorsque le programme ne parvient pas à converger vers une solution satisfaisante. Il est aussi à noter, que les constantes calculées par le logiciel ne sont pas des constantes thermodynamiques « vraies », mais des constantes d'équilibre apparentes.

IV.4. Description des paramètres du modèle de la double couche diffuse (DLM) utilisé dans cette étude

Les modèles de sorption sont des outils importants pour la prédiction de la migration des radionucléides dans l'environnement. Les modèles de complexation de surface (SCMs) actuellement sont largement utilisés pour la description des interactions surface argileuse-solution. Dans les modèles SCMs les surfaces des minéraux argileux sont constituées de groupes hydroxyles ($\equiv SOH$), ou ($\equiv S$) représente les groupements ou sites fonctionnels de surface. L'adsorption est décrite par l'utilisation d'une combinaison des réactions de protonation ($\equiv SOH_2^+$), de déprotonation ($\equiv SO^-$) et des réactions de complexation.

L'utilisation du code FITEQL nécessite de faire le choix d'un modèle pour décrire les interactions électrostatiques existant à la surface des particules parmi trois modèles différents avec lesquels FITEQL peut fonctionner : le modèle à capacité constante (CCM), le modèle de la double couche diffuse (DLM) et le modèle de la triple couche (TLM). Ces modèles de complexation de surface diffèrent par les hypothèses émises sur la structure et la composition des espèces sorbées à la surface des particules colloïdales ainsi que par la description physique de la région inter faciale entre la surface de la particule et la solution.

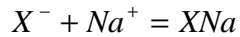
Dans ce travail, l'étude de la distribution des cations à la surface des particules argileuses est modélisée par la théorie de la double couche diffuse. Dans ce modèle, des smectites sodiques sont mises en solution, vu la surface négative des argiles les cations de la solution vont être attirés par la surface des particules argileuses pour atteindre un nouvel équilibre. La concentration en cation sera plus grande à proximité de la surface des argiles. Un gradient va s'établir et les cations vont avoir tendance à diffuser vers la solution. On atteint une situation d'équilibre dans laquelle il existe une zone limitée mais diffuse dans laquelle la concentration en cation diminue avec la distance jusqu'à ce que la concentration égale celle de la solution. Deux couches apparaissent: (1) une couche négative à la surface des argiles; (2) une couche positive juste à côté (d'où la notion de double couche). L'épaisseur de la double couche dépend de la charge de la surface argileuse et de la salinité du milieu étudié.

Pour décrire la complexation des ions par les sites de surface des particules naturelles, on utilise généralement des modèles simples nécessitant le moins possible de paramètres d'optimisation. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'utiliser le modèle de la couche diffuse (DLM) pour lequel il n'y a que deux types de paramètres ajustables (les constantes d'acidité de surface et le nombre total de sites de surface). Dans ce modèle, en prenant en compte

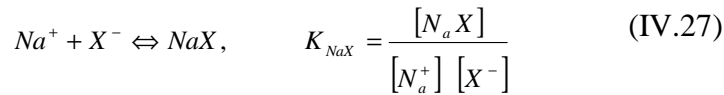
à la fois des sites de bordure pouvant se protoner et se déprotoner et des sites structuraux négatifs (X^-) (densités de site ; constantes d'acidité et d'échange).

Les données du titrage potentiométriques ont été utilisées pour estimer les constantes de protonation intrinsèques utilisées dans le modèle de complexation de surface (DLM). Pour le cas de la smectite- Na, nous considérons deux types de sites:

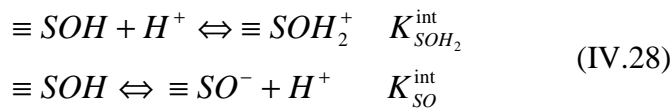
- Sites X^- , représentatifs de la charge permanente présente entre les feuillets. Ces sites sont éventuellement mis en jeu dans deux réactions d'échange :



Pour les argiles, la charge structurale permanente est désignée par X^- , cette charge est neutralisée par des cations (sodium ou le calcium). Dans cette étude, la densité des sites ($\equiv X^-$) est égale à la capacité d'échange cationique $CEC = 80$ meq/100 g (Korichi et al., 2009). Les ions de sodium peuvent neutraliser la charge structurale de l'argile en considérant la réaction suivante :



- Les bordures des feuillets de la smectite- Na présentent des sites silanols et des sites aluminols. Sur les charges de bordures des matériaux argileux des réactions de protonation et de déprotonation des groupements de surface hydroxyles peuvent se produire comme suit :



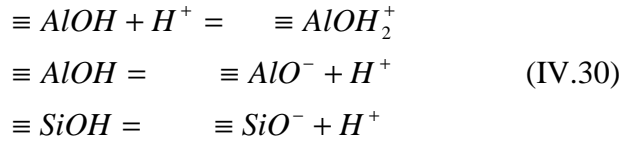
En utilisant le potentiel électrostatique, les expressions de $K_{SOH_2}^{int}$ et K_{SO}^{int} sont données par les deux relations suivantes :

$$\begin{aligned} K_{SOH_2}^{int} &= \frac{[SOH_2^+]}{[SOH][H^+]} \exp\left(\frac{F\psi}{RT}\right) \\ K_{SO}^{int} &= \frac{[SO^-][H^+]}{[SOH]} \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right) \end{aligned} \quad (IV.29)$$

où $K_{SOH_2}^{int}$ et K_{SO}^{int} sont les constants d'acidité intrinsèques des réactions de protonation et déprotonation, et ψ (v) est le potentiel de surface. Le terme ($\equiv SOH$) signifié sites de surface silanol (SiOH) ou aluminol (AlOH).

En accord avec les données de la littérature (Tombacz et al., 2004; Tertre et al., 2006), nous supposons que les sites aluminols sont amphotères et que les sites silanols ne se comportent que comme des acides, dans la gamme des valeurs du pH étudiée.

Dans ce cas, les trois réactions possibles sont :



La valeur de ψ (volt) est calculée en résolvant l'équation de Gouy-Chapman suivante (Dzombak et al., 1990; Turner et al., 1996; Herbelin et Westall, 1999) :

$$\sigma = 0.1174\sqrt{I} \sinh \frac{zF\psi}{2RT} \quad (IV.31)$$

avec σ est la densité de charge de surface (96500 C m^{-2}),

I: force ionique (mol/l),

F: constante de Faraday (C/mol),

R: constante des gaz (8.32 J/mole.K) et,

T: température (K).

La différence entre la courbe de titrage du blanc et la courbe de titrage de la suspension donne accès au nombre total de sites de surface (N_s , en moles). Ces valeurs sont de $21,65 \cdot 10^{-5}$, $1,84 \cdot 10^{-5}$ et $36,79 \cdot 10^{-5}$ moles pour la smectite sodique, le quartz et l'alumine, respectivement. Connaissant la valeur nombre total de sites de surface et celle de la surface spécifique, nous pourrions estimer alors la densité totale de sites de surface du solide (d_s : exprimée en sites/ nm^2). La densité totale de sites de surface pour les matériaux étudiés, peut être estimée par la relation suivante :

$$d_s = \frac{N_s \cdot N_A}{S \cdot a \cdot (10^9)^2} \quad (IV.32)$$

N_s : Le nombre de sites de surface (moles),

S : surface spécifique du solide (m^2/g),

a : concentration du solide en suspension (g/L),

V_i : volume initial (mL),

N_A : le nombre d'Avogadro (moles^{-1}).

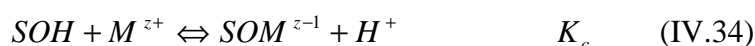
La connaissance de la densité de sites de surface du solide va nous permettre d'avoir accès à la concentration totale de sites de surface, TOT_{SOH} (mol/L), un paramètre important

dans les modèles de complexation de surface. La concentration totale des sites de surface est relié à la surface spécifique et à la densité de site de surface par la relation suivante (Turner et Sassman, 1996; Herbelin et Westall, 1999):

$$TOT_{SOH} = \frac{S.a.10^{18}}{N_a} .d_s \quad (IV.33)$$

Plusieurs auteurs ont modélisé le comportement de sorption des ions par des argiles en fonction du pH en utilisant des constantes d'acidité déterminées pour des oxydes purs (SiO₂ et d'Al₂O₃) pour représenter le comportement acide- basique des sites de bordures hydroxyles (Zachara et al. 1993; Turner et al. 1996; Avena et De Pauli, 1998; Tournassat et al., 2004; Bradbury et Baeyens, 2005; Zarzycki et Thomas, 2006; Tertre et al., 2006; Bourg et al., 2007; Gaskova et Bukaty, 2008; Bradbury et Baeyens, 2009). Cette approche permet pour prévoir le comportement de sorption d'aluminosilicate en se basant sur la chimie de protonation et de déprotonation des sites silanols et aluminols.

L'adsorption des cations sur les groupements fonctionnels de surface peut être décrite avec des réactions de type :



$$\text{avec } K_c = \frac{(SOM^{z-1})\{H^+\}}{(SOH)\{M^{z+}\}} \exp\left(-\frac{(z-1)F\psi}{RT}\right) \quad (IV.35)$$

Ces groupements ont un caractère amphotère et dépendent donc du pH du milieu. Ils sont capables de réagir de manière spécifique avec les métaux en solution, avec pour conséquence une libération de protons. L'hypothèse de départ pour tous les modèles de complexation de surface est basée sur l'existence d'un nombre fini de sites réactifs sur la surface des oxydes. Ces sites de surface ($\equiv SOH$) sont impliqués dans des réactions de protonation et de déprotonation, et peuvent fixer ou libérer des ions. Le comportement de la sorption- désorption du proton sur des sites ($\equiv SOH$) est généralement décrite par des constantes intrinsèques de protonation et de déprotonation de surface; ces constantes sont souvent obtenues par des études de titrage potentiométrique de suspensions solides. Le résultat de l'étude de la spéciation aqueuse des ions uranyles sous différentes conditions opératoires (pH, force ionique et présence de CO₂) a été utilisé dans cette modélisation.

Pour la modélisation de la sorption de l'uranium sur la smectite sodique, cela nécessite de connaître les propriétés de surface du matériau adsorbant. Etant donné que le modèle de complexation de surface multi- sites est utilisé dans cette étude, par conséquent les sites d'échange ionique et les sites de charges variables sont introduits dans notre modèle. Par

conséquent, un modèle de sorption d'uranium a été établi en couplant le modèle d'acido-basicité décrit précédemment aux constantes d'adsorption. La modélisation de la rétention de l'uranium sur le matériau argileux peut être interprétée par les contributions de trois sites : un site dit d'échange (X) et deux sites de bordures aluminols ($\equiv AlOH$) et silanols ($\equiv SiOH$). Ces différents phénomènes à l'interface solide- solution peuvent ainsi être décrits en termes d'échange d'ions et de complexation de surface. Les constantes thermodynamiques des réactions d'échange et des réactions de protonation et de déprotonation des groupements de surface aluminols et silanols, ont été déterminées à l'aide du programme FITEQL 4.0.

IV.5. Résultats de la modélisation des propriétés de surface de la smectite sodique et des oxydes SiO_2 et Al_2O_3

Beaucoup de travaux ont été publiés concernant les propriétés de surface des argiles et le phénomène de rétention des métaux par ces matériaux argileux (Madrid et Diaz Barrientos, 1988; Dzombak et Morel, 1990; Zachara et McKinley, 1993; Turner et al. 1996; Turner et al., 1998; Avena et De Pauli, 1998; Tournassat et al., 2006; Zarzycki et Thomas, 2006; Tertre et al., 2006; Bourg et al., 2007). Ces auteurs interprètent souvent la surface de la smectite en considérant trois sites spécifiques: $AlOH$, $SiOH$ et le site X⁻. Ils considèrent également que les valeurs des pK_a des sites de bordures considérés sont ceux des oxydes simples correspondants, à savoir alumine et silice.

IV.5.1. Valeurs des paramètres du modèle DLM pour le titrage acido-basique

Sur la base des informations qui ont pu être déduites de l'analyse des courbes de titrage et de l'évolution de la charge protonique de surface des différents solides étudiés en fonction du pH, un certain nombre d'équilibres chimiques pouvant se produire à l'interface solution- solide sont testés à l'aide du code de calcul FITEQL 4.0. Le but est de trouver les équilibres permettant de reproduire au mieux les données acido-basiques expérimentales. Les densités surfaciques de charges calculées en fonction du pH et de la force ionique pour les suspensions de la smectite sodique et des deux oxydes ont été calculées par le modèle DLM. Les valeurs des paramètres du modèle employées dans cette étude pour simuler les titrages acide- base de la smectite sodique et des deux oxydes sont présentées dans le tableau IV.2. Ces paramètres nous ont permis de reproduire au mieux les données expérimentales, en fonction du pH et de la force ionique, pour le cas de la smectite- Na et des deux oxydes simples quartz et alumine.

Tableau IV.2 : Paramètres du modèle DLM du titrage potentiométrique.

Matériau	surface spécifique (m ² /g)	Densité des sites (Site/nm ²)	Sites	log K	V _f
Smectite sodique					
	56,7	2,3	≡ AlOH ₂ ⁺	8,72	4,2
			≡ AlO ⁻	-8,93	
			≡ SiO ⁻	-7,94	
Quartz					
	0,46	4	≡ SiOH ₂ ⁺	-1,01	3,1
			≡ SiO ⁻	-7,84	
Alumine					
	138,5	1,6	≡ AlOH ₂ ⁺	8,36	2,9
			≡ AlO ⁻	-9,95	

IV.5.2. Modélisation des courbes de titrage acide- base

La simulation des courbes de densité de charges surfaciques et de densité de charge nette du proton en fonction du pH avec trois forces ioniques différentes en utilisant le code FITEQL 4.0 donne un excellent ajustement des données expérimentales. Les valeurs de V_f (critère de la qualité d'ajustement) données dans le tableau IV.2 sont indicatives de la satisfaction de la procédure d'optimisation. Pour toutes les forces ioniques utilisées, les valeurs de V_f pour les constantes d'acidité intrinsèques calculées sont inférieures au seuil suggéré (valeur de 20), indiquant ainsi un bon ajustement et une bonne convergence entre les données expérimentales et simulées.

Les figures IV.5, 6 et 7 montrent que les données expérimentales des titrages potentiométriques pour la smectite sodique et des deux oxydes sont bien ajustées par le code FITEQL 4.0 avec les paramètres du modèle utilisés. Ces figures présentent une comparaison entre les valeurs expérimentales et simulées des titrages potentiométriques obtenues pour la smectite sodique, l'alumine et le quartz en fonction du pH et de la force ionique. Les paramètres ainsi obtenus à partir des titrages potentiométriques pour la smectite sodique sont comparés à ceux des oxydes simples. Les valeurs des constantes d'acidité présentent une

légère différence. Cette différence observée dans les valeurs des constantes d'acidité entre la smectite sodique et des oxydes simples résulte des points suivants :

- i) L'acidité constituant les sites de surface des oxydes purs possède les mêmes groupements internes et externes, par contre l'échantillon de smectite sodique ne présente pas la même homogénéité des sites des groupements internes et externes silanols et aluminols (la smectite sodique présente en plus d'autres groupements externes tels que FeOH, TiOH, etc...).
- ii) Les valeurs ajustées des constantes d'acidité intrinsèques sont dépendantes des valeurs des densités de sites de surface et de la concentration totale des sites.
- iii) Les sites de surface SiOH et AlOH provoquent une augmentation et une diminution dans les valeurs de $pK_{a_1}^{int}$ et $pK_{a_2}^{int}$ selon la présence du silicium et de l'aluminium dans les échantillons de la smectite sodique.

Les propriétés acido-basiques estimées à l'aide du code FITEQL 4.0 pour les particules de la smectite sodique et des deux oxydes étudiés sont très proches que celles trouvées dans la littérature, celles-ci présentent des constantes d'acidité similaires (Madrid et Diaz Barrientos, 1988; Avena et De Pauli, 1998; Tournassat et al., 2006; Zarzycki et Thomas, 2006; Tertre et al., 2006; Bourg et al., 2007). Quant aux concentrations en sites actifs de surface, les valeurs qui caractérisent les particules de la smectite sodique sont plus élevées que celles des échantillons d'oxydes. La présence des autres oxydes dans la smectite sodique sont vraisemblablement à l'origine de ces différences.

Les valeurs des pK_a calculées pour la smectite sodique sont légèrement inférieures aux constantes d'acidité observées pour les surfaces minérales des oxydes de silicium et d'aluminium. Ceci peut évidemment s'expliquer, pour le cas de la smectite, par les interactions qui existent entre les différentes phases minérales en présence.

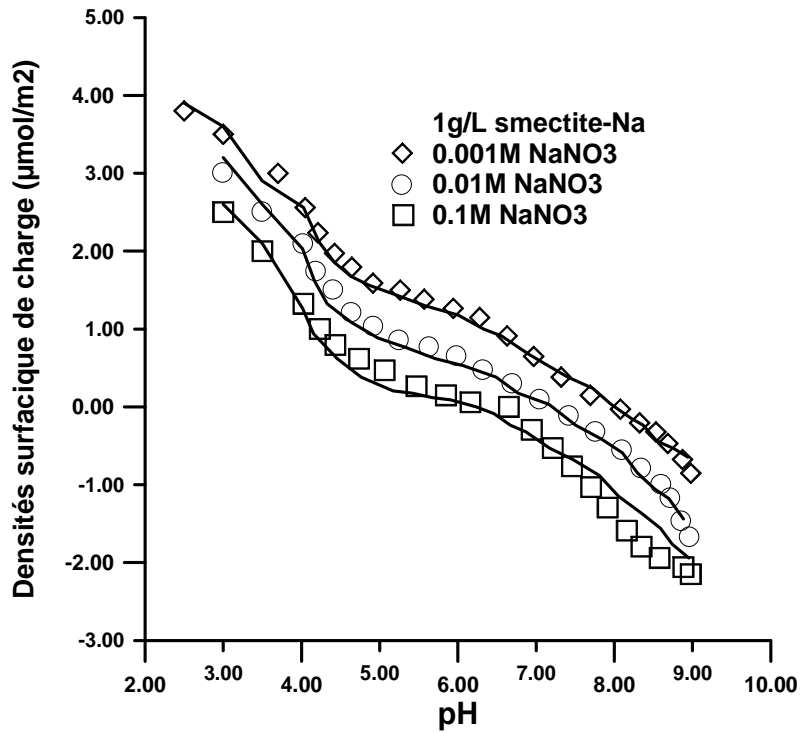


Figure IV.5 : Densités surfaciques de charges en fonction du pH et de la force ionique, pour la smectite- Na. Données expérimentales (symboles) et courbes calculées (lignes continues) à partir du modèle DLM.

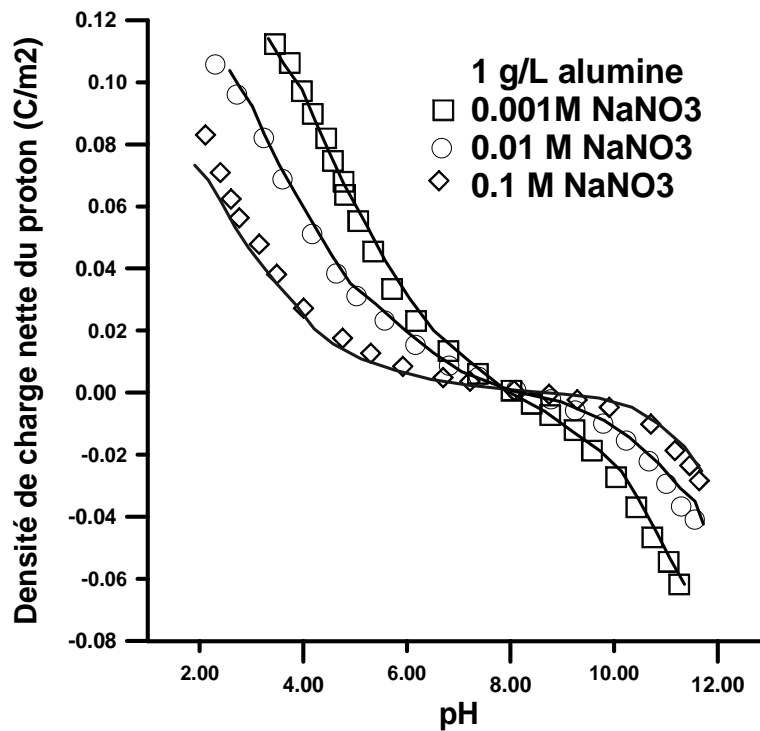


Figure IV.6 : Densité de charge nette du proton en fonction du pH et de la force ionique, pour l'alumine. Données expérimentales (symboles) et courbes calculées (lignes continues) à partir du modèle DLM.

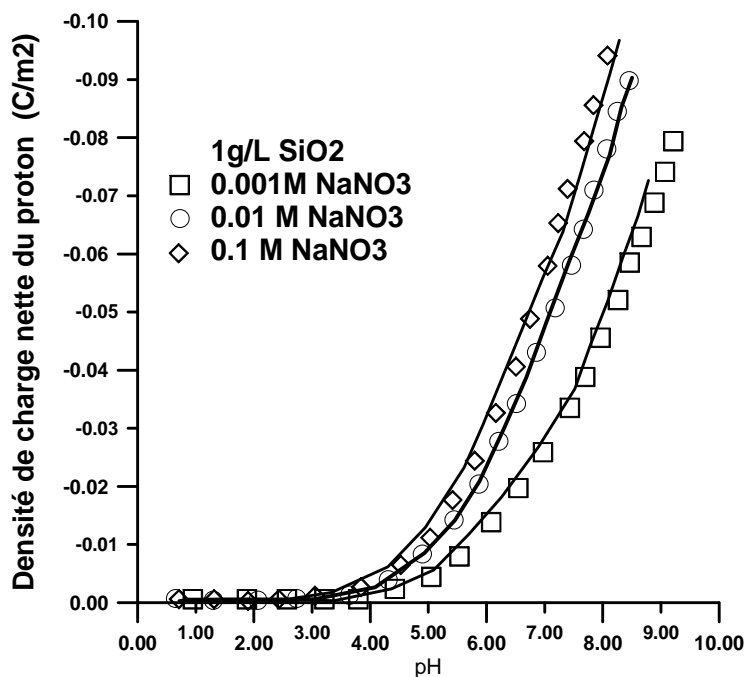


Figure IV.7 : Densité de charge nette du proton en fonction du pH et de la force ionique, pour le quartz. Données expérimentales (symboles) et courbes calculées (lignes continues) à partir du modèle DLM.

IV.6. Résultats de la modélisation de la sorption d'uranium sur la smectite sodique

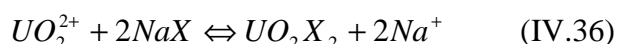
Un modèle de sorption d'uranium sur la smectite sodique a été établi en couplant le modèle d'acido-basicité proposé dans le paragraphe précédent aux constantes d'adsorption calculées ci-après. Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, l'adsorption de l'uranium sur les minéraux argileux peut être interprétée par les contributions de deux types d'espèces : des espèces dites d'échange ionique (X) et des espèces sorbées sur les sites aluminols et silanols de bordures. Dans cette étude, nous avons interprété la surface de la smectite sodique en considérant trois sites : X, AlOH et SiOH. Les constantes d'acidité des sites de charge variables sont ceux des oxydes simples : alumine et quartz.

IV.6.1. Paramètres utilisés pour la modélisation des données de sorption de l'uranium sur la smectite- Na

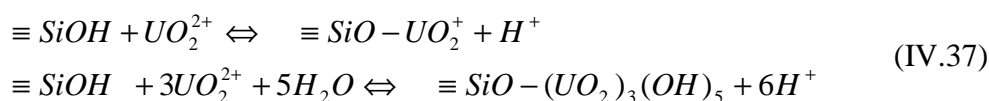
Dans le but de choisir des paramètres du modèle DLM fiables et des réactions de sorption adéquates, il est nécessaire d'identifier au préalable les complexes de surface et établir le mécanisme des réactions. L'étude de la spéciation aqueuse de l'uranium présenté dans cette étude a montré que les espèces uranyles aqueuses importantes dans le domaine du pH = 3 à 7 sont : UO_2^{2+} , UO_2OH^+ et $(UO_2)_3(OH)_5^+$. Plusieurs auteurs, s'intéressant à la modélisation de l'uranium sur des smectites en utilisant les modèles de complexation de surface, proposent la formation des complexes de surface $SO-UO_2^+$ et $SO-(UO_2)_3(OH)_5$

sur les sites aluminols et silanols de charges variables (Prikryl et al., 1994; McKinley et al., 1995; Pabalan et Turner, 1997; Chrishol-Brause et al., 2001). Par conséquent, la réaction d'échange ionique (site de charge fixe XNa) et les réactions de complexation de surface (sites de charge variables AlOH et SiOH) sont utilisées dans notre étude pour décrire la sorption de l'uranium sur la smectite sodique dans la conception du modèle DLM.

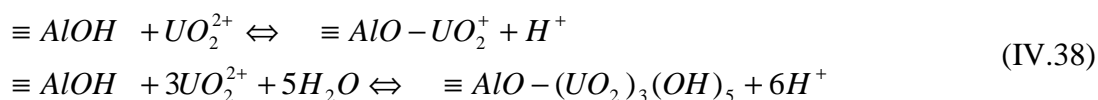
La réaction d'échange ionique pour la fixation de l' UO_2^{2+} sur le site de charge fixe est exprimée par la réaction:



Les réactions des sites de bordures sur les groupements hydroxyles silanols :



Les réactions des sites de bordures sur les groupements hydroxyles aluminols :



Les conditions du modèle DLM utilisées pour déterminer les constantes de liaison pour la sorption d'uranium sur la smectite sodique sont données dans le tableau IV.3. Un meilleur ajustement entre courbes de sorption calculées et points expérimentaux est obtenu avec les valeurs de constantes de sorption données dans le tableau IV.3. Le modèle proposé montre que la fixation sur les sites de charges fixes (processus d'échange ionique) est le mécanisme principal pour la sorption de l'uranium pour des faibles valeurs de pH et de force ionique. D'un autre côté, la fixation sur les sites de charges variables est le mécanisme principal pour la sorption d'uranium pour des valeurs de pH variant de 6 à 8. La contribution des sites de charges fixes et charges variables pour la sorption d'uranium varie en fonction des valeurs de la force ionique et du pH, respectivement.

La valeur de la densité des sites estimée à partir des titrages potentiométriques est prise comme valeur de départ lors de la modélisation des courbes de titrages par le code FITEQI 4.0. Les concentrations des sites ($\equiv AlOH$) et ($\equiv SiOH$) ont été calculés en utilisant un rapport Al/Si égal à 0,83. Ce rapport Al/Si sur la surface de bordures des cristallites de la smectite est un rapport théorique basé sur des considérations cristallographiques (White et Zelanzy (1988)). La densité du site de charge fixe (X) est prise égale à la valeur de la capacité d'échange cationique 80 meq/100 g (Korichi et al., 2009).

Tableau IV.3. Paramètres du modèle DLM utilisés pour la modélisation des données de sorption de l'uranium sur la smectite- Na.

