



THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle)
Secteur de recherche : Sciences de la terre et de l'univers

Présentée par :
Valentin Robin

Effet de la cristallochimie des minéraux argileux gonflants sur les propriétés d'échange cationique et de dissolution. Implications dans un contexte de réhabilitation de sites miniers acidifiés

Directeur(s) de Thèse :
Emmanuel Tertre, Paul Sardini

Soutenue le 04 décembre 2015 devant le jury

Jury :

Président	Jacques Ranger	Directeur de Recherche, INRA, Nancy
Rapporteur	Bertrand Fritz	Directeur de Recherche, LHyGes, CNRS, Strasbourg
Rapporteur	Cécile Quantin	Professeur, GEOPS, Université Paris-Sud, Orsay
Membre	Emmanuel Tertre	Maître de conférences, IC2MP, Université de Poitiers
Membre	Paul Sardini	Maître de conférences, IC2MP, Université de Poitiers
Membre	Catherine Beaucaire	Directeur de recherche, CEA, Saclay
Membre	Damien Daval	Chargé de Recherche, LHyGes, CNRS, Université de Strasbourg
Membre	Michael Descostes	Ingénieur de recherche, AREVA Mines, Paris

Pour citer cette thèse :

Valentin Robin. *Effet de la cristallochimie des minéraux argileux gonflants sur les propriétés d'échange cationique et de dissolution. Implications dans un contexte de réhabilitation de sites miniers acidifiés* [En ligne]. Thèse Sciences de la terre et de l'univers. Poitiers : Université de Poitiers, 2015. Disponible sur Internet



THESE
pour l'obtention du Grade de
Docteur de l'Université de Poitiers
(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers
Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006

Présentée par
Valentin ROBIN

Effet de la cristallochimie des minéraux argileux gonflants sur les propriétés d'échange cationique et de dissolution.

Implications dans un contexte de réhabilitation de sites miniers acidifiés.

Directeurs de thèse : Emmanuel TERTRE et Paul SARDINI

Soutenue le 4 décembre 2015

Membres du jury :

Bertrand FRITZ	Directeur de Recherche CNRS, Université de Strasbourg	Rapporteur
Cécile QUANTIN	Professeur, Université Paris Sud	Rapporteur
Jacques RANGER	Directeur de Recherche, INRA Nancy	Président
Catherine BEAUCAIRE	Directrice de Recherche, CEA Saclay	Examinateur
Damien DAVAL	Chargé de Recherche CNRS, Université de Strasbourg	Examinateur
Michael DESCOSTES	Ingénieur de recherche, AREVA Mines, Paris	Examinateur
Emmanuel TERTRE	Maitre de Conférences (HDR), Université de Poitiers	Directeur
Paul SARDINI	Maitre de Conférences (HDR), Université de Poitiers	Directeur

SOMMAIRE

INTRODUCTION	- 4 -
Contexte général	- 4 -
Exploitation par In Situ Recovery (ISR) et atténuation naturelle	- 4 -
Définition de l'ISR	- 4 -
Exploitation des gisements du Kazakhstan.....	- 5 -
.....	- 7 -
Méthodes de réhabilitation et cas particulier de l'atténuation naturelle	- 7 -
Objectifs de l'étude et approches adoptées	- 9 -
I. GÉNÉRALITÉS SUR LA STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MINÉRAUX ARGILEUX GONFLANTS.	- 12 -
I.1 Rappel sur la structure cristalline des argiles.....	- 12 -
I.2 Cristallochimie des minéraux de la famille des smectites	- 15 -
I.3 Types de charges et sites d'échange des smectites	- 16 -
II. CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE DES SÉDIMENTS SABLEUX DE LA LICENCE MINIÈRE DE TORTKUDUK.....	- 18 -
III. PROPRIÉTÉS D'ÉCHANGE CATIONIQUE DE LA BEIDELLITE	- 39 -
III.1 Généralités sur les modèles d'adsorption et choix d'un modèle	- 39 -
Approche empirique : isothermes d'adsorption.....	- 39 -
Approche dite « macroscopique » : les échanges d'ions	- 40 -
Approche dite « microscopique » : complexation de surface	- 42 -
Pourquoi choisir une approche macroscopique ?	- 44 -
III.2 Choix d'un minéral modèle : La Beidellite SBId1 (Clay Minerals Society).....	- 45 -
III.3 Echange de 5 cations majeurs des eaux naturelles sur la beidellite : approche expérimentale et modélisation.....	- 47 -
III.4 Adsorption à l'échelle des traces sur la beidellite : exemple du ^{226}Ra – Données expérimentales, modélisation et implications pour la mobilité du radium dans l'environnement. - 66 -	- 66 -
III.5 Echange cationique sur fraction fine des sables du Kazakhstan.....	- 78 -
IV. DISSOLUTION DE LA BEIDELLITE EN MILIEU ACIDE.....	- 81 -
IV.1 Cinétique de dissolution de la beidellite en milieu acide et mécanismes associés	- 81 -
IV.1.1 Vitesse et mécanismes de dissolution de la beidellite SBId1 en milieu acide (HCl)	- 82 -
IV.1.2 Effet du contre ion (H_2SO_4 vs HCl) et de l'ajout d'aluminium dissous sur les mécanismes de dissolution de la beidellite de référence.....	- 100 -
IV.1.3 Comparaison des données de dissolution de la beidellite de référence avec celles de la fraction fine de site ($<0,3 \mu\text{m}$)	- 103 -
IV.2 Impact de l'acidification de la roche en milieu naturel.....	- 107 -

Minéralogie et pétrographie des argiles	- 107 -
Caractérisation des sulfates hydratés néoformés	- 112 -
Mesures pétro-physiques	- 114 -
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	- 127 -
Synthèse.....	- 127 -
Implications des résultats de cette étude pour la modélisation des interactions eau/roche dans les milieux acides.....	- 129 -
Perspectives.....	- 130 -
BILBIOGRAPHIE GÉNÉRALE.....	- 132 -
LISTE DES FIGURES.....	- 147 -
LISTE DES TABLEAUX	- 154 -
ANNEXES	- 156 -
Annexe A : Caractérisation DRX et NIR des sables de site avant et après attaque acide. Minéraux argileux et néoformations.	- 157 -
Annexe B : Observations minéralogiques complémentaires (phase à 10,35 Å, minéraux de l'uranium) sur les sables du Kazakhstan	- 159 -
Annexe C : Données expérimentales et résultats de modélisations relatives au modèle d'échange de 5 cations majeurs sur la beidellite SBId1 (voir Section III.3).....	- 168 -
Annexe D : Description du dispositif expérimental et données complémentaires sur la dissolution de la beidellite	- 173 -
Annexe E : Logs sédimentaires et diagraphiques des forages étudiés, description des échantillons analysés.....	- 177 -
Annexe F : Synthèse à destination de l'exploitant.	- 186 -

Introduction

Contexte général

A ce jour, AREVA exploite deux gisements d'uranium, Tortkuduk et Muyunkum (basin du Chu-Saryssu, Sud Kazakhstan), par la méthode dite d'« In Situ Recovery » (ISR). Cette méthode d'extraction *in situ* des substances minérales est basée sur une circulation de solution lixivante au sein d'une formation géologique d'intérêt. Sur les sites du Kazakhstan, la minéralisation est située dans un aquifère sableux, confiné entre deux niveaux argileux. Dans un contexte de suivi et de réhabilitation de ces sites, il est important de pouvoir prédire avec précision l'évolution dans le temps et l'espace des paramètres physico-chimiques au sein des formations exploitées. Dans le cas de l'ISR, l'impact de l'exploitation sur les propriétés de l'aquifère concerne notamment le pH, les teneurs en sulfates, le transport de l'uranium et de ses descendants ainsi que d'un cortège de métaux dû à la dissolution de certaines phases minérales. Plusieurs scénarios de réhabilitation peuvent être envisagés, allant du traitement actif par pompage, traitement en surface puis ré-injection dans le sous sol, jusqu'à l'atténuation naturelle. Ce dernier scénario est basé sur l'atténuation de l'impact minier au aval de l'aquifère exploité, de par les propriétés intrinsèques physico-chimiques et hydrodynamiques de celui-ci. Son principe majeur réside dans le contrôle du pH et l'immobilisation des pénalisants comme l'uranium et ses descendants par les phases solides, notamment les minéraux sulfatés, ou bien les argiles grâce à leurs capacités d'adsorption. En effet, l'aquifère exploité des sites miniers de Tortkuduk et Muyunkum sont composés de sédiments sableux comportant une part plus ou moins importante d'argiles. Afin de pouvoir correctement évaluer le rôle de ces minéraux argileux dans un contexte de réhabilitation de site miniers exploités par « ISR », il est nécessaire de déterminer la nature de ces minéraux et évaluer leurs propriétés physico-chimiques, telles les propriétés d'échange cationique et leur stabilité en conditions acides représentatives des conditions d'exploitation.

Exploitation par In Situ Recovery (ISR) et atténuation naturelle

Définition de l'ISR

L' ISR, ou ISL pour « In Situ Leaching » est un cas particulier d'extraction minière par dissolution, ou « solution mining ». Ce terme de « solution mining » regroupe un certain nombre de procédés qui consistent à extraire des ressources minérales par la lixiviation de minerai puis par la récupération des fluides ainsi enrichis, soit de façon *in situ* (ISR), soit par lixiviation en tas de minerai (heap leaching) (Bartlett, 1998).

Les méthodes de dissolution *in situ* utilisées pour des minérais solubles, tels les sels (chlorure de sodium, potasse, natron, ...), permettent de solubiliser des volumes importants de minérais, créant ainsi des cavités importantes dans la roche. Dans le cas des ressources à teneurs plus faibles, telles l'uranium ou le cuivre, une extraction plus sélective est effectuée, permettant d'atténuer les modifications sur le milieu géologique.

L'ISR est depuis plusieurs années la première méthode d'extraction de l'uranium au monde et sa part dans la production mondiale continue de croître (34% en 2009, 47,5% en 2013) (NEA, 2014). Cette méthode est notamment la plus utilisée au Kazakhstan (premier producteur mondial - environ 40% de la production mondiale en 2013 dont 98% par ISR) mais est aussi très courante aux USA ou en Australie. L'Agence Internationale de l'Energie Atomique (IAEA) définit cette méthode comme étant le fait de lixivier l'uranium contenu dans des formations gréseuses à l'aide de solutions chimiques puis de récupérer le minéral solubilisé à la surface (IAEA, 2001, 2005). L'extraction passe donc par (1) une phase d'injection d'une solution adaptée (alcaline ou acide) dans la zone minéralisée, ce qui permet de dissoudre les phases porteuses d'uranium et de l'oxyder afin de le mobiliser, (2) puis par une phase de récupération de la solution enrichie en uranium par pompage à l'aide de puits de production, (3) et enfin par une étape de traitement à la surface afin de récupérer le produit fini. De façon générale, la solution lixivante est ensuite réinjectée dans le réseau de puits après régénération de ses propriétés. Les solutions lixiviantes utilisées pour la production d'uranium par ISR sont de deux types : elles sont soit alcalines soit acides. Les solutions alcalines sont des solutions de carbonate ou de bicarbonate de sodium qui permettent une mise en solution sélective, et sont surtout utilisées dans des milieux très carbonatés. L'autre possibilité est une lixiviation au moyen de solutions acides, principalement de l'acide sulfurique, qui est bien plus performante mais pose des problèmes d'acidification de l'aquifère (IAEA, 2001, 2005). Comparée aux méthodes plus traditionnelles, l'ISR présente des coûts opératoires faibles qui permettent ainsi de mettre en production des gisements de faibles voir très faibles teneurs (0,03-0,08 wt% ; Taylor et al., 2004).

Exploitation des gisements du Kazakhstan

L'exploration pour l'uranium au Kazakhstan a commencé dans les années 1940 dans une république encore membre de l'URSS. Les premiers gisements importants ont été découverts dans les roches volcaniques au sud du lac Balkhash (sud est du Kazakhstan) dès le début des années 1950, avec le gisement de Kurday en 1951 notamment. Ces expéditions ont été rapidement suivies par d'autres campagnes qui amènent à s'intéresser à des gisements superficiels tels les « sandstone-type deposits », c'est-à-dire des sables minéralisés. Si les premiers gisements de ce type (Koitass et Pjatigorsk, région de Turgai) découverts dans le nord du pays n'ont pas été économiquement viables, les suivants, situés dans le bassin du Chu-Saryssu (Sud Kazakhstan) étaient plus intéressants d'un point de vue économique. C'est ce bassin qui va voir le développement des premières exploitations par ISR au Kazakhstan avec le gisement d'Uvanas découvert en 1963 dont les résultats d'exploration indiquent des teneurs de 0,02 à 0,04 wt%. La faisabilité de l'extraction par ISR dans des sables minéralisés a été testée sur ce site de 1969 à 1971, pour une mise en production qui dure depuis 1977 (Stepnoye Mining Co. – KazAtomProm). Suite à la démonstration de la faisabilité d'une exploitation à faible coût

de gisements à basse teneur en U dans le bassin du Chu-Saryssu, de nombreux projets ont vu le jour. Le gisement de Muyunkum (incluant Tortkuduk) a été découvert en 1976 au sein du district minier Uvanas-Kanzhugan. L'exploitation par ISR est menée depuis 2001 par Katco, une « joint venture » entre AREVA et KazAtomProm, entreprise d'état locale d'exploration et de production d'uranium. Le site exploité par Katco est aujourd'hui la plus grande mine ISR du monde.

