



Université catholique de Louvain

Faculté des Sciences
Laboratoire de Géologie et Minéralogie

The geochemical behaviour of uranium in the Boom Clay

*Thèse présentée en vue de l'obtention
du grade de Docteur en Sciences
par*

Grégory Delécaut

Louvain-la-Neuve
Année académique 2003-2004



Université catholique de Louvain

Faculté des Sciences
Laboratoire de Géologie et Minéralogie

The geochemical behaviour of uranium in the Boom Clay

*Thèse présentée en vue de l'obtention
du grade de Docteur en Sciences
par*

Grégory Delécaut

Jury:

Prof. Ph. Sonnet (UCL), promoteur
Dr. P. De Cannière (SCK•CEN), mentor

Prof. M. Devillers (UCL), président
Dr. A. Dierckx (ONDRAF-NIRAS)
Prof. A. Maes (KUL)
Prof. J. Naud (UCL)
Prof. C. Ronneau (UCL)

Louvain-la-Neuve
Année académique 2003-2004

"Entre
Ce que je pense,
Ce que je veux dire,
Ce que je crois dire,
Ce que je dis,
Ce que vous avez envie d'entendre,
Ce que vous croyez entendre,
Ce que vous avez envie de comprendre,
Ce que vous comprenez,
Il y a dix possibilités qu'on ait des difficultés à
communiquer.
Mais essayons quand même ..."

Le Père de nos pères (Bernard Werber).

Selon La Bruyère, il n'y a guère au monde un plus bel excès que celui de la reconnaissance. C'est donc sans modération que j'exprime au terme de ce travail ma gratitude à tout à chacun qui a contribué, de près ou de loin, à sa réalisation. Si jamais il m'arrive d'omettre quelqu'un dans ces remerciements, je m'en excuse.

Je remercie tout d'abord le Professeur Philippe Sonnet d'avoir accepté d'être le promoteur de cette thèse dans le contexte difficile de la fermeture du laboratoire de géologie et minéralogie. Malgré l'éloignement géographique, j'ai toujours pu compter sur son aide, son encadrement scientifique et sa disponibilité, notamment pour la correction du manuscrit.

J'ai eu le privilège de pouvoir accomplir ma thèse au Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire (CEN•SCK) à Mol. Le CEN•SCK a mis à ma disposition pendant ces quatre années et demi ses infrastructures et son expertise et a soutenu financièrement en partie ce travail. Le financement de cette recherche a également été assuré par l'organisme national des déchets radioactifs et des matières fissiles enrichies (ONDRAF) et par la commission européenne dans la cadre du projet TRANCOM-II (contrat N° FIKW-CT-2000-00008).

Het onderwerp van dit onderzoek werd door Ann Dierckx voorgesteld. Ze heeft me met enthousiasme begeleid tijdens het eerste jaar van mijn verblijf op het SCK•CEN. Ik wil haar bedanken voor de interessante topic en voor het ingaan op de uitnodiging om lid van de jury te zijn.

Suite au départ d'Ann, Pierre De Cannière a accepté de devenir mon mentor au CEN•SCK. Je lui adresse mes sincères remerciements pour sa grande disponibilité, ses nombreuses explications, son regard critique, son intégrité scientifique et son humanisme.

J'exprime ma reconnaissance aux Professeurs Claude Ronneau et André Maes d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Merci également au Professeur Michel Devillers de bien vouloir présider le jury. J'ai pleinement profité de l'irremplaçable expérience du Professeur Jean Naud, également membre du jury, dans le domaine de la diffraction des rayons X et de la fluorescence X.

Je tiens à remercier tous les collègues du département « Déchets et Evacuation » pour l'agréable ambiance de travail et de m'avoir initié au domaine passionnant qu'est l'enfouissement des déchets radioactifs. Un merci particulier aux collègues de la section « Enfouissement Géologique » : Geert Volckaert voor het vertrouwen dat hij in mij gesteld heeft; Hugo Moors voor zijn hulp met de labo infrastructuur en vooral de handschoenkast; Lian Wang for the interesting discussions about uranium geochemistry and his explanations concerning the geochemical modelling; Norbert Maes voor zijn begeleiding als projectleider van het TRANCOM-II project en voor onze opbouwende besprekingen; Maarten Van Geet en Mieke De Craen de geologen van onze sectie; et finalement Thomas Beauwens qui fut souvent mon compagnon de laboratoire. Ik wil ook de technici bedanken en in het bijzonder Marc Van Gompel en Louis Van Ravestyn voor hun hulp. Een speciaal dankwoord voor Gunter Bombaerts met wie ik de interessante ervaring van ijsbeer gedeeld heb.