Concentration du solide (M/V)	2 g/L			
Densité des sites	2,3 sites/nm ²			
Concentration U (VI)	1 mg/L			
pCO ₂	10 ^{-3.5} atm.			
Surface spécifique (m ² /g)		5,70 ^a	8,55 ^b	11,40 ^c
Concentration totale des sites (10 ⁵ mol sites/L)	≡ AlOH	1,17	2,96	3,95
	≡ SiOH	2,38	3,57	4,76
Les réactions des sites de bordures	Log K			
≡ AlOH + UO ₂ ²⁺ = ≡ AlO - UO ₂ ⁺ + H ⁺		2,31	2,12	2,07
≡ AlOH + 3UO ₂ ²⁺ + 5H ₂ O = ≡ AlO - (UO ₂) ₃ (OH) ₅ + 6H ⁺		-12,50	-14,65	-16,97
≡ SiOH + UO ₂ ²⁺ = ≡ SiO - UO ₂ ⁺ + H ⁺		1,98	1,56	1,21
≡ SiOH + 3UO ₂ ²⁺ + 5H ₂ O = ≡ SiO - (UO ₂) ₃ (OH) ₅ + 6H ⁺		-10,68	-11,87	-12,15
La réaction d'échange ionique				
Na ⁺ + X ⁻ = NaX	11,80			
UO ₂ ²⁺ + 2X ⁻ = UO ₂ X ₂	25,45			

^a Surface spécifique effective estimée à 10% de la surface spécifique BET.

^b Surface spécifique effective estimée à 15% de la surface spécifique BET

^c Surface spécifique effective estimée à 20% de la surface spécifique BET.

Le choix des valeurs de log K des réactions de surface a été basé sur le critère V_f (indicateur de la qualité d'ajustement). Le résultat de la grandeur ajustée est considéré lorsque la valeur V_f trouvée est inférieure à 20 (Herbelin et Westall, 1999).

IV.6.2. Corrélation entre surface spécifique et pourcentage simulé de sorption

La valeur de la surface spécifique est un paramètre important dans la modélisation de la sorption de l'uranium sur une smectite sodique, étant donné que les surfaces des bords de feuillets de la smectite contribuent à la réactivité de ce matériau. Puisque la protonation et la déprotonation des sites de bordure des feuillets argileux contrôlent l'adsorption des ions. Nous avons tenté de trouver une corrélation entre la surface des sites de bordures (surface spécifique effective) et la surface spécifique obtenue par la méthode *BET* de la smectite sodique, dans le but d'assurer une meilleure convergence entre les résultats expérimentaux et

modélisés en utilisant le code *FITEQL 4.0*. Cette simulation est basée sur le choix de la valeur à attribuer à la surface des sites de bordures de la smectite sodique à partir de la valeur de la surface spécifique trouvée par la méthode *BET*. Pabalan et al. (1998), en se basant sur des études de titrages potentiométriques d'une montmorillonite, ont estimé la surface des sites de bordures mesurée par la méthode *BET*, à environ 10 % de la valeur obtenue pour la surface spécifique de ce matériau. Dans la majorité des travaux cités dans la littérature, nous avons remarqué aussi que la surface spécifique doit avoir au moins une valeur de 80–100 m²/g, dans le cas de l'argile, pour avoir une convergence entre les valeurs expérimentales et les valeurs simulées. Cependant, la surface spécifique mesurée par la méthode *BET* d'un échantillon de smectite sodique utilisée dans cette étude est de $56,6 \pm 1,2$ m²/g.

La valeur de la surface spécifique des sites de bordures n'a pas été mesurée pour la smectite–Na, nous avons utilisé différentes valeurs de la surface spécifique effective des bords de feuillets, estimée à partir de la valeur de la surface spécifique *BET* (SSA_{BET}), dans le but d'étudier l'influence de ce choix sur l'ajustement des constantes d'équilibre par le code *FITEQL 4*. Ainsi, nous avons utilisé des valeurs de la surface spécifique des sites de bordures égales à 5,7, 8,55 et 11,40 m²/g, correspondant à 10, 15 et 20% de la valeur de la SSA_{BET} , respectivement. Sachant que la surface spécifique obtenue par la méthode *BET* est égale à $56,6 \pm 1,2$ m²/g.

IV.6.3. Modélisation des courbes de la sorption d'uranium sur la smectite sodique

Les valeurs obtenues pour les constantes de complexation de surface en utilisant le modèle *DLM* sont présentées dans le tableau IV.3. Pour chaque valeur calculée de la concentration totale des sites, des valeurs correspondantes aux constantes de complexation de surface sont déterminées. Nous avons trouvé que la valeur des *Log K* diminue au fur et à mesure que la valeur de la concentration totale des sites augmente. Pour des valeurs élevées de la surface des sites de bordure, la convergence du modèle par le programme *FITEQL 4.0* devient difficile (car la valeur du critère de la qualité d'ajustement V_f augmente sensiblement). Par conséquent, une surface de site de bordure faible, donne une surestimation des constantes des complexes formés, et une surface de site de bordure élevée tend à sous-estimer ces constantes de complexes. Les données expérimentales de sorption et les résultats simulés sont présentés dans la figure IV.8. Les courbes tracées donnent une comparaison entre les données expérimentales de la sorption d'uranium et les valeurs calculées par le modèle *DLM* en utilisant différentes valeurs de la surface des sites de bordure. Les lignes solides représentent un bon ajustement des données de la sorption d'uranium lorsque 15 % de la surface spécifique

BET est utilisée comme valeur de la surface des sites de bordure. Cependant, les lignes en discontinu représentent une description de l'ajustement des données de la sorption d'uranium lorsque 10 et 20 % de la valeur de la surface spécifique BET sont utilisées.

Les résultats de simulation indiquent que le modèle DLM ajuste bien les données expérimentales lorsque la surface des sites de bordures est estimée à 15% de la valeur de la SSA_{BET} , par contre la qualité d'ajustement est moins bonne si cette surface est estimée à 10 ou 20 % de la valeur de la SSA_{BET} . Dans ce dernier cas, une sous-estimation ou une surestimation des données expérimentales de sorption sont observées, respectivement. La valeur du terme V_f est supérieure à 20 indiquant ainsi que ces hypothèses ne conviennent pas pour décrire les propriétés de complexation de l'uranium par ce matériau. Par contre, si la valeur de la surface des sites de bordure est estimée à 15 % de la valeur de la surface spécifique BET, le modèle montre un bon accord entre les résultats expérimentaux et simulés ($V_f = 4,3$). Par conséquent, la surface spécifique effective (surface des sites de bordure) doit être égale à au moins 8,55 m^2/g (15 % de la valeur de la surface spécifique BET) pour atteindre une bonne qualité d'ajustement et une convergence avec les paramètres du modèle choisi.

Les résultats de modélisation trouvés dans cette étude, confirment l'hypothèse que la sorption d'uranium sur la smectite sodique est liée à la fois à la coordination sur les sites silanols et aluminols de bordures et à l'échange ionique sur le site de charge fixe. On peut conclure que la fixation sur les sites de charges variables est le mécanisme principal dans la gamme des valeurs du pH neutre et proche du neutre. Une combinaison des quatre complexes de surface formés sur les groupements hydroxyles silanols et aluminols ($SiO-UO_2^+$, $SiO-(UO_2^+)_3(OH)_5$, $AlO-UO_2^+$ et $AlO-(UO_2^+)_3(OH)_5$) d'un côté, et les espèces formées sur les sites de surface fixes (UO_2X_2) d'un autre côté, assure ainsi une meilleure reproduction des résultats expérimentaux de sorption par le modèle DLM choisi.

Les résultats de la modélisation pour la sorption de l'uranium sur la smectite sodique obtenus dans cette étude, présentent une similitude avec les différents résultats cités dans la littérature concernant la sorption de l'uranium sur des argiles et des minéraux argileux divers. En effet, le modèle de fixation sur plusieurs sites proposé dans cette étude, explique bien les résultats obtenus par des études spectroscopiques (XPS et EXAFS) sur la sorption de l'uranium par des argiles en fonction des conditions expérimentales utilisées par plusieurs auteurs (Chisholm-Brause et al., 1994; Allen et al., 1995; Almazan-Torres et al., 2008).

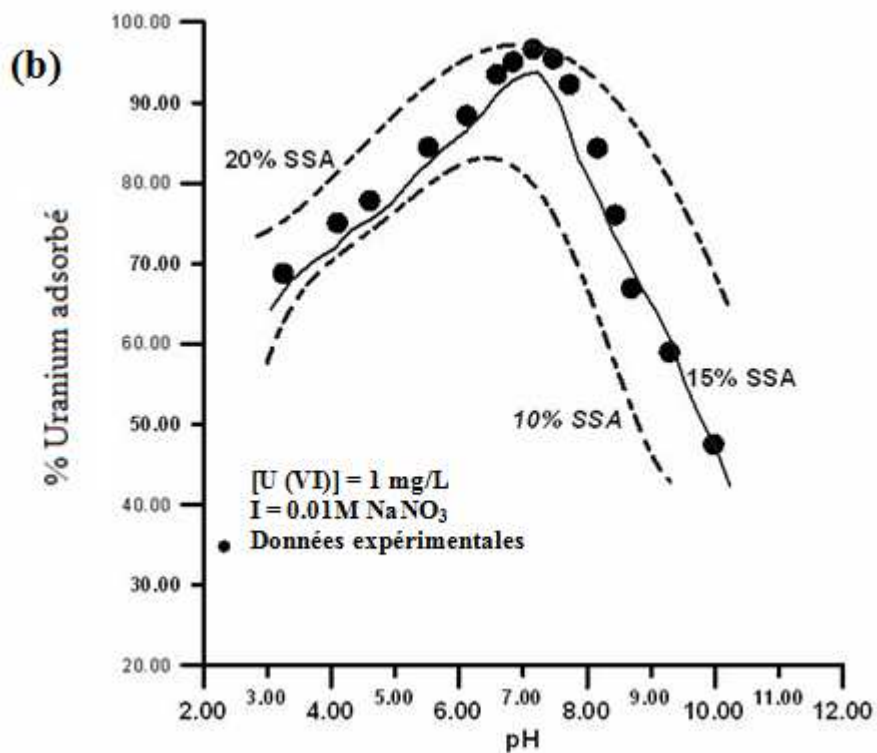
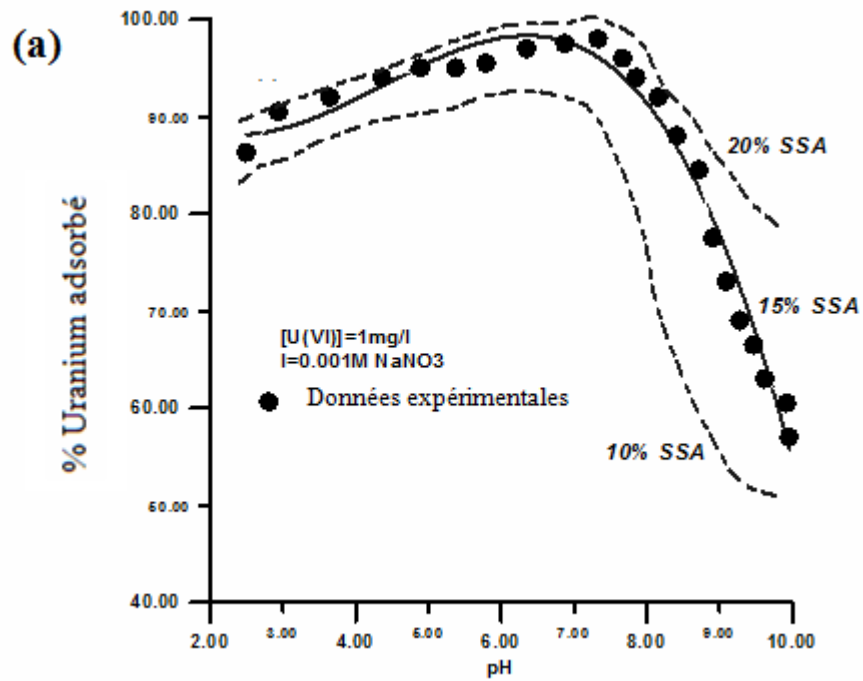


Figure IV.7a et b: Pourcentages de sorption de l'uranium sur la smectite- Na en fonction du pH. Les symboles représentent les points expérimentaux et les lignes, les simulations du modèle DLM.

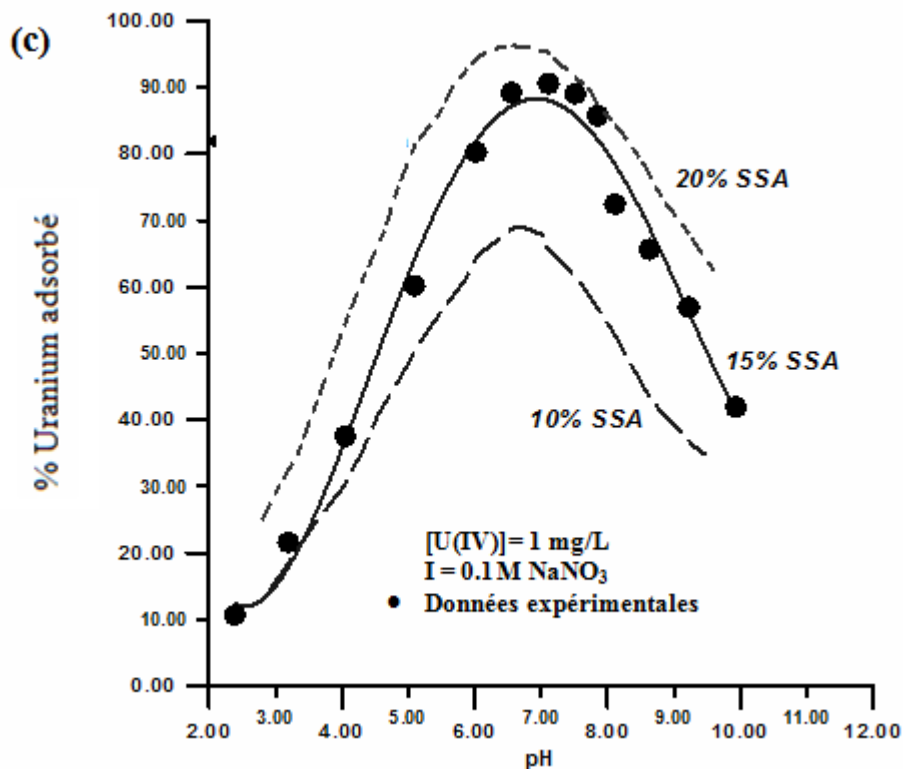


Figure IV.7c (suite): Pourcentages de sorption de l'uranium sur la smectite- Na en fonction du pH. Les symboles représentent les points expérimentaux et les lignes, les simulations du modèle DLM.

IV.7. Conclusion partielle

La réalisation de titrages potentiométriques à partir des suspensions argileuses préparées dans un milieu de force ionique donnée ainsi que le recours au code de calcul FITEQL4, nous ont permis de modéliser le comportement acido-basique global des particules minérales étudiées en considérant un modèle de la double couche diffuse (DLM). L'ajustement des données expérimentales des titrages potentiométriques nous a permis aussi d'évaluer la concentration moyenne en sites de surface et les constantes d'acidité intrinsèques de surface associées.

Le recours au modèle DLM nous a permis de reproduire de façon satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus lors de la mise en oeuvre des titrages potentiométriques des solides étudiées en considérant la présence à l'interface solution- solide d'un nombre fini d'espèces chimiques, tantôt amphotères, tantôt non amphotères. La prise en compte de ces espèces de surface découle des informations déduites des courbes de spéciation. Le modèle explique l'essentiel de l'information en traitant les processus d'adsorption à l'aide de la

théorie de la complexation de surface en tenant compte des effets du pH et de la force ionique qui gouvernent la charge de surface des argiles.

D'une manière générale, la complexation de surface d'uranium sur une smectite peut être expliquée par la présence de deux types de sites ayant des valeurs pK_a différentes. Cependant, dans le cas d'une valeur de surface de $11 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les sites de bordures, les simulations du modèle tendent à surestimer l'importance de la complexation d'uranium par les sites de surface. En revanche, le modèle proposé simule beaucoup mieux la complexation d'uranium par les sites de surface avec une valeur de $8,5 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la surface des sites de bordures, ce qui pourrait indiquer que l'uranium forme principalement des complexes de sphère interne avec les sites de surface des colloïdes qui sont beaucoup plus stables dans le domaine du pH neutre et proche du neutre. Les résultats de l'optimisation par le code FITEQL 4.0 montrent que les réactions considérées ont permis d'ajuster relativement bien le phénomène de sorption d'uranium par les suspensions de la smectite sodique.

L'ajustement des données expérimentales de la sorption indique que les propriétés de complexation des suspensions argileuses peuvent être modélisées de manière satisfaisante en faisant l'hypothèse qu'il y a 2 types de sites : 1 site de charge fixe et deux sites de charge variables. Cependant, les simulations du modèle tendent à sous-estimer ou surestimer l'importance de la complexation de l'uranium dans le cas d'un mauvais choix de la valeur de la surface des sites de bordure.

Chapitre V : Etude expérimentale et modélisation de la diffusion d'uranium couplée aux interactions chimiques

En raison du transfert des radionucléides vers l'environnement et des risques potentiels de passage de ces éléments nocifs dans la biosphère, une solution d'utilisation des argiles compactées permettant de retenir ces contaminants est envisagée pour le confinement et le stockage géologique des déchets radioactifs. Le processus de rétention met en jeu des réactions de sorption et de diffusion (Muurinen et al., 1990; Sato et al., 1992; Kim et al., 1993; Cho et al., 1993; Sato et al., 1995; Kozaki et al., 1996; Millard et al., 1996; Kozaki et al., 1997; Yamaguchi et Nakayama, 1998; Kozaki et al., 2001; Molera et Eriksen, 2002; Alonso et al., 2003; Bourg et al., 2003; Melkior et al., 2004; Melkior et al., 2005; Melkior et al., 2007; Rotenberg et al., 2007; Gooddy et al., 2007; Bourg et al., 2008; García-Gutiérrez et al., 2008).

Les phénomènes qui se déroulent au cours de la diffusion à travers un milieu poreux sont décrits par les lois de la diffusion moléculaire, c'est-à-dire lorsque la diffusion s'établit à cause d'un gradient de concentration d'une espèce chimique présente dans le système (Crank, 1975). La compréhension des phénomènes de diffusion de solutés réactifs en milieu poreux (cas des argiles compactées) et leur simulation constituent une étape importante pour l'étude du transfert des contaminants à travers les sols. Pour modéliser et simuler la diffusion des radionucléides dans ces matériaux, la connaissance des coefficients de diffusion est primordiale. Pour l'étude du couplage chimie- diffusion, le coefficient de distribution est déterminé par des essais de sorption, tandis que le coefficient de diffusion est déterminé à l'aide d'une cellule de diffusion.

Cette partie de notre travail concerne l'étude expérimentale de la diffusion de l'uranium à travers un matériau argileux compacté. La modélisation du problème s'est traduite par les équations de diffusion de Fick avec les conditions aux limites bien définies. L'utilisation d'une résolution numérique au moyen d'un programme informatique basé sur l'algorithme de Newton- Raphson et des différences finies centrées pour la résolution des équations de diffusion nous a permis de calculer le coefficient de diffusion apparent d'uranium et d'établir des profils théoriques de la concentration d'uranium dans les pastilles argileuses en fonction du temps et de la densité sèche du matériau utilisé. Les résultats des simulations de transfert d'uranium à travers l'argile compactée seront comparés aux données expérimentales.

V.1. Etude de la diffusion d'uranium à travers une argile compactée par des expériences en cellules de diffusion

V.1.1. Généralités

Dans le cas du couplage chimie- diffusion, la migration d'espèces cationiques à travers un milieu argileux est couplée à des interactions chimiques qui se traduisent par l'évolution de la quantité de soluté cumulée dans le matériau au cours du temps. Dans la très grande majorité des travaux visant à étudier le transfert des contaminants à travers les sols et les sous-sols, les interactions chimiques sont prises en compte sous la forme d'un coefficient de distribution constant (e.g. K_d). Nous avons utilisé les modèles de diffusion basés sur la première et la seconde loi de Fick, ces modèles sont utilisés par plusieurs auteurs (Sato et al., 1995; Kozaki et al., 1998; Eriksen et al., 1999; Kozaki et al., 2001; Molera et Eriksen, 2002; Bourg et al., 2003; Molera et al., 2003; Melkior et al., 2004; Bourg, 2005; Gooddy et al., 2007; Melkior et al., 2007; Bourg et al., 2008; Melkior et al., 2009).

D'une manière générale les études citées dans la littérature montrent que l'augmentation de la densité sèche du milieu se traduit par un ralentissement du transfert de l'espèce cationique considérée et une diminution du coefficient de diffusion apparent. Ce paramètre (densité sèche du matériau) est fonction des propriétés géométriques du milieu poreux (porosité, tortuosité et constrictivité). Les interactions chimiques ont été étudiées en discontinu, sur des échantillons de matériaux sous forme de poudre. Le coefficient de distribution mesuré (K_d) et la valeur du coefficient de diffusion dans le pore (D_p) de l'espèce étudiée permettent de calculer le coefficient de diffusion apparent et effectif.

Différents travaux de recherche cités dans la littérature montrent que la diffusion d'un cation est plus rapide que ne le laissent penser les études de simulation (Oscarson, 1994; Melkior et al., 2005; Maes et al., 2008). Pour certains auteurs, la valeur de K_d (coefficient de distribution) mesurée par les essais en batch sur un échantillon dispersée ne peut pas être appliquée au cas de l'échantillon consolidé disposé dans la cellule de diffusion, car les rapports entre la masse de solide et le volume de solution dans les essais en discontinu et dans les cellules de diffusion sont différents (Miyahara et al., 1991). Une autre explication avancée pour justifier l'écart entre les temps de migration prédits et effectivement observés dans certaines études, c'est l'existence d'un phénomène de diffusion parallèle à la surface des particules du matériau appelé : diffusion de surface (Muurinen et al., 1990; Eriksen et al., 1999; Bourg et al., 2003; Molera et al., 2003; Sato et Miyamoto, 2004; Bourg et al., 2005; Melkior et al., 2005; Melkior et al., 2009).

Les chapitres précédents nous ont permis d'établir les bases théoriques d'une modélisation de l'interaction entre les ions uranyles avec le matériau argileux. Cette deuxième étape de la thèse consiste à étudier plus particulièrement le couplage entre les interactions physico-chimiques des ions uranyles avec les pastilles argileuses et le transport diffusif de ces ions dans la solution interstitielle du matériau. Enfin, on présente une comparaison entre les résultats calculés à partir du modèle adopté et les résultats expérimentaux.

V.1.2. Manipulations en cellules de diffusion

V.1.2.1. Dispositif expérimental

Les essais de diffusion sont longs comparés aux essais de sorption, et peuvent durer plusieurs mois, voire des années, avant d'atteindre le régime permanent. Pour cette raison, le choix de la méthode transitoire est souvent fait pour contourner cette contrainte.

La figure V.1 représente de façon schématique les cellules de diffusion utilisées pour cette étude, ces montages sont réalisés au niveau de notre laboratoire (CRND). Ces cellules comportent deux réservoirs, un dispositif cylindrique en téflon maintenant l'échantillon, deux filtres et deux anneaux pour maintenir la pastille de l'argile. Des joints sont placés entre le réservoir et le porte-échantillon pour assurer l'étanchéité du dispositif. Étant donné que nous avons choisi la méthode de diffusion vers le solide (*in-diffusion*), un seul réservoir de la cellule est utilisé pour les essais de diffusion.

V.1.2.2. Protocole expérimental

Le mode opératoire des essais de diffusion d'uranium à travers les échantillons d'argile adopté dans cette étude est le suivant : après assemblage des dispositifs, la pastille d'argile est insérée dans la cellule de diffusion puis soumise à une phase de saturation par de l'eau. Une solution aqueuse contenant un électrolyte 0,001M NaNO_3 avec $\text{pH} = 7 \pm 0,2$ est mise en contact avec une face de la pastille d'argile, à travers une plaque poreuse. Après environ une semaine de contact entre la solution aqueuse et l'argile, une solution contenant les ions uranyles est versée dans le réservoir pour avoir une concentration finale de l'uranium égale à 20 mg/L. La concentration en uranium dans la solution de réservoir d'alimentation est maintenue constante durant l'essai par renouvellements de la solution du réservoir. À la fin de chaque expérience, l'échantillon est découpé en tranches après une certaine durée expérimentale afin d'étudier le profil de concentration d'uranium en fonction de l'épaisseur de la pastille argileuse. L'étude de la diffusion de l'uranium dans les pastilles d'argiles est effectuée en mesurant sa concentration à mesure qu'il pénètre dans le matériau étudié.

Pour l'étude de la cinétique de diffusion de l'uranium dans les pastilles d'argile, trois temps ont été étudiés sur une période de 3 mois pour chaque valeur de densité sèche de la pastille argileuse (1,4, 1,8 et 2,4 g/cc) : de 1 à 30 jours, 1 à 60 jours et 1 à 90 jours.

V.1.2.3. Expériences de désorption d'uranium sur les pastilles d'argiles

Des expériences de désorption ont été menées pour déterminer la quantité d'uranium retenue dans les tranches des pastilles d'argile. Le déséquilibre macroscopique a été initié par une chute du pH permettant d'imposer au système un écart à l'équilibre important. Pour réaliser les expériences de désorption, le déséquilibre chimique est introduit de la manière suivante : chaque tranche de la pastille d'argile après l'essai de diffusion est acidifiée à l'aide d'une solution de 3M HNO₃ pour récupérer l'uranium fixé sur le matériau et déterminer ainsi la concentration en uranium contenue dans l'eau de pore de la tranche argileuse en question.

Un abaissement du pH engendre une solubilisation des métaux contenu dans les solides par dissolution des carbonates, par réactions d'échanges d'ions (les protons remplacent les métaux sur les sites de fixation) et aussi par modification de l'état de surface des hydroxydes. La concentration finale d'uranium dans la phase aqueuse est déterminée avec un spectrophotomètre UV-1601 UV-vis en mesurant l'absorbance à une longueur d'onde bien déterminée.

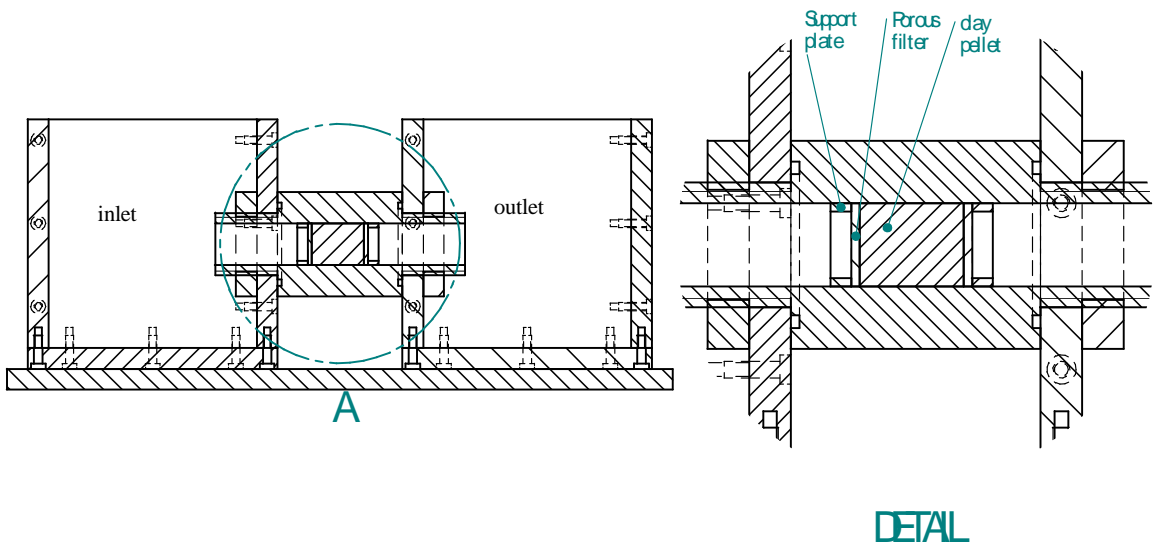


Figure V.1. Vue schématique et photo de la cellule de diffusion.