Dans le cas des gisements de Muyunkum et Tortkuduk, c'est la lixiviation à l'aide de solutions acides (acide sulfurique) qui a été retenue du fait des faibles teneurs en minéraux carbonatés (<0,1wt% en moyenne). Le gisement exploité sur ce site est de type « Roll Front » (Figure 1). C'est une accumulation d'uranium épigénique rencontrée dans certaines séries terrigènes et en principe associée à des sulfures et à des concentrations non négligeables d'éléments sensibles au redox (vanadium, sélénium, molybdène...) (Burns and Finch, 1999). Ce type de formation se forme de façon générale dans des aquifères confinés, initialement réduits, après un épisode orogénique en bordure d'un bassin, induisant ainsi un gradient hydraulique au sein de l'aquifère. Ainsi des eaux oxydantes peuvent circuler sur les massifs environnants où elles se chargent en uranium sous forme oxydée U(VI), plus soluble, avant de s'infiltrer dans l'aquifère. La minéralisation, sous forme d'uranium à l'état d'oxydation IV, se retrouve ensuite au niveau d'un front qui se situe à la limite entre une zone aval réductrice et une zone amont oxydante lessivée. Au Kazakhstan la minéralisation se retrouve dans des formations sableuses perméables intercalées entre des formations sus- et sous-jacentes riches en argiles et donc imperméables (Voir section III.2, chapitre « geological setting » pour plus de détails sur la géologie régionale). La production par ISR se fait donc par injection au niveau de ces couches perméables de sables minéralisés, la dispersion des solutions acides ne pouvant s'effectuer qu'horizontalement (Figure 1). Le réseau de forage permettant l'injection et le pompage des solutions acides est organisé en « nids d'abeilles », avec des puits producteurs et autour de celui-ci des puits injecteurs disposés à quelques dizaines de mètres et distribués en hexagones. La propagation des fluides acides dans le niveau d'intérêt est contrôlée par une circulation imposée entre puits producteurs et puits injecteurs.

Dans ce cadre de forte activité et de développement, il y a un besoin de connaissances plus poussées sur la phénoménologie de l'ISR (mécanismes de consommation d'acide et mobilité des éléments d'intérêt), ainsi que sur l'impact environnemental de cette production (évolution du panache acide et mobilité des éléments majeurs et traces).

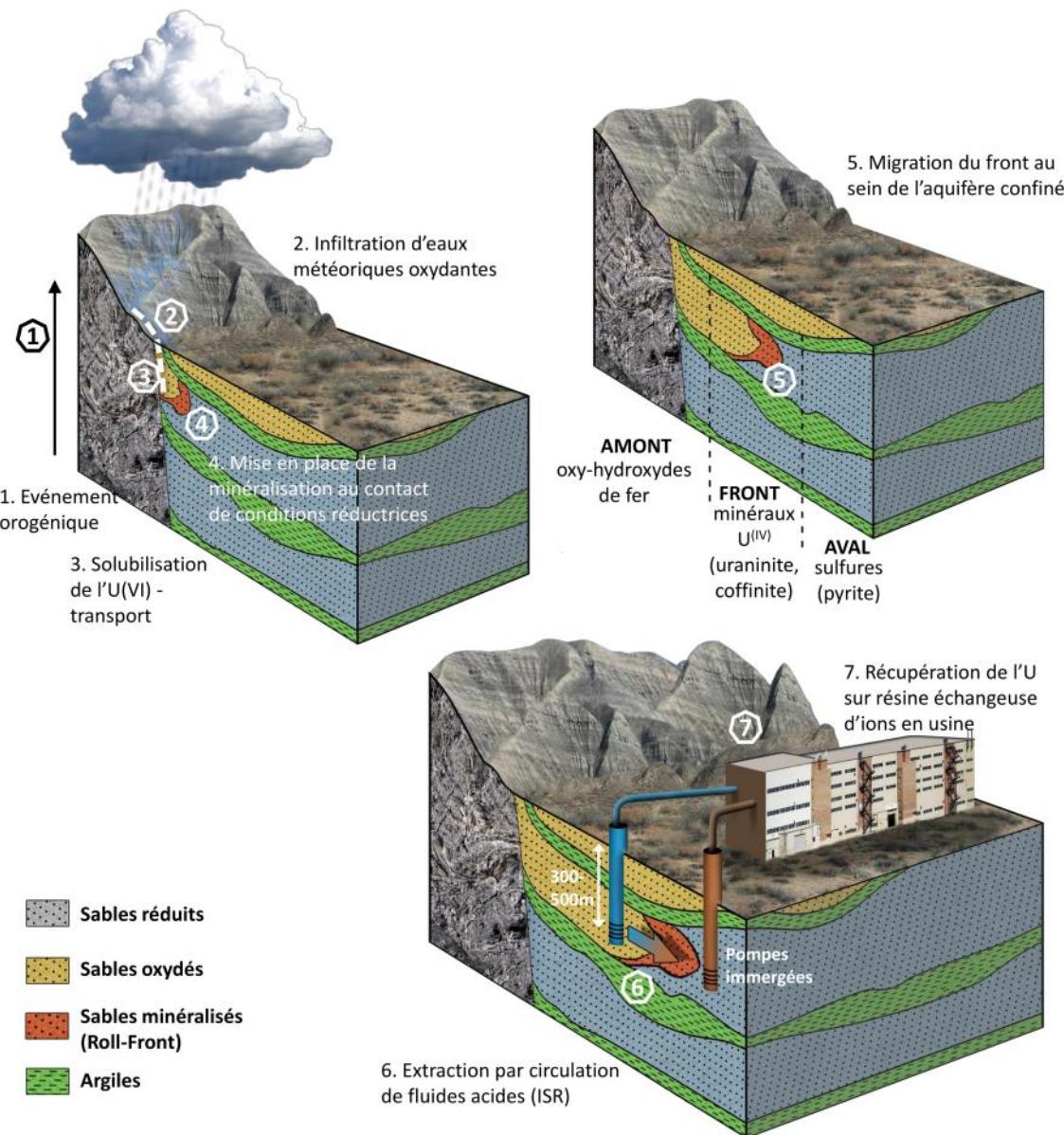


Figure 1. Représentation schématique de la mise en place d'un gisement de type Roll Front et d'une exploitation par ISR. (adaptée de Hebert et al., 2014)

Méthodes de réhabilitation et cas particulier de l'atténuation naturelle

Dans le cadre d'une exploitation d'une ressource par ISR, la composition des eaux en fin d'exploitation se trouve fortement affectée. Ainsi remédier à cet impact sur la composition des eaux souterraines reste donc le principal défi environnemental post-exploitation (Seidel, 1981). Plusieurs scénarios possibles peuvent être envisagés afin de réhabiliter des aquifères impactés. On peut mentionner notamment les procédés comme les traitements actifs, consistant à pomper les solutions vers la surface afin de les traiter (passage sur drains calcaires, résines, filtration) avant de les réinjecter (Douglas et al., 2014), ou bien encore la prise en compte de l'atténuation naturelle (NRC, 2000). Le choix de la méthode dépendra des caractéristiques de la formation impactée et des éléments pénalisants.

L’atténuation naturelle regroupe tous les processus naturels qui peuvent être pris en compte dans une stratégie de réhabilitation de site et qui permettent de disperser, diluer, adsorber ou bien dégrader les éléments pénalisants (BRGM, 2005). Les mécanismes rentrant ainsi en compte dans la réhabilitation d’aquifères, qu’ils soient chimiques, physiques ou biologiques, sont (NRC, 2000):

- la dilution par recharge de l’aquifère et la dispersion dans celui-ci ;
- l’interaction avec d’autres éléments chimiques présents dans le milieu ou avec les éléments constitutifs du réservoir (précipitation ou co-précipitation au sein de solutions solides, adsorption réversible ou non sur les minéraux ou la matière organique, voir dans le cas de composés organiques la dégradation par les micro-organismes) ;

Si l’atténuation naturelle s’est avérée efficiente dans la réduction de l’impact environnemental d’un certain nombre d’hydrocarbures et d’autres molécules organiques (NRC, 2000; BRGM, 2005), la littérature concernant les ions inorganiques est cependant moins abondante. Dans ce domaine, l’activité récente la plus importante concerne probablement l’étude de la mobilité de l’arsenic et de son impact environnemental, due à sa haute toxicité et aux problèmes de santé publique qui en résultent. Un certain nombre d’études ont mis en évidence le rôle de l’atténuation naturelle dans le cas de contaminations à l’arsenic, soit par dispersion du polluant soit par immobilisation de celui ci (Romero et al., 2010; Yu et al., 2014; Guo et al., 2015 parmi d’autres). Des liens ont été établis avec la présence de matière organique, de porteurs de fer ou bien d’activité bactérienne mettant en avant le rôle des processus d’oxydo-réduction dans la mobilité de cet élément. L’uranium est lui aussi un élément dont la mobilité est particulièrement dépendante des conditions d’oxydo-réduction et faisant l’objet de nombreuses études (Mouser et al., 2014; Orozco et al., 2014; Qafoku et al., 2014; Yu et al., 2014 parmi d’autres).

En ce qui concerne plus particulièrement l’atténuation naturelle des sites exploités par ISR, l’étude d’exploitations du Kazakhstan est un sujet d’intérêt (Yazikov and Zabaznov, 2000; Mudd, 2001; Descostes et al., 2014). Cet intérêt particulier est dû au grand nombre de sites qui peuvent être contrôlés, au recul dû à la longue durée d’exploitation de certains de ces sites (premiers tests ISR au Kazakhstan: 1969-1970) et aux nombreux développements actuels (premier producteur mondial). Dans leur étude, Yazikov et Zabaznov (2000) ont démontré la faisabilité d’une réhabilitation par atténuation naturelle de sites miniers d’uranium exploités par ISR grâce au suivi sur 13 années (1985-1997) des compositions des eaux après arrêt de la lixiviation de formations sableuses (gisement d’Irkol, bassin du Syr-darya, sud Kazakhstan). Les éléments pris en compte dans cette étude ont été le pH, le potentiel d’oxydo-réduction, les sulfates, les nitrates, les métaux (fer, aluminium, magnésium et métaux lourds), et plus spécifiquement les radionucléides (U et Ra). De plus, les fluides d’exploitations n’ont pas migré sur des distances de plus de quelques centaines de mètres des champs de puits. Le principal point négatif souligné par ces auteurs est donc la durée nécessaire pour un retour à un niveau initial des concentrations en éléments dissous dans l’aquifère exploité (de l’ordre de la dizaine d’années). Pour y remédier, la solution testée par ces auteurs est d’accélérer le processus en faisant circuler les solutions issues de la zone impactée dans une formation réduite non impactée proche, afin de promouvoir le passage des pénalisants de la phase liquide à la phase solide (par adsorption ou précipitation).

L’atténuation naturelle est donc une solution qui s’est montrée viable dans le contexte de remédiation de sites miniers d’uranium exploités par ISR. Cependant, il est important de comprendre la nature exacte des mécanismes qui contrôlent l’atténuation naturelle dans ces formations sableuses. En effet, l’atténuation naturelle ne peut pas être considérée comme une solution par défaut pour tous les sites exploités par ce moyen, au risque de graves conséquences. Il faut donc pouvoir « prouver » la faisabilité du procédé au cas par cas. Un contrôle des sites pendant exploitation et après fermeture est donc primordial, ce qui nécessite d’avoir une connaissance approfondie des paramètres hydrogéologiques et de pouvoir suivre l’évolution dans l’espace et le temps des éléments pénalisants, tels l’uranium et ses descendants, en particulier le radium. Il est aussi nécessaire, afin d’effectuer des prédictions correctes, d’avoir une connaissance approfondie des propriétés physico-chimiques de l’aquifère impacté et de chacun de ses constituants.

C’est dans cet objectif que des modèles de transport réactif sont développés et doivent être contraints par (1) des données de terrain et (2) les propriétés des matériaux interagissant avec les solutions de production.

Objectifs de l’étude et approches adoptées

Dans le cadre de la réhabilitation de sites de production d’uranium au Kazakhstan par AREVA (Gisements de Tortkuduk et Muyunkum), les scénarios actuellement étudiés prennent en compte l’atténuation naturelle. Il est ainsi important de sonder les propriétés physico-chimiques de l’aquifère en aval de l’exploitation afin de tester la possibilité d’une atténuation du panache acide (remontée du pH) ainsi que l’immobilisation des pénalisants comme l’uranium et ses descendants, tel le radium (^{226}Ra). Parmi les voies d’immobilisation sur le solide envisagées, l’on peut citer le piégeage dans les sulfates (Lestini et al., 2013), l’action des bactéries (étude actuelle de B. Reinsch, Post doctorat AREVA/EPFL), ou bien encore l’adsorption sur les minéraux argileux. L’aquifère impacté est en effet constitué de sédiments sableux comportant une part variable d’argiles, minéraux connus pour leurs capacités d’adsorption (Bruggenwert and Kamphorst, 1979; Benson, 1982; Tertre et al., 2011a et b ; et références incluses). Cette propriété en fait donc un piège idéal pour cations, à l’instar du proton, de l’uranium ou du radium (Davey and Scott, 1956; Tsunashima et al., 1981; Beneš et al., 1985; Reinoso-Maset et al., 2012).

