



HAL
open science

Sorption de molécules organiques sur une roche argileuse. Du mécanisme microscopique au transfert macroscopique.

S. Rasamimanana, R. Dagnelie, E. Giffaut, G. Lefevre

► To cite this version:

S. Rasamimanana, R. Dagnelie, E. Giffaut, G. Lefevre. Sorption de molécules organiques sur une roche argileuse. Du mécanisme microscopique au transfert macroscopique.. 4èmes journées de l'Association Française d'Adsorption, Feb 2015, Paris, France. cea-02506806

HAL Id: cea-02506806

<https://cea.hal.science/cea-02506806>

Submitted on 12 Mar 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Sorption de molécules organiques sur une roche argileuse. Du mécanisme microscopique au transfert macroscopique.

S. Rasamimanana^a, R. Dagnelie^a, E. Giffaut^b, G. Lefèvre^c

^a CEA, DEN, DPC, Laboratoire de Mesures et Modélisation de la Migration des Radionucléides, 91191 Gif-sur-Yvette, France.

^b ANDRA, DRD, Service transfert, 92298 Châtenay-Malabry cedex, France.

^c Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS – Chimie ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France.

Contexte et objectif

L'argilite du Callovo-Oxfordien (COx) est étudiée par l'Andra comme barrière naturelle de confinement dans le cadre du stockage profond des déchets radioactifs de haute et moyenne activité à vie longue (HA-MAVL-projet Cigéo (fig.1)). La présence des molécules organiques anthropogéniques (MOA), générées par la dégradation de certains colis de déchets MAVL, pourrait perturber la roche et influencer la migration des radionucléides de façon plus ou moins significative en fonction des interactions géochimiques.

L'objectif de cette étude est d'étudier le transport de ces MOA solubles dans la roche argileuse. Les paramètres de transport macroscopique des MOA, (D_e , ϵ_a , K_d) sur le COx sont déterminés par des expériences de diffusion et de sorption/désorption en batch. En complément, des mesures spectroscopiques sont prévues pour obtenir des données microscopiques sur les mécanismes de transport.

Ces résultats seront utilisés comme données d'entrée pour valider les modèles de transport réactif des complexes organiques dans la roche argileuse.

Démarche expérimentale de la partie sorption

Les molécules organiques d'intérêt sont de la famille des acides carboxyliques : phthalate, acétate, citrate, isosaccharinate et EDTA (fig.2).

4 lots d'argiles sont étudiés :

- La roche saine (COx non traité),
- le COx décarbonaté par traitement acide,
- le COx décarbonaté et équilibré sans les majeurs divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}),
- le COx après extraction de la matière organique naturelle ou la fraction argileuse.

Ces résultats fournissent des indices sur les phases de l'argilite réactives vis-à-vis des MOA.

Les propriétés de sorption sont étudiées selon 2 protocoles expérimentaux.

- Sorption en batch classique : Sans Pré-équilibre (SP) → indique la fraction totale que peut retenir la roche.
- Sorption par échange isotopique : Avec Pré-équilibre organique (AP) → indique la fraction pouvant être adsorbée de manière rapide et réversible à l'équilibre.

Résultats, discussion et perspectives

1- Approche macroscopique : Etude des propriétés de sorption/désorption des MOA sur le COx

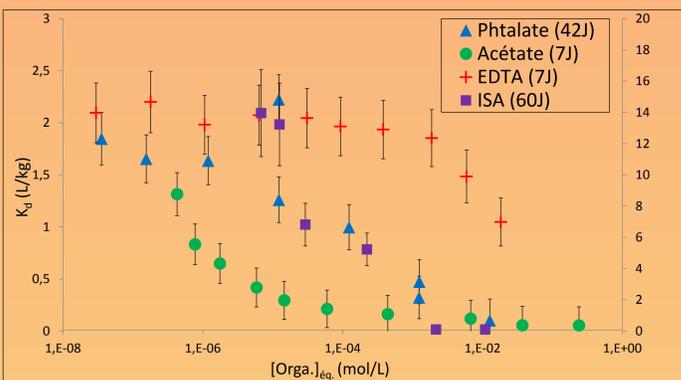


Fig.3-Coefficient de distribution liquide/solide (K_d) du phthalate¹, acétate¹, EDTA¹ et ISA² sur la roche saine.