V.2. Résultats expérimentaux et discussion

Les modèles de transport réactif utilisent la notion de coefficient de distribution pour étudier les interactions entre les éléments en solution et l'argile et de pouvoir ainsi simuler la rétention des contaminants par ce matériau. Les valeurs des coefficients de diffusion apparents des ions uranyles estimés à partir des essais sur les cellules de diffusion sont introduites dans un programme informatique en turbo pascal basé sur l'algorithme de Newton– Raphson, comme paramètres d'entrée, pour prédire les profils de concentration en uranium dans les pastilles d'argile. Ces profils simulés seront comparés aux résultats expérimentaux des essais de diffusion en régime transitoires menés en laboratoire sur des pastilles d'argile en utilisant des cellules de diffusion. La méthode des différences finies centrées est également utilisée pour déterminer les valeurs des coefficients de diffusion apparents de l'uranium à travers les pastilles d'argiles à différentes densités sèches et à différents temps de contact.

V.2.1. Calcul des coefficients de diffusion

Une quantification des coefficients d'adsorption et de diffusion des contaminants à travers les matériaux argileux est un élément essentiel pour l'étude des phénomènes de transfert des contaminants à travers les sols. La diffusion des ions uranyles à travers une solution est différente lorsque cette solution est contenue dans les pores d'un milieu poreux que dans une eau libre, en raison de la géométrie de ces pores, donc de la tortuosité et de la constrictivité du milieu considéré.

V.2.1.1. Calcul du Coefficient de diffusion D_0 et effectif D_e des ions uranyles

Le coefficient de diffusion des ions uranyles dans une solution (D_0) a été déterminé en utilisant l'équation de Stokes- Einstein (Eq. I.14):

$$D_0 = \frac{RT}{6\pi N \eta r}$$

où

N : est le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J/mol. K}$),

T : température absolue (298 K),

η : viscosité de la solution ($8,91 \times 10^{-4} \text{ Kg/m.s}$),

r : rayon hydraté de l'ion uranyle (\AA).

Le coefficient de diffusion effectif (D_e) est un paramètre très important pour caractériser la diffusion des contaminants dans les milieux argileux. Le coefficient de diffusion dans une solution, D_0 , est lié au coefficient de diffusion effectif par l'expression suivante (Eq. I.19):

$$D_e = \varepsilon D_p$$

$$\text{avec : } D_p = \frac{\delta}{\tau^2} \cdot D_0 ;$$

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{\varepsilon \delta}{\tau^2} \Rightarrow D_e = \frac{\varepsilon \delta}{\tau^2} \cdot D_0$$

avec D_p le coefficient de diffusion dans le pore (m^2/s), D_0 son coefficient de diffusion à dilution infinie (m^2/s), τ ($\tau \geq 1$) la tortuosité du milieu poreux correspondant au chemin moyen de diffusion par rapport à une distance rectiligne, et δ la constrictivité qui tient compte des variations des sections de pores le long du chemin de transfert. La tortuosité τ et la constrictivité δ sont des inconnues qu'on peut déterminer expérimentalement au moyen de la technique de porosimétrie à mercure.

La valeur du coefficient de diffusion des ions uranyles dans une solution (D_0) calculée dans cette étude en utilisant la relation de Stokes-Einstein est de $4,90 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La diffusivité de l'espèce uranyles $U(VI)$ dans une solution aqueuse est largement influencée par la nature et la chimie de la solution en raison des nombreux complexes aqueux. Tokunaga et al. (2004) ont calculé la valeur du coefficient de diffusion D_0 pour le cation UO_2^{2+} à une température de 21°C , cette valeur est égale à $6,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Cette valeur de D_0 pour les ions uranyles UO_2^{2+} est applicable dans une solution diluée avec un pH acide ($pH < 5$) où l'espèce $U(VI)$ aqueuse est dominante.

Une combinaison entre la valeur trouvée de D_0 et les paramètres obtenus à partir des analyses par porosimétrie à mercure (porosité, tortuosité et constrictivité) nous a permis de calculer la valeur du coefficient de diffusion effectif (D_e) d'uranium dans la pastille d'argile. Une valeur de coefficient de diffusion $D_e = 0,78 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ a été trouvée pour le cas d'une pastille d'argile avec une densité égale à $2,4 \text{ g/cc}$; le reste des valeurs trouvées de D_e en fonction de la densité sèche de la pastille d'argile utilisée, de la porosité, de la tortuosité et de la constrictivité sont données dans le tableau V.1. Les résultats obtenus montrent que la valeur du coefficient de diffusion D_e obtenue avec une pastille d'argile moins dense est plus faible par rapport à une valeur de D_e obtenue avec une pastille d'argile plus dense. Cette différence s'explique par des valeurs variables de porosité et de tortuosité pour chaque pastille d'argile en fonction de la pression de compactage (Korichi et al., 2010).

Tableau V.1 : Porosité, tortuosité et constrictivité des pastilles d'argile avec différentes densités. Coefficient de diffusion effectif D_e pour les ions uranyles.

Densité (g/cc)	Porosité	Tortuosité	Constrictivité	$D_e \times 10^{12}$ (m ² /s)
1,2	48,7	1,5	0,05	5,22
1,4	41,5	1,8	0,07	4,34
1,8	32	2,9	0,10	1,86
2,4	20	3,7	0,11	0,78
2,6	16,1	4,9	0,14	0,45

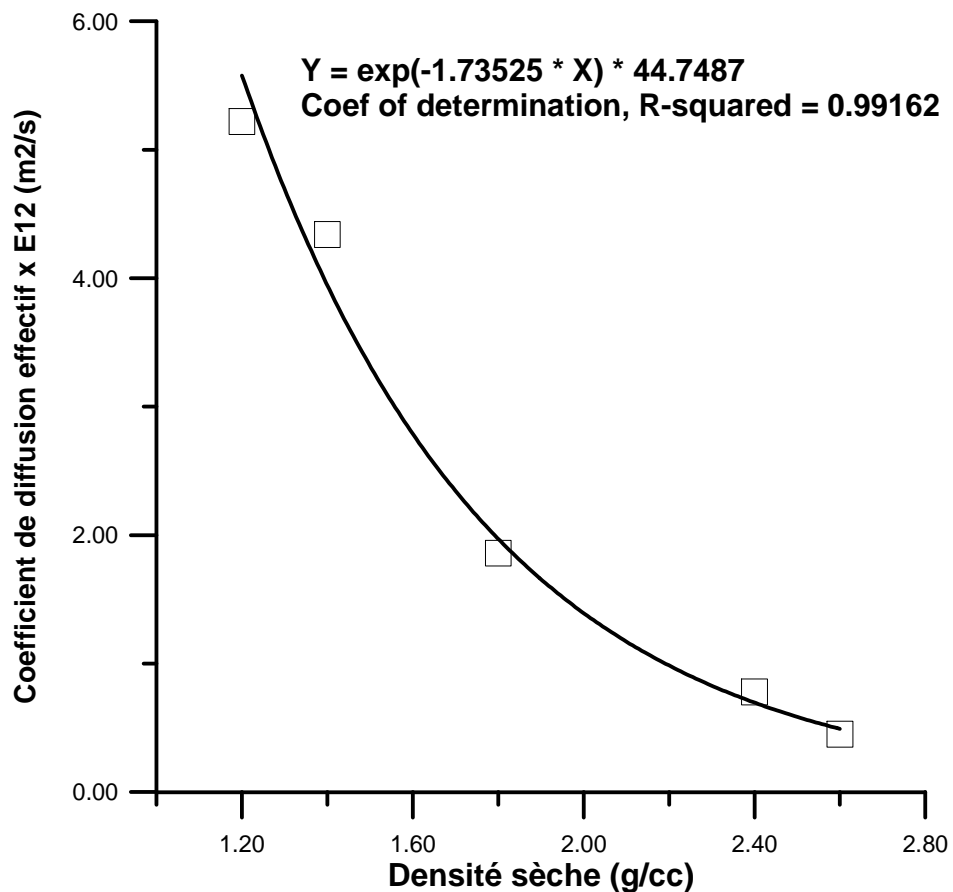


Figure V.2. Variation du coefficient de diffusion effectif en fonction de la densité sèche des pastilles d'argile

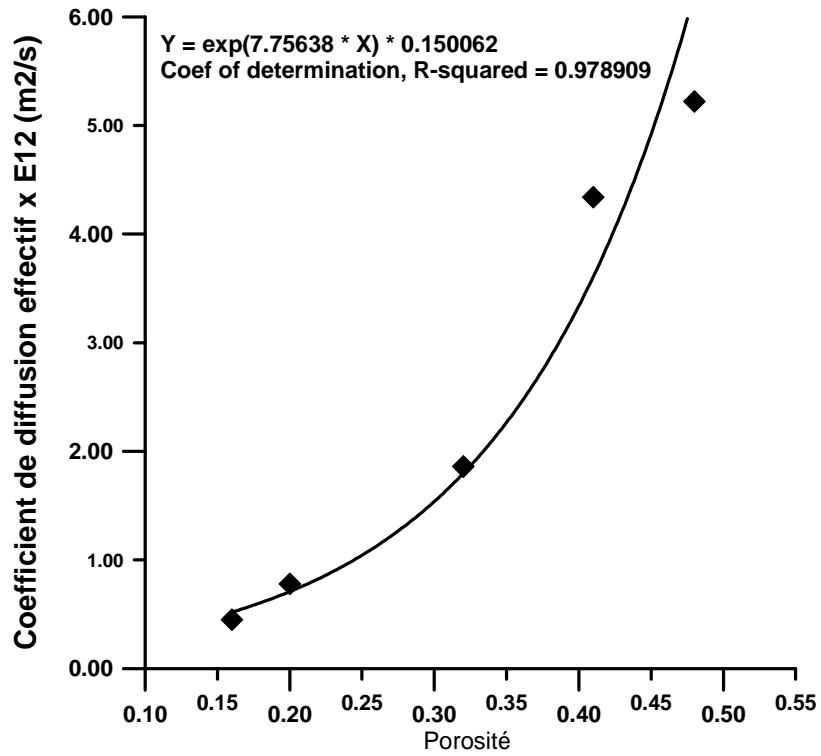


Figure V.3. Variation du coefficient de diffusion effectif en fonction de la porosité des pastilles d'argile

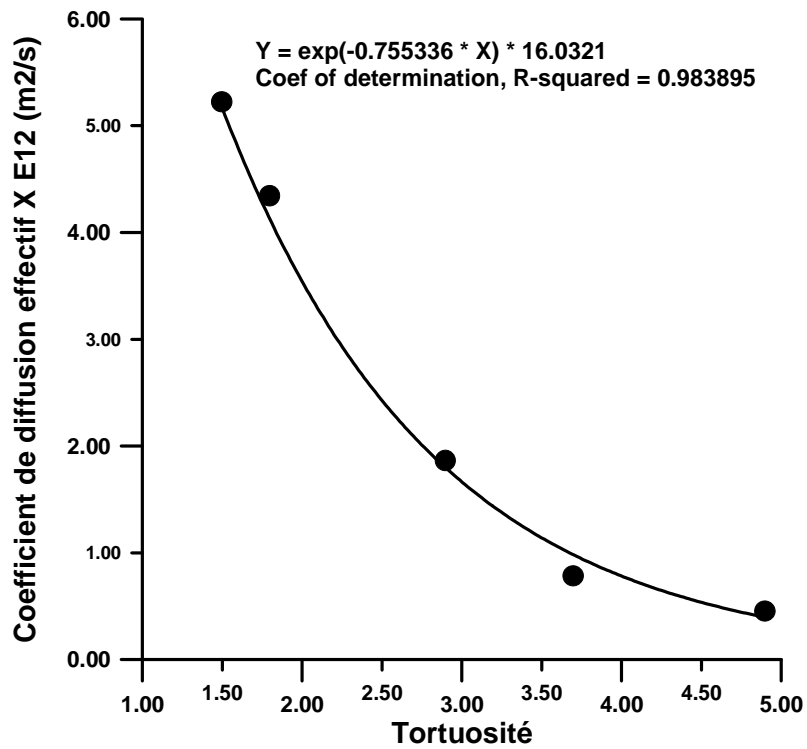


Figure V.4. Variation du coefficient de diffusion effectif en fonction de la tortuosité des pastilles d'argile

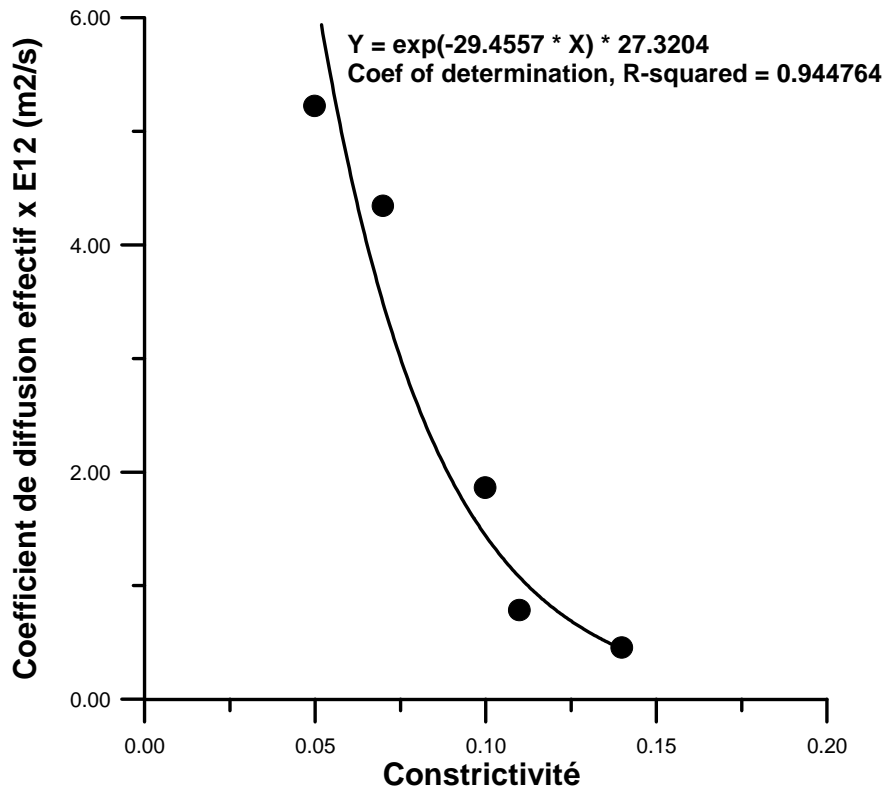


Figure V.5. Variation du coefficient de diffusion effectif en fonction de la constrictivité des pastilles d'argile

V.2.1.2. Comparaison entre les valeurs de D_o et D_e trouvées dans cette étude avec celles données dans la littérature

Le transport diffusif des solutés à travers des argiles compactées est régi par la microstructure géométrique du réseau poreux; cette microstructure est caractérisée par les paramètres suivants : porosité, tortuosité et constrictivité, ainsi que par l'interaction entre les trois composants principaux: l'eau, argile et le soluté diffusant (uranium). En raison de la microstructure compliquée d'une argile compactée, plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour l'étude de la diffusion des contaminants à travers ces matériaux (Van Schaik et al., 1966; Jahnke et Radke, 1987; Millard et al., 1996; Kozaki et al., 2001; Bourg et al., 2003; Cherniak, 2005; Gooddy et al., 2007; Rotenberg et al., 2007; Chaillou et al., 2008; García-Gutiérrez et al., 2008).

Les valeurs des coefficients de diffusion effectifs d'uranium (D_e) trouvées dans cette étude se situent dans la gamme de 0,45 à $5,22 \times 10^{-12}$ m²/s. Comme on peut l'observer sur la figure V.2, la valeur du coefficient de diffusion effectif est d'autant plus élevée que la densité de la pastille est faible. Les mêmes tendances sont observées pour la variation de D_e en fonction de la tortuosité et la constrictivité des pastilles élaborées, puisque la valeur de D_e est inversement proportionnelle avec les valeurs de ces deux paramètres (figures V.4 et V.5).

La protonation des bordures de feuillets de montmorillonite pourrait affecter la diffusion des ions à travers les inter- feuillets. En effet, lorsque les bordures des feuillets de la smectite sodique portent une charge positive, l'échange des cations entre un macro- pore et un pore inter- foliaire devrait être ralenti par le potentiel électrostatique élevé imposé à l'ouverture du pore inter- foliaire par la charge positive des bordures des feuillets (i.e., le coefficient de constrictivité δ est négativement affecté par une charge positive en bordure des feuillets). Dans le cas contraire, lorsque la charge des bordures des feuillets est négative, l'échange des cations entre un macro- pore et un pore inter- foliaire pourrait être plus aisé que prévu sur la base de simples considérations stériques. La protonation des bordures des feuillets de smectite pourrait donc être importante en ce qui concerne la diffusion de cations U (VI) à travers la bentonite compactée.

Une comparaison entre les valeurs de D_e et D_0 obtenues dans cette étude et des données tirées de la littérature est présentée dans la tableau V.2.

Tableau V.2 : Sommaire des coefficients de diffusion D_0 et D_e des espèces uranyles donnés dans la littérature.

Conditions	Méthodes utilisées	D_0 (m ² /s)	D_e (m ² /s)	Références
pH 7.0 ± 0.2, 23±2°C Pastille d'argile	Calcul expérimental (D_e) et théorique (D_0)	4,90 x 10 ⁻¹⁰	0,45 à 5,22 x 10 ⁻¹²	Cette étude
Une argile consolidée	Calcul théorique		3,2 · 10 ⁻¹³	Alonso et al., 2009
Granite, pH = 9.5	Calcul expérimental (D_e) et théorique (D_0)	0,43 x 10 ⁻⁹	3,1 × 10 ⁻¹³	Park et Baik, 2009
Argile compactée	Expérimental (through- diffusion)		0,1 à 4,0 x 10 ⁻¹⁴	García-Gutiérrez et al., 2006
Roche cristalline	Spectre RBS		1 x 10 ⁻¹² to 1 x 10 ⁻¹⁴	Missana et al., 2006
Echantillon de Sol, pH < 5, 21°C	Calcul théorique	6,1 x 10 ⁻¹⁰		Tokunaga et al., 2004
Bentonite	Spectre RBS et analyse μ PIXE	10 ⁻¹³		Alonso et al., 2003

granite	Expérimental (TD)		$1,42 \pm 0,24$ $\times 10^{-13}$	Yamaguchi et Nakayama, 1998
Matrice rocheuse en granite, pH=4.0, 25°C	Calcul expérimental (D_e) et théorique (D_0)	$4,3 \times 10^{-10}$	$5,14 \times 10^{-12}$	Yamaguchi et al., 1997
Matrice rocheuse en granite, pH=9.2, 25°C	Cellule de diffusion		$2,03 \times 10^{-11}$	Yamaguchi et al., 1997
Matrice rocheuse en granite, pH=9.2, 25°C	Calcul théorique	$7,2 \times 10^{-10}$		Yamaguchi et al., 1997
archaeological bone	Calcul théorique	$6,8 \times 10^{-10}$		Millard et Hedges, 1996
Argile compactée	Cellule de diffusion		$1,08 \times 10^{-13}$ à $1,27 \times 10^{-11}$	Muurinen, 1990
Granite	Essais en batch		$2,0 \times 10^{-11}$ à $7,7 \times 10^{-11}$	Aksoyoglu, 1989
Matrice de tantale	expérimental		1×10^{-11}	Legoux et Merini, 1988
Une solution aqueuse d'ions uranyles; T° entre 293,5 et 311,0 K	Calcul expérimental	3×10^{-10} à 5×10^{-10}		Awakura et al., 1987

V.2.2. Profils expérimentaux de la concentration d'uranium dans les pastilles d'argile

L'un des principaux critères pour estimer le transfert des contaminants dans les sols et pour assurer la sûreté d'un site de stockage des déchets radioactifs se base sur l'évaluation des temps de migration des radioéléments à travers le matériau vers la biosphère. Cette évaluation se base, entre autres, sur les profils de concentration en contaminants en fonction de l'épaisseur du matériau utilisé. Ces profils permettent ainsi de reconstruire les processus de migration de ces contaminants à l'intérieur du matériau du confinement, et ce, sur des périodes prolongées.

L'évolution de la concentration d'uranium dans les pastilles d'argiles en fonction du temps pour les différentes valeurs de densité sèche est présentée sur les figures V.6 à V.8. On remarque qu'il y a une augmentation de la teneur en uranium dans la zone proche de la surface de contact avec la solution uranifère. On observe aussi une diminution de la concentration d'uranium à la profondeur de la pastille d'argile, loin de la l'interface argile-solution. L'augmentation de la densité du matériau affecte aussi de façon très sensible la cinétique de diffusion des ions uranyles. Il apparaît en effet, une diminution régulière de la concentration d'uranium en profondeur de la pastille d'argile avec l'augmentation de la densité du matériau. Cette variation a été également observée par plusieurs auteurs lors de l'étude de transport des radionucléides à travers les matériaux argileux (Kim et al., 1993; Kozaki et al., 1997; Eriksen et al., 1999; Alonso et al., 2003; Molera et al., 2003; Bourg et al., 2003; Melkior et al., 2004; Sato et Miyamoto, 2004; Gooddy et al., 2007).

La figure V.9 présente une comparaison entre les profils expérimentaux de la concentration d'uranium en fonction de l'épaisseur des pastilles d'argiles enregistrées à différentes densités sèches du matériau pour des périodes de 30, 60 et 90 jours. La détermination du profil des concentrations en uranium à l'intérieur de la pastille argileuse est d'une importance majeure, car elle permet d'évaluer le temps requis par l'uranium pour diffuser à travers le matériau étudié.

Les profils expérimentaux de la concentration d'uranium montrent que la majorité de la concentration est contenue dans les dix premiers millimètres des pastilles d'argile, et ce, pour la totalité des expériences réalisées. On peut observer aussi que l'allure des profils de concentration des différentes courbes étant simplement décalée vers l'axe des ordonnées lorsque la densité de pastille augmente. Ceci peut s'expliquer par une faible cinétique de diffusion si le matériau devient plus dense.

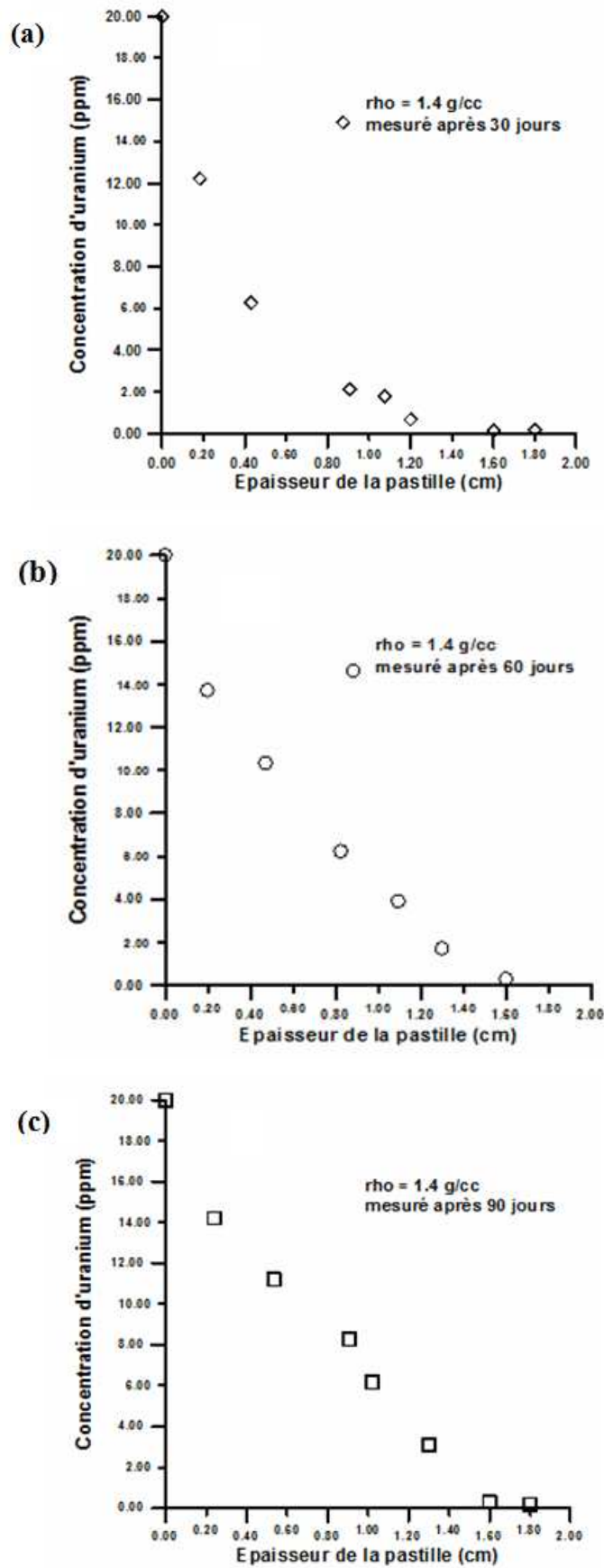


Figure V.6. Variation de la concentration d'uranium en fonction du temps et de la densité des pastilles d'argile : $\rho = 1,4 \text{ g/cc}$.