De précédents travaux (Robin, 2012) ont permis de mettre en évidence la présence de smectites dans les sédiments sableux exploités. Des études détaillées de la cristallochimie de cette smectite et de sa réactivité en milieux aqueux sont donc nécessaires afin de correctement contraindre les modèles permettant de prédire la consommation d’acide (par dissolution et/ou adsorption) et le transfert dans ou sur une phase solide des éléments pénalisants. Les actions auxquelles je me suis donc intéressé pendant cette thèse ont été : (1) la caractérisation cristallochimique de la smectite des sables exploités par ISR ; (2) l’étude des propriétés d’échange de la smectite vis-à-vis des cations majeurs des eaux naturelles et des traces (^{226}Ra) ; et (3) la détermination de la stabilité de ce type de minéraux en milieu acide. Les travaux réalisés au sein de cette étude ont donc mené tout d’abord à observer des échantillons provenant du site,

puis à mener des expériences et des essais en laboratoire sur des systèmes modèles représentatifs des minéraux réactifs observés sur site. La méthodologie adoptée est ainsi résumée :

(1) Etude des minéraux argileux des gisements de Tortkuduk et Muyunkum :

Cette première partie de l'étude a pour but la caractérisation fine d'échantillons provenant des gisements exploités, et plus particulièrement la minéralogie, pétrographie et cristallochimie des minéraux les plus propices à interagir avec les solutions présentes dans l'espace poral de l'aquifère exploité. L'approche s'effectue par une diminution progressive de l'échelle d'observation, de l'échantillon macroscopique qui est le fragment de carotte jusqu'à la nature des minéraux argileux. Ce type de démarche multi-échelle permet ainsi d'intégrer chacune des observations réalisées dans un contexte à plus large échelle. Cette première étape est primordiale pour le reste de l'étude. En effet, les phases identifiées comme les plus réactives sont celles qui feront par la suite l'objet des travaux expérimentaux visant à évaluer leurs propriétés d'échange et leur stabilité en milieu acide. Fondamentalement, la caractérisation des minéraux argileux présents dans ces milieux, qui sont des sédiments peu enfouis, est aussi l'occasion de mieux comprendre la genèse des minéraux en début de diagenèse ainsi que les transformations minérales s'opérant lors d'enfouissement plus profond de réservoirs gréseux.

(2) Propriétés d'échange cationique de la smectite :

Si la mobilité des éléments traces est une problématique cruciale pour la réhabilitation des sites exploités par ISR, il faut aussi pouvoir prédire avec précision la mobilité des éléments majeurs des eaux. En effet, dû à leur forte concentration aqueuse, ces éléments sont des compétiteurs des éléments traces dans bon nombre de réactions à l'interface minéral/solution. C'est pourquoi l'étude des propriétés d'échange cationique sur la smectite identifiée dans les sables du Kazakhstan, la beidellite, est d'abord effectuée vis-à-vis des cations majeurs que sont le calcium, le magnésium, le sodium, le potassium mais aussi le proton. Une étude de l'adsorption du radium 226 en fonction du pH a ensuite été réalisée en collaboration avec le CEA Saclay (C. Beaucaire et V. Blin, L3MR, CEA Saclay). La première phase consiste en une étude expérimentale d'échange d'ions en milieux aqueux sur une beidellite de référence (SBId1, Source Clay Repository – Clay Mineral Society). Cette étude a permis de mettre au point une base de données thermodynamiques qui peut être intégrée dans des codes de transport réactif. Si de nombreuses études existent sur les propriétés d'échange de la montmorillonite (smectite di-octaédrique à charge octaédrique), peu ou pas de données existent sur la beidellite (smectite di-octaédrique à charge tétraédrique). Or des auteurs ont pu mettre en évidence le rôle de la cristallochimie des smectites sur leurs propriétés d'adsorption (Maes and Cremers, 1978; Benson, 1982). C'est pourquoi, dans un second temps, le modèle d'échange obtenu sur la beidellite a été utilisé pour discuter de l'effet de la cristallochimie des smectites sur leurs propriétés d'adsorption par comparaison avec des données précédemment publiées sur des montmorillonites.

(3) Stabilité de la smectite en milieu acide :

Dans un contexte d'exploitation et dans les premiers temps de la réhabilitation, le pH acide des eaux de l'aquifère exploité ($\text{pH} \approx 1$) jouera un rôle important dans les mécanismes s'opérant à l'interface solide/solution. Il est donc important d'obtenir des informations concernant la stabilité des smectites dans de telles conditions de pH afin de pouvoir estimer une consommation d'acide par dissolution ainsi que de tester la validité du modèle d'échange cationique (préservation ou non de la capacité d'échange). Si un certain nombre d'études traitent des vitesses de dissolution de la montmorillonite ou d'autres smectites (Marty et al., 2011 et références incluses), il n'existe pas à notre connaissance d'études publiées sur les vitesses de dissolution de la beidellite, minéral présent sur site. Les vitesses de dissolution de la beidellite ont donc été étudiées à des pH acides (1 à 3) en utilisant des réacteurs à circulation en système ouvert. Ce type de dispositif permet d'étudier la dissolution des minéraux loin des conditions d'équilibre et d'obtenir des lois de dissolution en fonction du pH, du type de celles souvent incluses dans les codes de transport réactif. Ces résultats permettent là aussi une comparaison avec les données précédemment publiées sur d'autres smectites di-octaédriques, autorisant une discussion quant à l'effet des substitutions isomorphiques sur la stabilité de ces minéraux en milieu acide. Concernant la réactivité des minéraux sur site, des observations ont été réalisées sur des échantillons ayant été lixivités après plusieurs années, des forages ayant pu être réalisés au sein de cellules exploitées par ISR. Ainsi, la stabilité relative des minéraux argileux présents sur site sera discutée, tout comme le rôle joué par les différents mécanismes influant sur la réactivité globale de la roche (dissolution, transport particulaire, précipitations et passivation des surfaces).

I. Généralités sur la structure et propriétés des minéraux argileux gonflants.

Les argiles sont étudiées dans un champ extrêmement large de domaines scientifiques, menant parfois à une définition différente en fonction du contexte d'utilisation. Ce terme peut en effet servir à définir une famille de minéraux (groupe des phyllosilicates), les particules <2 µm d'un matériau géologique (sol, roche, sédiment) ou un type de sédiment non consolidé. Le terme « argile » dans ce texte se rapportera exclusivement aux « minéraux argileux », membres du groupe des phyllosilicates.

Cette section reprend les notions de base concernant la structure des argiles ainsi que quelques propriétés des minéraux particuliers que sont les smectites. De nombreux ouvrages proposant une description détaillée de la cristallographie des minéraux argileux (Brindley and Brown, 1980; Moore and Reynolds, 1989; Drits and Tchoubar, 1990 parmi d'autres) ainsi que de leur conditions de formation et de leur classification (Meunier, 2005; Guggenheim et al., 2006) existent. Il est donc possible de s'y référer afin de compléter les informations reportées ici.

I.1 Rappel sur la structure cristalline des argiles

Couches octaédriques et tétraédriques

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates, présentant donc une organisation bidimensionnelle. Les phyllosilicates sont composés de manière générale de deux types de couches élémentaires : les couches octaédriques (O) et les couches tétraédriques (T).

- La couche octaédrique est constituée d'un assemblage d'octaèdres, couchés sur une de leur face triangulaire, et organisés selon un plan par la mise en commun de leurs 6 sommets (occupés par O²⁻ ou OH⁻). Deux types de couches octaédriques existent en fonction de la nature des cations occupant les sites. Si les cations sont majoritairement trivalents, seuls 2 sites octaédriques sur 3 sont occupés, la couche O est ainsi dite dioctaédrique (Figure I-1b). Pour les minéraux de la famille des smectites, deux types de configuration des octaèdres sont possibles en fonction de la localisation des groupements OH : Cis (M2) ou Trans (M1) (Figure I-1a). La configuration de cette couche dioctaédrique est ainsi qualifiée de Cis-vacante ou Trans-vacante en fonction de la nature du site octaédrique vacant (Figure I-1b). Si par contre les cations sont majoritairement divalents, chaque oxygène doit être partagé entre 3 cations, ainsi tous les sites sont occupés et l'on parle de couche trioctaédrique (Figure I-1c).

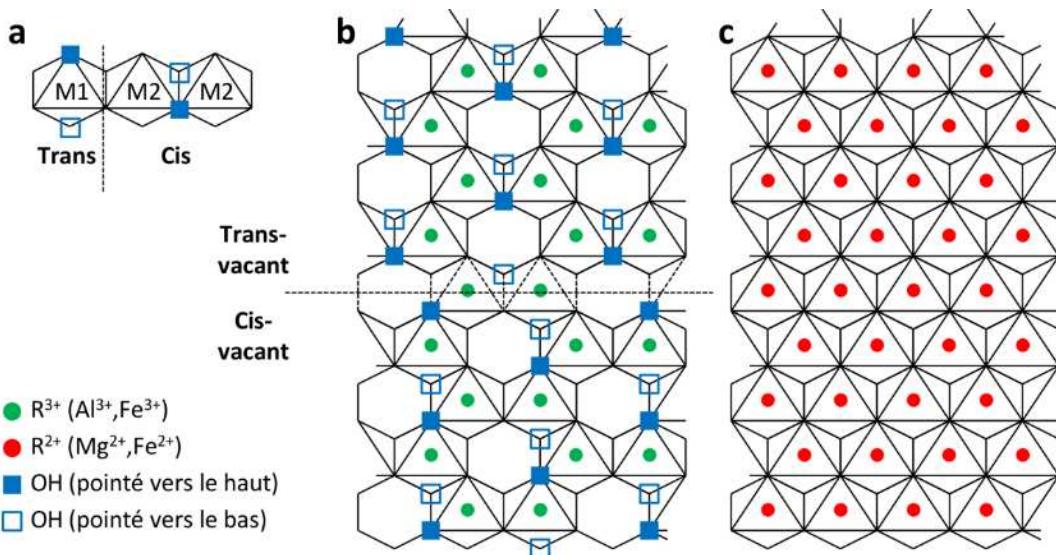


Figure I-1. (a) Les trois types d'octaèdres. (b) Configurations dites Trans et Cis vacantes de la couche octaédrique des minéraux dioctaédriques (pour lesquels seulement deux sites sur trois sont occupés). (c) Dans un minéral trioctaédrique tout les sites octaédriques sont occupés.

- La couche tétraédrique (T) est constituée de tétraèdres d'oxygène liés dans le même plan en mettant en commun 3 sommets, qui forment ainsi un plan d'oxygènes basaux, le quatrième pointant perpendiculairement à ce plan, toujours du même côté (oxygènes apicaux). Ces sites tétraédriques sont occupés par du silicium, et dans une mesure plus faible par de l'aluminium ou du fer (III). L'arrangement idéal de cette couche délimite des cavités hexagonales (Figure I-2a).

Organisation des feuillets

Les feuillets des minéraux argileux sont formés par l'association des couches T et O, la couche T venant se lier à la couche O par liaison avec les oxygènes apicaux. Les dimensions des deux couches étant différentes, la liaison entre les deux couches ne peut se faire qu'après une déformation de la structure « idéale » des couches. La couche amenée à se déformer est principalement la couche T, par une rotation des tétraèdres autour des oxygènes basaux. La symétrie des cavités de la couche T devient ainsi ditrigonale (Figure II-2b) et la couche des oxygènes basaux n'est plus parfaitement plane, la couche tétraédrique présentant une ondulation (Figure I-2c). Les tétraèdres viennent donc se lier aux sommets des octaèdres en partageant un oxygène, les liaisons OH de la couche octaédrique en position centrale vis-à-vis des cavités ditrigonales (Figure I-2d).

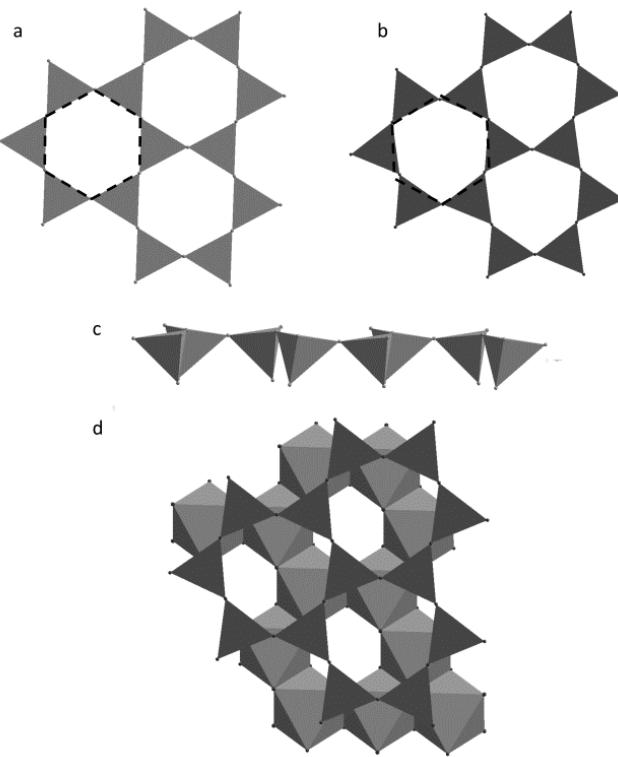


Figure I-2. a) Organisation idéale d'une couche tétraédrique. Chaque tétraèdre est lié à ses voisins par trois sommets, les oxygènes des liaisons formant un plan basal présentant une symétrie hexagonale. b) Déformation de la couche tétraédrique nécessaire à l'accrochage sur une couche octaédrique donnant une symétrie ditrigonale. c) Rotation des octaèdres, « tilt », marquant une ondulation de la couche tétraédrique. d) Fixation d'une couche tétraédrique sur une couche dioctaédrique, la cavité ditrigonale centrée sur une liaison OH.

A partir de la séquence d'empilement des ces couches élémentaires, trois types de feuillets sont obtenus : TO (ou 1:1), TOT (ou 2:1) et TOT O (ou 2:1:1)

Les feuillets de type 1:1 forment notamment les minéraux de la famille des kaolins (dioctaédriques) et les serpentines (trioctaédriques). Ils sont constitués d'une couche T liée à une couche O (Figure I-3a).

Les feuillets de type 2:1 sont composés de deux couches T encadrant une couche O (Figure I-3b). Au sein de la structure de ces minéraux des substitutions isomorphiques peuvent avoir lieu. La présence de substitutions hétérovalentes, ainsi que la présence parfois de vacances, donne lieu à des déficits de charge au sein de la structure du minéral. Les minéraux de ce type sont donc classés en fonction du nombre et de la nature de ces substitutions. On compte parmi les phyllosilicates 2:1 le talc, la pyrophyllite, les smectites, la vermiculite, l'illite, les micas.