Un merci particulier à Christelle, Valérie et Véra, compagnes de thèse plus que collègues, pour leur soutien, nos discussions, nos voyages, nos soupers et nos soirées. Vous avez grandement contribué à rendre mon séjour à Mol agréable.

During this PhD thesis, I have had the opportunity to perform EXAFS measurements at the synchrotron radiation facility of Forschungszentrum Karlsruhe (ANKA, Germany). I gratefully acknowledge Melissa Denecke to have welcome me, for her invaluable help and for the nice time we had during the Asian conferences. I also thank Pascal Loiseau who performs the data evaluation.

J'adresse mes remerciements à l'équipe de Léon Vandavelde (Chimie Nucléaire & Services, SCK•CEN) qui a réalisé la plupart des analyses d'eau, d'uranium et de TOC.

Mijn dank gaat ook uit naar Professor Koen Janssens en Drs Kristof Proost van de universiteit van Antwerpen die de XANES analyses uitgevoerd hebben.

Ik heb ook genoten van de medewerking van Sven Van den Berghe en Ann Leenaers (Microstructure, SCK•CEN) in het kader van XRD en SEM analyses van de uranium neerslag.

Je remercie également le Centre Terre et Pierre (Tournai) où nous avons passé un semaine dans le cadre du mémoire de Lionel t' Serstevens.

Bien évidemment l'accomplissement d'une thèse ne s'apparente pas à un long fleuve tranquille. Quand le chemin s'est fait difficile, j'ai pu trouver réconfort et divertissement auprès de ma famille et de mes amis. Merci aux amis du Patro : Vincent, Ben, Jean & Lolotte, Pierre, Nico, les J-F, François et à tous ceux qui ont fait que mes WE furent de véritables bouffées d'oxygène. Je remercie également les géologues de Louvain-la-Neuve et en particulier Céline, Benoît et Françoise pour le contact amical que nous avons gardé.

Ma famille, mes parents, ma sœur & Tim, mon frère, Julie et les parents de Lau ont partagé cette expérience avec moi. J'ai pu bénéficier de leur présence, de leur soutien et de leur compréhension. En souhaitant qu'il en soit toujours ainsi, je leur exprime ma reconnaissance.

Quand les mots ne peuvent rendre mon sentiment, il ne reste qu'un prénom: Laurence, ma future épouse. On en a du temps à rattraper. Comme toujours, tu fus magnifique ... Pour tout ce que tu as fait et tout ce que tu es, je te dédie ce travail.

Résumé

En Belgique, l'Argile de Boom est actuellement étudiée comme formation hôte potentielle pour le dépôt des déchets de haute activité et à vie longue. Dans le cadre de l'enfouissement direct du combustible usé, les isotopes d'uranium et leurs fils sont des contributeurs importants au débit de dose à très long terme. Par conséquent, il est essentiel d'étudier la migration de l'uranium dans la formation hôte. Le présent travail aide à améliorer la connaissance de la spéciation de l'uranium dans l'Argile de Boom, U(IV) *versus* U(VI), ainsi que des mécanismes contrôlant son transport, à savoir la solubilité, la sorption et la complexation par la matière organique. Les informations nécessaires à l'interprétation du comportement de migration sont obtenues à partir de l'étude de l'uranium naturellement présent dans la roche et d'expériences de laboratoire réalisées dans des conditions représentatives de l'Argile de Boom.

L'uranium naturellement présent dans l'argile est concentré dans les minéraux lourds détritiques et les minéraux authigènes contenant du fer(II) tels que la sidérite et la glauconite. Malgré sa capacité réductrice, la pyrite est étonnamment appauvrie en uranium par rapport à la teneur moyenne. L'uranium est aussi associé aux surfaces des minéraux argileux. Avec une teneur d'environ 4 ppm en uranium, la fraction argileuse, qui constitue jusqu'à 60% en poids de la roche, est le principal contributeur au contenu total en uranium. La corrélation existant entre l'uranium et la matière organique suggère que l'uranium est réduit, probablement pendant le processus diagénétique précoce de sulfato-réduction bactérienne.