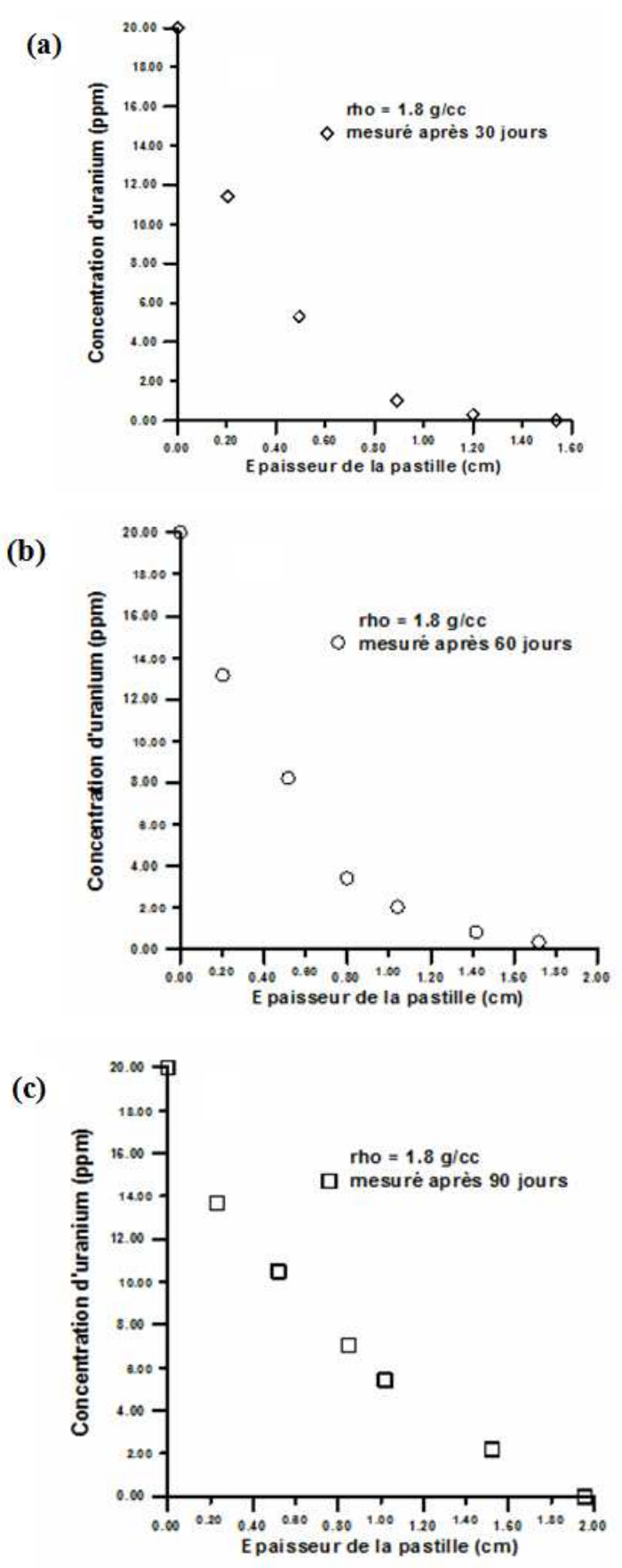


Figure V.7. Variation de la concentration d'uranium en fonction du temps et de la densité des pastilles d'argile : $\rho = 1,8 \text{ g/cc}$

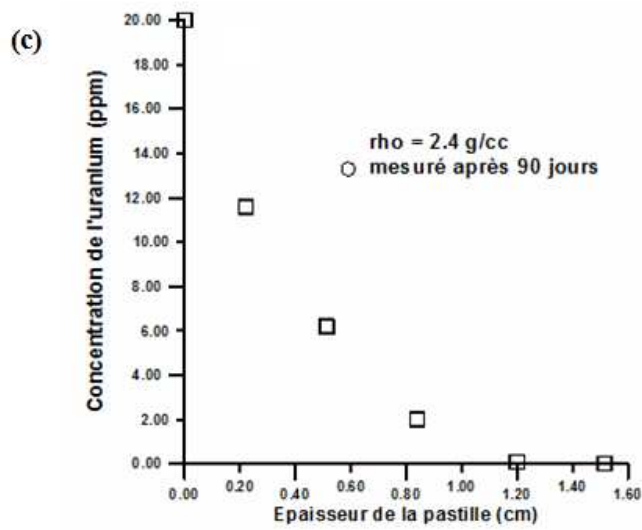
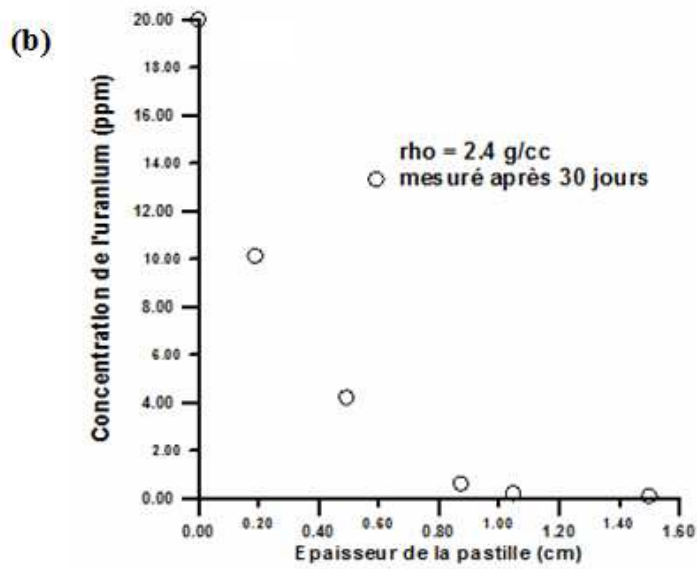
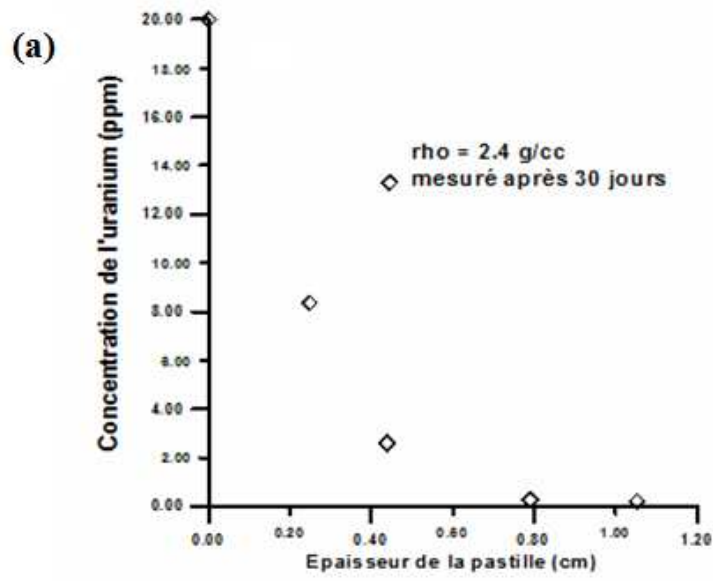


Figure V.8. Variation de la concentration d'uranium en fonction du temps et de la densité des pastilles d'argile : $\rho = 2,4 \text{ g/cc}$

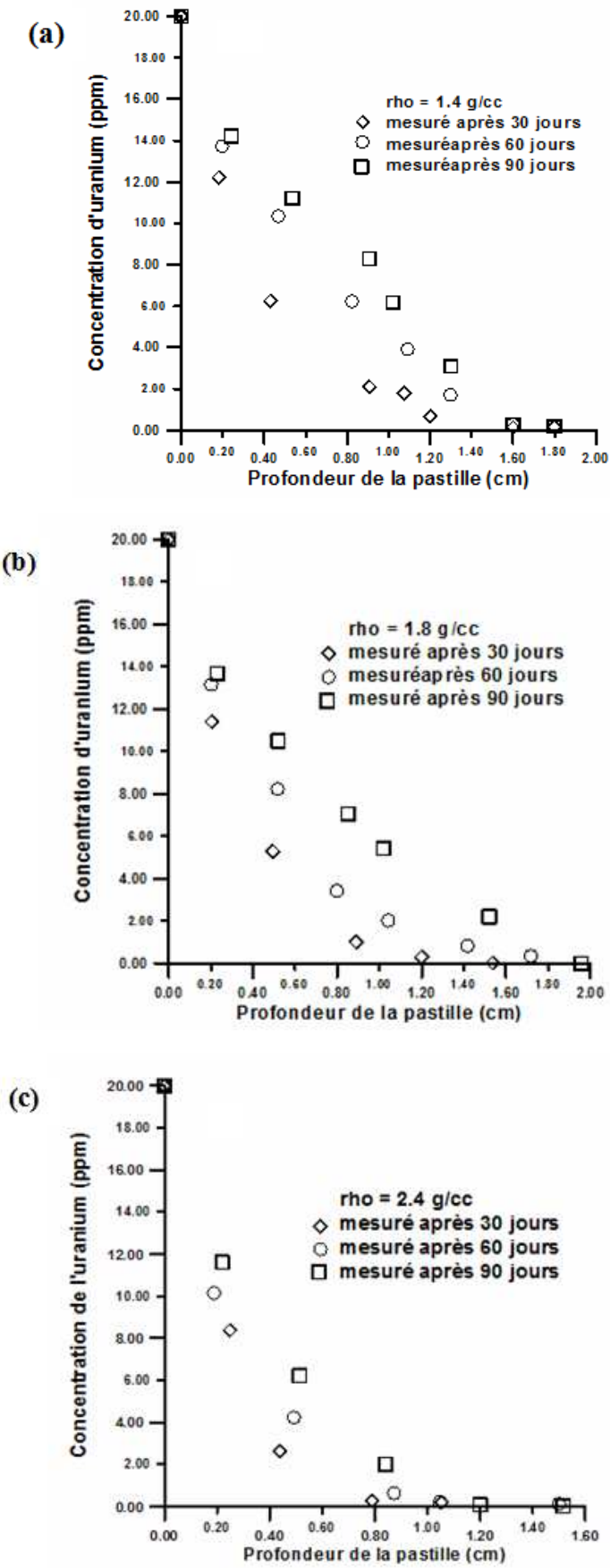


Figure V.9. Comparaison des données expérimentales de la concentration d'uranium en fonction du temps et de la densité des pastilles d'argile.

V.2.3. Calcul du coefficient de diffusion apparent

Pour prévoir exactement le transport diffusif d'uranium à travers un milieu argileux, il est nécessaire de connaître le coefficient de diffusion apparent (D_a) des espèces uranyles; ce coefficient dépend de la nature tortueuse du réseau poreux et des caractéristiques de l'espèce moléculaire diffusante (taille et charge de l'ion uranyle). La valeur de D_a peut changer considérablement dans différents environnements chimiques et avec différents milieux poreux, étant donné que cette valeur dépend fortement des conditions opératoires utilisées : concentration du soluté, force ionique, taille du soluté, taille des pores, etc.... (Yamaguchi et Nakayama, 1998; Yamaguchi et al., 1998; Bernhard et al., 2001; Chisholm-Brause et al., 2001; Davis et al., 2002; Tokunaga et al., 2004; Dong et al., 2005).

Le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire pour la diffusion d'un soluté dans un milieu poreux peut être long pour un échantillon de taille centimétrique. Melkior et al. (2005) ont déterminé le coefficient de diffusion de plusieurs espèces ioniques à partir du flux des ions dans le réservoir aval mesuré en régime permanent. De nombreux chercheurs aussi, comme Eriksen et al. (1999) et Molera et al. (2003), ont calculé le coefficient de diffusion d'un soluté à partir des calculs des coefficients de diffusion apparents par la méthode 'through diffusion'. Ces auteurs ont comparé ainsi les profils de concentration des solutés calculés à ceux mesurés dans le réservoir aval expérimentalement. Ces auteurs comparent ensuite les valeurs des coefficients de distributions obtenues sur des cellules de diffusion à celles mesurées en batch.

V.2.3.1. Calcul du coefficient de diffusion apparent par la méthode Newton- Raphson

Les valeurs de D_a peuvent être directement déterminées à partir des mesures de type In- diffusion en utilisant des cellules de diffusion; ou elles peuvent être calculés à partir des paramètres déterminés séparément, dans ce dernier cas on utilise la valeur du coefficient de diffusion effectif D_e obtenue au moyen des formules empiriques et la valeur de K_d obtenue par des mesures expérimentale de sorption en batch ou avec les cellules de diffusion.

Pour calculer expérimentalement les valeurs des coefficients de diffusion apparents à travers les pastilles d'argiles, il est nécessaire de connaître les paramètres suivants:

- la distribution de la concentration des ions uranyles diffusants, $C(x, t)$ (mg/L);
- les valeurs des concentrations initiales des solutions aqueuses, C_0 (mg/L);
- le temps des essais de diffusion, t (s) et,
- la profondeur à laquelle la concentration des ions uranyles diffusants est déterminée, x (cm).

V.2.3.2. Equations du modèle, conditions initiales et aux limites

Les valeurs des coefficients de diffusion apparents d'uranium à travers la pastille d'argile sont obtenues en résolvant l'équation de la 2nd loi de Fick. Avec les conditions opératoires choisies, l'hypothèse du milieu semi- infini puisse s'appliquer. Les conditions initiales et les conditions aux limites sont les suivantes:

Condition initiale :

$$C(x > 0, t = 0) = 0$$

Conditions aux limites:

$$C(x = \infty, t > 0) = 0 ;$$

$$C(x = 0, t > 0) = C_0.$$

L'expression du profil de concentration dans le matériau peut être donnée par la solution analytique suivante (Eq. I.29), (Crank, 1975):

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_a t}} \right) \right]$$

où C_0 désigne la concentration dans le matériau, à l'abscisse $x = 0$.

La solution du problème consiste en un calcul de la fonction $C(x, t)$ qui est la concentration variable d'uranium avec le temps et l'épaisseur de la pastille d'argile. Pour résoudre ce problème non linéaire, nous utilisons la méthode de Newton- Raphson. Dans la formulation du programme informatique en turbo Pascal avec la méthode Newton- Raphson, les équations suivantes sont utilisées :

$$\text{On pose : } \frac{1}{\sqrt{D_a}} = U \Rightarrow D = \frac{1}{U^2} \quad (\text{V.3})$$

L'expression de l'équation I.29 devient :

$$C = C_0 \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{t}} \cdot U \right) \quad (\text{V.4})$$

$$f(U) = C - C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{t}} \cdot U \right) \quad (\text{V.5})$$

$$\text{On pose : } \alpha = \frac{x}{2\sqrt{t}} \quad (\text{V.6})$$

$$f(U) = C - C_0 \operatorname{erfc}(\alpha U) \quad (\text{V.7})$$

$$R_1 = \operatorname{erf}(\alpha U) \quad (\text{V.8})$$

$$\frac{\partial f}{\partial U} = -C_0 [1 - \operatorname{erf}(\alpha U)] \quad (\text{V.9})$$

$$\frac{\partial f}{\partial U} = C_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-(\alpha U)^2} \cdot \frac{\partial(\alpha U)}{\partial U} \quad (\text{V.10})$$

$$\frac{\partial f}{\partial U} = C_0 \cdot \alpha \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-(\alpha U)^2} \quad (\text{V.11})$$

$$\text{beta}(1) = -(C - C_0 * \text{erfc}(\alpha * U)) \quad (\text{V.12})$$

$$\text{beta}(1) = -(C - C_0 * R_1) \quad (\text{V.13})$$

$$\text{alpha}[1,1] = \frac{2\alpha C_0}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-(\alpha U)^2} \quad (\text{V.14})$$

La méthode de Newton- Raphson consiste à linéariser le problème, de manière à résoudre itérativement une suite de systèmes linéaires. Ces équations sont introduites dans le programme informatique en turbo Pascal élaboré pour calculer le coefficient de diffusion apparent D_a . Les coefficients de diffusion de l'uranium ont été déterminés dans les pastilles d'argiles en utilisant les résultats expérimentaux obtenus sur les cellules de diffusion. Le coefficient de diffusion apparent est déterminé à partir de la mesure de la concentration en uranium dans les tranches des pastilles obtenues par découpage après les essais de diffusion. Pour l'étude des effets des paramètres du milieu poreux argileux sur la diffusion, nous avons examiné l'influence de la densité du matériau et la durée des expériences sur les valeurs des coefficients de diffusion apparents d'uranium. Les résultats des expériences sur les cellules de diffusion montrent que l'augmentation de la densité de compactage du matériau étudié se traduit par un ralentissement du transfert d'uranium donc une diminution du coefficient de diffusion apparent D_a . Le tableau V.3 montre la variation de coefficient de diffusion apparent (D_a) d'uranium en fonction de la densité sèche des pastilles d'argile. Comme on peut le constater sur ce tableau, le coefficient de diffusion D_a est inversement proportionnel à la densité sèche du matériau.

Tableau V.3 : Coefficient de diffusion apparent de l'uranium à travers les pastilles d'argile, obtenus par la méthode de Newton- Raphson

Densité (g/cm ³)	Coefficient de diffusion apparent $D_a \times 10^{12}$ (m ² /s)
1,4	5,20
1,8	4,03
2,4	2,74

Les valeurs des coefficients de diffusion apparents D_a d'uranium à travers les pastilles d'argile obtenues, se situent dans un intervalle de $2,74 \times 10^{-12}$ à $5,20 \times 10^{-12}$, la valeur du coefficient de diffusion apparent est d'autant plus élevée que la densité de la pastille est faible. La valeur moyenne de D_a obtenue est de l'ordre de $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, cette valeur est cohérente avec les résultats des travaux cités dans la littérature concernant les essais de diffusion de l'uranium réalisés sur des argiles compactées (Lehikoinen et al., 1996; Andra, 2005). Cette variation inversement proportionnelle de D_a en fonction de la densité du milieu considéré a été également observée par plusieurs auteurs lors de l'étude de transport d'autres radionucléides à travers les matériaux argileux (Muurinen et al., 1990; Sato et al., 1995; Bourg et al., 2003; Melkior et al., 2004).

V.2.3.3. Comparaison entre les valeurs de D_a obtenues dans cette étude et celles données dans la littérature :

Le coefficient de diffusion des radionucléides dans les matériaux argileux est l'un des paramètres importants nécessaires pour l'évaluation de la performance d'un site de stockage des déchets radioactifs. La diffusion est généralement classée en deux états: état transitoire et état stationnaire. La diffusion dans le cas d'un état transitoire représente le coefficient de diffusion apparent (D_a). Dans les études de transfert des contaminants dans les sols, D_a est considéré comme un paramètre important dans l'évaluation du retardement de soluté dans les matériaux d'enfouissement. Dans la littérature, plusieurs modèles sont utilisés pour décrire le transfert de l'uranium à travers les matériaux argileux. Ces modèles consistent à décrire le phénomène de transfert des ions uranyles dans l'argile à l'aide des lois de Fick. Ils diffèrent seulement dans les hypothèses concernant l'existence ou non d'une diffusion de surface au côté de la diffusion dans le pore.

Murinnun et al. (1990) étaient parmi les premiers qui ont décrit la diffusion des ions uranyles dans la solution interstitielle d'une argile compactée par la deuxième loi de Fick, sous condition que le coefficient de diffusion apparent soit constant. Dans leur étude ces auteurs ont utilisé une cellule de diffusion expérimentale avec de la bentonite sodique nommée MX-80 ayant une densité sèche égale à $1,1 \text{ g/cc}$, la valeur trouvée par Murinnun et ces collaborateurs concernant D_a est de $1,6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Alonso et al. (2009) ont utilisé l'analyse par RBS et μPIXE pour mesurer la diffusion de l'uranium dans une bentonite, la valeur trouvée par ces auteurs du coefficient de diffusion apparent est de l'ordre de $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$. Sims et al. (2008) dans une étude expérimentale pour la mesure du coefficient d'uranium D_a dans un matériau d'un sol insaturé (e.g. unsaturated prairie soil), ont trouvé une valeur de D_a

égale à $1,8 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, dans la même étude une simulation pour le calcul de D_a a abouti à une valeur de $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Bai et al. (2009) ont utilisé une méthode de détermination des coefficients de diffusion apparents qui est basée sur la deuxième loi de Fick et sur des profils de concentration d'uranium obtenus par des essais de diffusion en régime non-stationnaire, la valeur de D_a donnée par Bai et ces co-auteurs varie de $1,6$ à $1,7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Van Orman et al. (1998) ont mesuré le coefficient de diffusion apparent de l'uranium par la technique « ion microprobe depth profiling » dans une diopside sous 1atm et une température qui varie de 1150 à 1300°C, la valeur de D_a trouvée selon la température utilisée se situe dans le domaine qui varie de $9,44 \times 10^{-22}$ à $2,18 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$.

Le tableau V.4 nous avons récapitulé l'ensemble des valeurs des coefficients de diffusion apparents d'uranium D_a à travers les différents matériaux, en particulier les argiles, donnés dans la littérature.

Tableau V.4 : Sommaire des valeurs des coefficients de diffusion D_a des espèces uranyles données dans la littérature.

Conditions opératoires	Méthodes utilisées	D_a (m^2/s)	Références
Pastille d'argile pH $7,0 \pm 0,2$, $23 \pm 2^\circ\text{C}$	Cellule de diffusion	$2,7$ à $5,2 \times 10^{-12}$	Cette étude
Granite, pH=9,5	Expérimental	$1,7 \times 10^{-13}$	Park et Baik, 2009
Granite, pH=9,5	Simulation	$2,2 \times 10^{-14}$	Park et Baik, 2009
Argile consolidée	RBS micro-scale profiling	$5,7 \pm 0,3 \times 10^{-15}$	Alonso et al., 2009
Hanford Silt/Clay Material	Cellule de diffusion	$1,6$ à $1,7 \times 10^{-10}$	Bai et al., 2009
Sol insaturé	Expérimental	$1,8 \times 10^{-13}$	Sims et al., 2008
Sol insaturé	Simulation	3×10^{-9}	Sims et al., 2008
Roche cristalline	Expérimental	$1,3 \cdot 10^{-13}$	Missana et al., 2006
Apatite, sous air 1000 à 1300°C	Expérimental	$1,42 \times 10^{-22}$ à $2,38 \times 10^{-19}$	Cherniak, 2005
Bentonite compactée avec $\rho = 1,65 \text{ g/cm}^3$	Cellule de diffusion "in-diffusion"	$4 \times 10^{-14} < D_a$ $D_a < 1 \times 10^{-13}$	García-Gutiérrez et al., 2004
Bentonite	Analyse RBS et μPIXE	10^{-15}	Alonso et al., 2003
Diopside, 1atm et T= 1150– 1300°C.	Ion microprobe depth profiling	$9,44 \times 10^{-22}$ à $2,18 \times 10^{-20}$	Van Orman et al., 1998
Bentonite sodique MX-80. $\rho = 1,1 \text{ g/cc}$	Cellule de diffusion	$1,6 \times 10^{-12}$	Muurinen, 1990

V.2.3.4. Calcul du coefficient de diffusion effectif d'uranium par la méthode de Newton- Raphson:

A titre comparatif, nous avons calculé les coefficients de diffusion effectifs de l'uranium à travers les pastilles d'argile par deux approches, dans le premier cas en considérant seulement le modèle de diffusion dans le pore, et dans le deuxième cas on tient compte en plus de la diffusion de surface.

Plusieurs auteurs ont montré que la diffusion d'un soluté adsorbant tels que les cations Na^+ , de Cs^+ , U^{6+} et de Sr^{2+} est plus rapide que prévue, en utilisant les modèles tenant compte uniquement de la diffusion dans l'eau de pore. Ces chercheurs proposent alors un modèle basé sur la diffusion dans le pore et l'immobilisation par sorption de la phase solide. Ces auteurs attribuent ce phénomène à la diffusion de surface des cations adsorbés et hydratés (Kim et al., 1993; Muurinen, 1994; Eriksen et al., 1999; Kozaki et al., 2001). La diffusion dans la double couche électrique à côté de la surface minérale, désignée sous le nom de la diffusion surface, a été donnée comme une explication pour interpréter les résultats expérimentaux et la cinétique rapide de diffusion constatée par calcul théorique. D'après ces auteurs, ces cations migrent donc dans la couche diffuse, d'où le phénomène de diffusion de surface. Le coefficient de diffusion effectif dans le cas de la diffusion dans le pore est donné par l'équation suivante (Eq.I-19):

$$D_e = \varepsilon \frac{\delta}{\tau^2} D_0$$

La relation entre D_a , D_e et K_d , dans le cas où l'espèce chimique est soumise à des interactions avec le milieu poreux, est donnée par l'équation suivante (Eq. I.21):

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon + \rho K_d}$$

Les valeurs des coefficients de distribution K_d calculées dans cette étude en utilisant les cellules de diffusion sont égales à 0,21, 0,05 et 0,09 mL/g, pour le cas des pastilles d'argile avec des valeurs de densité sèche égales à 1,4, 1,8 et 2,4 g/cc, respectivement. L'accord entre les résultats obtenus à l'aide des formules empiriques et les résultats expérimentaux est obtenu pour des valeurs du coefficient de distribution obtenues par cellule de diffusion que les valeurs mesurées en discontinu. Cette observation pourrait s'expliquer par une différence au niveau de l'accessibilité des sites de fixation entre les conditions opératoires des essais en batch et les échantillons de l'argile compactée.

Si on tient compte de la diffusion de surface, les équations des coefficients de diffusion apparents et effectifs deviennent (Eq. I-25 et I-26) :

$$D_a = \frac{\varepsilon D_p}{\varepsilon + \rho K_d} + \frac{\rho K_d D_s}{\varepsilon + \rho K_d}$$

$$D_e = \varepsilon \frac{\delta}{\tau^2} D_0 + \rho \cdot K_d \cdot D_s$$

Le paramètre D_s est le coefficient de diffusion de surface (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). Une espèce cationique comme le césium Cs^+ , ou le strontium Sr^{2+} a un coefficient de distribution variable en fonction de la force ionique (Oscarson et al., 1994; Muurinen, 1994). Le coefficient de diffusion effectif, pour certains cations, est variable également en fonction de la force ionique (Eriksen et al., 1999). Par exemple, dans le cas de la diffusion du césium, Eriksen et al. (1999) ont obtenu un coefficient de diffusion de pores égal à $8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, et un coefficient de diffusion de surface de $6 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Dans le cas de la diffusion du strontium, ces auteurs ont déterminé un coefficient de diffusion de pores égal à $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et un coefficient de diffusion de surface égale à $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Dans notre cas, la valeur du coefficient de diffusion effectif est de même ordre de grandeur (10^{-12}) dans les deux modèles utilisés (modèle tenant compte de la diffusion dans le pore et le modèle tenant compte de la diffusion dans le pore plus la diffusion de surface). Le tableau V.5 présente les valeurs des coefficients de diffusion effectifs et des coefficients de surface de l'uranium à travers les pastilles d'argile en fonctions des densités sèches en tenant compte aussi des interactions chimiques.

Tableau V.5 : Valeurs des coefficients de diffusion effectifs et de surface de l'uranium à travers les pastilles d'argile, obtenues par la méthode de Newton- Raphson

Densité (g/cc)	Coefficient de diffusion effectif et de surface (m^2/s)		
	Modèle de diffusion dans le pore	Modèle de diffusion dans le pore + diffusion de surface	
	$D_e \times 10^{12}$	$D_e \times 10^{12}$	$D_s \times 10^{12}$
1.4	4,34	4,77	1,47
1.8	1,86	1,99	1,34
2.4	0,78	0,84	0,23

Yamaguchi et al. (1993) ont démontré que la diffusion dans le pore et la diffusion de surface contribuent simultanément à la diffusion des espèces absorbantes dans l'espace poral d'un matériau. Ces auteurs ont confirmé aussi dans leur étude que la contribution de la diffusion de surface peut être significative seulement quand de grandes quantités d'espèces sont adsorbées sur le solide.

V.2.3.5. Calcul des coefficients de diffusion apparent par la méthode des différences finies centrées

Les coefficients de diffusion apparents de l'uranium ont été déterminés dans les pastilles d'argiles en utilisant les résultats expérimentaux obtenus sur les cellules de diffusion, la méthode des différences finies centrées a été appliquée pour le calcul. En se basant sur cette méthode, ce modèle utilise l'équation de la première loi de Fick pour simuler la pénétration de l'uranium dans les pastilles d'argile. La fixation de l'uranium dépend à la fois de l'épaisseur du matériau et du temps des expériences. Le transfert des ions dans le milieu poreux tels que les matériaux argileux peut être décrit mathématiquement par les équations aux dérivées partielles en espace et en temps.

La méthode de calcul du coefficient de diffusion apparent de l'uranium par la méthode des différences centrées, dans le cas des pastilles d'argile avec des valeurs de densité sèche égales à 1.4, 1.8 et 2.4 g/cc et une concentration de la solution en ions uranyles de 20 mg/L, est donnée ci-après :

- Cas où la densité $\rho = 1,4 \text{ g / cc}$:

On prend $\Delta x = 5 \text{ mm}$ et $\Delta t = 30 \text{ jours}$.