Les feuillets de type 2:1 avec une couche octaédrique en position interfoliaire sont caractérisés par la présence d'une couche O entre 2 TOT (Figure I-3c). Ce feuillet octaédrique est soit de type brucite (Mg -trioctaédrique) soit de type gibbsite (Al -dioctaédrique). Une structure dite di-trioctaédrique est alors possible si la couche O du TOT et le feuillet O supplémentaire sont de natures différentes. Ces minéraux forment la famille des chlorites.

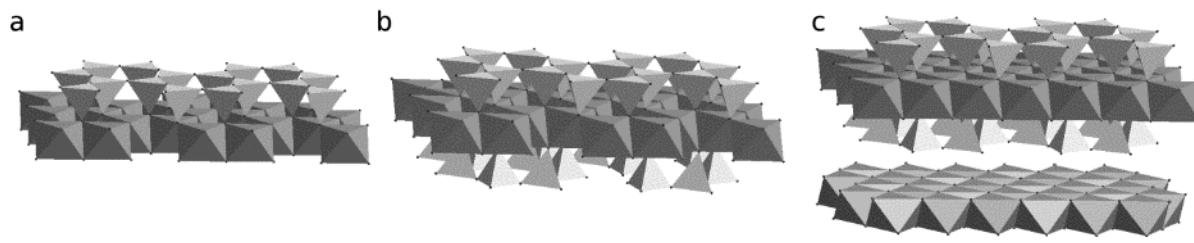


Figure I-3. Assemblages des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates. a) Feuillet de type TO. b) Feuillet de type TOT, deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. c) Feuillet de type TOT O, une couche octaédrique supplémentaire s'intercale entre deux TOT successifs.

Un dernier cas un peu particulier est celui des minéraux argileux ne présentant pas une organisation selon un plan horizontal. Une organisation particulière des feuillets TO ou TOT mène alors à une structure tubulaire ou à canaux, c'est le cas des halloysites (1:1) ou de la palygorskite et de la sepiolite (2:1).

I.2 Cristallochimie des minéraux de la famille des smectites

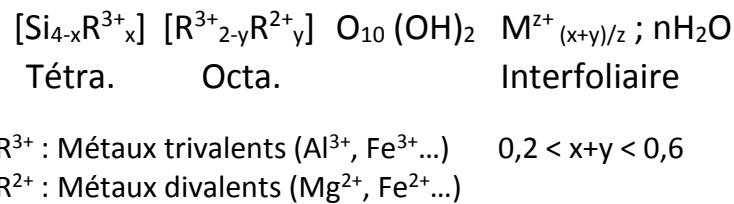
Les phyllosilicates 2:1 possédant une charge foliaire sont classés dans la catégorie « smectite » si la charge totale du feuillet est comprise entre 0,2 et 0,6 par demi-maille (Classification de l'Association Internationale pour l'Etude des argiles, AIPEA, Guggenheim et al., 2006). La charge foliaire, issue des substitutions hétérovalentes, est compensée par l'incorporation de cations dans les espaces interfoliaires. Les cations présents dans l'interfoliaire des smectites ont la particularité de pouvoir être hydratés, chaque type de cation impliquant un degré différent d'hydratation de l'espace interfoliaire en fonction de l'humidité relative. Ce comportement provoque une variation de l'épaisseur de l'espace interfoliaire en fonction de la nature du cation, menant à une modification de la distance basale (001) qui prend en compte l'espace interfoliaire plus le feuillet. Cette modification selon l'axe *c* fait que les smectites sont considérées comme des argiles « gonflantes ».

Les différents types de smectites sont différenciés selon la localisation principale des déficits de charge, dans la couche T ou la couche O, et selon la nature des principales substitutions isomorphiques (Tableau I-1).

Tableau I-1. Classification des principaux types de smectites en fonction de la localisation de la charge foliaire ainsi que selon la nature des substitutions principales

Localisation principale de la charge foliaire	Smectites dioctaédriques	Smectites trioctaédriques
Couche octaédrique	Montmorillonite (Substitutions $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$)	Hectorite (Substitutions $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$) Stevensite (Vacances)
Couche tétraédrique	Beidellite (Substitutions $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$) Nontronite ($\text{Fe}^{3+}>\text{Al}^{3+}$)	Saponite (Substitutions $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$)

Il existe de très nombreuses solutions solides entre ces différents pôles. On constate donc dans les smectites naturelles la présence de différentes substitutions au sein d'un même feuillet. Dans le cas des smectites dioctaédriques il est ainsi commun d'avoir une répartition de la charge à la fois dans la couche T et la couche O. Une demi-maille générale peut être écrite de la façon suivante pour les smectites dioctaédriques :



I.3 Types de charges et sites d'échange des smectites

Les smectites sont des minéraux présentant des charges de surface négatives ayant deux origines distinctes :

-Une charge structurale dite « permanente », correspondant à des défauts dans le réseau cristallin du minéral. Cette charge est due aux substitutions hétérovalentes et vacances abordées dans la section précédente (section I.2) et dépend donc de la cristallochimie du minéral. Cette charge est alors indépendante des conditions du milieu dans lequel se trouve le minéral et peut être calculée théoriquement à partir de la formule structurale du minéral. Cette charge est compensée par l'adsorption de cations dans l'espace entre les feuillets mais aussi sur les surfaces externes que sont les surfaces basales (Figure I-4)

-Une charge « variable », liée aux liaisons de bordure de feuillets (Figure I-4). Cette charge dépend de la réactivité chimique des groupements fonctionnels OH en bordure de feuillett (SiOH, AlOH...) vis-à-vis des ions en solution. Cette charge est dite variable car varie en fonction du pH de la solution. Ces charges peuvent représenter jusqu'à une dizaine de pourcents de la charge totale des smectites.

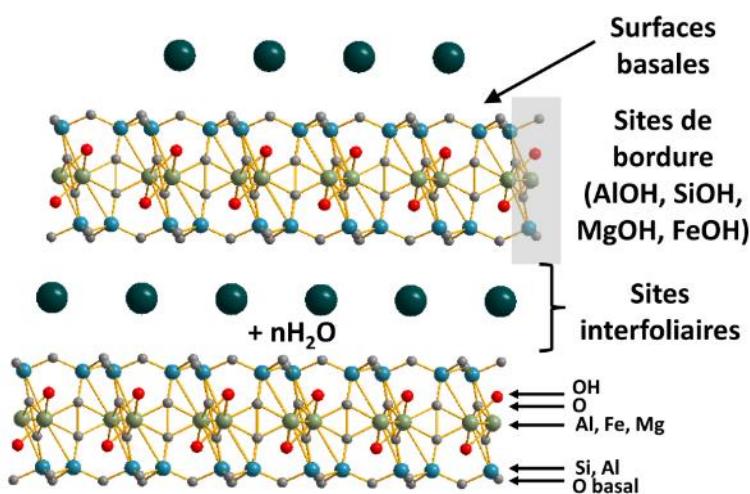


Figure I-4. Structure d'une smectite dioctaédrique et sites d'adsorption à la surface du feuillet.

Les smectites possèdent donc la capacité d'adsorber des éléments chargés positivement à leur surface. Cette propriété est nommée Capacité d'Echange cationique, ou CEC, et est donc composée pour la CEC totale d'une part variable (charge de bord) et d'une part fixe (charge structurale). La CEC représente par définition une quantité de charge par unité de masse et se retrouve communément exprimée en cmolc (centimoles charge)/kg, méq (milliéquivalents)/100g ou éq/kg. Les propriétés d'adsorption vis-à-vis des différentes sondes pouvant être utilisées afin d'obtenir une valeur de CEC étant variables, et la valeur de CEC totale pouvant évoluer en fonction des conditions (charge variable), il est nécessaire de spécifier de façon la plus précise possible les conditions expérimentales (pH, nature de la sonde) d'obtention de cette valeur.

La réactivité de chacun des types de sites, interfoliaires (internes) et bords et basaux (externes), peut être différente vis-à-vis des ions en solutions. La proportion relative des sites d'échange externes peut varier en fonction de l'état d'agrégation des particules élémentaires de smectites entre elles. Pour des smectites, les sites de bords peuvent représenter entre 15 et 30% de la totalité des sites d'échange. La nature du minéral, i.e. le nombre et type de substitutions, la dimension du feuillet (conditionnant le rapport sites internes/sites externes), est donc à l'origine des propriétés d'échange cationique ainsi que des propriétés de réactivité chimique de celui-ci.

II. Caractérisation minéralogique des sédiments sableux de la licence minière de Tortkuduk

Dans le cadre de l'étude de la réactivité des roches constituant l'aquifère exploité vis-à-vis des eaux naturelles ou impactées, cette partie de l'étude est consacrée à la caractérisation minéralogique, principalement tournée vers la détermination de la nature des minéraux argileux gonflants, des sédiments sableux peu consolidés du site minier. Dans un contexte où l'atténuation naturelle est un scénario à l'étude pour la réhabilitation, la majorité des échantillons étudiés proviennent de la zone aval du front, dite « réduite », vers laquelle des panaches issus de l'exploitation peuvent migrer. L'effort s'est porté sur les formations sableuses au niveau desquelles la minéralisation est présente et ne présentant pas de matrice argileuse abondante, ces formations étant celles qui verront circuler la majorité des solutions acides.

Partant de la caractérisation macroscopique de la roche pour descendre progressivement jusqu'aux propriétés du cristal, la première phase de l'étude a consisté en une analyse de la structure de l'échantillon sableux à l'échelle macroscopique, permettant ensuite de valider les observations pétrographiques réalisées sur les minéraux argileux. Les efforts se sont enfin portés vers la minéralogie et la cristallochimie des argiles gonflantes.

Occurrence of authigenic beidellite in the Eocene transitional sandy sediments of the Chu-Saryssu basin (South-Central Kazakhstan)

Publié dans Sedimentary Geology

2015, 321, pp. 39-48. doi: 10.1016/j.sedgeo.2015.03.004

Valentin ROBIN^{a,b,#}, Benoit HEBERT^{a,b}, Daniel BEAUFORT^a, Paul SARDINI^a, Emmanuel TERTRE^a, Olivier REGNAULT^b and Michael DESCOSTES^b

^aUniversité de Poitiers/CNRS, UMR 7285 IC2MP, équipe HydrASA, Bat. B8 rue Albert TURPAIN, TSA 51106 - 86073 Poitiers CEDEX 9, France

^bAREVA, Business Group Mines, R&D Department, Tour AREVA, 1 place Jean Millier, 92084 Paris La Défense, France

#corresponding author: valentin.robin@univ-poitiers.fr

Running Title: Authigenic beidellite in Eocene sandy sediments

Keywords: authigenic smectite; beidellite; eogenesis; illitization; sandstone diagenesis

Highlights:

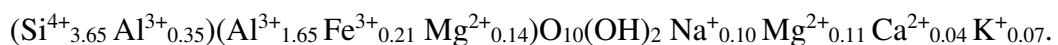
Implications of smectite nature on illitization processes

Petrographic observations of authigenic clay minerals in unconsolidated sands

Crystal chemistry of eogenetic smectites (beidellite)

ABSTRACT

This paper describes the petrographic properties and the clay mineralogy of Eocene sandy sediments of the Chu-Saryssu basin (South-Central Kazakhstan), in which dioctahedral smectite formed during shallow burial diagenesis (eogenesis). Evidence from petrography and clay mineralogy supports the successive occurrence of kaolinite and dioctahedral smectite during the eogenetic processes, which may have resulted from a change from wet and humid to semi-arid or arid climatic conditions. An original result of this study is the predominantly beidellite nature of the authigenic smectite, which was determined via X-ray Diffraction (XRD, using the Hofmann-Klemen test) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) investigations and chemical microanalysis. The crystal-chemical investigations indicate a rather homogeneous chemical composition of the smectite at the regional scale, and the following unit formula is proposed:



This type of smectite has been interpreted as representative of mixed layers of montmorillonite and beidellite. The fact that the smectite that formed primarily in the unconsolidated sandy sediments is close to beidellite, rather than montmorillonite, may have a major impact on the rate of further illitization in the Chu-Saryssu basin. Indeed, the crystal chemistry of beidellite is more favorable to illitization, and the presence of this mineral provides new insights concerning the different rates of illitization between sandstones and shale formations observed worldwide.

INTRODUCTION

The crystal chemistry of clay minerals formed during the early stage of diagenesis (eogenesis) and their further transformation processes are topics of primary concern for scientists interested in basin evolution and reservoir modeling (Primmer et al., 1997; Ketzer et al., 2003; Worden and Morad, 2003). This interest is particularly strong for dioctahedral smectites, which are considered to be the precursor material necessary for the crystallization of illite through a series of illite-smectite mixed-layer minerals in siliciclastic formations (Hower and Mowatt, 1966; Mc Kinley et al., 2003; Ferrage et al., 2011). However, most of the studies on sandstones have been focused on illite/smectite mixed layers or illite, and the actual presence of a pure authigenic smectite precursor has seldom been described (Carrigy and Mellon, 1964; Wilson and Pittman, 1977; Smosna, 1988).

Currently, most of the data regarding dioctahedral smectites in sedimentary basins concern the formation of mudstones, shales and bentonites. In these clay-rich sedimentary formations, the smectite precursor to illite is generally considered to be montmorillonite, i.e., a dioctahedral smectite with a 2:1 layer charge essentially located in the octahedral sheet (Mc Kinley et al., 2003; Worden and Morad, 2003). However, there is a dramatic lack of information concerning the nature of the dioctahedral smectites formed in sandy sediments during eogenesis (Mc Kinley et al., 2003). Typically, the characterization of smectites in sandstones is not detailed (Wilson and Pittman, 1977; Smosna, 1988; WoldeGabriel et al., 2014) or has been restricted to their di- or trioctahedral nature (Velde and Iijima, 1988; Freed and Peacor, 1989; Mc Carty and Thompson, 1991; Pollastro, 1993). Without appropriate crystal chemical data, the dioctahedral smectites of sandy sediments are often considered to be montmorillonite (Carrigy and Mellon, 1964), similar to the smectites of mudstones and shales (Niu and Ishida, 2000). However, the actual chemical composition of smectites developed in sediments can display a wide range of compositions, ranging from montmorillonite to beidellite (Nieto et al., 1996; Drief and Nieto, 2000). The shortage of data concerning the diagenetic process in very shallow sandy sediments can be explained by the lack of interest in exploring for petroleum or gas in such sediments and the difficulty in collecting core samples that have avoided mechanical disaggregation or mud injections during the core drilling operation.