¹ Dagnelie et al. (2014), Journal of Hydrology. ² CG. NT. ASTR. 13.0019 (2014), ANDRA

- Sorption faible mais non négligeable des MOA sur la roche saine.
- L'allure des isothermes dépend des MOA :
 - Effet de concentration pour l'acétate ($K_d^{\text{Conc. trace}} > K_d^{\text{Conc. élevée}}$)
 - Saturation du COx à $C_{\text{élevée}}$ pour le phthalate, l'ISA ($C_{\text{éq}} > 10^{-3}$ mol/L) et l'EDTA ($C_{\text{éq}} > 10^{-2}$ mol/L).

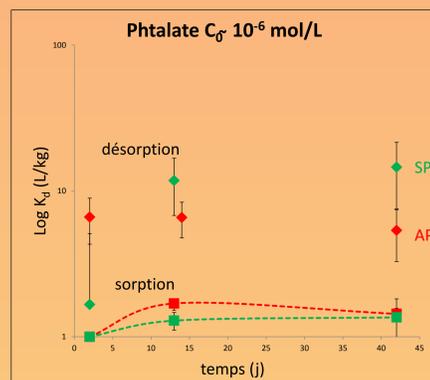


Fig.4-Cinétique de sorption/désorption du phthalate (à 10^{-6} mol/L), acétate et citrate (à 10^{-3} mol/L) sur la roche saine selon les protocoles SP et AP.

- Cinétique de sorption rapide pour le phthalate mais évolution lente pour l'acétate et le citrate (>42 j).
- Un équilibre apparent est obtenu pour la sorption ($K_d^{\text{AP}} \sim K_d^{\text{SP}}$) mais une hystérèse de désorption est observée.
- Conservation d'une hystérèse de désorption malgré l'utilisation du protocole AP (même si $K_d^{\text{AP}} < K_d^{\text{SP}}$) → perturbation du système lors de la désorption?
 - Perspectives : 4 protocoles de désorption à tester pour vérifier l'équilibre du système
 - 1- Eau synthétique (... désorption SP)
 - 2- Eau synthétique pré-équilibrée avec COx
 - 3- Eau synthétique et MOA (... désorption AP)
 - 4- Eau synthétique pré-équilibrée avec COx et MOA

2- Approche microscopique : Caractérisation des complexes adsorbés par analyse ATR-FTIR

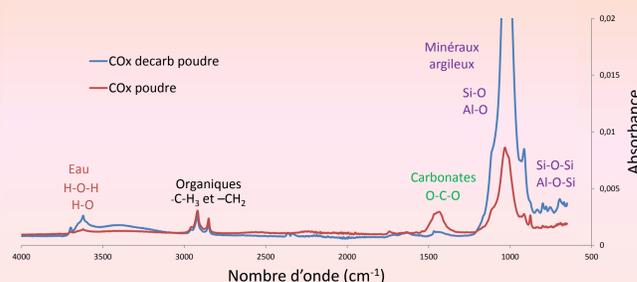


Fig.5-Spectres ATR-FTIR de la roche saine et décarbonatée

- Le solide donne un signal ne gênant pas la détection des MOA mais l'étude directe sur la roche saine s'annonce complexe.

- Perspectives : Etudes sur le COx traité et sur des phases modèles (exemple du citrate-fig.6)

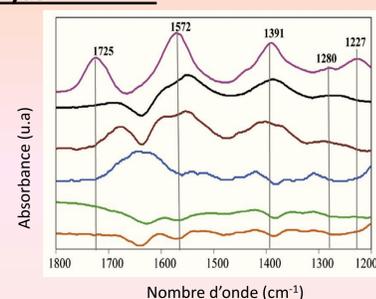


Fig.6-Spectres ATR-FTIR de la solution aqueuse et du citrate adsorbé³

³ Yeasmin et al. (2014), Journal of Colloid and Interface Science

Conclusions

- Le protocole de sorption développé (mesure par échange isotopique (série AP), cinétique longue (>42 j), pH neutre,...) est nécessaire pour étudier la sorption des complexes organiques dans les roches sédimentaires. Un équilibre apparent est atteint lors des mesures de sorption qui sont ainsi validées. Des expériences sur la désorption sont en cours pour déterminer et comprendre l'origine des hystérèses obtenues et affiner ainsi les modèles de transport réactif.
- Les résultats des expériences sur les lots d'argiles traités permettront de déterminer les phases solides qui pilotent la sorption des MOA, et les mécanismes correspondants seront caractérisés par ATR-FTIR.