$C(x, t - \Delta t) = 2,18 \text{ ppm}$: Concentration d'uranium à une épaisseur $x = 1,0 \text{ cm}$ après 30 jours.

$C(x, t) = 4,24 \text{ ppm}$: Concentration d'uranium à une épaisseur $x = 1,0 \text{ cm}$ après 60 jours.

$C(x, t + \Delta t) = 6,16 \text{ ppm}$: Concentration d'uranium à une épaisseur $x = 1,0 \text{ cm}$ après 90 jours.

$C(x - \Delta x, t) = 10,32 \text{ ppm}$: Concentration d'uranium à une épaisseur $x = 0,5 \text{ cm}$ après 60 jours.

$C(x + \Delta x, t) = 2,17 \text{ ppm}$: Concentration d'uranium à une épaisseur $x = 1,5 \text{ cm}$ après 60 jours.

La diffusion de l'uranium dans les pastilles d'argile est traduite par les équations données ci-après (Eq. I-35 et Eq. I-36) :

$$\frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} = [C(x + \Delta x, t) - 2C(x, t) + C(x - \Delta x, t)] \times \frac{1}{(\Delta x)^2}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = [C(x, t + \Delta t) - C(x, t - \Delta t)] \times \frac{1}{2\Delta t}$$

En introduisant les valeurs numériques de la concentration d'uranium en fonction de Δx et Δt obtenues par la méthode des différences finies dans les deux équations ci-dessus, on trouve un coefficient de diffusion apparent d'uranium égale à $4,80 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ dans le cas d'une pastille d'argile avec $\rho = 1,4 \text{ g/cc}$. Pour le calcul du coefficient de diffusion d'uranium à travers une pastille d'argile ayant une densité sèche égale à 1,8 ou 2,4 g/cc, on procède de la même manière que le calcul précédent, avec l'utilisation des données expérimentales obtenues pour chaque essai sur la cellule de diffusion avec une densité donnée.

- Cas où la densité $\rho = 1,8 \text{ g/cc}$:

$C(x, t - \Delta t) = 1,5 \text{ ppm}$: Concentration d'uranium à une épaisseur $x = 1,0 \text{ cm}$ après 30 jours.

$C(x, t) = 3,04 \text{ ppm}$: Concentration d'uranium à une épaisseur $x = 1,0 \text{ cm}$ après 60 jours.

$C(x, t + \Delta t) = 5,43 \text{ ppm}$: Concentration d'uranium à une épaisseur $x = 1,0 \text{ cm}$ après 90 jours.

$C(x - \Delta x, t) = 9,98 \text{ ppm}$: Concentration d'uranium à une épaisseur $x = 0,5 \text{ cm}$ après 60 jours.

$C(x + \Delta x, t) = 1,76 \text{ ppm}$: Concentration d'uranium à une épaisseur $x = 1,5 \text{ cm}$ après 60 jours.

- Cas où la densité $\rho = 2,4 \text{ g/cc}$:

$C(x, t - \Delta t) = 1,2 \text{ ppm}$: Concentration d'uranium à une épaisseur $x = 1,0 \text{ cm}$ après 30 jours.

$C(x, t) = 2,19 \text{ ppm}$: Concentration d'uranium à une épaisseur $x = 1,0 \text{ cm}$ après 60 jours.

$C(x, t + \Delta t) = 3,60 \text{ ppm}$: Concentration d'uranium à une épaisseur $x = 1,0 \text{ cm}$ après 90 jours.

$C(x - \Delta x, t) = 7,74 \text{ ppm}$: Concentration d'uranium à une épaisseur $x = 0,5 \text{ cm}$ après 60 jours.

$C(x + \Delta x, t) = 0,20 \text{ ppm}$: Concentration d'uranium à une épaisseur $x = 1,5 \text{ cm}$ après 60 jours.

Dans le tableau V.6 nous avons récapitulé l'ensemble des valeurs des coefficients de diffusion apparents obtenues par la méthode des différences finies centrées en fonction de la densité des pastilles d'argile.

Tableau V.6 : Valeurs du coefficient de diffusion apparent obtenues par la méthode des différences finies centrées.

Densité (g/cc)	Coefficient de diffusion apparent $\times 10^{12}$ (m^2/s)
1,4	4,80
1,8	3,40
2,4	2,70

V.2.3.6. Comparaison entre les valeurs des coefficients de diffusion apparents obtenues par la méthode de Newton Raphson et par la méthode des différences finies centrées

La légère différence constatée entre les valeurs trouvées des coefficients de diffusion apparents calculés par les deux méthodes peut être expliquée et justifiée par le choix de $\Delta t = 30 \text{ jours}$ et $\Delta x = 0,5 \text{ cm}$ dans le cas de la méthode des différences finies centrées. En effet, si ces valeurs étaient plus petites, la différence enregistrée entre les valeurs de D_a obtenues par les deux méthodes peut diminuer. Néanmoins, les résultats obtenus par les deux méthodes montrent que la valeur du coefficient de diffusion apparent d'uranium diminue si la valeur de la densité de la pastille d'argile augmente. Les valeurs des coefficients de diffusion apparents d'uranium calculées par la méthode des différences finies centrées varient de $4,80 \times 10^{-12}$ à $2,70 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, lorsque la valeur de la densité varie de 1,4 à 2,4 g/cm^3 . Dans le tableau V.7 suivant nous comparons les valeurs des coefficients de diffusion apparents obtenues par la méthode de Newton- Raphson à celles obtenues par la méthode des différences finies centrées.

Tableau V.7. Comparaison des valeurs du coefficient de diffusion apparent obtenues par la méthode de Newton- Raphson et la méthode des différences finies centrées.

Densité (g/cc)	Coefficient de diffusion apparent $D_a (\text{m}^2/\text{s}) \times 10^{12}$	
	Méthode de Newton-Raphson	Méthode des différences finies
1,4	5,20	4,80
1,8	4,03	3,40
2,4	2,74	2,70

V.2.3.7. Corrélation entre les coefficients de diffusion apparents et effectifs et les propriétés intrinsèques du matériau étudié :

La diffusion d'uranium dans des les milieux poreux s'avère toujours être couplée à la sorption de la phase solide, de tels processus retardent la mobilité d'uranium dans les sols et les sites de stockage. Le transport diffusif des radionucléides dans des milieux poreux est un processus complexe affecté par plusieurs paramètres, tels que les propriétés de l'espèce diffusante de spéciation, les propriétés du matériau lui-même (structure des pores, degré de compactage, propriétés d'adsorption, densité sèche), la chimie d'eau interstitielle et la température. Le coefficient de diffusion effectif tient compte à la fois du transport et des

interactions chimiques (coefficient de distribution, K_d). Contrairement au coefficient de diffusion apparent, sa détermination est immédiate lors des expériences de diffusion.

Il est possible de décrire les coefficients de diffusion apparents et effectifs en fonction de la porosité et de la densité du matériau étudié, sachant que le coefficient de diffusion d'un contaminant dans un matériau poreux ne peut pas dépasser celui dans de l'eau pure. Etant donné que le coefficient de diffusion dépend du coefficient de diffusion dans l'eau libre, de la porosité mais aussi de la façon dont les pores sont connectés (tortuosité et constrictivité), de nombreuses études se sont penchées sur les corrélations existantes entre ces propriétés du milieu poreux et les paramètres de transport. En effet, si les propriétés du matériau étudié sont simples à déterminer, la détermination des coefficients de diffusion est plus difficile à mettre en oeuvre ou plus longue. D'où l'intérêt de disposer de relations permettant de s'affranchir de ces mesures.

Sur la base des résultats expérimentaux obtenus dans notre étude, nous avons obtenu des corrélations qui relient les coefficients de diffusion apparents et effectifs avec les paramètres du matériau argileux étudié (Eq. I-25 et I-26):

$$D_a = \frac{\varepsilon D_p}{\varepsilon + \rho K_d} + \frac{\rho K_d D_s}{\varepsilon + \rho K_d}$$

$$D_e = \varepsilon \frac{\delta}{\tau^2} D_0 + \rho K_d D_s$$

Sachant que la tortuosité et la constrictivité sont données par les deux expressions suivantes (Eq. II.12 et II.13):

$$\tau = 2,24\rho - 1,25$$

$$\delta = 0,36\rho - 0,37$$

La relation entre le coefficient de diffusion de surface et la densité de la pastille d'argile est donnée par la corrélation suivante:

$$D_s = -1,08.10^{-12}.\rho + 3,11.10^{-12} \quad (\text{V.15})$$

Sur la base des résultats des caractérisations obtenues dans cette étude, nous proposons des corrélations des coefficients de diffusion effectifs et apparents dans le matériau poreux (argile compactée) étudié en fonction de sa porosité et de sa densité :

$$D_e = \frac{\varepsilon(0,36\rho - 0,37)}{(2,24\rho - 1,25)} D_0 + \rho K_d (-1,08.10^{-12}.\rho + 3,11.10^{-12}) \quad (\text{V.16})$$

$$D_a = \frac{1}{\varepsilon + \rho K_d} \cdot \frac{\varepsilon(0,36\rho - 0,37)}{(1,89\rho - 0,74)^2} D_0 + \frac{\rho K_d (-1,08.10^{-12}.\rho + 3,11.10^{-12})}{\varepsilon + \rho K_d} \quad (\text{V.17})$$

V.2.4. Simulation des profils de concentration d'uranium dans les pastilles d'argile

Les résultats expérimentaux concernant la diffusion de l'uranium à travers les pastilles d'argile et les représentations des interactions chimiques décrites dans le chapitre III permettent d'utiliser un modèle de diffusion couplé à la chimie pour les ions uranyles. Les données déduites des expériences de diffusion de l'uranium à travers les pastilles d'argile seront comparées aux simulations, afin de valider l'approche utilisée. L'association des données des interactions chimiques réalisées par des essais en batch avec les essais de diffusion nous a permis de simuler le transfert de l'uranium en fonction de l'épaisseur de l'échantillon compacté. Ces simulations seront comparées aux résultats des expériences de diffusion de l'uranium à travers le matériau étudié. La concordance théorie- expérience valide ainsi le modèle utilisé dans cette étude.

V.2.4.1. Calcul des profils de concentration

Les coefficients de diffusion apparents D_a obtenus à partir des essais expérimentaux au moyen de la cellule de diffusion sont utilisés pour la simulation de l'uranium dans l'argile compactée. Le calcul des profils de concentration d'uranium en fonction du temps et de l'épaisseur du matériau est obtenu en résolvant l'équation de diffusion de la 2nd loi de Fick, avec des conditions initiales et aux limites choisies. L'expression du profil de concentration dans le matériau peut être donnée par la solution analytique de l'équation suivante (I-29) :

$$\frac{C_t}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}}\right)$$

V.2.4.2. Courbes simulées des profils de concentration d'uranium

En utilisant une résolution numérique du système d'équations relatives à la diffusion de l'uranium à l'aide de la méthode de Newton- Raphson, on aboutit à la représentation des profils de concentration d'uranium en fonction de la densité sèche du matériau étudié pour des périodes de temps différentes et des épaisseurs variables des pastilles d'argile. Nous nous intéressons à la confrontation des résultats numériques des simulations à des résultats expérimentaux des essais de diffusion en régime non stationnaire. Il s'agit de réaliser une simulation du processus de pénétration d'uranium dans les pastilles d'argile en tenant en compte des interactions chimiques ions uranyles- argile. L'objectif est d'être capable de reproduire les profils de concentration en ions uranyles en s'appuyant sur les résultats expérimentaux, dans le but de mieux appréhender les phénomènes de transfert d'uranium dans les argiles.

Dans la figure V.10 nous avons présenté les profils calculés à différentes densités sèches du matériau argileux pour une période de 30, 60 et 90 jours. Les profils de concentration d'uranium simulés, comme dans le cas des profils expérimentaux, montrent que la majorité de la concentration est contenue dans les dix premiers millimètres des pastilles d'argile, et ce, pour la totalité des expériences réalisées. On peut observer aussi que l'allure des profils de concentration des différentes courbes étant simplement décalée vers l'axe des ordonnées lorsque la densité sèche des pastilles augmente.

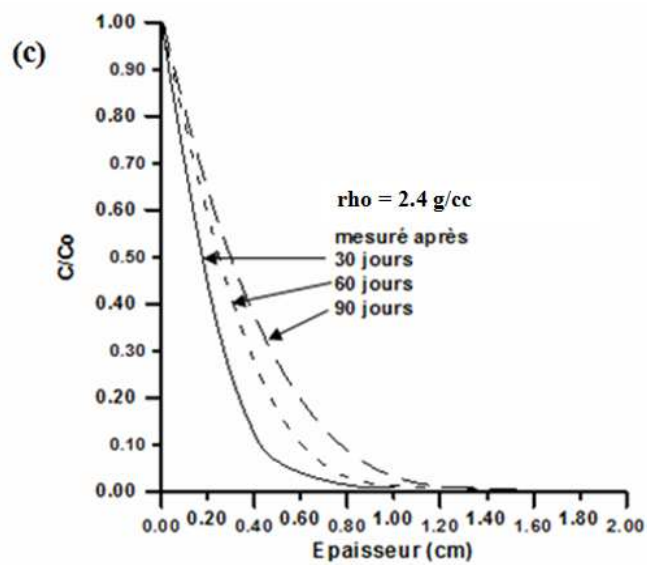
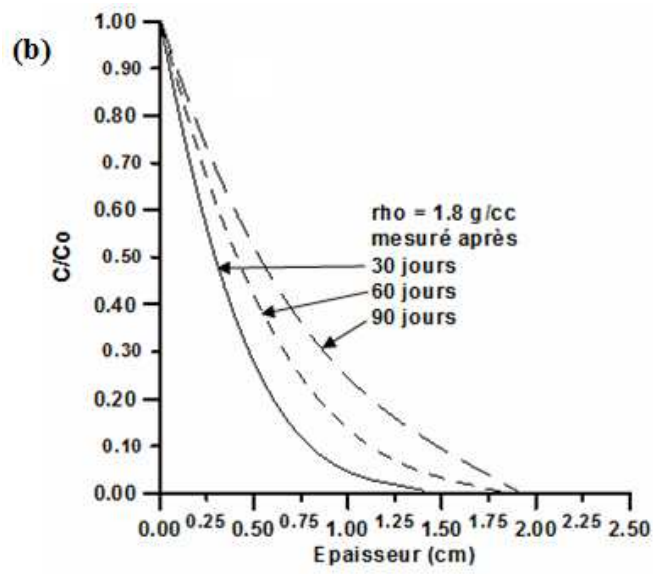
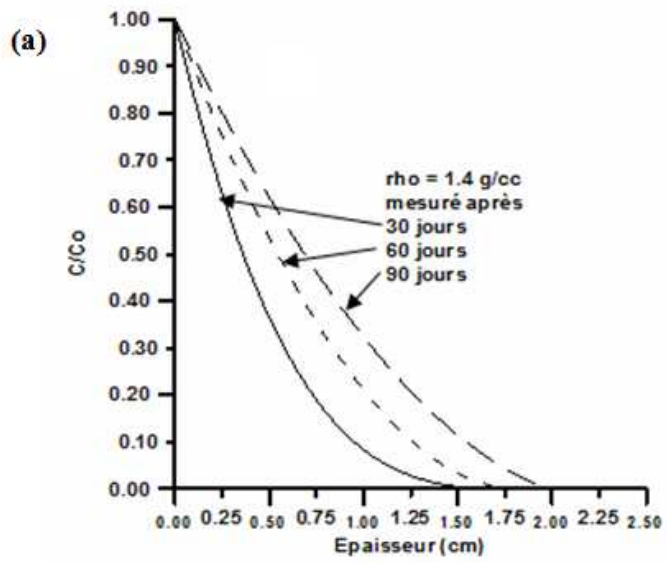


Figure V.10 : Courbes simulées des profils de concentration d'uranium en fonction du temps et de la densité des pastilles d'argile.

V.2.4.3. Comparaison entre résultats expérimentaux et simulés des profils de concentration

Plusieurs simulations ont été réalisées pour vérifier la fiabilité du modèle choisi sur la prédiction de la pénétration de l'uranium au cours du temps. Une bonne concordance entre la théorie et l'expérience confirme l'efficacité du modèle utilisé. Sur la figure V.11, les profils issus du calcul numérique pour différents temps (30, 60 et 90 jours) sont comparés aux profils mesurés expérimentalement. Globalement, les profils simulés rejoignent assez bien les profils expérimentaux. Les profils de concentration simulés montrent que la majorité de la concentration est contenue dans la partie d'argile en contact avec la solution aqueuse uranifère, un résultat similaire à celui des données expérimentales.

Dans un premier temps, le modèle a été utilisé pour déterminer la valeur du coefficient de diffusion apparent de l'uranium à travers l'argile compactée. Ensuite, le même modèle est utilisé pour simuler les données des essais de diffusion en régime non stationnaire obtenues sur les cellules de diffusion. La figure V.11a représente le profil calculé de concentration en ions uranyles à l'issue d'un mois avec une densité sèche de la pastille d'argile égale à 1,4 g/cc. Ce profil de concentration est comparé avec les mesures réalisées expérimentalement sur les pastilles d'argile de même densité et pour un même temps. On note un accord satisfaisant entre les mesures et les résultats de modélisation. La comparaison a été également réalisée pour une durée de 3 mois comme l'indique la même figure. Une bonne cohérence entre la théorie et les expériences est aussi notée. On constate que dans les deux cas (expérience et simulation) qu'une fraction importante de la quantité d'uranium s'accumule dans les premiers 10 mm de la face de la pastille d'argile se trouvant en contact avec la solution contaminée. On constate aussi que, plus la période de l'essai est grande plus la fraction de la quantité d'uranium est importante, et ce, pour une même densité donnée.

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont confirmé que l'influence des propriétés du matériau utilisé (densité, porosité, tortuosité et constrictivité) doit être prise en compte lors de l'interprétation des essais de diffusion. Le modèle de la diffusion couplée aux interactions chimiques présenté dans cette étude, a été appliqué avec réussite pour déterminer les coefficients de diffusion apparents et effectifs et interpréter les données expérimentales du transfert de l'uranium à travers les échantillons de l'argile compactée.

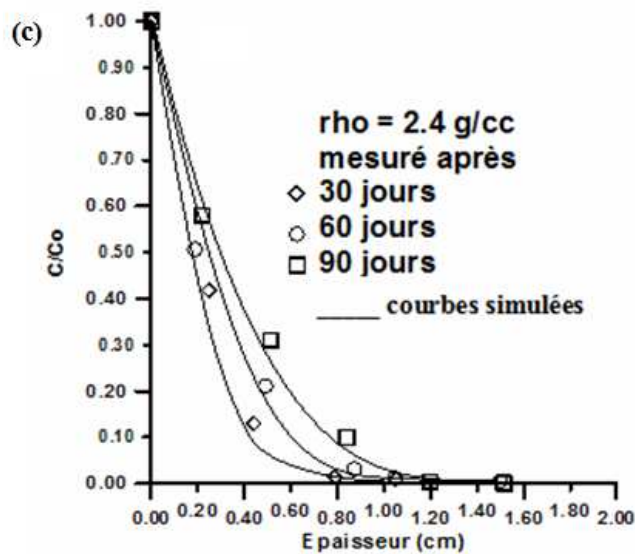
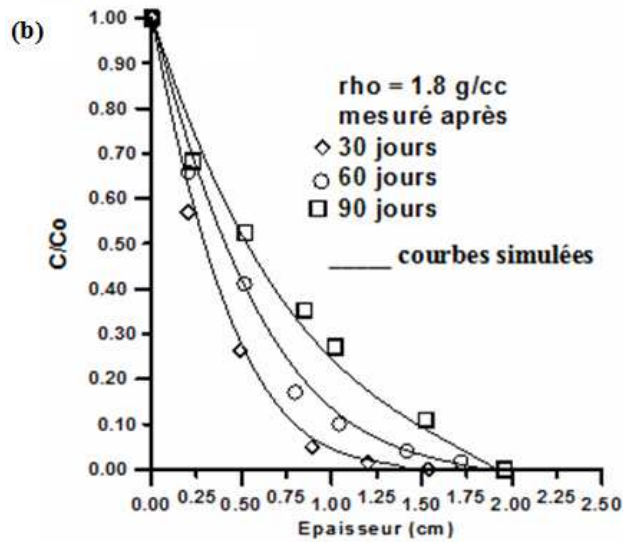
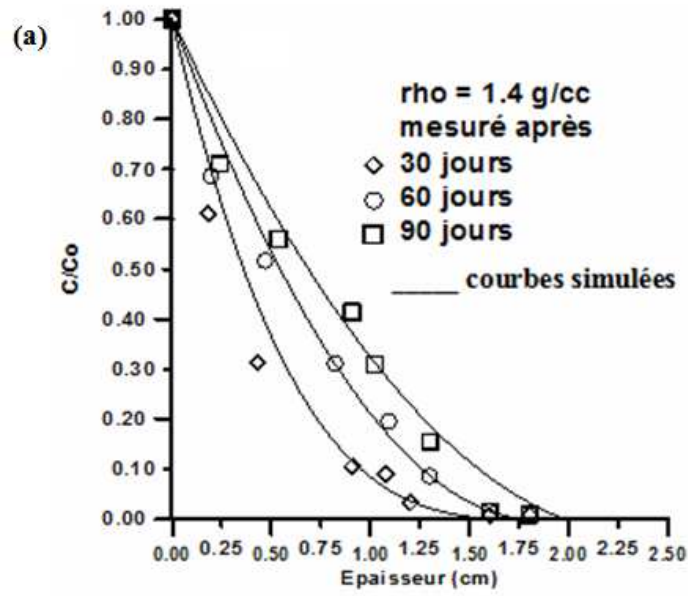


Figure V.11 : Comparaison entre les profils expérimentaux et simulés de la concentration d'uranium en fonction du temps et de la densité des pastilles d'argile.

V.3. Conclusion partielle

Les expériences de diffusion à travers les pastilles d'argile ont été présentées dans ce chapitre. Les résultats tirés des expériences de diffusion d'ions uranyles hydroxydes, couplés aux représentations des interactions chimiques présentées dans le chapitre III, ont été utilisés pour simuler le transfert de l'uranium à travers l'argile compactée.

L'influence de la densité sèche de l'argile et des propriétés de la solution aqueuse sur la diffusion des ions uranyles dans des argiles compactées a été étudiée. Le coefficient de diffusion est mesuré sur des pastilles d'argiles sur des cellules de diffusion en régime transitoire. Les résultats obtenus montrent qu'il existe une relation entre la porosité de la pastille d'argile et le coefficient de diffusion d'uranium. Lorsque la densité sèche de l'argile est faible le coefficient de diffusion apparent et effectif d'uranium dans l'argile augmente. Les essais de diffusion d'une solution de nitrate uranyle à une concentration de 20 mg/L d'uranium à travers l'argile compactée, ont montré une faible diffusivité d'uranium pour une densité sèche du matériau argileux supérieure à une valeur de 1,8 g/cc.

Un programme numérique en turbo Pascal utilisant la méthode de Newton–Raphson est développé pour la résolution de l'équation de diffusion basée sur les lois de Fick afin de déterminer le coefficient de diffusion d'uranium à travers une couche d'argile compactée. La partie simulation a montré la capacité de ce programme informatique de reproduire les résultats observés expérimentalement en se basant sur le modèle de diffusion choisi dans cette étude. Dans la simulation des profils de concentration de l'uranium à travers la couche d'argile nous avons pris en considération à la fois du phénomène de la diffusion (diffusion de pore et diffusion de surface) et des interactions chimiques dans la formulation de l'équation de transport réactif. Un bon accord entre les calculs de simulation et les données expérimentales a été observé. Ce programme numérique constitue un outil intéressant pour étudier la diffusion de l'uranium couplé aux interactions chimiques du milieu. Il nous a permis de déterminer les coefficients de diffusion et de tracer les profils de concentration de l'uranium le long du matériau argileux. Il nous a permis aussi de voir l'influence des paramètres les plus importants pour la diffusion réactive, tels que la densité du milieu et le temps des expériences.

Sur la base des résultats obtenus dans ce travail, on peut dire que le transfert d'uranium en régime transitoire à travers un milieu argileux, peut être modélisé par un modèle de diffusion en supposant que le coefficient de diffusion dans l'argile est fonction de la diffusion dans le pore et de la diffusion de surface simultanément. Sur la base des résultats obtenus, pour prédire le profil de concentration d'uranium dans les matériaux argileux saturés, un modèle théorique est proposé. Ce modèle tient compte du couplage de la diffusion et des

interactions chimiques à travers des isothermes linéaires. Les équations de transfert obtenues sont numériquement résolues par la méthode de Newton – Raphson. Les simulations réalisées, démontrent l'effet significatif de la densité de la pastille d'argile et du temps d'exposition sur le profil de concentration de l'uranium dans le matériau poreux argileux.

Conclusion générale

Ce travail de recherche est une contribution à l'étude expérimentale et à la modélisation des processus d'échange à l'interface argile- uranium qui régissent le comportement et la spéciation des ions uranyles en milieu argileux.

Dans cette étude, la sorption couplée à la diffusion de l'uranium à travers des argiles compactées est discutée. Des études de laboratoire (en discontinu et sur cellule de diffusion) ont été effectuées pour comprendre le comportement du couplage chimie- diffusion des ions uranyles à travers les matériaux argileux. La dépendance de la microstructure du matériau (porosité, tortuosité et constrictivité) sur la diffusion d'uranium a été démontrée. La diffusion de surface a été aussi examinée et l'hypothèse que des ions uranyles diffusent par deux processus simultanés (diffusion dans le pore et diffusion de surface) est adoptée.

L'objectif de ce travail était aussi d'évaluer l'effet des paramètres opératoires sur la sorption des cations uranyles U (VI) sur un matériau argileux. La démarche a consisté dans un premier temps en une quantification de la sorption. Puis, en vue d'une modélisation de la sorption des ions U (VI), une étude des propriétés acido-basiques des surfaces des suspensions argileuses (smectite sodique) et des oxydes primaires (quartz et alumine) a été effectuée.

Pour mener à bien cette recherche, nous nous sommes appuyés sur les données disponibles dans la littérature concernant la chimie de l'uranium et les propriétés des argiles d'une part, et sur les expériences effectuées dans le cadre de cette étude d'autre part. L'étude des interactions chimiques entre les cations uranyles étudiés et la smectite sodique a été réalisée en discontinu. Une partie importante des expérimentations conduites a été consacrée à l'évaluation des effets des paramètres opératoires sur le pouvoir de rétention d'uranium par la smectite sodique. Nous avons étudié ainsi l'effet du pH, de la force ionique, de la masse d'adsorbant, de la concentration initiale d'uranium, de la présence de la matière organique et de la présence du CO₂ atmosphérique. Dans notre étude, il ressort que la valeur du pH de la solution aqueuse joue un rôle important dans les réactions de fixation d'uranium par la smectite sodique. Son rôle est prépondérant dans le contrôle de la charge de surface des particules argileuses et dans leur réactivité de surface vis-à-vis des ions uranyles.

Les enseignements et les données acquises dans le cadre de cette étude ont permis d'adapter et d'utiliser un modèle de complexation de surface (modèle de la double couche) pour la rétention de l'uranium par l'argile étudiée. Un modèle de la double couche diffuse a été

appliqué à l'aide du code de calcul FITEQ 4.0 pour évaluer les propriétés de surface acido-basiques des suspensions solides utilisées (smectite sodique, quartz, et alumine).