Further determination of the crystal chemistry of dioctahedral smectites formed in sandy sediments is important because such knowledge could yield important insight into the rates of the illitization process, which may occur at a deeper burial depth (Freed and Peacor, 1989; Mc Kinley et al., 2003). According to their crystal-chemical properties, dioctahedral smectites, with their 2:1 layer charge located in the tetrahedral sheet (i.e., beidellite), are a better candidate than montmorillonite for rapid conversion to illite.

The goal of this study was to determine the petrographic properties and the clay mineralogy of very poorly consolidated Eocene sandy sediments from the Chu-Saryssu basin (Kazakhstan), which experienced only incipient diagenesis (eogenesis). Special attention was given to the crystal chemistry of the dioctahedral smectite, which is one of the primary clay phases that is crystallized during sand eogenesis. Then, this study integrated petrographic results, obtained using X-ray microtomography and scanning electron microscopy (SEM), and

crystal-chemical results, obtained for smectite using X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Finally, we discuss the influence of the smectite crystal chemistry on the illitization process of sandstones, which would occur at a greater depth.

GEOLOGICAL SETTING

The Chu-Saryssu basin belongs to the Turan and South Kazak domains (TSK) in central Asia and constitutes one of the several basins which have developed continuously in the TSK since the Permian in connection with the development of the Tethiside (Thomas et al., 1999 and references therein). Nowadays, the Chu-Saryssu basin is covered by neogene to quaternary continental deposits. It extends over more than 600 km in a general trend west-northwest/est-southeast (W-NW/E-SE) and is 250 km wide. Essentially composed of siliciclastic sediments, the Chu-Saryssu basin is subjected to active mining prospecting and exploitation of roll-front-type uranium deposits (Yazhikov, 1996; IAEA, 2001). The Chu-Saryssu basin was separated from the Syrdarya basin (southwest) by the uplift of the large NW-SE Karatau mountain range during the Oligocene period, in response to the propagation of the compressional deformations due to successive collisions of India and Arabia at the southern margin of Asia (Natal'in and Şengör, 2005; Alexeiev et al., 2009). In its central part, the Chu-Saryssu basin is infilled with up to 2000 m of Cretaceous to Quaternary sediments, which are primarily continental to minor shallow marine sediments deposited at the margin of the Turan platform and lie unconformably on Proterozoic to Paleozoic crystalline and sedimentary rocks (Dahlkamp, 2009 and references therein) (Figure II-1b). The Chu-Saryssu basin fillings consist mainly of thick sandstone aquifers capped by impermeable shaly beds (Jaireth et al., 2008).

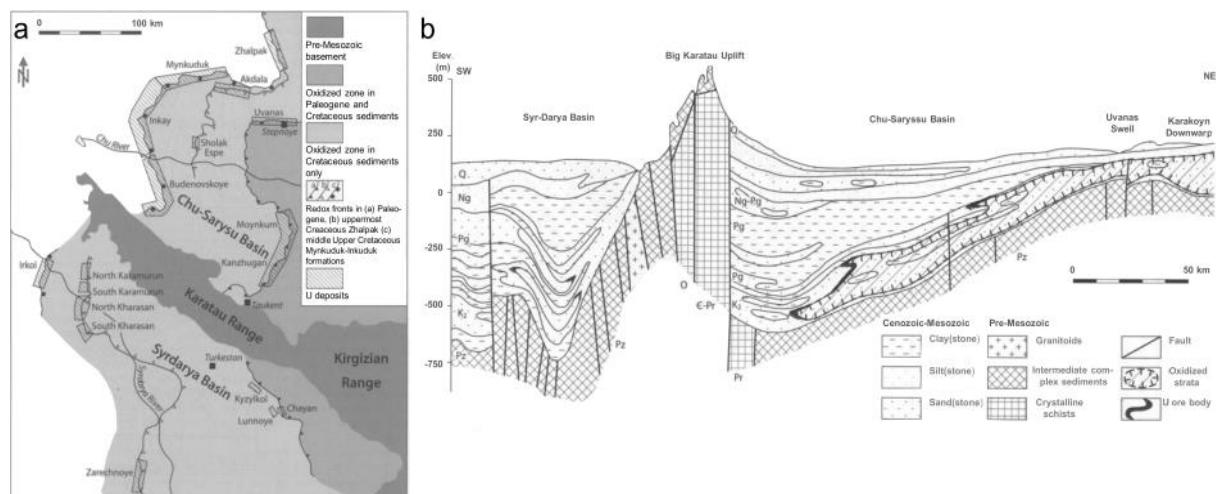


Figure II-1. a) Generalized geological map of the Chu-Saryssu and Syrdarya basin. b) Chu-Saryssu SW-NE cross-section (after Dahlkamp, 2009).

The sandy sediments investigated in this study are located in the region known as the Muyunkum mining district (Dzhakishev, 2004; Dahlkamp, 2009) (Figure II-1a). They consist in a 25 m thick sequence of lower Eocene sands capped by two thick clay layers (Figure II-2). This sequence is composed of the Ikansk formation (Fm.) (upper sequence) and the Uyuk Fm. (lower sequence). The base of the Uyuk Fm. is composed of thick clay layers, and the upper part is composed of interbedded fine-to-medium sand and clay (Figure II-2). The Ikansk Fm. is also composed of interbedded sand and clay layers (Figure II-2), with the upper part including clay-pebble-rich micro-conglomeratic layers. The depositional environment of both formations varies from fluvial to shallow marine influenced, *i.e.*, coastal plain and tidal influence in an estuarine environment (Petrov, 1998; Thomas et al., 1999). These sandy formations experienced incipient diagenesis (eogenesis) under shallow burial conditions with absence of significant compaction and presence of immature organic matter (Munara, 2012). The present depth at which both formations have been drilled at a regional scale ranges from 300 to 400 m and, on the basis of data of exploration and mining geology, the maximal burial depth of the Uyuk formation is considered to have never exceeded 500 to 600 m.

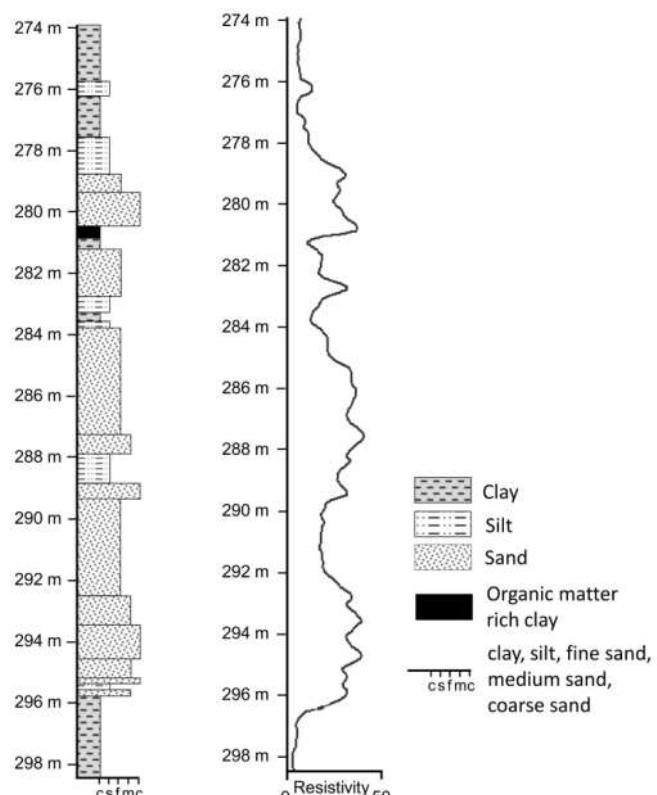


Figure II-2. Log of the lower Eocene formations of the Muyunkum mining district with lithofacies from measured drill core and associated vertical resistivity log.

MATERIALS AND METHODS

Sampling and sample preparation

The Ikansk and Uyuk Fm. were intersected by several thousand exploration drill holes performed by KATCO Inc. for uranium prospecting and production. Routine analysis (over 12,000 near infrared analyses) identified smectite as a ubiquitous clay mineral on a regional scale. A set of sixty samples was selected from eighteen representative drill cores that crosscut both the Ikansk and Uyuk Fm. for a detailed study of their petrography and clay mineralogy. The sediments were composed of poorly consolidated material; therefore, the sample selection was carefully performed according to the recommendations reported by Selley (1979) and Siemers and Tillman (1981), to preserve the sedimentary structures and to exclude drilling mud injections.

The selected samples are representative of the different sedimentary facies identified in the Ikansk and Uyuk formations. A sedimentary log of the studied series, obtained from drill core observations and correlated with wireline log (resistivity) (Siemers and Tillman, 1981; Ehtridge, 1993), is presented in Figure II-2. The facies heterogeneity is broad, ranging from coarse-grained sand to very-fine-grained claystone.

For all sixty samples, particles smaller than 2 µm were extracted from gently disaggregated sedimentary rocks using clay dispersion in water in an ultrasonic bath and then centrifuged (Moore and Reynolds, 1989). For a few samples, particles smaller than 0.2 µm were recovered from centrifugation of the particles smaller than 2 µm in suspension in deionized water to reduce the content of non-clay phases. Thin sections of the poorly consolidated samples were obtained via polishing under oil only (no water was involved in the process) to preserve the sediment texture and clay minerals in their initial petrographic context.

The Hofmann and Klemen (HK) test was used to determine the location of the negative charge within the dioctahedral smectite 2:1 layer (Hofmann and Klemen, 1950; Greene-Kelly, 1953). The fraction of the sample smaller than 2 µm was saturated with Li⁺ using a LiCl 1 N solution and 10 g/L solid/solution ratio during ten saturation steps of at least 4 h. The sample rinsing procedure consisted of repetitions of centrifugation, removal of the supernatant and dispersion of the particles in ethanol until the total removal of chloride was achieved. An oriented preparation of the Li-saturated clay fraction was prepared and then heated to 300°C for 5 h before saturation with ethylene glycol (EG) and analysis via XRD.

Characterization technique

The core samples were poorly consolidated-to-unconsolidated sands; therefore, the preservation of the 3D texture of the samples was verified with X-ray microtomography for observation of subtle sedimentary structure as proposed by Siemers and Tillman (1981). X-ray microtomography is a non-destructive and non-invasive method that obtains a 3D view of the core of a solid sample based on the X-ray absorption coefficient of the matter. X-ray microtomography radiographs were obtained from six unconsolidated sand samples using a VISCOM® X8050 microtomography apparatus. Radiograph acquisition was performed with a 360° angular range and a 0.25° angular step (leading to the acquisition of 1440 radiographs). Twenty blank images were also acquired to use for the flat-field correction. The acquisition

procedure also served to obtain a set of radiographs of a test pattern (mire) for accurate determination of the rotation axis used during image acquisition. Each radiograph was divided by the average blank image (flat-field correction). Before sample reconstruction, the attenuation of ring artifacts was also performed using the Boin and Haibel (2006) algorithm. Finally, sample reconstruction was performed using DigiCT™ software with a filtered back-projection image-reconstruction algorithm (with a final voxel size of 1900 µm³).

Petrographic studies were performed on the thin sections and the rock fragments using a polarizing optical microscope (Nikon® Eclipse E600POL) and a JEOL 5600 LV SEM equipped with an EDS (BRUKER® XFlash 4030 Silicon drift detector). The SEM observations of thirty-seven samples were performed in secondary electron imaging mode (SEI) for morphological investigations and/or backscattering electron mode (BSE) on carbon-coated thin sections to image chemical contrasts and to select local sites for point chemical analyses. The analytical conditions were 15 kV, 1 nA, a counting time of 60 s and a working distance of 16.5 mm. EDS analyses were performed on sand thin sections, and the standards used consisted of albite (Na, Al, Si), almandine (Mg, Fe), diopside (Ca), orthoclase (K) and spessartite (Mn). The matrix corrections were performed using integrated programs (PhiRhoz correction). The reproducibility of the standard analyses was nearly 1.5% for all of the elements, except Na, which attained a reproducibility of 3%.

The XRD analyses were performed using a BRUKER® D8 XRD diffractometer (CuK α radiation). The XRD patterns of sixty fine fraction (particles smaller than 2 µm) oriented preparations were recorded over the 2-30°2Θ range. The XRD patterns of randomly oriented powders composed of the particles smaller than 0.2 µm were recorded for two samples over the 58-64°2Θ range.

The mid-infrared (MIR) spectra (400 to 4000 cm⁻¹) were acquired for twenty-three samples on KBr pellets using a Nicolet™ 760 FTIR spectrometer equipped with a potassium bromide (KBr) beamsplitter and a DTGS-KBr detector. The resolution was set to 4 cm⁻¹ with a co-addition of 100 scans. KBr pellets contained 1 mg of sample (particles smaller than 2 µm) and 150 mg of KBr powder, crushed into a mortar and pressed under 8 t for 5 min in a dye press before being dried overnight at 120°C. The second derivative of the MIR spectra was obtained by applying the Savitzky-Golay (1964) filter in OMNIC™ software using 11 points and a polynomial order of 3.

