



# Étude de la rétention de Cs<sup>+</sup> et Eu<sup>3+</sup> par les phases CSH

Pointeau Ingmar<sup>(1,2)</sup>, Marmier Nicolas<sup>(1)</sup>, Fromage Francine<sup>(1)</sup>, Fedoroff Michel<sup>(3)</sup> et Giffaut Eric<sup>(2)</sup>

1) GRECI, Université de Reims, BP1039 51687 REIMS Cedex, France

2) ANDRA, 1/7 rue Jean-Monnet, 92298 Châtenay-Malabry Cedex, France

3) CECM, CNRS, 15 rue Georges Urbain, 94407 Vitry-sur-Seine, France

L'objectif de cette étude est d'identifier les mécanismes de fixation des RN (radionucléides) par les ciments/bétons utilisés dans les BO (barrières ouvragées) ou les conteneurs de stockage. Le ciment hydraté est un matériaux complexe, constitué de plusieurs sous-phases dont les proportions et les compositions évoluent au cours de son vieillissement. Il est donc nécessaire dans un premier temps de simplifier le système et les phases CSH ( $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,6 < x < 2,0$ ) ont ainsi été retenues afin de simuler le comportement du ciment.

Les eaux d'équilibre des ciments étant fortement basiques, les premières études sur la rétention des RN (comme le nickel ou l'euprotium) portaient essentiellement sur des mesures de limites de solubilité. Par la suite certains travaux (Ewart[1990], Omotoso[1998]) se sont orientés sur des mécanismes de sorption pour expliquer la rétention des cations trivalents par les ciments. Mais ces études se limitent encore actuellement à des études spectroscopiques et à des mesures de Kd. D'autres travaux (Heath[1996] et Baston[1995]) proposent d'appliquer les SCMs (Surface Complexation Models) au cas de la rétention des RN par les ciments, ces modèles ayant déjà été appliqués avec succès matériaux complexes tels que les argiles (Bayens[1997]).

L'utilisation des SCMS nécessite de connaître certains paramètres microscopiques (densités de sites, surface spécifique, ...) et les constantes d'acidité des sites de surface. En l'absence de ces données, l'ajustement d'un trop grand nombre de paramètres rend les calculs incertains. Aussi la première étape a été de réaliser un titrage acide sur les CSH et de développer un modèle couplant les mécanismes de dissolution et de sorption afin de déterminer les constantes d'acidité de surface. Pour cela la base structurale de la tobermorite (structure proche de celles des CSH) définie par Hamid[1981] est utilisée dans la modélisation du titrage de la phase CSH (rapport Ca/Si = 0.83). Les équilibres de surface et de solubilité introduits dans le modèle sont définis dans le tableau ci-dessous. Les constantes d'équilibre ont été obtenues par lissage des courbes expérimentales (pH, [Ca], [Si] en fonction de la quantité de proton ajoutée) avec le code de spéciation PHREEQC. Ce modèle n'est valable que pour des CSH de rapport Ca/Si < 0.9.

|                          | Réaction d'équilibre   | Log K        |
|--------------------------|--|--------------|
| Equilibres de solubilité | $\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9\text{H}_2 + 4\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$ | 24.9 ± 0.1   |
|                          | $\text{SiO}_2(\text{am}) + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$   | -2.70 ± 0.05 |
| Equilibres de surface    | $>\text{SiOH} \leftrightarrow >\text{SiO}^- + \text{H}^+$  | -3.3 ± 0.1   |
|                          | $>\text{SiOH} + \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow >\text{SiOCaOH}_2^+ + \text{H}^+$                                      | -13.6 ± 0.1  |

Ce modèle a ensuite été validé par calculs prédictifs (sans ajustements) pour un ratio solide/liquide différent ainsi que sur une CSH 0,66. Dans chaque cas les résultats expérimentaux ont corroboré les prédictions. Une fois ces constantes établies, il est possible d'étudier la rétention des RN.