En complément des mesures et des observations expérimentales, la partie modélisation de cette étude nous a permis d'améliorer la compréhension des processus de transfert qui gouvernent le comportement et la spéciation d'uranium en contact avec un milieu argileux. Dans la modélisation du processus de sorption d'uranium nous avons utilisé un modèle multi sites, qui tient compte à la fois des réactions de complexation de surface (sites de bordures aluminols et silanols) et des réactions d'échange ionique sur le site de charge fixe. Les paramètres utilisés dans le modèle pour rendre compte des propriétés physico-chimiques de surface et des caractéristiques de sorption de la smectite sodique ont été déterminés expérimentalement à partir de matériels naturels issus des deux oxydes (quartz et alumine). Le code de calcul FITEQL 4.0 nous a permis de déterminer la concentration en sites actifs de surface, les constantes d'acidité des matériaux utilisés et les constantes de complexation et d'échange ioniques des ions uranyles vis-à-vis de la smectite sodique.

Les résultats de la modélisation montrent que les propriétés de surface et la réactivité de la smectite sodique vis-à-vis d'uranium sont fortement gouvernées par la valeur de la surface spécifique effective choisie. Cette surface des sites de bordure représente un pourcentage qui ne dépasse pas les 15 % de la surface spécifique totale de la smectite sodique. Cette contribution de la surface des sites de bordures exprime bien le choix d'un modèle basé sur trois sites d'échanges (site aluminol, site silanol et site d'échange ionique) effectué dans cette étude pour la modélisation du comportement acido-basique et de la sorption des espèces uranyles par la smectite sodique.

Concernant la deuxième partie de notre travail, nous avons proposé une méthode pour déterminer le coefficient de diffusion d'uranium dans une argile compactée. L'approche proposée tient compte à la fois des interactions chimiques entre les ions uranyles- argile et du phénomène de diffusion. La mesure des coefficients de diffusion apparents est effectuée à l'aide de la technique « In- diffusion » au moyen d'une cellule de diffusion conçue et réalisée spécialement pour cette étude.

Pour la résolution numérique des équations de diffusion non linéaires utilisées dans cette étude, l'utilisation d'un programme informatique de calcul adapté au milieu poreux argileux et reposant sur les lois de Fick, nous a permis de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion apparent D_a de l'uranium et de tracer les profils théoriques de la concentration de l'uranium à travers l'argile compactée. Pour l'étude des effets des paramètres du milieu poreux argileux sur la diffusion, nous avons examiné l'influence de la

densité du matériau sur les coefficients de diffusion. Les résultats des expériences sur les cellules de diffusion montrent que l'augmentation de la densité de compactage du milieu se traduit par un ralentissement du transfert donc de coefficient de diffusion. Les valeurs des coefficients de diffusion libre, effectif et apparent (D_0 , D_e et D_a) trouvées dans nos conditions opératoires sont égales à $4,90 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $0,45\text{-}5,22 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ et $2,74\text{-}5,20 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivement. L'exploitation des résultats des essais de diffusion, en fonction de la profondeur des pastilles argileuses et la durée des expériences a révélé des conclusions intéressantes, telle la corrélation du coefficient de diffusion effectif avec les propriétés des pastilles élaborées (porosité, densité, tortuosité et constrictivité), celle des coefficients de diffusion apparents et effectifs avec la porosité et la densité seulement.

L'utilisation des données obtenues par les essais de diffusion nous a permis de simuler la migration de l'uranium en fonction de la profondeur de l'échantillon compactée. La simulation a été effectuée à l'aide d'un programme informatique en Turbo Pascal en utilisant un algorithme basé sur la méthode de Newton- Raphson. Un modèle qui tient compte à la fois de la diffusion dans le pore et de la diffusion de surface, avec l'effet des interactions chimiques, a été utilisé pour décrire le transport réactif d'uranium à travers l'argile compactée. Ces simulations sont comparées aux résultats expérimentaux de la diffusion de l'uranium à travers le matériau étudié. Les résultats déduits de la simulation en utilisant le modèle de diffusion basé sur les lois de Fick pour décrire l'équation de diffusion couplée à la réaction chimique, en comparaison avec les données issues des expériences, montrent un bon accord entre les profils simulés des concentrations d'uranium et les profils expérimentaux.

Dans les essais de diffusion d'uranium réalisés dans cette étude, les expériences n'ayant pas atteint le régime permanent, seul le coefficient de diffusion apparent a pu être déterminé, il n'a pas été possible de mesurer expérimentalement le coefficient de diffusion effectif de cet élément dans l'argile compactée. Les formules empiriques sont utilisées pour évaluer ce paramètre d'une part, et pour calculer la valeur du coefficient de diffusion surfacique d'autre part.

Références bibliographiques

- Aksoyoglu S., Sorption of U(VI) on granite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 134 (1989), 393-403.
- Akyil S., Aslani M.A.A., Eral M., Sorption characteristics of uranium onto composite ion exchangers. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 256, No. 1 (2003) 45–51.
- Allison J.D., Brown D.S., Novo-Gradec K.J., MINTEQA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems, USEPA, Athens, 1990.
- Almazan-Torres M.G., Drot R., Mercier-Bion F., Catalette H., Auwer C.D., Simoni E., Surface complexation modeling of uranium (VI) sorbed onto zirconium oxophosphate versus temperature: Thermodynamic and structural approaches. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 323, Issue 1 (2008), 42-51.
- Alonso U., Missana T., García-Gutiérrez M., Patelli A., Siitari-Kauppi M., Rigato V., Diffusion coefficient measurements in consolidated clay by RBS micro-scale profiling. *Applied Clay Science* 43, Issues 3-4 (2009), 477-484.
- Alonso U., Missana T., Patelli A., Ravagnan J., Rigato V., RBS and IPIXE analysis of uranium diffusion from bentonite to the rock matrix in a deep geological waste repository. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 207 (2003), 195–204.
- ANDRA, Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse, in: *Argile: Synthèse*, vol. Dossier 2005, ANDRA, Chatenay- Malabry, France, 2005.
- Avena M.J., De Pauli C.P., Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 202 (1998), 195.
- Awakura Y., Sato K., Majima H., Hirono S., The Measurement of the Diffusion Coefficient of U(VI) in Aqueous Uranyl Sulfate Solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B* (1987), 19-23.
- Aytas S., Yurtlu M., Donat R., Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009), 667–674.
- Bai J., Liu Ch. et Ball W.P., Study of Sorption-Retarded U(VI) Diffusion in Hanford Silt/Clay Material. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (20) (2009), 7706–7711.
- Baik M.H., Hyun S.P., Hahn P.S., Surface and bulk sorption of U(VI) onto granite rock. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 256(1) (2003), 11-18.
- Bargar J.R., Reitmeyer R., Lenhart J.J., Davis J.A., Characterization of U (VI)–carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (2000), 2737– 2749.
- Barnett M.O., Jardine P.M., Brooks S.C., Selim H.M., Adsorption and transport of uranium (VI) in subsurface media, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64 (2000), 908–917.
- Barnett M.O., Jardine P.M., Brooks S.C., U (VI) adsorption to heterogeneous subsurface media: application of a surface complexation model, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002), 937–942.
- Bernhard G., Geipel G., Reich T., Brendler V., Amayri S., Nitsche H., Uranyl (VI) carbonate complex formation: validation of the $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq.})$ species. *Radiochim. Acta* 89 (2001), 511–518.
- Berry J.A., Bond K.A., Ferguson D.R., Pilkington N.J., Experimental studies of the effects of organic materials on the sorption of uranium and plutonium. *Radiochim. Acta* 53 (1991), 201–209.
- Boulton K. A., Cowper M. M., Heath T. G., Sato H., Shibutani T., and Yui M., Towards an understanding of the sorption of U(VI) and Se(IV) on sodium bentonite. *J. Contaminant Hydrol.* 35 (1998), 141-150.

- Bourg I.C., Sposito G., Bourg A.C.M., Modeling the acid–base surface chemistry of montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.* 312 (2007), 297–310.
- Bourg I.C., Sposito G. et Bourg A.C.M., Modeling the diffusion of Na⁺ in compacted water-saturated Na-bentonite as a function of pore water ionic strength, *Applied Geochemistry*, Volume 23, Issue 12 (2008), 3635-3641.
- Bourg I.C., Diffusion of water and inorganic ions in saturated compacted bentonite, Ph.D dissertation (2004), University of California, Berkeley.
- Bourg I.C., Bourg A. C. M. et Sposito G., Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: a critical review *Journal of Contaminant Hydrology*, Volume 61, Issues 1-4 (2003), 293-302.
- Bradbury M.H., Baeyens B., Geckeis H., Rabung Th., Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 2: Surface complexation modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 69, Issue 23 (2005), 5403-5412.
- Bradbury M.H., Baeyens B., Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (2009), 990–1003.
- Caillière, Hénin et Rautureau, *Minéralogie des argiles. 1. Structures et propriétés physico-chimiques* (1982).
- Castelein O., Soulestin B., Bonnet J.B., Blanchart P., The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. *Ceramics International* 27 (2001), 517–522.
- Cavé L., Al T., Xiang Y., Vilks P., A technique for estimating one-dimensional diffusion coefficients in low-permeability sedimentary rock using X-ray radiography: Comparison with through-diffusion measurements. *Journal of Contaminant Hydrology* 103, Issues 1-2 (2009), 1-12.
- Chaillou G., Schäfer J., Blanc G., Anschutz P., Mobility of Mo, U, As, and Sb within modern turbidites. *Marine Geology* 254 (2008), 171–179.
- Cheng T., Barnett M.O., Roden E.E., Zhuang J., Effects of solid-solution ratio on uranium(VI) adsorption and its implications. *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006), 3243-3247.
- Cherniak D.J., Uranium and manganese diffusion in apatite. *Chemical Geology* 219 (2005), 297–308.
- Chisholm-Brause C.J., Berg J.M., Matzner R.A., Morris D.E., Uranium (VI) sorption complexes on montmorillonite as a function of solution chemistry. *J. Colloid Interface* 233 (2001), 38–49.
- Chisholm-Brause C., Conradson S.D., Buscher C.T., Eller P.G., Morris D.E., Speciation of uranyl sorbed at multiple binding sites on montmorillonite, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (1994), 3625–3631.
- Cho W. J., Oscarson D.W., Hahn P. S., The measurement of apparent diffusion coefficients in compacted clays: an assessment of methods. *Appl. Clay Sci.* 8 (1993), 283-94.
- Choppin G.R., The role of natural organic in radionuclide migration in natural aquifer systems, *Radiochim. Acta* 58/59 (1992), 113–120.
- Choppin G.R., Solution chemistry of the actinides. *Radiochimica acta* 32 (1983), 43-53.
- Crank J., *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed (1975), Clarendon Press, Oxford.
- Curtis G.P., Davis J.A., Naftz, D.L., Simulation of reactive transport of U(VI) in groundwater with variable chemical conditions. *Water Resources Research*, 42 (2006), W04404.

- Curtis G.P., Fox P., Kohler M., Davis J.A., Comparison of in situ uranium K_d values with laboratory determined surface complexation model. *Applied Geochem.* 19 (2004), 1643-1653.
- Czerwinski K.R., Buckau G., Scherbaum F., Kim J.I., Complexation of the uranyl ion with aquatic humic acid, *Radiochim. Acta* 65 (1994), 111–119.
- Darban A.K., Yong R.N., Ravaj S., Coupled chemical speciation-solute transport model for prediction of solute transport in clay buffers. *Applied Clay Science* 47 (2010), 127-132.
- Davis J.A., Meece D.E., Kohler M., Curtis G.P., Approaches to surface complexation modeling of uranium (VI) adsorption on aquifer sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (2004), 3621–3641.
- Dent A.J., Ramsay J.D.F., Swanton S.W., An EXAFS study of uranyl ion in solution and sorbed onto silica and montmorillonite clay colloids. *J. Colloid Interface Sci.* 150 (1992), 45–60.
- Donat R., The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto natural sepiolite. *J. Chem. Thermodynamics* 41 (2009), 829–835.
- Dong W., Ball W.P., Liu C., Wang Z., Stone A.T., Bai J., Zachara J.M., Influence of calcite and dissolved calcium on uranium(VI) sorption to a Hanford subsurface sediment. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005), 7949- 7955.
- Douch J., Hamdani M., Fessi H., Elaissari A., Acid–base behavior of a colloidal clays fraction extracted from natural quartz sand: Effect of permanent surface charge. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 338 (2009), 51–60.
- Dyer J.A., Trivedi P., Scrivner N.C., Sparks D.L., Surface complexation modeling of zinc sorption onto ferrihydrite. *J. of Colloid and Interface Science*, Volume 270, Issue 1 (2004), 56-65.
- Dzombak D.A., Morel F.M., *Surface Complexation Modelling: Hydrous Ferric Oxide*, John Wiley and Sons, New York, USA, 1990.
- Eriksen T.E. et Jansson M., Molera M., Sorption effects on cation diffusion in compacted bentonite, *Eng. Geol.* 54 1999, 231-236.
- Gabriel U., Charlet L., Schlöpfer C.W., Vial J.C., Brachmann A., Geipel G., Uranyl surface speciation on silica particles studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy. *Journal of colloid and interface science* 239, n°2 (2001), 358-368.
- García-Gutiérrez M., Cormenzana J.L., Missana T., Mingarro M., Molinero J., Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. *Journal of Iberian Geology* 32 (1) 2006: 37-53.
- García-Gutiérrez M., Cormenzana J. L., Missana T., Mingarro M., Alonso U., Analysis of Uranium Diffusion Coefficients in Compacted FEBEX Bentonite. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 807 (2004), 603-608.
- García-Gutiérrez M., Cormenzana J.L., Missana T., Mingarro M., Alonso U., Samper J., Yang Q., Yi S., Diffusion experiments in Callovo-Oxfordian clay from the Meuse/Haute-Marne URL, France. Experimental setup and data analyses. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, V 33, Supplement 1, (2008), S125-S130.
- García-Rosales G., Drot R., Mercier-Bion F., Lagarde G., Simoni E., Interaction between U(VI) and SrTiO_3 surfaces versus temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 333, Issue 1, (2009), 104-113.
- Gaskova O.L. et Bukaty M.B., Sorption of different cations onto clay minerals: Modelling approach with ion exchange and surface complexation. *Physics and Chemistry of the Earth* 33 (2008), 1050–1055.
- Gates W.P., Anderson J.S., Raven M.D., Churchman G.J., Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Australia and characterization of its acid activation products. *Applied clay science* 20 (2002), 189-197.

- Giesy J.P., Geiger R.A., Kevern N.R., UO_2^{2+} -humate interactions on soft, acid, humate-rich waters, *J. Environ. Radioactivity* 4 (1986), 39–64.
- Gooddy D.C., Kinniburgh D.G., Barker J.A., A rapid method for determining apparent diffusion coefficients in Chalk and other consolidated porous media. *Journal of Hydrology*, Volume 343, Issues 1-2, (2007), 97-103.
- Grahwohl P., Diffusion in natural porous media: contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics (1998), 207p. Kluwer Academic Publishers, Boston.
- Grim R.E., *Clay Mineralogy*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York (1968).
- Gu X. et Evans J., Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (2008), 267–276.
- Guerra D.L., Viana R.R., Airolti C., Adsorption of thorium cation on modified clays MTTZ derivative. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 168, Issues 2-3, (2009), 1504-1511.
- Guo Z., Xu J., Shi K., Tang Y., Wu W., Tao Z., Eu(III) adsorption/desorption on Na-bentonite: Experimental and modeling studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 339, Issues 1-3, (2009), 126-133.
- Hattori T., Saito T., Ishida K., Andreas C., Scheinost C, Tsuneda T., Nagasaki S., Tanaka S., The structure of monomeric and dimeric uranyl adsorption complexes on gibbsite: A combined DFT and EXAFS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (2009), 5975–5988.
- Herbelin A.L., Westall J.C., FITEQL: A Computer Program for the Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data, Chemistry Department, Oregon State University, Corvallis, OR., (1999).
- Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., Bolt G.H., Multisite proton adsorption modelling at the solid/solution interface of (Hydr) oxides: a new approach. 1. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants, *J. Colloid Interface Sci.* 133 (1989a), 91–104.
- Hiemstra T., De Wit I.C.M., Van Riemsdijk W.H., Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (Hydr) oxides: a new approach. II. Application to various important (Hydr) oxides, *J. Colloid Interface Sci.* 133 (1989b), 105–117.
- Ijagbemi C.O., Baek M., Kim D., Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009), 538–546.
- Ikhsan J., Wells J.D., Johnson B.B., Angove M.J., Surface complexation modeling of the sorption of Zn(II) by montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 252, Issue 1, (2005), 33-41.
- James A., Orman V., Timothy L., Shimizu N., Uranium and thorium diffusion in diopside. *Earth and Planetary Science Letters* 160 (1998), 505–519.
- Kalmykov N., Choppin G.R., Mixed $\text{Ca}^{2+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ complex formation at different ionic strengths, *Radiochim. Acta* 88 (2000), 603–606.
- Kaplan D.I., Gervais T.L., Krupka, K.M., Uranium(VI) sorption to sediments under high pH and ionic strength conditions. *Radiochim. Acta* 80 (1998), 201-211.
- Khalaf H., Bouras O., Perrichon V., Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. *Microporous Materials* 8 (1997), 141–150.
- Khan MH, Warwick P, Evans N., Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid. *Chemosphere* 63 (2006).
- Kim H.T., Suk T.W., Park S.H., Lee C.S., Diffusivities for ions through compacted sodium-bentonite with varying dry bulk density. *Waste Management* 13(4) (1993), 303-308.

- Kob V., Modeling of uranium (VI) sorption and speciation in a natural sediment groundwater system, *Radiochim. Acta* 44r 45 (1988), 403–406.
- Kohler M., Curtis G.P., Meece D.E. et Davis J.A., Methods for estimating adsorbed uranium(VI) and distribution coefficients of contaminated sediments. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004), 240-247.
- Koretsky C.M., Sverjensky D.A., Sahai N.A., A model of surface site types on oxide and silicate minerals based on crystal chemistry; implications for site types and densities, multi-site adsorption, surface infrared spectroscopy, and dissolution kinetics, *J. Sci.* 298 (1998), 349–438.
- Korichi S., Elias A. et Mefti A., Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation, *Appl. Clay Sci.* 42 (2009), 432–438.
- Korichi S. et Bensmaili A., Sorption of uranium (VI) on homoionic sodium smectite experimental study and surface complexation modelling. *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009), 780–793.
- Korichi S., Bensmaili A. et Keddou M., Reactive Diffusion of Uranium in Compacted Clay: Evaluation of Diffusion Coefficients by a Kinetic Approach. *Defect and Diffusion Forum Vols. 297-301* (2010), 275-280.
- Kosmulski M., pH-dependent surface charging and points of zero charge III. Update. *Journal of Colloid and Interface Science* 298 (2006), 730–741.
- Kosmulski M., pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science* 337 (2009), 439–448.
- Kosmulski M., The pH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge. *Journal of Colloid and Interface Science* 253 (2002), 77–87.
- Kozaki T., Inada K., Sato S., Ohashi H., Diffusion mechanism of chloride ions in sodium montmorillonite. *Journal of Contaminant Hydrology* 47 (2001), 159-170.
- Kozaki T., Sato H., Fujishima A., Saito N., Sato S., Ohashi H., Effect of dry density on activation energy for diffusion of strontium in compacted sodium montmorillonite. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX*, Vol. 465 (1997), 893- 900.
- Kozaki T., Sato H., Fujishima A., Sato S., et Ohashi H., Activation energy for diffusion of cesium in compacted sodium montmorillonite. *J. Nucl. Sci. Technol.* 33(6) (1996), 522-524.
- Kraepiel A.M., Keller K. and Morel F.M.M., On the acid-base chemistry of permanently charged minerals. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), 2829-2838.
- Kraepiel A.M.L., Keller K. Morel F.M.M., A model for metal adsorption on montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci.* 210 (1999), 43-54.
- Landry Ch.J., Koretsky C.M., Lund T.J., Schaller M., Das S., Surface complexation modeling of Co(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 73, Issue 13 (2009), 3723-3737.
- Lee J.O., Cho W.J., Hahn P.S., Lee K.J., Effect of dry density on Sr-90 diffusion in a compacted Ca-bentonite for a backfill of radioactive waste repository, *Ann. Nucl. Energy* 23 (1996), 727-738.
- Lee S.Y., Baik M. H, Lee Y. J., Lee Y.B., Adsorption of U(VI) ions on biotite from aqueous solutions. *Applied Clay Science* 46 (2009), 255–259.
- Legoux Y. et Merini J., Diffusion thermique de l'uranium, du plutonium, du curium dans le tantale = Thermal diffusion of uranium, plutonium, curium in tantalum. *Journal of the less-common metals* 144 (1988), 165-170.
- Lehtikoinen J., Muurinen A. et Valkiainen M., A consistent model for anion exclusion and surface diffusion. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXII. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 556 (1999), 663-670.
- Loganathan V.A., Barnett M.O., Clement T.P., Kanel S.R., Scaling of adsorption reactions: U(VI) experiments and modeling. *Applied Geochemistry* 24, Issue 11 (2009), 2051-2060.

- Lomenech C., Simoni E., Drot R., Ehrhardt J.J., Sorption of uranium (VI) species on zircon: structural investigation of the solid/solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 261 (2003a), 221-232.
- Lomenech C., Drot R., Simoni E., Speciation of uranium at the solid/solution interface: sorption modelling on zircon and zirconia. *Radiochimica Acta* 91 (2003b), 1-9.
- Lu W. et Smith E.H., Modeling potentiometric titration behavior of glauconite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 60, Issue 18, (1996), 3363-3373.
- Madejová J., Arvaiová B., Komadel P., FTIR spectroscopic characterization of thermally treated Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Li^{+} montmorillonites, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 55 (1999), 2467–2476.
- Madejova J., Bujdak J., Janek M., Komadel P., Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, *Spectrochim. Acta Part A* 54 (1998), 1397–1406.
- Madejová J., FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibr. Spectrosc.* 31 (2003), 1–10.
- Madrid L., Diaz-Barrientos E., Description of titration curves of mixed materials with variable and permanent surface charge by a mathematical model. 1. Theory. 2. Application to mixtures of lepidocrocite and montmorillonite. *J. Soil Sci.* 39 (1988), 215–225.
- Maes N., Salah S., Jacques D., Aertsens M., Van Gompel M., De Cannière P., Velitchkova N., Retention of Cs in Boom Clay: Comparison of data from batch sorption tests and diffusion experiments on intact clay cores. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, Volume 33, Supplement 1 (2008), 149-155.
- McKinley J.P., Zachara J.M., Smith S.C., Turner G.D., The influence of hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U (VI) to montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 43 (1995), 586–598.
- Melkior T., Gaucher E.C., Brouard C., Yahiaoui S., Thoby D., Clinard Ch., Ferrage E., Guyonnet D., Tournassat C., Coelho D., Na^{+} and HTO diffusion in compacted bentonite: Effect of surface chemistry and related texture. *Journal of Hydrology* 370 (2009) 9–20.
- Melkior T., Yahiaoui S., Thoby D., Motellier S., Barthès V., Diffusion coefficients of alkaline cations in Bure mudrock. *Physics and Chemistry of the Earth* 32, Issues 1-7 (2007), 453-462.
- Melkior T., Yahiaoui S., Motellier S., Thoby D., Tevissen E., Cesium sorption and diffusion in Bure mudrock samples. *Applied Clay Science*, Volume 29, Issues 3-4 (2005), 172-186.
- Melkior T., Mourzagh D., Yahiaoui S., Thoby D., Alberto J.C., Brouard C., Michau N., Diffusion of an alkaline fluid through clayey barriers and its effect on the diffusion properties of some chemical species. *Applied Clay Science* 26 (2004), 99– 107.
- Mibus J., Sachs S., Pflingsten W., Nebelung C., Bernhard G.. Migration of uranium(IV)/(VI) in the presence of humic acids in quartz sand: A laboratory column study. *Journal of Contaminant Hydrology* 89 (2007), 199–217.
- Mieszkowski R., Diffusion of lead ions through the Poznań Clay (Neogene) and through glacial clay. *Geological Quarterly* 47 (1) (2003), 111–118.
- Millard A.R. et Hedges R.E.M., A diffusion-adsorption model of uranium uptake by archaeological bone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (1996), 2139- 2152.
- Missana T., García-Gutierrez M., Alonso U., Mingarro M., On radionuclide retention mechanisms in fractured geologic media, *J. Iberian Geol.* 32 (2006), 55–79.
- Missana T., García-Gutiérrez M., Maffiotte C., Experimental and modelling study of U(VI) sorption on goethite. *Journal of Colloids and Interface Science*, 260(2) (2003), 291-301.

- Miyahara K., Ashida T., Kohara Y., Yusa Y., Sasaki N., Effect of bulk density on diffusion for cesium in compacted sodium bentonite, *Radiochimica Acta* 52/53 (1991), 293-297 .
- Molera M. et Eriksen T., Mats Jansson. Anion diffusion pathways in bentonite clay compacted to different dry densities. *Applied Clay Science* 23 (2003), 69– 76.
- Molera M. et Eriksen T., Diffusion of ²²Na, ⁸⁵Sr, ¹³⁴Cs and ⁵⁷Co in bentonite clay compacted to different densities: experiments and modeling. *Radiochim. Acta* 90 (9– 11) (2002), 753–760.
- Moore et Reynolds, X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press (1989).
- Muurinen A., Diffusion of Uranium in Compacted Sodium Bentonite. *Engineering Geology*, 28 (1990), 359-367.
- Nagasaki S., Sorption of uranium (VI) on Na-montmorillonite colloids - effect of humic acid and its migration. *Studies in Surface Science and Catalysis* 132 (2001), 829-832.
- Operator's Manual for Mercury Porosimetry V1.03: AutoPore IV 9500, Micromeritics.
- Ordonez-Regil E., Drot R., Simoni E., Surface complexation modeling of uranium (VI) sorbed onto lanthanum monophosphate. *J. of Colloid and Interface Science*, 263 (2003) 391-399.
- Oscarson D.W., Surface diffusion: Is it an important transport mechanism in compacted clays, *Clays Clay Miner.*, 42 (1994), 534.
- Pabalan R.T., Turner D.R., Uranium (6+) sorption on montmorillonite: experimental and surface complexation modelling study. *Aqueous Geochem.* 2 (1997), 203–226.
- Park C.K. et Baik M.-H., Diffusion of some chemical species through a granite considering their geochemical properties. *Korean J. Chem. Eng.*, 26(5) (2009), 1279-1285.
- Pathak P.N. et Choppin G. R., Sorption of uranyl ion on hydrous silica: Effects of ionic strength and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). *J. of Radioanalytical and Nuc. Chem.* 272, No.1 (2007), 37–43.
- Payne T.E., Waite T.D., Surface complexation modelling of uranium sorption data obtained by isotope exchange techniques, *Radiochim. Acta* 52/53 (1991), 487–493.
- Pivovarov S., Diffuse sorption modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 332 (2009), 54-59.
- Prikryl J.D., Jain A., Turner D.R., Pabalan R.T., UraniumVI sorption behavior on silicate mineral mixtures. *Journal of Contaminant Hydrology* 47 (2001), 241–253.
- Prikryl J.D., Pabalan R.T., Turner D.R., Leslie B.W., Uranium sorption on alpha-alumina: effects of pH and surface-area/solution-volume ratio. *Radiochimica Acta* 66/67 (1994), 291-296.
- Qafoku N.P., Zachara J.M., Liu Ch., Gassman P.L., Qafoku O.S., Smith S.C., Kinetic desorption and sorption of U(VI) during reactive transport in a contaminated Hanford sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005), 3157- 3165.
- Reeder R.J., Nugent M., Tait C.D., Morris D.E., Heald S.M., Beck K.M., Hess W.P., Lanzirotti A., Coprecipitation of uranium(VI) with calcite: XAFS, micro-XAS, and luminescence characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(20) (2001), 3491-3503.
- Rosanne M., Mammari N., Koudina N., Prunet-Foch B., Thovert J.F., Tevissen E. et Adler P.M., Transport properties of compact clays II. Diffusion. *Journal of Colloid and Interface Science* 260 (2003), 195–203.