RESULTS

Sandy sediment texture and alteration petrography

Using slices of the reconstructed volume, X-ray microtomography permits the observation of connected intergranular pores in the highly porous sandstone (pore sizes of up to 300-400 µm were observed; Figure II-3). These macropores occur between the detrital grains due to the absence of grain compaction, in agreement with the expected shallow burial conditions. A given preferential orientation of elongated grains was systematically established by image analysis of parallel slices, thereby underscoring a textural anisotropy of the rock related to the bedding plane. Indeed, the threshold of the 2D Fourier transform of the slices

displays regular anisotropy in series of parallel slices. This pattern confirms the preservation of the stratification plane of the sediment (Primary lamination S_0) (Figure II-3). These results indicate that the rock texture and organization were not totally lost during the drilling procedure; further petrographic observations can therefore be considered to be representative of the *in situ* conditions.

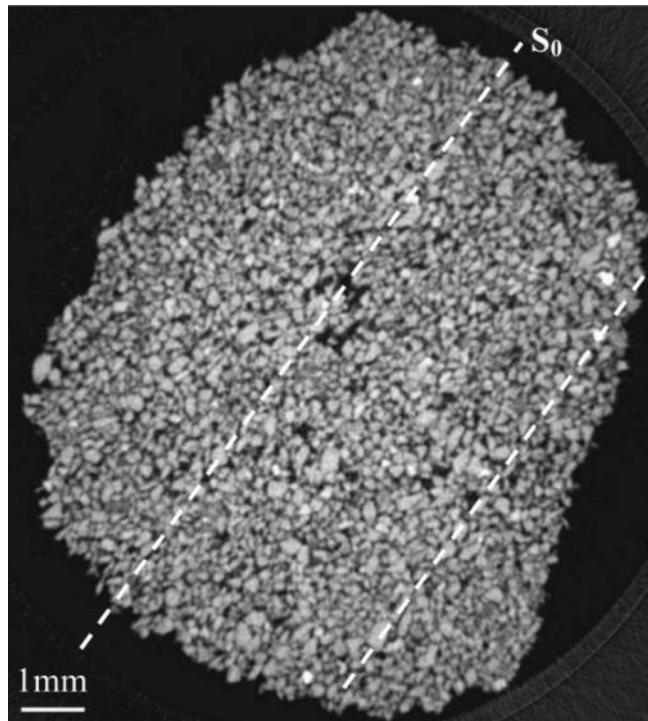


Figure II-3. Example of an X-ray microtomography radiograph of a section of drill core exhibiting large porosity and preserved original grain organization (grains elongated along S_0). Gray scale: black=open space; dark gray to white=low- to high-density mineral grains.

In all of the samples, petrographic observations show that the detrital mineral assemblage is composed of quartz, alkali feldspars (microcline, orthoclase and minor albite) and phyllosilicates, as described by Dahlkamp (2009) and Munara (2012). Detrital phyllosilicates are essentially composed of white micas, minor chlorite and biotite. Accessory minerals are essentially composed of tourmaline, anatase, ilmenite and zircon. These detrital minerals are also accompanied to a certain degree by disseminated plant fragments (brown coal), which acted as reducing agents during the shallow burial. Calcite and, in some rare cases, gypsum and goethite are also identified as accessory phase minerals. According to the sedimentary facies, the primary porosity of the sandy sediments can either be fully open or generally filled with a fine-grained polycrystalline sedimentary matrix that has the same mineralogical composition as the coarse-grained detrital assemblage. At a higher magnification, authigenic minerals are observed on the pore walls of all of the samples, and two diagenetic assemblages are distinguished based on the petrographic relationships among the authigenic minerals.

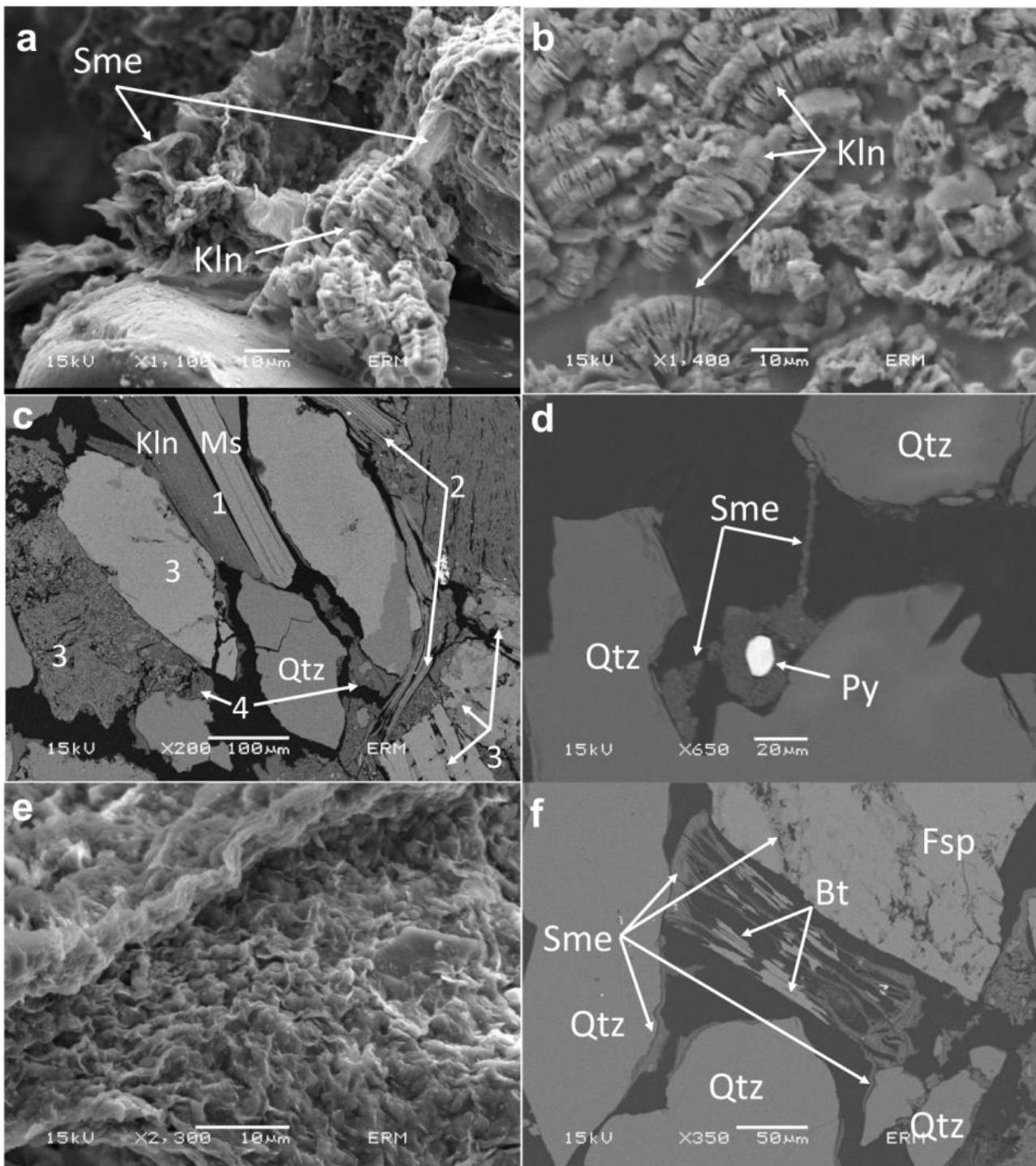


Figure II-4. SEM observations of authigenic clay minerals. a) Smectite coating on vermicular kaolinite (Kln) (fine sand). b) Diagenetic kaolinite forming large “booklets” (fine sand). c) Kaolinite growths on muscovite (Ms) surface (1); a kaolinite/smectite assemblage replacing detrital aluminosilicates: muscovite (2) and feldspars (perthites) (3); and a fine-grained kaolinite/smectite matrix that fills the pore space (4) (medium sand). d) Smectite coating on eogenetic pyrite (Py) and bridging pores. e) Smectite coating on grain surfaces (fine oxidized sand). f) Smectite (Sme) coating on detrital grains (Quartz (Qtz)) and replacing detrital aluminosilicates: biotite (Bt) and feldspars (Fsp) (medium sand).

Kaolinite and pyrite correspond to the earlier eogenetic assemblage. Two crystal habits of kaolinite are identified. The most common crystal habit exists in booklets that are several tens of micrometers in length and composed of a vermicular arrangement of individual thin hexagonal plates of kaolinite. These kaolinite booklets are disseminated on the surface of the detrital minerals on the pore walls (Figure II-4a and Figure II-4b). The kaolinite plate arrangement, which is too fragile to be inherited from a sedimentary process, supports the argument for the identification of kaolinite authigenesis in eogenetic sandstones (Wilson and Pittman, 1977; Cassagnabère, 1998; Aminul Islam, 2009; Khidir and Catuneanu, 2010). Partial pseudomorphs of detrital micas represent the second crystal habit of kaolinite (Figure II-4c). The diagenetic origin of this type of kaolinite is questionable, and the substantial amount of iron identified in the chemical analysis of these minerals supports an argument for its inheritance from a previous weathering process. Thus, contrary to the authigenic vermicular kaolinite, kaolinite pseudomorphs of micas may be of detrital origin.

Pyrite is frequently associated with kaolinite. Disseminated framboïdal pyrite is the most common form, although disseminated pyrite octahedra and pyrite pseudomorphs after organic matter are also observed. These pyrite textures have been previously described; they result from a complete pyritization of organic material (through a bacteria-mediated sulfate reduction) during the early diagenesis of sediments (McKay et al., 1995; McKay and Longstaffe, 2003).

Smectite occurs as a grain coating on all the preexisting minerals (including the earlier eogenetic kaolinite and pyrite). The smectite forms a thin film that nearly continuously coats the pore walls (Figure II-4a and Figure II-4f) and displays a typical boxwork structure at higher magnification (Figure II-4e). The boxwork structure and the thin films of smectite present as pore bridges (Figure II-4d) are commonly described in association with authigenic smectites in sandstones (Wilson and Pittman, 1977). Finally, smectite was also observed as a replacement of partially dissolved detrital Al-bearing minerals, such as feldspar and biotite (Figure II-4f). The close association of the smectite with partially dissolved feldspars and biotite also represents the *in situ* development of this mineral (WoldeGabriel et al., 2014). Smectite films frequently coat authigenic vermicular kaolinite (Figure II-4a) and authigenic pyrite (Figure II-4d), indicating that smectite crystallized during a more recent eogenetic stage.

Crystal structure and crystal chemistry of clay minerals

The XRD patterns obtained from the oriented mounts of the samples of particles smaller than 2 µm indicate that the clay component of all of the studied samples is primarily a mixture of expandable smectite and minor kaolinite, with varying amounts of detrital muscovite, chlorite, quartz and feldspars (Figure II-5a). The XRD patterns obtained for the sand's fine fraction are saturated with EG and display rational d_{00l} reflections (d_{001} , d_{002} and d_{003} reflections at 16.90 Å, 8.45 Å and 5.62 Å, respectively; Figure II-5a), which indicates the expandable character of the swelling mineral components (i.e., the absence of mixed layering with a non-expandable phase, such as illite or kaolinite). This smectite is characterized by a d_{060} reflection near 1.50 Å (Figure II-5b), which is typical of aluminum-rich dioctahedral smectite (Brindley and Brown, 1980).

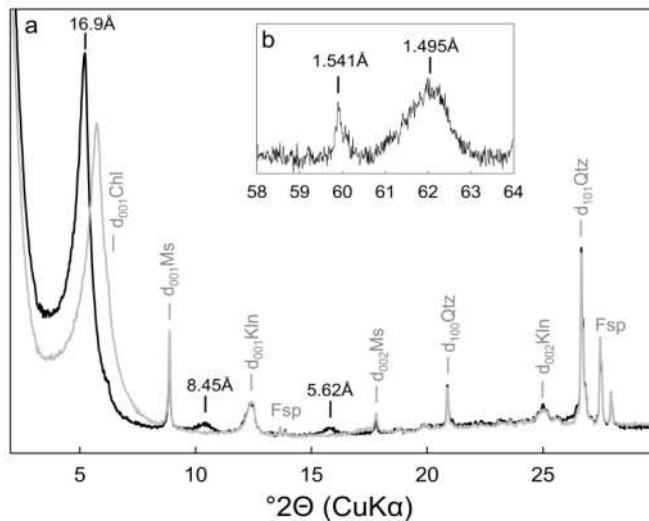


Figure II-5. XRD patterns of the clay material extracted from fine sand. The clay mineralogy is representative of all the studied sands. a) XRD diffractograms of oriented preparations of the less than 2 μm fraction size acquired in air-dried (gray line) and ethylene-glycol-saturated (black line) conditions. Sme: smectite, Ms: muscovite, Kln: kaolinite, Chl: chlorite, Qtz: quartz, Fsp: feldspars. b) Position of the d_{006} of the smectite in the diffractogram of the randomly oriented powder preparation.

The XRD measurements on the Li-saturated particles smaller than 2 μm (Li-325°C) were performed under air-dried (AD) and EG-saturated conditions. The Hofmann-Klemen effect states that when a smectite layer with a negative charge is located in the octahedral sheet, lithium ions can be introduced in the vacant octahedral site to permanently compensate for the layer charge. The method details and limitations were widely studied to retrieve the charge location and value of the 2:1 phyllosilicates (Calvet and Prost, 1971; Jaynes and Bigham, 1987; Lim and Jackson, 1987; Malla and Douglas, 1987). Because the swelling behavior of smectite is due to the presence of interlayer cations that compensate for the layer charge, loss of the swelling capacity indicates that a charge is located in the mineral octahedral sheet, whereas preservation of the swelling capacity in dioctahedral smectite is diagnostic of beidellite because it is indicative of a layer charge located in the tetrahedral sheet.