Bien que le césium soit connu pour être peu retenu par les ciments, son étude est entreprise puisqu'il ne précipite ni ne se complexe dans les solutions d'équilibres de ciment, ce qui permet de mieux caractériser la surface des CSH par des essais de saturation de sites. Des isothermes de sorption ont permis de confirmer les résultats déjà observés dans la littérature (Aggarwal[1990], Faucon[1997]) : sa fixation diminue quand le ratio Ca/Si augmente ainsi que lorsque la force ionique augmente. Une modélisation par SCMs est actuellement à l'essai.

L'euporium a été choisi dans l'étude des trivalents en raison de ses propriétés luminescentes. Comme les analyses spectroscopiques nécessitent des concentrations initiales en europium ( $\approx 10^{-4}\text{M}$ ) supérieures à sa limite de solubilité dans de tels pH ( $\approx 10^{-10}\text{M}$ ), la première étape a consisté à vérifier si  $\text{Eu}^{3+}$  précipitait ou non en solution. La luminescence laser a permis de montrer que l'environnement de  $\text{Eu}^{3+}$  retenu dans le précipité (identifié par DRX comme  $\text{Eu}(\text{OH})_3$ ), était très différent de celui de  $\text{Eu}^{3+}$  retenu par le mélange CSH et de son eau d'équilibre où deux sites majeurs intervenaient alors dans sa fixation :

- un site à durée de vie longue, très semblable à un type de site de  $\text{Eu}^{3+}$  dopé dans les CSH, et qui caractériserait  $\text{Eu}^{3+}$  inséré dans la structure des CSH.
- un site à durée de vie courte qui ne se retrouve pas pour  $\text{Eu}^{3+}$  dopé dans les CSH, et qui correspondrait à un environnement de surface hydroxydé, donc par fixation de type complexation ou précipitation de surface. Ces résultats corroborent les travaux de Ewart[1990], Omotoso[1998].

Des analyses effectuées par DRX et MEB haute résolution-EDX n'ont pas non plus mis en évidence de formation de précipité d'hydroxyde d'euporium ou de modifications de structure détectables. Une analyse XPS a montré que l'euporium était très localisé en surface (les rapports atomiques sont de  $\text{Eu}/\text{Si}_{\text{total}}=0.01$  et  $\text{Eu}/\text{Si}_{\text{XPS}}=0.26$ ) ce qui laisserait penser que le site dominant serait celui de l'euporium hydroxydé en surface.

Pour la poursuite des travaux il est prévu de compléter les analyses de solides par des études RMN du solide et d'étudier la rétention des cations divalents nickel et plomb.

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- AGGARWAL, S., ANGUS, M.J. AND TYSON, A. WASTE MANAGEMENT. 1990. VOL 2.
- BASTON, G.M.N. ; BERRY, J.A. ; BROWSWORD, M. ; HEATH, T.G. ; TWEED, C.J. AND WILLIAMS, S.J., MAT. RES. SOC. SYMPPROC. 1995, 353, 957-964.
- BAYENS, B. ; BRADBURY, M.H., JOUR. CONT. HYDRO. 1997, 27, 199-222 AND 223-248.
- EWART, F.T.;GLASSER, F.P.; GROVES, G. ; JAPPY, J. ; MCCROHON, R. ; MOSELEY, P.T.; RODGER, S. AND RICHARDSON, I. DOE REPORT NO : DOE/RW/90/065. 1990.
- FAUCON, P., CHARPENTIER, T., HENOCQ, P., PETIT, J.C., VIRLET, J., ADENOT, F. MAT.RES.SOC.SYMPPROC. 1998 .VOL.506.
- HAMID, S.A. ZEITSCHRIFT FUR KRITALLOGRAPHIE. 1981, 154, 189-198.
- HEATH, T.G. ; ILETT, D.J. ; TWEED, C.J. MAT. RES. SOC. SYMP. PROC. 1996, 412, 443-449.
- OMOTOSO, O.E.; G.IVEY, G. ; MIKULA, R. J. HAZARD. MATER. 1998, 30, 1-28.