- Rotenberg B., Marry V., Dufrêche J.F., Malikova N., Giffaut E., Turq P., Modelling water and ion diffusion in clays: A multiscale approach. *Comptes Rendus Chimie* 10, Issues 10-11, (2007), 1108-1116.
- Rozalén M., Patrick V., Brady A., Javier Huertas F., Surface chemistry of K-montmorillonite: Ionic strength, temperature dependence and dissolution kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science* 333 (2009), 474-484.
- Sachs S. et Bernhard G., Sorption of U(VI) onto an artificial humic substance-kaolinite-associate. *Chemosphere* 72 (2008), 1441-1447.
- Sarikaya Y., Önal M., Baran B., Alemdaroğlu T., The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite. *Clays and Clay Minerals* 48 (2000), 557-562.
- Sato H. et Miyamoto S., Diffusion behaviour of selenite and hydroselenide in compacted bentonite. *Applied Clay Science* 26 (2004), 47– 55.
- Sato H., Yui M., Yoshikawa H., Diffusion behavior for Se and Zr in sodium-bentonite. In: Murakami, T., Ewing, R.C. (Eds.), *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 353 (1995), 269– 276.
- Sato H., Ashida T., Kohara Y., Yui M., et Sasaki N., Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite. *J. Nucl. Sci. Technol.* 29 (9) (1992), 873-82.
- Schaller M.S., Koretsky C.M., Lund T.J., Landry Ch.J., Surface complexation modeling of Cd(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 339, Issue 2 (2009), 302-309.
- Shackelford C.D., Laboratory diffusion testing for waste disposal – A review, *J. Contam. Hydrol.* 7 (1991), 177-217.
- Sherman D.M., Peacock C.L., Hubbard Ch.G., Surface complexation of U(VI) on goethite (α -FeOOH). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, Issue 2 (2008), 298-310.
- Shi K., Wang X., Guo Z., Wang S., Wu W., Se(IV) sorption on TiO₂: Sorption kinetics and surface complexation modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 349, Issues 1-3 (2009), 90-95.
- Sims D.J., Andrews W.S. et Crebe K. A.M., Diffusion coefficients for uranium, cesium and strontium in unsaturated prairie soil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 277 (1) (2008), 143-147.
- Sposito G., Foundations of surface complexation models of the oxide-aqueous solution interface. *J. Colloid Interface Sci.* 91 (1983), 329-340.
- Stamberg K., Venkatesan K.A., Vasudeva Rao P.R., Surface complexation modeling of uranyl ion sorption on mesoporous silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 221, Issues 1-3, (2003), 149-162.
- Sverjensky D.A. and Sahai N., Theoretical prediction of single-site enthalpies of surface protonation for oxides and silicates in water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62 (1998), 3703-3716.
- Temuujin J., Jadambaa Ts., Burmaa G., Erdenechimeg Sh., Amarsanaa J., MacKenzie K.J.D., Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia). *Ceramic Int.* 30 (2004), 251-255.
- Tertre E., Castet S., Berger G., Loubet M., Giffaut E., Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60 °C: Experimental and modeling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (2006), 4579-4599.
- Tertre E., Beaucaire C., Coreau N., Juery A., Modelling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion-exchange model. *Applied Geochemistry* 24, Issue 10 (2009), 1852-1861.

- Tertre E., Berger G., Simoni E., Castet S., Giffaut E., Loubet M., Catalette H., Europium retention onto clay minerals from 25 to 150 °C: Experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, Issue 18 (2006), 4563-4578.
- Tokunaga T.K., Kim Y., Wan J., Potential remediation approach for uranium-contaminated groundwaters through potassium uranyl vanadate precipitation. *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009), 5467-5471.
- Tokunaga T.K., Wang J.M., Pena J., Sutton S.R., Newville M., Hexavalent uranium diffusion into soils from concentrated acidic and alkaline solutions. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004), 3056-3062.
- Tombácz E., Szekeres M., Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Appl. Clay Sci.* 27 (2004), 75-94.
- Tournassat C., Ferrage E., Poinssignon C., Charlet L., The titration of clay minerals. I. Discontinuous back titration technique combined with CEC measurements. *J. Colloid Interface Sci.* 273 (2004), 234.
- Turner G.D., Zachara J.M., McKinley J.P., Smith S.C., Surface charge properties and UO_2^{2+} adsorption of a subsurface smectite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (1996), 3399-3414.
- Turner D.R. et Sassman S.A., Approaches to sorption modeling for high-level waste performance assessment. *J. Contam. Hydrol.* 21 (1996), 311-332.
- Um W., Serne R.J., Brown C.F., Rod K.A., Uranium(VI) sorption on iron oxides in Hanford Site sediment: Application of a surface complexation model. *Applied Geochemistry* 23, Issue 9 (2008), 2649-2657.
- Um W., Serne R.J., Brown C.F., Last G.V., U (VI) adsorption on aquifer sediments at the Hanford Site. *Journal of Contaminant Hydrology* 93, Issues 1-4 (2007), 255-269.
- Van Loon L.R., Muller W., Iijima K., Activation energies of the self-diffusion of HTO, $^{22}\text{Na}^+$ and $^{36}\text{Cl}^-$ in a highly compacted argillaceous rock (Opalinus Clay). *Applied Geochemistry* 20 (2005a) 961-972.
- Van Loon L.R., et Eikenberg J., A high-resolution abrasive method for determining diffusion profiles of sorbing radionuclides in dense argillaceous rocks. *Applied Radiation and Isotopes*, Volume 63, Issue 1 (2005c), 11-21.
- Van Orman J.A., Grove T.L., Shimizu N., Uranium and thorium diffusion in diopside. *Earth and Planetary Science Letters* 160 (1998), 505-519.
- Van Schaik J. C., Kemper W. D., et Olsen S. R., Contribution of adsorbed cations to diffusion in clay-water systems. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 30 (1966), 17-22.
- Venema P., Hiemstra T., van Riemsdij W.H. Comparison of different site binding models for cation sorption: description of pH dependency, salt dependency, and cation-proton exchange. *J. Colloid Interface Sci.* 181(1) (1996), 45-59.
- Vidya K., Gupta N.M., Selvam P., Influence of pH on the sorption behaviour of uranyl ions in mesoporous MCM-41 and MCM-48 molecular sieves. *Materials Research Bulletin* 39 (2004) 2035-2048.
- Volzone C.R. et Sanchez M.T., Thermal and mechanical effects on natural and activated smectite structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 81 (1993), 211-216.
- Wang G., Wang X., Chai X., Liu J., Deng N., Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution on calcined and acid-activated kaolin. *Applied Clay Science*, In Press, Corrected Proof (2009).

- Wang X.K., C.L. Chen X., Zhou X. L., Tan W.P., Diffusion and sorption of U(VI) in compacted bentonite studied by a capillary method. *Radiochimica Acta* 93 (2005), 273–278.
- Wanner H., Forest I., (Eds.), *Chemical Thermodynamics of Uranium*, Elsevier, New York, (1992).
- Wazne M., Korfiatis G., Meng X., Carbonate effects on hexavalent uranium adsorption by iron oxyhydroxide, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), 3619-3624.
- Webb P.A. et Orr C., *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, Ga, USA (1997).
- Wei M., Liao J., Liu N., Zhang D., Kang H., Yang Y., Jin J., Interaction between uranium and humic acid (I): Adsorption behaviors of U(VI) in soil humic acids. *Nuclear Science and Techniques Volume 18* (2007), 287-293.
- White G.N. et Zelazny L., Analysis and implications of the edge structure of dioctahedral phyllosilicates. *Clays Clay Miner.* 36 (1988), 141-146.
- Yamaguchi T., Sakamoto Y., Nakayama S., Vandergraaf T.T., Effective diffusivity of the uranyl ion in a granite from Inada, Ibaraki. *Japan. Journal of Contaminant Hydrology* 26 (1997), 109-117.
- Yamaguchi T., Nakayama S., Diffusivity of U, Pu and Am carbonate complexes in a granite from Inada, Ibaraki, Japan studied by through diffusion. *J. Cont. Hydrol.*, 35 (1998), 55-65.
- Zachara J.M., McKinley J.P., Influence of hydrolysis on the sorption of metal cations by smectites: importance of edge coordination reactions. *Aquat. Sci.* 55 (1993), 250–261.
- Zarzycki P., Thomas F., Theoretical study of the acid–base properties of the montmorillonite/electrolyte interface: Influence of the surface heterogeneity and ionic strength on the potentiometric titration curves. *J. Colloid Interface Sci.* 302 (2006), 547.
- Zheng Q., Xin Wang, Jintao Tian, Zifeng Liu, Chuanshun Huang, Jing Wang, Jihui Xu. Synthesis and characterization of LaPO₄-coated alpha-Al₂O₃ powders. *Ceramics International* 35 (2009), 897-900.
- Zhiwei N., Qiaohui F., Wenhua W., Junzheng X., Lei C., Wangsuo W., Effect of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of uranium(VI) to attapulgite. *Applied Radiation and Isotopes* 67 (2009), 1582–1590.

Annexe n°1. Méthode de Newton- Raphson

La méthode de Newton- Raphson est une méthode itérative de recherche de racines d'une fonction. Elle est adaptée à la résolution des équations du type $f(x) = 0$. Son principe dérive du développement en série de Taylor à l'ordre 1 de la fonction f en la solution x^* :

$$f(x^*) = f(x) + f'(x)(x^* - x) + o(x^* - x) = 0$$

Si la dérivée de f en x n'est pas nulle, l'expression précédente peut être mise sous la forme :

$$x^* = x - \frac{f(x)}{f'(x)} - \frac{o(x^* - x)}{f'(x)}$$

où f' désigne la dérivée de la fonction f .

Elle se base sur les valeurs de la fonction et de sa dérivée. Une valeur arbitraire initiale x_1 est transformée, à l'itération n , suivant l'algorithme :

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)},$$

On commence par choisir une valeur arbitraire x_0 . Ensuite, on définit par récurrence la suite donnée la relation précédente, jusqu'à que la précision souhaitée sur la racine soit obtenue. En pratique, on évalue cette précision en calculant la différence $x_{n+1} - x_n$.

La méthode de Newton- Raphson est une méthode itérative qui nécessite :

- (1) d'être initiée par une approximation x_0 de la solution et,
- (2) de calculer à chaque itération la fonction f et sa dérivée f' en x_n .

- **Algorithme de Newton – Raphson**

La méthode de Newton s'applique à la résolution du système d'équations non linéaires :

$$\begin{cases} f_1(x_1, \dots, x_n) = 0, \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ f_n(x_1, \dots, x_n) = 0 \end{cases}$$

Notation vectorielle : $\vec{X} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$

Au voisinage de \vec{X} , on peut écrire un développement de Taylor de chacune des fonctions f_i sous la forme classique suivante :

$$f_i(\vec{X} + \delta\vec{X}) = f_i(\vec{X}) + \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial x_j}(\vec{X}) \delta x_j + o(\|\delta\vec{X}\|^2)$$

Le principe de la méthode de Newton- Raphson repose sur les hypothèses suivantes :

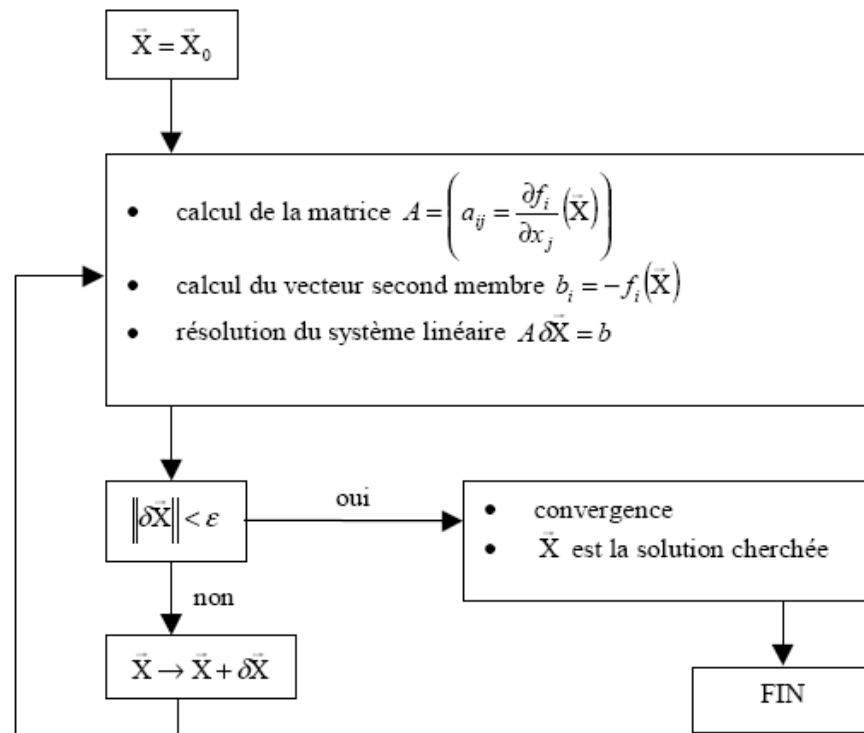
- le vecteur $\vec{\delta X}$ n'est pas très éloigné de la solution cherchée,
- on cherche alors $\vec{\delta X}$ de sorte que $\vec{X} + \vec{\delta X}$ se rapproche encore de la solution,
- on néglige tous les termes au-delà du second ordre dans le développement de Taylor,
- on itère le processus jusqu'à ce que le terme correctif $\vec{\delta X}$ soit assez faible.

Il en résulte alors le système d'équations suivant :

$$f_i(\vec{X} + \vec{\delta X}) \cong f_i(\vec{X}) + \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial x_j}(\vec{X}) \delta x_j = 0 \Rightarrow \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial x_j}(\vec{X}) \delta x_j = -f_i(\vec{X})$$

On obtient alors un système linéaire de n équations à n inconnues qui sont les composantes du vecteur $\vec{\delta X}$.

La méthode de Newton- Raphson utilise l'organigramme suivant :



Annexe n° 2. Protocole de préparation de la smectite sodique

On a fait subir à la bentonite de Maghnia des lavages afin de la « purifier » avant de commencer différentes expériences réalisées en batch, dans le but de caractériser les interactions chimiques entre les cations uranyles et l'argile. Le protocole de préparation de la smectite sodique comprend plusieurs étapes. La première partie est destinée à la purification minéralogique et à la saturation proprement dites du matériau, par mise en contact de l'argile avec des solutions assez concentrées. Cette étape est suivie de rinçages, puis la mise en forme s'achève par le séchage, le broyage et le tamisage de l'argile.

Les différentes étapes pour la préparation de la smectite sodique s'enchaînent comme suit :

- Dispersion de 300 g d'argile environ dans 4 litres d'eau distillée. Cette suspension est placée sous agitation pendant environ 24h.
- Séparation par décantation. Dans le fond éprouvettes se trouvent les particules les plus lourdes, qui sont éliminées.
- Redispersion dans une solution de NaCl 1M, avec ajustement du pH à une valeur de 3 environ par ajout de HNO₃. La suspension est agitée dans un premier temps, puis laissée à décanter. Cette étape dont la durée est de un jour environ, doit permettre de dissoudre les phases minérales secondaires solubles (e.g. la calcite).
- Elimination du surnageant (2 à 3 litres) et remplacement par une solution de chlorure de sodium 1M. Ce mélange est agité pendant 1 journée, avant de laisser la phase argileuse sédimenter.
- Le surnageant (environ 2 litres) est remplacé par une solution de NaCl 1M. Le pH est ajusté à 8 environ par ajout de NaOH. Ce système est soumis à une agitation pendant une journée. Le but de cette étape est de saturer les sites échangeurs de l'argile par des ions sodiques. Le matériau lavé est séché sous hotte ventilée puis broyé et enfin tamisé.

Annexe n° 3. Résultats d'analyse granulométrique

Result: Analysis Table

ID: Smectite sodique	Run No: 3	Measured: 25.1.110 11:21
File: DEFAULT	Rec. No: 122	Analy sed: 25.1.110 11:21
Path: C:\SIZERMU\DATA\		Source: Analy sed

Sampler: MS1	Measured Beam Obscuration: 13.4 %
Presentation: 4OHD	Analysis: Poly disperse
Modifications: None	Residual: 0.585 %

Conc. = 0.0031 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³	S.S.A.= 4.3311 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 2.37 um	D[3, 2] = 1.39 um
D(v, 0.1) = 0.67 um	D(v, 0.5) = 1.83 um	D(v, 0.9) = 4.26 um
Span = 1.959E+00	Uniformity = 6.981E-01	

Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.31	0.68	1.95	8.69	12.21	0.14	76.32	0.00
0.36	1.34	2.28	8.32	14.22	0.19	88.91	0.00
0.42	2.00	2.65	7.49	16.57	0.23	103.58	0.00
0.49	2.64	3.09	6.34	19.31	0.23	120.67	0.00
0.58	3.28	3.60	5.02	22.49	0.19	140.58	0.00
0.67	3.95	4.19	3.70	26.20	0.12	163.77	0.00
0.78	4.65	4.88	2.51	30.53	0.04	190.80	0.00
0.91	5.41	5.69	1.54	35.56	0.00	222.28	0.00
1.06	6.24	6.63	0.84	41.43	0.00	258.95	0.00
1.24	7.10	7.72	0.40	48.27	0.00	301.68	0.00
1.44	7.91	9.00	0.18	56.23	0.00		
1.68	8.51	10.48	0.11	65.51	0.00		
1.95		12.21		76.32	0.00		

Result: Analysis Table

ID: Alumine	Run No: 3	Measured: 12.9.98 13:54
File: DEFAULT	Rec. No: 73	Analysed: 12.9.98 13:54
Path: C:\SIZERMU\DATA\		Source: Analysed

Sampler: MS1	Measured Beam	Obscuration: 14.8 %
Presentation: 40HD	Analysis: Poly disperse	Residual: 3.694 %
Modifications: None		

Conc. = 0.0082 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³	S.S.A. = 2.0493 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 9.01 um	D[3, 2] = 2.93 um
D(v, 0.1) = 0.91 um	D(v, 0.5) = 7.70 um	D(v, 0.9) = 18.30 um
Span = 2.258E+00	Uniformity = 6.835E-01	

Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.31		1.95		12.21		76.32	
0.36	0.57	2.28	1.09	14.22	7.13	88.91	0.00
0.42	1.06	2.65	1.46	16.57	6.20	103.58	0.00
0.49	1.45	3.09	2.00	19.31	4.97	120.67	0.00
0.58	1.70	3.60	2.72	22.49	3.62	140.58	0.00
0.67	1.81	4.19	3.59	26.20	2.37	163.77	0.00
0.78	1.78	4.88	4.56	30.53	1.39	190.80	0.00
0.91	1.66	5.69	5.55	35.56	0.71	222.28	0.00
1.06	1.48	6.63	6.45	41.43	0.28	258.95	0.00
1.24	1.29	7.72	7.18	48.27	0.05	301.68	0.00
1.44	1.16	9.00	7.66	56.23	0.00		
1.68	0.70	10.48	7.84	65.51	0.00		
1.95	0.87	12.21	7.67	76.32	0.00		

Result: Analysis Table

ID: Quartz	Run No: 3	Measured: 12.9.98 13:41
File: DEFAULT	Rec. No: 67	Analysed: 12.9.98 13:41
Path: C:\SIZERMU\DATA\		Source: Analysed

Sampler: MS1	Measured Beam	Obscuration: 16.7 %
Presentation: 40HD	Analysis: Poly disperse	Residual: 1.326 %
Modifications: None		

Conc. = 0.0203 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³	S.S.A. = 0.9304 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 34.25 um	D[3, 2] = 6.45 um
D(v, 0.1) = 3.83 um	D(v, 0.5) = 25.13 um	D(v, 0.9) = 79.31 um
Span = 3.004E+00	Uniformity = 9.101E-01	

Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.31		1.95		12.21		76.32	
0.36	0.24	2.28	0.52	14.22	4.17	88.91	4.33
0.42	0.45	2.65	0.63	16.57	4.62	103.58	3.46
0.49	0.62	3.09	0.77	19.31	4.95	120.67	2.33
0.58	0.73	3.60	0.93	22.49	5.18	140.58	1.03
0.67	0.78	4.19	1.11	26.20	5.31	163.77	0.00
0.78	0.77	4.88	1.33	30.53	5.38	190.80	0.00
0.91	0.70	5.69	1.58	35.56	5.45	222.28	0.00
1.06	0.61	6.63	1.89	41.43	5.49	258.95	0.00
1.24	0.51	7.72	2.25	48.27	5.49	301.68	0.00
1.44	0.44	9.00	2.68	56.23	5.42		
1.68	0.42	10.48	3.16	65.51	5.24		
1.95	0.45	12.21	3.67	76.32	4.90		

Méthode de Dosage de l'uranium par la méthode fluorimétrique

Le FLUORIMETRE URANUS 2, un appareil destiné pour la mesure de la teneur en éléments chimiques dans un échantillon, il est utilisé dans cette étude pour la détermination de l'uranium dans les solutions aqueuses après les essais de sorption en discontinu sur la smectite sodique.

Principe de fonctionnement :

Un échantillon contenant de l'uranium, excité par une source lumineuse UV, réémet par fluorescence un flux lumineux, de longueur d'onde 540 nm, dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en uranium.

Accessoires:

- Nacelles : les nacelles sont en platine de 10mm de diamètre. Ce métal a été choisi pour sa neutralité chimique et sa résistance mécanique aux hautes températures.
- Disque porte échantillons.

Pour la préparation des échantillons on dispose des éléments suivants :

- Epiradiateur.
- Pastilles de flux : NaF 10%, Na₂CO₃ 90%.
- Bec Mecker adapté à la chauffe simultanée de 18 nacelles.
- Grille en Cupro-Nickel.

Mode opératoire :

Le mode opératoire pour l'analyse de l'uranium dans les solutions aqueuses est le suivant:

- Préparation de l'échantillon : concentration ou dilution de la prise d'échantillon.
- Disposition des nacelles sur une toile nickral, les nacelles ne doivent pas se toucher.
- Ajout de carbonate de sodium et de fluorure de sodium.
- Mise en place de l'échantillon : l'échantillon est placé dans une nacelle en platine de capacité 0,1 ml.
- la nacelle est insérée dans un disque pouvant contenir 18 nacelles.

Gamme de mesure : de 10^{-3} à 10^2 µg d'uranium par échantillon.

Annexe n°5 : Valeurs des coefficients de distribution K_d

Valeurs des coefficients de distribution d'uranium obtenues avec la smectite -Na en fonction du pH et de la force ionique, $[U(VI)]_i = 1 \text{ mg/L}$.

U (VI)-smectite- Na	pH \pm 0,2	K_d (mL/g)	log K_d
I=0,001 M	2,4	2936,42	3,46
	3,2	4298,46	3,63
	4,06	6202,41	3,79
	5,1	7805,64	3,89
	6,03	11606,53	4,06
	6,56	15027,95	4,17
	7,12	32179,73	4,50
	8,12	7156,96	3,85
	8,64	3484,06	3,54
	9,23	1470,83	3,16
	9,94	811,30	2,90
I=0,01 M	2,12	844,44	2,92
	3,14	1149,07	3,06
	4,1	1525,11	3,18
	5,18	2260,90	3,35
	6,09	3806,63	3,58
	6,62	7276,04	3,86
	7,07	13909,22	4,14
	8,22	2738,34	3,43
	8,75	1042,73	3,01
	9,3	740,07	2,86
	9,86	470,49	2,67
I=0,1 M	2,33	59,09	1,77
	3,28	137,02	2,13
	4,12	299,61	2,47
	5,08	754,07	2,87
	6,17	2030,36	3,30
	6,68	2864,73	3,45
	7,1	4779,83	3,67
	8,02	1310,93	3,11
	8,59	953,06	2,9
	9,04	659,55	2,81
	9,79	360,28	2,55

Valeurs des coefficients de distribution d'U (VI) obtenues avec la smectite -Na en fonction du pH et de la force ionique, $[U(VI)]_i = 5 \text{ mg/L}$.

U (VI)-smectite- Na	pH± 0,2	K_d (mL/g)	log K_d
I=0,001 M	2,43	2166,66	3,33
	3,22	3308,07	3,51
	4,52	4976,45	3,69
	5,15	6220,43	3,79
	6,13	7487,22	3,87
	6,66	11047,34	4,04
	7,2	35731,88	4,55
	8,05	5417,15	3,73
	8,53	2595,97	3,41
	9,13	1216,44	3,08
	9,84	683,71	2,83
I=0,01 M	2,12	730,31	2,86
	3,14	1017,45	3,00
	4,1	1412,77	3,15
	5,18	1812,67	3,25
	6,09	2950,65	3,46
	6,62	4665,28	3,66
	7,07	6820,64	3,833
	8,22	2535,82	3,40
	8,75	853,17	2,931
	9,3	657,94	2,81
	9,86	423,87	2,62
I=0,1 M	2,33	15,57	1,19
	3,28	44,36	1,64
	4,12	105,91	2,02
	5,08	284,31	2,45
	6,17	647,31	2,811
	6,68	1550,86	3,19
	7,1	3165,68	3,50
	8,02	2035,49	3,30
	8,59	784,68	2,89
	9,04	547,99	2,73
	9,79	327,54	2,51

Valeurs des coefficients de distribution d'U (VI) obtenues avec la smectite -Na en fonction du pH et de la force ionique, $[U(VI)]_i = 10 \text{ mg/L}$.

U (VI)-smectite- Na	pH± 0,2	K_d (mL/g)	log K_d
I=0,001 M	2,25	2081,31	3,32
	3,11	2654,57	3,42
	4,09	3474,56	3,54
	5,2	4946,62	3,69
	6,13	6532,34	3,81
	6,62	8241,25	3,91
	7,03	18657,08	4,27
	8,15	4234,84	3,62
	8,69	2162,40	3,33
	9,07	1096,93	3,04
	9,79	607,91	2,78
	I=0,01 M	2,12	625,11
3,14		880,45	2,94
4,1		1159,47	3,06
5,18		1567,82	3,19
6,09		2365,32	3,37
6,62		4212,53	3,62
7,07		5086,59	3,70
8,22		2178,09	3,33
8,75		638,69	2,80
9,3		428,50	2,63
9,86		300,12	2,47
I=0,1 M		2,33	13,24
	3,28	51,02	1,70
	4,12	154,27	2,18
	5,08	485,41	2,68
	6,17	982,79	2,99
	6,68	1394,65	3,14
	7,1	1831,00	3,26
	8,02	843,36	2,92
	8,59	424,72	2,62
	9,04	339,48	2,53
	9,79	173,30	2,23

Valeurs des coefficients de distribution d'U (VI) obtenues avec la smectite -Na en fonction du pH et de la force ionique, $[U(VI)]_i = 20 \text{ mg/L}$.