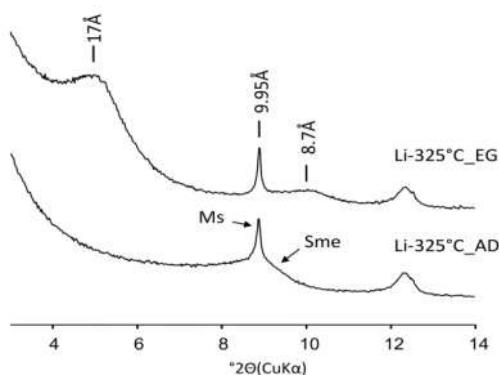


Figure II-6. XRD patterns of a Li-saturated, oriented preparation of smectite after heating at 325°C and drying at room conditions (Li-325°C-AD) and after ethylene glycol saturation (Li-325°C-EG), as recommended in the Hofmann-Klemen test (Hofmann and Klemen, 1950). Most of the smectite material that collapsed near 9.7 Å after heating in air-dried conditions re-expands toward 17 Å after ethylene glycol saturation.

The AD diffractogram of the heated Li-saturated sample indicates a collapse of smectitic layers with a wide d_{001} reflection at 10 Å overlapping a mica d_{001} reflection (Figure II-6) due to the dehydration of the interlayer space. After EG saturation, the swelling behavior is recovered and non-perfectly rational d_{001} and d_{002} reflections are observed near 17 Å and 8.7 Å, respectively. This type of global swelling behavior after the HK test indicates that most of the layer charge of the smectite is located in the tetrahedral sheet, which is in agreement with a global beidellite nature.

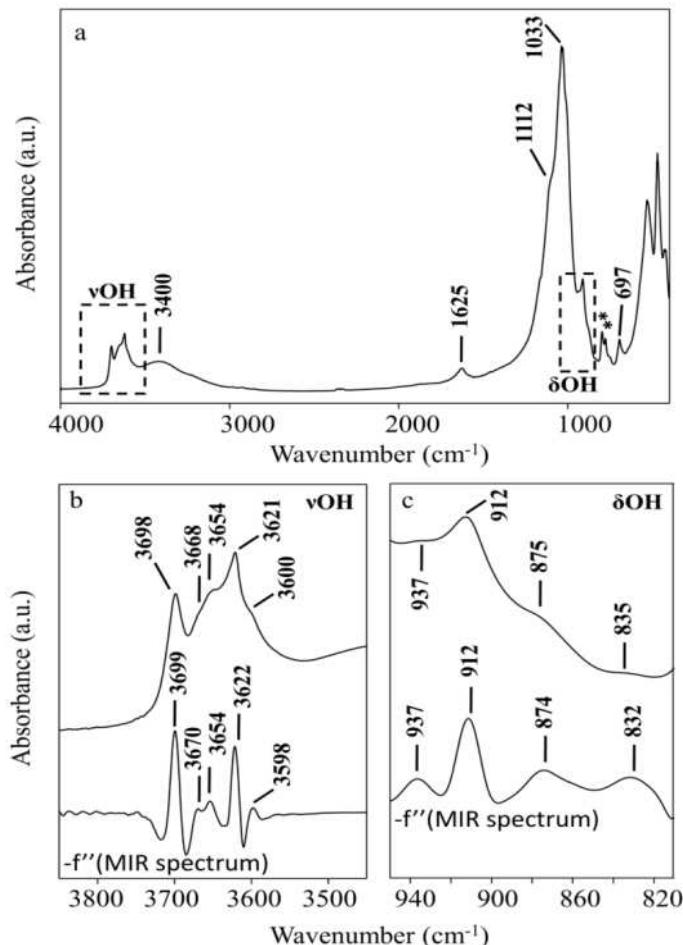


Figure II-7. MIR spectra of the less than 2 µm fraction. a) Complete MIR spectrum over 400 to 4000 cm⁻¹ (*: quartz). b) Detailed view of the OH stretching region (3500-3800 cm⁻¹) and the second derivative of the signal (-f''(x)). c) Detailed view of the OH bending region of the dioctahedral phyllosilicates (810-950 cm⁻¹) and the second derivative of the signal (-f'(x)).

The MIR spectra of the samples with the highest smectite content (Figure II-7a) features the 1625 and 3400 cm⁻¹ bands, which are attributed to OH bending and stretching of water (weakly bonded OH), respectively. The absorption band values correspond to that of water adsorbed onto the smectite (Farmer, 1974). The phyllosilicate OH stretching region exhibits the four characteristic bands of kaolinite at 3621, 3654, 3668 and 3698 cm⁻¹ (Figure II-7b). The broadness of the 3621 and 3654 cm⁻¹ bands is explained by a superimposition with the wide and intense OH stretching band of 2:1 phyllosilicates, as described for soil clays by Wilson (1994), which can be attributed to the dioctahedral smectite. The shoulder at 3600 cm⁻¹ is due to the presence of Fe(III) in the octahedral position (AlFe³⁺-OH stretching vibration), as described by Petit and Decarreau (1990) and Petit et al. (2002) for dioctahedral clay minerals.

The OH bending bands of the phyllosilicates that occur between 820 and 915 cm⁻¹ confirm the dioctahedral nature of the clay minerals contained in the samples (Figure II-7c) (Farmer, 1974). Both kaolinite and smectite contribute to the 912 cm⁻¹ band, which is attributed to an AlAl-OH vibration. The 875 and 835 cm⁻¹ absorption bands are attributed to AlFe³⁺-OH and AlMg²⁺-OH bending vibrations, respectively (Farmer, 1974; Petit and Decarreau, 1990; Petit et al., 2002). The 937-cm⁻¹ band is attributed to kaolinite inner hydroxyl bending vibrations but may include a contribution from a beidellite bending vibration (Farmer, 1974).

Other regions of the spectrum are dominated by the signature of kaolinite, i.e., intense 1033 and 1112 cm⁻¹ (SiO stretching bands) and 697 cm⁻¹ bands (Figure II-7a). Quartz impurities are detected by the presence of the 780-800 cm⁻¹ doublet. The contribution of muscovite to the MIR spectra is considered to be very low based on the absence of the characteristic bands of dioctahedral mica.

Chemical microanalysis

Extraction and purification of the fine-grained fraction are not sufficient to isolate the smectitic phase of the sandy sediments, which always contains impurities (kaolinite, quartz and micas +/- feldspars, as determined by XRD). To determine the smectite composition, the clay coatings of detrital grains were analyzed using EDS on thin sections. The oxidation state of iron was set at 3⁺ based on the FTIR investigations, which indicates an important contribution of AlFe³⁺-OH stretching bands in the spectra of smectite (Figure II-7). According to the very fine grain size of the minerals that compose the smectite coatings, point analyses are representative of admixtures between the dominant smectite and one or several minor mineral impurities.

To check the chemical variability, two hundred and fifty EDS analyses obtained from eight thin sections are plotted in the M⁺-4Si-R²⁺ diagram (Figure II-8a), which is classically used to graphically represent the compositional range of natural illite, smectites and I/S mixed-layer minerals (Meunier and Velde, 1989). The compositional field of the smectite coatings is scattered between the montmorillonite and beidellite fields. To check the intra-sample variability, fifty analyses obtained from a unique, reduced, fine sand are plotted in the M⁺-4Si-R²⁺ diagram (Figure II-8b). The results display a large compositional field, representative of complex admixtures. However, a plot of Si/R³⁺ (Al³⁺ and Fe³⁺) vs. K⁺/total interlayer charge (Figure II-8c) reveals that most of the compositional variations obtained from these analyses can be explained by local-scale mixing of smectite with minor amounts of alkali feldspars, micas, quartz and/or kaolinite. All mixture lines converge toward a beidellite end member. Finally, the compositional field of the less-impure analyses of smectite (reported in Table II-1) is similar to that of beidellite (Figure II-8c).

The less-impure smectite analyzed in the reducing sedimentary facies is characterized by high aluminum and iron contents (25.64% Al₂O₃ and 4.26% Fe₂O₃) coupled with low magnesium and potassium contents (2.48% MgO and less than 1% K₂O) (Table II-1 and Table II-2).

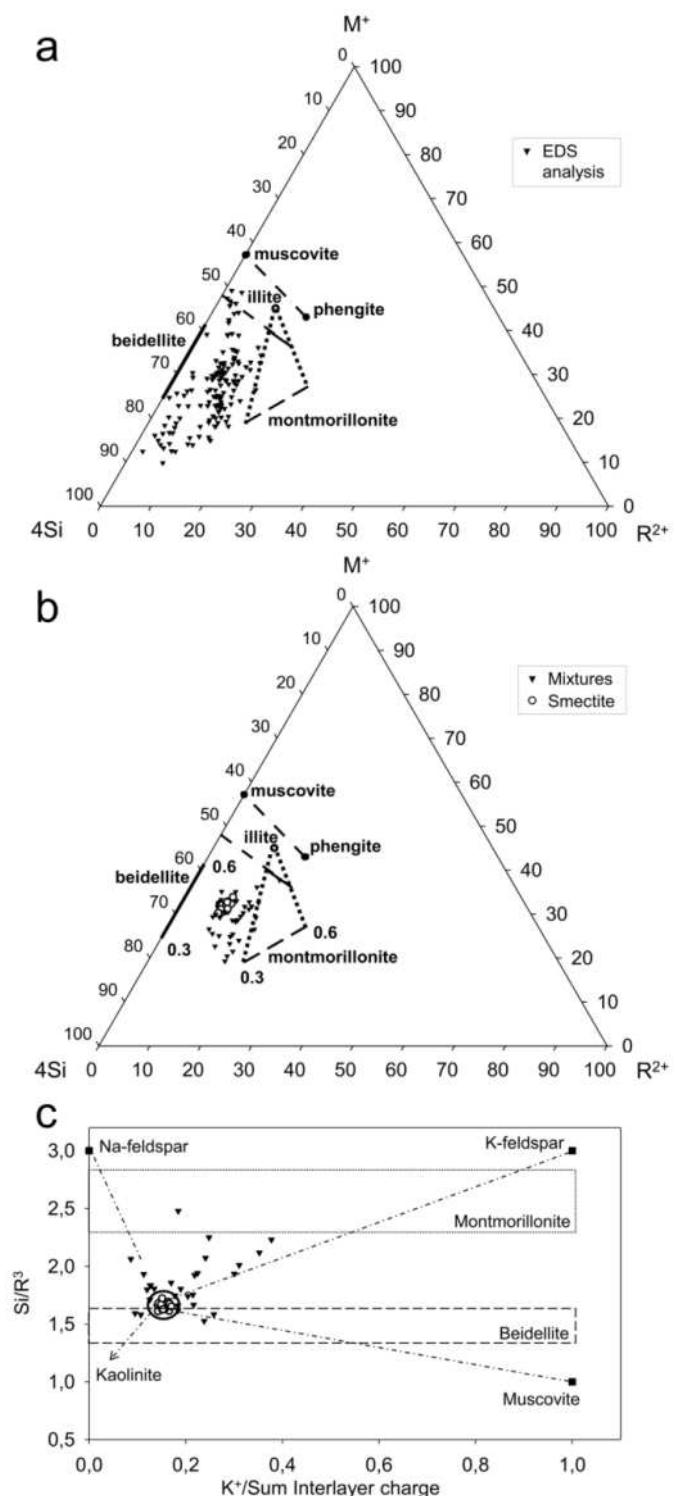


Figure II-8. Projection of the EDS point chemical analyses of grain coatings and pore bridges. a) M⁺-4Si-R²⁺ ternary diagram of the EDS analyses performed on eight thin sections (inter-sample variability). b) M⁺-4Si-R²⁺ ternary diagram of the EDS analyses obtained from a fine sand (intra-sample variability). c) Si/R³⁺ vs. K⁺/total interlayer charge graph. Triangles represent the analyses of admixtures with minor amounts of alkali feldspars, micas or kaolinite, and open circles represent the analyses close to pure smectite. The estimated smectite end member compositional field is circled. Dotted and dashed boxes represent the ideal montmorillonite and beidellite compositional fields, respectively.

Chapitre II : Caractérisation minéralogique des sédiments sableux de la licence minière de Tortkuduk

a)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO
1	55.11	25.44	4.30	2.64	1.16	0.49	0.85	0.01
2	55.07	26.00	4.23	2.44	0.85	0.47	0.91	0.04
3	55.85	25.93	3.60	2.53	0.78	0.52	0.79	0.00
4	55.54	25.44	4.07	2.59	0.95	0.49	0.87	0.04
5	55.12	26.73	3.62	2.41	0.74	0.54	0.82	0.02
6	55.78	25.77	3.85	2.47	0.78	0.44	0.91	0.00
7	55.38	25.67	4.34	2.42	0.73	0.47	0.95	0.04
8	55.71	25.96	3.70	2.11	0.19	1.45	0.80	0.07
9	54.85	26.01	4.16	2.69	0.22	1.15	0.92	0.00
10	54.75	25.41	4.94	2.79	0.23	0.89	0.92	0.07

b)	Si	Al	Fe(III)	Mg	Ca	Na	K	Tetr. charge
	Al ^{IV}	A ^{VI}		Mg ^{VI}	Mg _{IL} *			
1	3.65	0.35	1.63	0.21	0.16	0.10	0.08	0.06
2	3.64	0.36	1.66	0.21	0.13	0.11	0.06	0.06
3	3.67	0.33	1.68	0.18	0.14	0.11	0.06	0.07
4	3.67	0.33	1.65	0.20	0.15	0.10	0.07	0.06
5	3.63	0.37	1.70	0.18	0.12	0.12	0.05	0.07
6	3.67	0.33	1.68	0.19	0.13	0.11	0.06	0.08
7	3.66	0.34	1.66	0.22	0.13	0.11	0.05	0.06
8	3.67	0.33	1.69	0.18	0.13	0.08	0.01	0.19
9	3.63	0.37	1.66	0.21	0.14	0.13	0.02	0.15
10	3.63	0.37	1.62	0.25	0.14	0.14	0.02	0.11

*IL: Inter Layer

Table II-1. a) Chemical compositions of the smectite end member, which is representative of intra-sample variability (fine reduced sand). b) Unit formulas calculated on the basis of 11 oxygen atoms per half unit cell. For a better comparison, the chemical microanalyses were normalized to a sum of 90 oxide wt% because smectite classically contains 10 to 14% H₂O (Deer et al., 1992).

a)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO
Fine reduced sand	55.34	25.64	4.26	2.48	0.62	0.76	0.88	0.03
Silt and fine sand	55.31	26.42	4.01	2.12	0.6	0.51	0.95	0.07
Oxidized sand	54.71	23.27	7.91	2.72	0.74	0.41	0.25	0.01

b)	Si	Al	Fe(III)	Mg	Ca	Na	K	Tetr. charge
	Al ^{IV}	A ^{VI}		Mg ^{VI}	Mg _{IL} *			
Fine reduced sand	3.65	0.35	1.65	0.21	0.14	0.11	0.04	0.10
Silt and fine sand	3.64	0.36	1.69	0.20	0.11	0.10	0.04	0.07
Oxidized sand	3.67	0.33	1.50	0.40	0.10	0.17	0.05	0.02

*IL: Inter Layer

Table II-2. a) Average EDS analysis of smectite end members obtained from fine reduced sand, reduced silt and fine sand and oxidized sand. b) Smectite unit formula representative of the inter-sample variability. Analyses were calculated on the basis of 11 oxygen atoms per half unit cell.