Si l'état d'oxydation hexavalent de l'uranium prédomine, comme le prédisent les calculs géochimiques basés sur les plus récentes données thermodynamiques de l'Agence pour l'Énergie Nucléaire (AEN), moins de 5% de l'uranium est complexé par les acides humiques dans l'eau interstitielle de l'Argile de Boom. La spéciation de l'uranium(VI) est largement dominée par les complexes inorganiques de carbonate et principalement par l'espèce $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. La valeur de la constante conditionnelle déterminée pour la complexation de l'uranium(VI) par les acides humiques dans les conditions *in situ* de l'Argile de Boom est de $\log \beta^{\text{exp}} = 12.4$. Cependant, les expériences ont montré que l'espèce $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ est réduite par interaction avec la pyrite, le principal minéral réducteur présent dans la roche, et précipite comme oxyde mixte U(IV)/U(VI) de formule générique UO_{2+x} . De plus, des expériences d'électromigration suggèrent que l'uranium(VI) n'est pas stable dans l'Argile de Boom: il est réduit et précipité sous la forme d'oxy-hydroxyde d'uranium(IV). La solubilité de l'oxyde d'uranium(IV) amorphe, $\text{UO}_2(\text{am})$, mesurée expérimentalement dans l'eau interstitielle de l'Argile de Boom est d'environ $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. La valeur de solubilité n'augmente pas par la complexation de l'uranium(IV) avec la matière organique dissoute. L'effet principal de la matière organique sur la dissolution d' $\text{UO}_2(\text{am})$ est la stabilisation de colloïdes vrais d'uranium(IV) qui augmentent la concentration de 3 ordres de grandeur. Cependant, la mobilité de ces colloïdes est vraisemblablement très limitée dans l'argile vu son degré de compaction et ses propriétés d'ultra-filtration. Le transport par diffusion de l'uranium dissous est en plus retardé par sorption sur les minéraux argileux.

En conclusion, la présence de matière organique dans l'Argile de Boom n'a pas d'effet négatif sur la rétention de l'uranium qui est dominée par la solubilité et la sorption d'espèces d'uranium(IV).

Mots clés: uranium, Argile de Boom, matière organique, solubilité, sorption, complexation.

Samenvatting

In België, wordt Boomse Klei als potentiële gast formatie voor de stockage van hoog radioactief afval met lange halveringstijd bestudeerd. In het geval van een directe stockage van bestraalde splijtstof, zijn uranium isotopen, samen met hun dochters, belangrijke bijdragers tot de dosis op lange termijn. Het is dus essentieel de migratie van uranium in de Boomse Klei te bestuderen. Het onderzoekswerk draagt bij in het uitbreiden van de kennis van de uranium speciatie in de Boomse Klei, U(IV) versus U(VI), en de mechanismen die de mobiliteit van uranium controleren zoals oplosbaarheid, sorptie en complexatie met organische stof. De informatie nodig voor de interpretatie van het migratie gedrag wordt verkregen uit zowel de studie van natuurlijk aanwezig uranium in de Boomse Klei als uit laboratoria experimenten uitgevoerd onder omstandigheden die representatief zijn voor de Boomse Klei.

De van nature aanwezige uranium in de Boomse Klei is voornamelijk geconcentreerd in zware detritische mineralen en in authigene ijzer(II)-mineralen zoals siderite en glauconite. Ondanks zijn reducerende capaciteit, bevat pyriet minder uranium vergeleken met de gemiddelde inhoud. Verder is uranium ook geassocieerd met de oppervlakken van kleimineralen. De kleifraction bevat 4 ppm uranium en vertegenwoordigt de grootste bijdrage aan de totale uranium inhoud in de Boomse Klei omdat ze tot 60 % van de massa uitmaakt. De correlatie tussen uranium en organische stof doet vermoeden dat uranium gereduceerd wordt, waarschijnlijk gedurende vroege diagenese processen zoals bacteriële sulfaatreductie.

Indien uranium in hexavalente oxidatietoestand domineert, zoals voorspeld uit geochemische berekeningen gebaseerd op de meeste recente thermodynamische gegevens van de Nuclear Energy Agency (NEA), dan wordt minder dan 5 % van de uranium door humuszuur gecomplexeerd. De speciatie van U(VI) wordt voornamelijk door de anorganische carbonaat complexen gedomineerd, vooral $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. De conditionele constante bepaald voor de complexatie van U(VI) met humuszuur onder *in situ* omstandigheden is $\log \beta^{\text{exp}} = 12.4$ l. Uit experimentele studies blijkt echter dat $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ reduceert door de interactie met pyriet en neerslaat tot een gemengd U(IV)/U(VI) oxide, UO_{2+x} . Bovendien, hebben electromigratie experimenten aangetoond dat U(VI) niet stabiel is in de Boomse Klei: U(VI) wordt gereduceerd en slaat neer als U(IV) oxi-hydroxide. De experimentele bepaalde oplosbaarheid van amorf U(IV) oxide, $\text{UO}_2(\text{am})$, in het Boomse Klei water is ongeveer $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Deze oplosbaarheid wordt niet verhoogd door complexatie van U(IV) met organische stof. Het belangrijkste effect van organische stof op de dissolutie van $\text{UO}_2(\text{am})$ is de stabilisatie van U(IV) *eigencolloïden* die de uranium concentratie met 3 grootte ordes doet toenemen. Omwille van de compactatiegraad van de Boomse Klei en zijn ultrafiltratie karakter wordt de mobiliteit van deze colloïden echter beperkt. Het diffusief transport van het opgeloste uranium wordt verder vertraagd door sorptie op de kleimineralen.