U (VI)-smectite- Na	pH± 0,2	K_d (mL/g)	log K_d	
I=0,001 M	2,4	1612,37	3,20	
	3,2	2073,34	3,31	
	4,1	3066,33	3,48	
	5,1	4190,43	3,62	
	6,0	4746,58	3,67	
	6,6	6238,54	3,79	
	7,1	9851,96	3,99	
	8,1	3430,81	3,53	
	8,6	1805,20	3,25	
	9,2	911,23	2,95	
	9,8	560,22	2,74	
	I=0,01 M	2,12	529,65	2,72
		3,14	730,61	2,86
4,10		934,72	2,97	
5,18		1228,30	3,08	
6,09		1831,00	3,26	
6,62		4151,16	3,61	
7,07		7276,04	3,86	
8,22		2526,63	3,40	
8,75		1388,21	3,14	
9,30		579,44	2,76	
9,86		439,319	2,64	
I=0,1 M		2,33	7,87	0,89
		3,28	47,46	1,67
	4,12	236,81	2,37	
	5,08	453,10	2,65	
	6,17	1075,79	3,03	
	6,68	1795,68	3,25	
	7,10	2085,31	3,31	
	8,02	1078,78	3,03	
	8,59	544,71	2,73	
	9,04	449,30	2,65	
	9,79	347,74	2,54	

Annexe n° : 6
Le fichier d'entrée (input) utilisé par le code FITEQL 4.0 pour la
modélisation du titrage potentiométrique de la l'alumine

```
' : PROGRAM:      FITEQL 4.0
' : FILENAME:     FIT4D20.F40
' : DESCRIPTION:  Potentiometric titration of Alumina, Diffuse Layer Model
```

```

1
1
1
1
1
1
20
  2      1      0      5      1      0
1 XOH      -3.000  1.000E-03
160 PSI     -1.000  0.000E+00
50 H[+]     0.000  0.000E+00

50 H[+]     0.000      50  1
100 OH[-]   -13.800     50 -1
1050 XO2[+]  7.000      1  1 160  1  50  1
  1 XOH      0.000      1  1
1100 XO[-]  -9.000      1  1 160 -1  50 -1
```

```

50 H[+]
100 OH[-]
1050 XO2[+]
  1 XOH
1100 XO[-]
```

```

2 129.0000  8.1740
0.1000     1.0000
```

```

  2      1      0
1050
1100
  1
```

```
0          '*NDIS
```

```

1  18
  T      logX      DAD
50      50      0
'* H[+]   H[+]   Dilution
1  9.900D-04 -5.030000  0.990100
2  7.440D-04 -5.920000  0.992500
3  4.980D-04 -6.795000  0.995000
4  3.980D-04 -7.069000  0.996000
5  2.990D-04 -7.380000  0.997000
6  2.240D-04 -7.586000  0.997800
7  1.750D-04 -7.721000  0.998300
8  1.250D-04 -7.853000  0.998800
9  7.500D-05 -7.989000  0.999300
10 2.500D-05 -8.191000  0.999800
11 0.000D+00 -8.313000  1.000000
12 -5.000D-05 -8.496000  0.999500
```

13	-1.000D-04	-8.682000	0.999000
14	-1.500D-04	-8.851000	0.998500
15	-2.000D-04	-8.949000	0.998000
16	-2.490D-04	-9.080000	0.997500
17	-3.490D-04	-9.334000	0.996500
18	-4.480D-04	-9.553000	0.995500

0 0 0 '* NST%, NSX%, KUWSOS

'* Graph Information

3 50 1 18

3 50 1 18 1

4 50 1 18 2

2 50 1 18 3

1 0 1 18 2

1 0 1 18 1

1 0 1 18 2

3 1.000E+01 5.000E+00 1.000E+00

1 1.000E-03 -5.000E-04 5.000E-04

Goodness of Fit - Diffuse Layer Model

Title

'Graph

pH

'X - Axis

Title

Group II Component: H[+] - T, S, Y

'Y - Axis

Title

Le fichier de sortie (output) obtenu par le code FITEQL 4.0 pour la modélisation du titrage potentiométrique de la l'alumine

Input File: C:\FITEQL4\FITDATA\FIT4D20.F40
 Output File: C:\FITEQL4\FITDATA\FIT4D20.OUT
 Problem Description: Potentiometric titration of Alumina, Diffuse Layer Model

TABLE 1 Chemical Equilibrium Problem

TABLE 1.1 Components

#	ID	COMPONENT	X	LOG X	T	TYPE
1	1	XOH	1.000D-03	-3.000	1.000D-03	I -T
2	160	PSI	1.000D-01	-1.000	0.000D+00	I -T
3	50	H[+]	1.000D+00	0.000	0.000D+00	II -T,X

TABLE 1.2.1 Species, log K, and Stoichiometry Matrix A

ID#	NAME	LOG K	XOH	PSI	H[+]
1	50 H[+]	0.000	0.000	0.000	1.000
2	100 OH[-]	-13.800	0.000	0.000	-1.000
3	1050 XOH2[+]	7.000	1.000	1.000	1.000
4	1 XOH	0.000	1.000	0.000	0.000
5	1100 XO[-]	-9.000	1.000	-1.000	-1.000

TABLE 1.2.2 Species, log K, and Stoichiometry Matrix B

ID#	NAME	LOG K	XOH	PSI	H[+]
1	50 H[+]	0.000	0.000	0.000	1.000
2	100 OH[-]	-13.800	0.000	0.000	-1.000
3	1050 XOH2[+]	7.000	1.000	1.000	1.000
4	1 XOH	0.000	1.000	0.000	0.000
5	1100 XO[-]	-9.000	1.000	-1.000	-1.000

TABLE 1.3 Electric Double Layer Model

Gouy - Chapman Model

S (M²/G) = 1.290D+02 A (g/L) = 8.174D+00
 Electrolyte Concentration (mol/L) = 1.000D-01
 Electrolyte Valence = 1.000D+00

TABLE 1.4 Optimize K for Species:

1050 XOH2[+]
 1100 XO[-]

TABLE 1.5 Optimize T for Components:

1 XOH

TABLE 2 Input Data for Verification -
 Serial Data and Estimated Standard Deviation
 TABLE 2.1 Total Concentration for Components

#	H[+]
1	9.900D-04
2	7.440D-04
3	4.980D-04
4	3.980D-04
5	2.990D-04
6	2.240D-04
7	1.750D-04
8	1.250D-04
9	7.500D-05
10	2.500D-05
11	0.000D+00
12	-5.000D-05
13	-1.000D-04
14	-1.500D-04
15	-2.000D-04
16	-2.490D-04
17	-3.490D-04
18	-4.480D-04

TABLE 2.2 Free Concentration for Components

#	LOG H[+]
1	-5.030000
2	-5.920000
3	-6.795000
4	-7.069000
5	-7.380000
6	-7.586000
7	-7.721000
8	-7.853000
9	-7.989000
10	-8.191000
11	-8.313000
12	-8.496000
13	-8.682000
14	-8.851000
15	-8.949000
16	-9.080000
17	-9.334000
18	-9.553000

Table 2.3 Dilution Factors:

#	Factor
1	9.901D-01
2	9.925D-01
3	9.950D-01
4	9.960D-01
5	9.970D-01
6	9.978D-01
7	9.983D-01
8	9.988D-01
9	9.993D-01
10	9.998D-01
11	1.000D+00
12	9.995D-01
13	9.990D-01
14	9.985D-01
15	9.980D-01
16	9.975D-01
17	9.965D-01
18	9.955D-01

TABLE 2.4 Estimated Standard Deviation of Total Concentration

Component	Relative	Absolute
H[+]	1.000D-02	1.000D-06

TABLE 2.5 Estimated Standard Deviation of Free Concentration

Component	Relative	Absolute
H[+]	2.303D-02	0.000D+00

TABLE 3 Values of Adjustable Parameters at each Iteration

	GK(XOH2[+])	GK(XO[-])	T(XOH)	WSOS/DF
0	7.00000	-9.00000	1.000D-03	710.62412
1	7.47785	-8.96971	8.939D-04	123.92593
2	7.64823	-8.98031	1.031D-03	9.70071
3	7.68395	-8.95494	1.025D-03	8.70759
4	7.68716	-8.95242	1.024D-03	8.69185
5	7.68732	-8.95227	1.024D-03	8.69147
**** Optimization Procedure Converged ****				
5	7.68732	-8.95227	1.024D-03	8.69147

TABLE 4 Description of Chemical Equilibrium

TABLE 4.1 Description of Chemical Equilibrium: T, Y

	T XOH	T PSI	T H[+]	Y H[+]
1	1.014D-03	9.618D-04	9.900D-04	-1.883D-05
2	1.016D-03	7.830D-04	7.440D-04	4.023D-05
3	1.019D-03	4.813D-04	4.980D-04	-1.660D-05
4	1.020D-03	3.855D-04	3.980D-04	-1.256D-05
5	1.021D-03	2.820D-04	2.990D-04	-1.730D-05
6	1.022D-03	2.168D-04	2.240D-04	-7.739D-06
7	1.022D-03	1.754D-04	1.750D-04	-3.634D-07
8	1.023D-03	1.358D-04	1.250D-04	9.716D-06
9	1.023D-03	9.573D-05	7.500D-05	1.920D-05
10	1.024D-03	3.710D-05	2.500D-05	9.643D-06
11	1.024D-03	1.956D-06	0.000D+00	-1.298D-06
12	1.024D-03	-5.078D-05	-5.000D-05	-5.758D-06
13	1.023D-03	-1.049D-04	-1.000D-04	-1.255D-05
14	1.022D-03	-1.551D-04	-1.500D-04	-1.630D-05
15	1.022D-03	-1.847D-04	-2.000D-04	1.232D-06
16	1.021D-03	-2.250D-04	-2.490D-04	4.893D-06
17	1.020D-03	-3.062D-04	-3.490D-04	8.600D-06
18	1.019D-03	-3.794D-04	-4.480D-04	1.195D-05

TABLE 4.2 Description of Chemical Equilibrium: log C

	H[+]	OH[-]	XOH2[+]	XOH	XO[-]
1	-5.030	-8.770	-3.017	-4.286	-6.820
2	-5.920	-7.880	-3.104	-3.645	-5.451
3	-6.795	-7.005	-3.295	-3.313	-4.595
4	-7.069	-6.731	-3.372	-3.255	-4.404
5	-7.380	-6.420	-3.465	-3.209	-4.218
6	-7.586	-6.214	-3.531	-3.187	-4.109
7	-7.721	-6.079	-3.575	-3.177	-4.043
8	-7.853	-5.947	-3.620	-3.168	-3.982
9	-7.989	-5.811	-3.667	-3.162	-3.922
10	-8.191	-5.609	-3.740	-3.157	-3.839
11	-8.313	-5.487	-3.786	-3.156	-3.791

12	-8.496	-5.304	-3.858	-3.158	-3.722
13	-8.682	-5.118	-3.936	-3.163	-3.656
14	-8.851	-4.949	-4.012	-3.172	-3.598
15	-8.949	-4.851	-4.058	-3.179	-3.565
16	-9.080	-4.720	-4.123	-3.190	-3.522
17	-9.334	-4.466	-4.260	-3.219	-3.442
18	-9.553	-4.247	-4.393	-3.253	-3.377

TABLE 4.3 Description of Chemical Equilibrium: C (mol/L)

	H[+]	OH[-]	XOH2[+]	XOH	XO[-]
1	9.333D-06	1.698D-09	9.620D-04	5.175D-05	1.513D-07
2	1.202D-06	1.318D-08	7.866D-04	2.263D-04	3.538D-06
3	1.603D-07	9.886D-08	5.067D-04	4.868D-04	2.540D-05
4	8.531D-08	1.858D-07	4.250D-04	5.555D-04	3.945D-05
5	4.169D-08	3.802D-07	3.426D-04	6.178D-04	6.054D-05
6	2.594D-08	6.109D-07	2.946D-04	6.494D-04	7.777D-05
7	1.901D-08	8.337D-07	2.660D-04	6.658D-04	9.054D-05
8	1.403D-08	1.130D-06	2.400D-04	6.785D-04	1.042D-04
9	1.026D-08	1.545D-06	2.153D-04	6.884D-04	1.196D-04
10	6.442D-09	2.460D-06	1.820D-04	6.969D-04	1.449D-04
11	4.864D-09	3.258D-06	1.638D-04	6.984D-04	1.618D-04
12	3.192D-09	4.966D-06	1.387D-04	6.954D-04	1.895D-04
13	2.080D-09	7.621D-06	1.159D-04	6.863D-04	2.208D-04
14	1.409D-09	1.125D-05	9.738D-05	6.727D-04	2.524D-04
15	1.125D-09	1.409D-05	8.754D-05	6.622D-04	2.722D-04
16	8.318D-10	1.905D-05	7.539D-05	6.457D-04	3.004D-04
17	4.634D-10	3.420D-05	5.495D-05	6.044D-04	3.611D-04
18	2.799D-10	5.662D-05	4.045D-05	5.591D-04	4.199D-04

TABLE 4.4 Description of Chemical Equilibrium: log X

	XOH	PSI	H[+]
1	-4.286	-1.388	-5.030
2	-3.645	-1.226	-5.920
3	-3.313	-0.875	-6.795
4	-3.255	-0.735	-7.069
5	-3.209	-0.563	-7.380
6	-3.187	-0.445	-7.586
7	-3.177	-0.365	-7.721
8	-3.168	-0.286	-7.853
9	-3.162	-0.203	-7.989
10	-3.157	-0.079	-8.191
11	-3.156	-0.004	-8.313
12	-3.158	0.108	-8.496
13	-3.163	0.222	-8.682
14	-3.172	0.324	-8.851
15	-3.179	0.383	-8.949
16	-3.190	0.460	-9.080
17	-3.219	0.605	-9.334
18	-3.253	0.725	-9.553

TABLE 4.5 Description of Chemical Equilibrium: X (mol/L)

	XOH	PSI	H[+]
1	5.175D-05	4.092D-02	9.333D-06
2	2.263D-04	5.939D-02	1.202D-06
3	4.868D-04	1.334D-01	1.603D-07
4	5.555D-04	1.842D-01	8.531D-08
5	6.178D-04	2.732D-01	4.169D-08
6	6.494D-04	3.593D-01	2.594D-08
7	6.658D-04	4.317D-01	1.901D-08
8	6.785D-04	5.181D-01	1.403D-08
9	6.884D-04	6.265D-01	1.026D-08
10	6.969D-04	8.331D-01	6.442D-09
11	6.984D-04	9.904D-01	4.864D-09
12	6.954D-04	1.284D+00	3.192D-09
13	6.863D-04	1.668D+00	2.080D-09
14	6.727D-04	2.110D+00	1.409D-09
15	6.622D-04	2.415D+00	1.125D-09
16	6.457D-04	2.884D+00	8.318D-10
17	6.044D-04	4.030D+00	4.634D-10
18	5.591D-04	5.310D+00	2.799D-10

TABLE 4.6 Description of Chemical Equilibrium: Electrostatics

	TO (mol/L)	(C/M^2)	LOG XO	PSIO(V)
1	9.618D-04	8.801D-02	-1.388D+00	8.211D-02
2	7.830D-04	7.165D-02	-1.226D+00	7.254D-02
3	4.813D-04	4.404D-02	-8.749D-01	5.175D-02
4	3.855D-04	3.528D-02	-7.346D-01	4.346D-02
5	2.820D-04	2.581D-02	-5.634D-01	3.333D-02
6	2.168D-04	1.984D-02	-4.446D-01	2.630D-02
7	1.754D-04	1.605D-02	-3.648D-01	2.158D-02
8	1.358D-04	1.243D-02	-2.856D-01	1.690D-02
9	9.573D-05	8.760D-03	-2.031D-01	1.201D-02
10	3.710D-05	3.395D-03	-7.931D-02	4.692D-03
11	1.956D-06	1.790D-04	-4.187D-03	2.477D-04
12	-5.078D-05	-4.647D-03	1.084D-01	-6.414D-03
13	-1.049D-04	-9.602D-03	2.222D-01	-1.314D-02
14	-1.551D-04	-1.419D-02	3.244D-01	-1.919D-02
15	-1.847D-04	-1.690D-02	3.828D-01	-2.265D-02
16	-2.250D-04	-2.059D-02	4.600D-01	-2.721D-02
17	-3.062D-04	-2.802D-02	6.053D-01	-3.581D-02
18	-3.794D-04	-3.472D-02	7.251D-01	-4.289D-02

TABLE 4.8 Estimated Standard Deviation in Experimental Data: ST, SX

	ST H[+]	SX H[+]
1	1.090D-05	2.149D-07
2	8.440D-06	2.769D-08
3	5.980D-06	3.692D-09
4	4.980D-06	1.965D-09
5	3.990D-06	9.601D-10
6	3.240D-06	5.974D-10
7	2.750D-06	4.378D-10
8	2.250D-06	3.231D-10
9	1.750D-06	2.362D-10
10	1.250D-06	1.484D-10
11	1.000D-06	1.120D-10
12	1.500D-06	7.350D-11
13	2.000D-06	4.790D-11
14	2.500D-06	3.246D-11
15	3.000D-06	2.590D-11
16	3.490D-06	1.916D-11
17	4.490D-06	1.067D-11
18	5.480D-06	6.446D-12

TABLE 5 INTERMEDIATE QUANTITIES IN OPTIMIZATION PROCEDURE
VALUES FOR Y OF GROUP II COMPONENT: H[+]

TABLE 5.1 Derivatives for Propagation of Error: (dY/dT), (dY/dX)

	(dY/dT)	(dY/dT)	(dY/dT)	(dY/dX)
XOH	PSI	H[+]	H[+]	
1	8.662D-01	8.692D-02	-1.000D+00	5.861D+00
2	5.411D-01	2.977D-01	-1.000D+00	1.102D+02
3	2.400D-01	4.919D-01	-1.000D+00	9.674D+02
4	1.767D-01	5.325D-01	-1.000D+00	1.750D+03
5	1.193D-01	5.683D-01	-1.000D+00	3.378D+03
6	8.774D-02	5.866D-01	-1.000D+00	5.226D+03
7	6.929D-02	5.963D-01	-1.000D+00	6.977D+03
8	5.260D-02	6.039D-01	-1.000D+00	9.292D+03
9	3.649D-02	6.100D-01	-1.000D+00	1.255D+04
10	1.394D-02	6.152D-01	-1.000D+00	1.984D+04
11	7.330D-04	6.161D-01	-1.000D+00	2.637D+04
12	-1.914D-02	6.143D-01	-1.000D+00	4.091D+04
13	-4.014D-02	6.087D-01	-1.000D+00	6.499D+04
14	-6.060D-02	6.004D-01	-1.000D+00	1.005D+05
15	-7.333D-02	5.942D-01	-1.000D+00	1.303D+05
16	-9.156D-02	5.844D-01	-1.000D+00	1.859D+05
17	-1.319D-01	5.606D-01	-1.000D+00	3.812D+05
18	-1.732D-01	5.346D-01	-1.000D+00	7.328D+05

TABLE 5.2 Terms in Equation for Propagation of Error:

	((dY/dT)*ST)^2, ((dY/dX)*SX)^2	
T	X	
H[+]	H[+]	
1	1.188D-10	1.587D-12
2	7.123D-11	9.306D-12
3	3.576D-11	1.276D-11
4	2.480D-11	1.182D-11
5	1.592D-11	1.052D-11
6	1.050D-11	9.747D-12
7	7.563D-12	9.331D-12
8	5.063D-12	9.011D-12
9	3.063D-12	8.783D-12
10	1.563D-12	8.660D-12
11	1.000D-12	8.724D-12
12	2.250D-12	9.041D-12
13	4.000D-12	9.690D-12
14	6.250D-12	1.064D-11
15	9.000D-12	1.139D-11
16	1.218D-11	1.268D-11
17	2.016D-11	1.655D-11
18	3.003D-11	2.232D-11

TABLE 5.3 Terms in Weighted Sum of Squares

	SY*SY	SY	Y	Y/SY	(Y/SY)^2	T
1	1.204D-10	1.097D-05	-1.883D-05	-1.716D+00	2.945D+00	9.900D-04
2	8.054D-11	8.974D-06	4.023D-05	4.483D+00	2.009D+01	7.440D-04
3	4.852D-11	6.966D-06	-1.660D-05	-2.384D+00	5.683D+00	4.980D-04
4	3.662D-11	6.051D-06	-1.256D-05	-2.075D+00	4.307D+00	3.980D-04
5	2.644D-11	5.142D-06	-1.730D-05	-3.365D+00	1.133D+01	2.990D-04
6	2.024D-11	4.499D-06	-7.739D-06	-1.720D+00	2.958D+00	2.240D-04
7	1.689D-11	4.110D-06	-3.634D-07	-8.842D-02	7.817D-03	1.750D-04
8	1.407D-11	3.751D-06	9.716D-06	2.590D+00	6.708D+00	1.250D-04
9	1.185D-11	3.442D-06	1.920D-05	5.578D+00	3.112D+01	7.500D-05
10	1.022D-11	3.197D-06	9.643D-06	3.016D+00	9.097D+00	2.500D-05
11	9.724D-12	3.118D-06	-1.298D-06	-4.163D-01	1.733D-01	0.000D+00
12	1.129D-11	3.360D-06	-5.758D-06	-1.714D+00	2.937D+00	-5.000D-05
13	1.369D-11	3.700D-06	-1.255D-05	-3.391D+00	1.150D+01	-1.000D-04
14	1.689D-11	4.110D-06	-1.630D-05	-3.967D+00	1.574D+01	-1.500D-04
15	2.039D-11	4.515D-06	1.232D-06	2.729D-01	7.449D-02	-2.000D-04
16	2.486D-11	4.986D-06	4.893D-06	9.813D-01	9.630D-01	-2.490D-04
17	3.671D-11	6.059D-06	8.600D-06	1.419D+00	2.015D+00	-3.490D-04
18	5.235D-11	7.235D-06	1.195D-05	1.652D+00	2.728D+00	-4.480D-04

TABLE 5.3 Terms in Weighted Sum of Squares

	Y/T
1	-1.902D-02
2	5.407D-02
3	-3.334D-02
4	-3.156D-02
5	-5.787D-02
6	-3.455D-02
7	-2.077D-03
8	7.773D-02
9	2.560D-01
10	3.857D-01
11	9.999D+37
12	1.152D-01
13	1.255D-01
14	1.087D-01
15	-6.162D-03
16	-1.965D-02
17	-2.464D-02
18	-2.667D-02

TABLE 6 OPTIMIZATION PROCEDURE
VALUES FOR Y OF GROUP II COMPONENT: H[+]

TABLE 6.1 Derivatives for Normal Matrix:
K*(dY/dK)/SY, T*(dY/dT)/SY, X*(dY/dX)/SY

	K XOH2[+]	K XO[-]	T XOH
1	4.110D+00	-2.453D-02	8.004D+01
2	1.413D+01	-4.901D-01	6.128D+01
3	1.950D+01	-2.728D+00	3.511D+01
4	2.042D+01	-4.200D+00	2.979D+01
5	2.082D+01	-6.487D+00	2.368D+01
6	2.133D+01	-8.662D+00	1.992D+01
7	2.164D+01	-1.042D+01	1.723D+01
8	2.198D+01	-1.246D+01	1.434D+01
9	2.212D+01	-1.482D+01	1.085D+01
10	2.112D+01	-1.808D+01	4.465D+00
11	2.012D+01	-1.996D+01	2.407D-01
12	1.671D+01	-2.067D+01	-5.831D+00
13	1.351D+01	-2.096D+01	-1.110D+01
14	1.090D+01	-2.082D+01	-1.508D+01
15	9.288D+00	-2.004D+01	-1.660D+01
16	7.667D+00	-1.952D+01	-1.876D+01
17	5.181D+00	-1.833D+01	-2.221D+01
18	3.570D+00	-1.695D+01	-2.440D+01

TABLE 6.2 Derivatives for Right Hand Side of Normal Equations:
 $K*(dY/dK)*Y/(SY^2)$, $T*(dY/dT)*Y/(SY^2)$, $X*(dY/dX)*Y/(SY^2)$

	K	K	T
	XOH2[+]	XO[-]	XOH
1	-7.054D+00	4.210D-02	-1.374D+02
2	6.336D+01	-2.197D+00	2.747D+02
3	-4.649D+01	6.504D+00	-8.369D+01
4	-4.239D+01	8.717D+00	-6.182D+01
5	-7.006D+01	2.183D+01	-7.969D+01
6	-3.668D+01	1.490D+01	-3.427D+01
7	-1.914D+00	9.213D-01	-1.524D+00
8	5.692D+01	-3.228D+01	3.714D+01
9	1.234D+02	-8.267D+01	6.052D+01
10	6.369D+01	-5.452D+01	1.347D+01
11	-8.378D+00	8.309D+00	-1.002D-01
12	-2.863D+01	3.542D+01	9.991D+00
13	-4.583D+01	7.108D+01	3.763D+01
14	-4.326D+01	8.260D+01	5.981D+01
15	2.535D+00	-5.470D+00	-4.530D+00
16	7.524D+00	-1.916D+01	-1.841D+01
17	7.353D+00	-2.602D+01	-3.152D+01
18	5.896D+00	-2.800D+01	-4.031D+01

TABLE 7 Optimization Procedure - Final Step

TABLE 7.1 Normal Matrix: Sum of $U*V*(dY/dU)*(dY/dV)/(SY^2)$

	K	K	T
	XOH2[+]	XO[-]	XOH
1 K: XOH2[+]	4.959D+03	-3.423D+03	3.521D+03
2 K: XO[-]	-3.423D+03	4.058D+03	1.003D+03
3 T: XOH	3.521D+03	1.003D+03	1.598D+04

TABLE 7.2 Right Hand Side of Normal Equations: Sum of $U*(dY/dU)*Y/(SY^2)$

	K	K	T
	XOH2[+]	XO[-]	XOH
1	-1.396D-02	-7.834D-04	7.395D-03

TABLE 7.3 Inverse of Normal Matrix = Covariance Matrix:

$S(U,V)*S(U,V)/(U*V)$

	K	K	T
	XOH2[+]	XO[-]	XOH
1 K: XOH2[+]	1.165D-03	1.063D-03	-3.235D-04
2 K: XO[-]	1.063D-03	1.220D-03	-3.108D-04
3 T: XOH	-3.235D-04	-3.108D-04	1.534D-04

TABLE 7.4 Solution to Normal Equations: Delta K/K, Delta T/T, Delta X/X

	K	K	T
	XOH2[+]	XO[-]	XOH
1	-1.949D-05	-1.809D-05	5.892D-06

TABLE 7.5 Statistics

TABLE 7.5.1 Standard Deviation: $S(\text{LOG } K)$, $S(T)$, $S(\text{LOG } X)$

	K	K	T
	XOH2[+]	XO[-]	XOH
1	1.482D-02	1.517D-02	1.268D-05

TABLE 7.5.2 Linear Correlation Coefficients: $S(U,V)^2/S(U,U)*S(V,V)$

	K	K	T
	XOH2[+]	XO[-]	XOH
1 K: XOH2[+]	1.000D+00	8.915D-01	-7.652D-01
2 K: XO[-]	8.915D-01	1.000D+00	-7.185D-01
3 T: XOH	-7.652D-01	-7.185D-01	1.000D+00