

RÉSUMÉ

Titre : Études sur la sorption sur une roche sédimentaire en conditions salines

Rapport n° : NWMO TR-2013-22

Auteurs : Peter Vilks et Neil H. Miller

Société : Énergie atomique du Canada limitée

Date : Décembre 2014

Résumé

L'objectif de ces travaux était de mieux comprendre les processus de sorption qui ont cours en présence de solutions hypersalines où les concentrations élevées de sels (Na, Ca, Mg, K) peuvent diminuer la sorption des cations sous les effets de l'action de masse et où les forces ioniques élevées peuvent influencer les réactions chimiques au sein des solutions et à la surface des minéraux. Des essais discontinus de sorption ont été réalisés pour les éléments Li(I), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Zr(IV) et U(VI) avec des roches sédimentaires canadiennes (schiste et calcaire) ainsi que de la bentonite et la solution saline de référence SR-270 (TDS = 275 g/L). La solution SR-270 contient les éléments Na, Ca, Cl, K et Mg et un certain nombre d'autres éléments mineurs, ce qui correspond approximativement à une saumure naturelle. Des essais discontinus de sorption ont aussi été réalisés avec une solution diluée de référence (TDS = 0,49 g/L), contenant des quantités millimolaires de Na, Ca, Cl et HCO₃, pour fournir un cas de référence pour l'étude des effets de la salinité sur les argiles et les roches sédimentaires. Les éléments étudiés Li(I), Ni(II), Pb(II) et Zr(IV) ne sont pas sensibles à la redox. Bien que le Cu l'U soient sensibles à la redox, cette étude visait principalement à caractériser le comportement de sorption du Cu(II) et de l'U(VI), qui sont des formes stables de ces éléments en conditions oxydantes. Les données sur la sorption obtenues dans le cadre de cette étude aideront à constituer une base de données sur les coefficients de sorption (K_d) des roches sédimentaires canadiennes et de la bentonite soumises à des solutions hypersalines.

Les essais discontinus de sorption ont été réalisés pour des périodes allant jusqu'à 127 jours avec des solutions contenant un seul élément (U et Zr) et de multiples éléments (Li, Ni, Cu, Pb et U). Les coefficients de sorption K_d des éléments divalents Ni, Cu et Pb étaient de 1 à 3 ordres de grandeur moins élevés dans la solution saline de référence que dans la solution diluée de référence. Les essais de sorption à court terme (1h) ont démontré que la sorption de l'U(VI), du Cu(II) et du Zr(IV) augmente lorsque le pH est de 5 à 8. Les essais de désorption effectués pour l'U(VI) indiquaient que bien que la désorption survienne, le processus de sorption n'est pas complètement réversible. Lorsque la désorption s'amorçait, les valeurs apparentes de K_d étaient de 5 à 7 fois plus élevées qu'avant la désorption. Après 55 jours de désorption, ces valeurs apparentes de K_d étaient demeurées 2 fois plus élevées qu'avant la désorption.

En utilisant de la montmorillonite et de l'illite, qui s'approchent de la bentonite et du schiste (avec 60 % d'illite), une modélisation de la complexation de surface a été réalisée pour ces minéraux à l'aide d'un modèle de complexation de surface et d'échange

cationique sans terme électrostatique comprenant deux sites. Dans la solution saline de référence SR-270, où la sorption est dominée par la complexation de surface, les constantes de complexation de surface tirées de la littérature pour le Ni ont produit des valeurs simulées de K_d pour la bentonite et le schiste ($7,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$) qui correspondait aux valeurs mesurées. Dans les cas où les constantes de complexation de surface ont été estimées à l'aide des relations d'énergie libre linéaires, les valeurs simulées de K_d pour la bentonite et le schiste en solution saline étaient respectivement de $73 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $29 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le Cu, de $6,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le Pb et de $1350 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $809 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le Zr. Dans l'eau diluée de référence, les valeurs simulées de K_d pour la bentonite et le schiste étaient de $1103 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $787 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le Cu, de $1089 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $89 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le Pb et de $1544 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $801 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le Zr. Les valeurs simulées pour les solutions saline et diluée différaient des valeurs mesurées par des facteurs de 1,2 et de 3,4. La correspondance entre les valeurs simulées et mesurées de K_d permet de croire que les modèles de sorption pourraient être utilisés pour fournir une estimation raisonnable des propriétés de sorption d'éléments pour lesquels nous n'avons pas encore de données expérimentales sur la sorption.

Un test de transport de masse par diffusion a été réalisé avec un échantillon de schiste de Queenston et la solution saline SR-270 pour étudier les propriétés de sorption et de migration du Li, du Ni, du Cu, du Pb et de l'U dans le schiste. Les valeurs de K_d obtenues avec les essais discontinus étaient compatibles avec les valeurs de K_d estimées à partir des expériences sur le transport de masse par diffusion dans le schiste, permettant de croire que les coefficients de sorption obtenus via les essais discontinus de sorption pourraient être appliqués pour rendre compte de la sorption dans le transport des matières dans le schiste. Le test de diffusion a été très efficace pour déterminer les valeurs de K_d des éléments à faible sorption (par exemple, le Li, le Ni et le Pb) dont les valeurs de K_d peuvent parfois être difficiles à déterminer avec des techniques discontinues en raison des interférences analytiques associées aux concentrations élevées de sel. Par conséquent, les essais de transport de masse par diffusion constituent un complément utile aux essais discontinus parce qu'ils permettent de croire en la validité de l'approche basée de l'équilibre, les valeurs de K_d servant à simuler le transport de masse par diffusion dans la roche, et qu'ils fournissent un autre outil permettant de déterminer les valeurs de K_d pour les éléments à faible sorption.

Dans les solutions salines, on a constaté que le Li est faiblement sorbé (valeurs K_d de $0,016$ à $0,065 \text{ cm}^3/\text{g}$ sur le schiste) et qu'il serait transporté approximativement 4 à 5 fois plus lentement que les eaux souterraines dans le schiste. Le Ni et le Pb sont aussi faiblement sorbés sur le calcaire, le schiste et la bentonite; le Cu et l'U sont modérément sorbés; le Zr est modérément sorbé sur le calcaire et fortement sorbé sur la bentonite et le schiste, avec des facteurs de retardement de 17 900 à 19 700.