Tot besluit, de aanwezigheid van organische stof in de Boomse Klei heeft dus geen negatief effect op de retentie van uranium die gedomineerd wordt door oplosbaarheid en sorptie van U(IV) species.

Sleutel woorden: uranium, Boomse Klei, organische stof, oplosbaarheid, complexatie, sorptie.

Samenvatting

In België, wordt Boomse Klei als potentiële gast formatie voor de stockage van hoog radioactief afval met lange halveringstijd bestudeerd. In het geval van een directe stockage van bestraalde splijtstof, zijn uranium isotopen, samen met hun dochters, belangrijke bijdragers tot de dosis op lange termijn. Het is dus essentieel de migratie van uranium in de Boomse Klei te bestuderen. Het onderzoekswerk draagt bij in het uitbreiden van de kennis van de uranium speciatie in de Boomse Klei, U(IV) versus U(VI), en de mechanismen die de mobiliteit van uranium controleren zoals oplosbaarheid, sorptie en complexatie met organische stof. De informatie nodig voor de interpretatie van het migratie gedrag wordt verkregen uit zowel de studie van natuurlijk aanwezig uranium in de Boomse Klei als uit laboratoria experimenten uitgevoerd onder omstandigheden die representatief zijn voor de Boomse Klei.

De van nature aanwezige uranium in de Boomse Klei is voornamelijk geconcentreerd in zware detritische mineralen en in authigene ijzer(II)-mineralen zoals siderite en glauconite. Ondanks zijn reducerende capaciteit, bevat pyriet minder uranium vergeleken met de gemiddelde inhoud. Verder is uranium ook geassocieerd met de oppervlakken van kleimineralen. De kleifraction bevat 4 ppm uranium en vertegenwoordigt de grootste bijdrage aan de totale uranium inhoud in de Boomse Klei omdat ze tot 60 % van de massa uitmaakt. De correlatie tussen uranium en organische stof doet vermoeden dat uranium gereduceerd wordt, waarschijnlijk gedurende vroege diagenese processen zoals bacteriële sulfaatreductie.

Indien uranium in hexavalente oxidatietoestand domineert, zoals voorspeld uit geochemische berekeningen gebaseerd op de meeste recente thermodynamische gegevens van de Nuclear Energy Agency (NEA), dan wordt minder dan 5 % van de uranium door humuszuur gecomplexeerd. De speciatie van U(VI) wordt voornamelijk door de anorganische carbonaat complexen gedomineerd, vooral $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. De conditionele constante bepaald voor de complexatie van U(VI) met humuszuur onder *in situ* omstandigheden is $\log \beta^{\text{exp}} = 12.4$ l. Uit experimentele studies blijkt echter dat $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ reduceert door de interactie met pyriet en neerslaat tot een gemengd U(IV)/U(VI) oxide, UO_{2+x} . Bovendien, hebben electromigratie experimenten aangetoond dat U(VI) niet stabiel is in de Boomse Klei: U(VI) wordt gereduceerd en slaat neer als U(IV) oxi-hydroxide. De experimentele bepaalde oplosbaarheid van amorf U(IV) oxide, $\text{UO}_2(\text{am})$, in het Boomse Klei water is ongeveer $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Deze oplosbaarheid wordt niet verhoogd door complexatie van U(IV) met organische stof. Het belangrijkste effect van organische stof op de dissolutie van $\text{UO}_2(\text{am})$ is de stabilisatie van U(IV) *eigencolloïden* die de uranium concentratie met 3 grootte ordes doet toenemen. Omwille van de compactatiegraad van de Boomse Klei en zijn ultrafiltratie karakter wordt de mobiliteit van deze colloïden echter beperkt. Het diffusief transport van het opgeloste uranium wordt verder vertraagd door sorptie op de kleimineralen.

Tot besluit, de aanwezigheid van organische stof in de Boomse Klei heeft dus geen negatief effect op de retentie van uranium die gedomineerd wordt door oplosbaarheid en sorptie van U(IV) species.

Sleutel woorden: uranium, Boomse Klei, organische stof, oplosbaarheid, complexatie, sorptie.