These analyses correspond to a smectite with a 2:1 negative layer charge of 0.48 per half-unit cell, in which 70% of the charge is located in the tetrahedral sheet. The tetrahedral charge is produced by Al^{3+} substituting for Si^{4+} , and the octahedral charge is induced by Mg^{2+} in the octahedral position substituting for Al^{3+} . The interlayer cations are dominated by Mg^{2+} , with subordinate amounts of Ca^{2+} , Na^+ and K^+ .

Similar results are obtained for smectites of the different sedimentary facies (Table II-2). In every case, the tetrahedral negative charge represents more than 70% of the total negative charge of the 2:1 layer.

The smectite from the oxidizing facies differs slightly from that of the reducing facies due to its higher iron (8% vs. 4%) and lower Al (23% vs. 25 to 26%) contents (Table II-2). This variation is a result of greater Fe^{3+} -for- Al^{3+} substitution in octahedral sites and the possible presence of very tiny iron hydroxide particles within the clay matrix (which are identified by SEM).

DISCUSSION

Eogenetic paragenesis

Evidence from petrography and clay mineralogy supports the successive occurrence of kaolinite and dioctahedral smectite during the eogenetic processes, which affected the lower Eocene sands of the Muyunkum mining prospect during its shallow burial history (Figure II-9). Kaolinite and pyrite represent the early diagenetic mineral assemblage neoformed under diagenetic conditions. According to the literature, eogenic kaolinite typically forms in siliciclastic sediments under humid climatic conditions because of the destabilization of less-stable detrital aluminosilicate minerals by low-pH groundwater (Emery et al., 1990; Worden and Morad, 2003). The close association of pyrite with kaolinite confirms that reducing conditions prevailed during this early diagenetic stage. The petrographic evidence of neoformed kaolinite is also supported by chemical data that indicated very low iron content compared to supergene kaolinite (Muller et al., 1995; Balan et al., 1999).

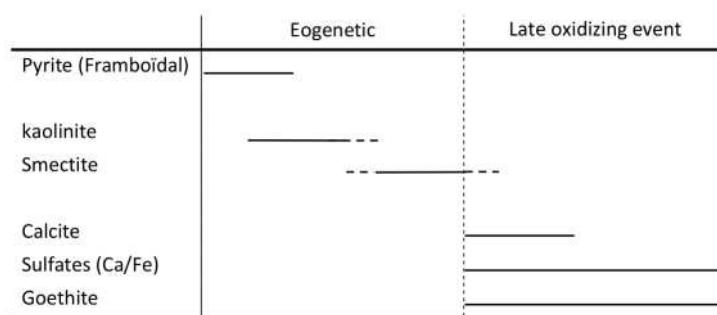


Figure II-9. Paragenetic sequence of mineral-forming events in the lower Eocene sands of the Muyunkum mining prospect.

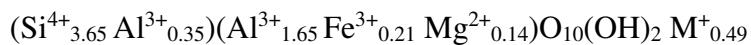
The authigenic kaolinite is partially altered, and its rounded crystal edges were subsequently coated by thin films of smectite, indicating a substantial change in the chemical properties of the resident pore waters. A similar clay mineral pattern has been previously reported in the eogenesis of sand bodies (Smosna, 1988). This pattern is indicative of changes in the

depositional environment, which are known to exert a major influence on the clay eogenesis because the depositional environment controls the amount and chemistry of the pore waters and the rate of fluid flow in the sediments when they are buried at very shallow depths (Worden and Morad, 2003). Typically, the kaolinite-to-smectite transition observed under eogenetic conditions is interpreted as a consequence of a change from wet and humid to semi-arid or arid climatic conditions (Ketzer et al., 2003). As specified by Ketzer et al. (2003), the leaching of ions and pore waters with high aH^+ promoted the crystallization of the kaolinite under a humid climate, whereas inefficient ion leaching and pore waters with high aMg^{2+}/aH^+ and aK^{+}/aH^+ ratios under an arid climate led to the formation of the smectites.

The last post-depositional mineral reactions, represented by local occurrences of goethite and gypsum in the surrounding partially dissolved diagenetic pyrite, are interpreted as a consequence of local flushing of oxidizing meteoric water in the sand bodies (possibly in response to the Karatau range uplift). This meteoric water was also responsible for the formation of the roll-front U deposits (Dahlkamp, 2009).

Smectite crystal chemistry

An original result of this study is the predominantly beidellite nature of the authigenic smectite, determined via XRD (using the HK test) and FTIR investigations and through chemical microanalysis. Based on the average chemical compositions presented in Table II-1, a representative unit formula of the smectite end member can be written as follows:

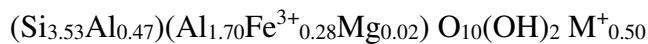


Attributing all of the magnesium to the octahedral sheet has been described to lead to an overestimation of the octahedral occupancy and underestimation of the charge (Drief et al., 2001). Thus, a portion of the magnesium is considered as an interlayer cation (Table II-1). The assumption that magnesium would occur only in the octahedral position cannot be supported because it leads to an octahedral occupancy of 2.1, which results in a lower total charge (0.35 instead of 0.48 per half unit cell) and 100% tetrahedral charge, which is not in agreement with the HK test (both tetrahedral and octahedral charges are present) and the FTIR data (low magnesium content in the structure).

The structural formulas calculated from the chemical microanalyses of the less-impure clay material indicate a chemistry that does not agree perfectly with the ideal beidellite composition because of a slight deviation toward the montmorillonite compositional field. This result suggests mixing, mixed layering or solid solution of both beidellite and montmorillonite in the smectitic material (Table II-2). This interpretation can be refined using the XRD patterns obtained after the HK test. The d_{001} and d_{002} reflections were not rational, and the position of the d_{002} reflections was closer to 8.7 Å than 8.5 Å after EG saturation (Figure II-6); these observations are characteristic of the interstratification of expandable smectite layers (beidellite) with minor amounts of unexpandable smectite layers (montmorillonite).

Thus, the chemical compositions presented in Table II-2 are representative of beidellite-montmorillonite mixed layers rather than beidellitic-only layers.

Based on the chemical analysis (Table II-2), the average proportion of the octahedral charge is 25%. Considering the relative amounts of beidellite (75%) and montmorillonite (25%) in the mixed layer and assuming an ideal unit formula for the montmorillonite layer ($\text{Si}_4 \text{Al}_{1.5} \text{Mg}_{0.5} \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \text{M}^{+0.5}$), it is possible to propose the following unit formula for the beidellite layers of the lower Eocene sandy sediments of the Chu-Saryssu basin:



This occurrence of beidellite in the sandy sediments of the Chu-Saryssu basin is unexpected because the dioctahedral smectites formed during the eodiagenesis of siliciclastic sediments are classically considered to be montmorillonite based on the models proposed for the smectite-to-illite transition in shales and bentonites (Srodon et al., 1986; Meunier and Velde, 1989). According to the literature, several hypotheses can be invoked to explain the presence of the beidellitic smectites identified in the lower Eocene sandy sediments of the Chu-Saryssu basin:

- Beidellitic smectite is authigenic; it crystallized following the dissolution of the most reactive Al-rich detrital minerals and authigenic kaolinite and the oversaturation of resident waters with respect to beidellite rather than montmorillonite.
- Several authors suggested that the original composition of a particular smectite may have a substantial influence on its behavior during burial and heating (Boles and Franks, 1979; Niu and Ishida, 2000) and that the beidellitic composition may be inherited from an original detrital Al-rich smectite.
- The beidellitic composition may be a result of a montmorillonite-to-beidellite transformation during the early stages of the diagenesis (eogenesis). According to the present low burial depth of the sediments and the presence of montmorillonite-type layers, such a mineral reaction may still be in progress. A rapid replacement of montmorillonite by beidellite and minor amounts of trioctahedral Mg-smectite has been observed during natural or experimental hydrothermal alteration of montmorillonite at low temperatures and under chemical conditions compatible with the illitization process of montmorillonite (Beaufort et al., 1995; Beaufort et al., 2001).
- Evidence from petrography and clay mineralogy supports the hypothesis of the authigenic origin of the beidellitic smectite in the sandy sediments of the Chu-Saryssu basin.

Implication on smectite illitization rate during sandstone diagenesis

Independent of its origin, the beidellitic smectite that formed at a very shallow depth in sandy sediments would have major implications for the illitization rates at deeper burial depths. Regardless of the proposed mechanisms of smectite illitization (solid state or dissolution/crystallization), the substitution of Al for Si in tetrahedral sites is necessary to create most of the negative charge in the 2:1 illite layers (Ahn and Peacor, 1986; Bethke and Altaner, 1986; Altaner and Ylagan, 1997). Because of its negative layer charge in the tetrahedral position, beidellite is a much better candidate than montmorillonite for the rapid illitization of smectite and therefore appears to be a likely prerequisite for the early illitization of the sandstone reservoirs. Many authors have highlighted higher rates of smectite illitization in sandstones than in mudstones in basins that have experienced very similar burial histories

(Boles and Franks, 1979; Velde and Iijima, 1988; Freed and Peacor, 1989; Pollastro, 1993; Niu and Ishida, 2000; Niu et al., 2000). These differences are related to variations in the parameters, such as the water/rock ratio, permeability and fluid composition (e.g., the availability of K⁺ and other cations) (Hoffman and Hower, 1979; Freed and Peacor, 1989; Lindgreen, 1991; Huang et al., 1993; Pollastro, 1993; Sachsenhofer et al., 1998; Mc Kinley et al., 2003). However, the nature of the precursor minerals should also play an important role (Altaner and Ylagan, 1997; Worden and Morad, 2003), and the rate of smectite illitization can be higher in shales than in sandstones if the original detrital smectite precursor is Al rich (Niu and Ishida, 2000; Niu et al., 2000).

CONCLUSION

This study demonstrates that the smectite precursor to illite that formed in the unconsolidated Eocene sandy sediments of the Chu-Saryssu basin during the eogenetic process is predominantly a beidellite and not a montmorillonite. Due to a crystal-chemistry which promotes higher rates of smectite illitization, this beidellite may have a major impact on the development of the illitization process in the sandstone reservoirs formed with increasing burial. Without other detailed studies of the crystal chemistry of dioctahedral smectite in sandy sediments of other basins, it is difficult to discern whether the authigenesis of beidellitic smectite is a primary phenomenon during eogenesis. New crystal-chemistry studies of smectite formed under eogenesis conditions are necessary to ascertain whether the authigenesis of beidellite and its rapid conversion to illite have implications for the illitization processes in sandstones, especially studies focused on integrated-basin modeling or predictive kinetic models.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the geologists and workers from KATCO Inc. for the drilling operations as well as for their technical and logistics support.

Ce qu'il faut retenir :

De part leurs capacités d'échange importantes, les beidellites représentent la phase minérale la plus réactive de la roche en milieu réduit (aval du front) vis-à-vis de la solution circulant dans la porosité, même si elles sont présentes en faible proportion (2 à 3% en masse dans les sables grossiers). En effet la CEC moyenne des smectites est très élevée comparées à celles du quartz ou des feldspaths beaucoup plus abondants, 80 à 150 meq/100g contre <<1 meq/100g. De plus, la situation pétrographique de ces smectites, à la surface des grains détritiques et en pontages à travers la porosité, fait que ces minéraux se retrouvent à l'interface roche/solution. Ainsi les surfaces accessibles au fluide aux premiers temps de l'exploitation ne sont pas les surfaces de tous les composants de la roche mais principalement celles que présentent les argiles.

Ainsi, les propriétés réactives de la beidellite vis-à-vis des solutions doivent être prises en compte afin de mieux comprendre les interactions eau/roche dans ces sables. C'est pourquoi les propriétés d'échange des smectites à charge principalement tétraédriques seront étudiées dans la suite de ces travaux.

III. Propriétés d'échange cationique de la beidellite

Dans le cadre de la réhabilitation d'environnements miniers, il est primordial de pouvoir prédire la migration dans l'espace et le temps des éléments dits « pénalisants ». Cette prédiction passe par l'utilisation de modèles de transport réactifs dans lesquels les propriétés des phases constitutives de la roche sont prises en compte. Les smectites faisant partie de phases dont la réactivité doit être prise en compte (voir conclusion Section II), il est nécessaire de construire une base de données, basée sur des mesurables, qui pourront servir à alimenter les modèles de transport réactifs.

Différents types de modèles décrivant l'adsorption de cations à la surface d'une argile seront présentés et le choix d'un de ces modèles sera discuté pour une application dans le cadre de notre étude (voir Section III.1).

Ensuite sera détaillée la construction d'un modèle pour prédire l'adsorption de 5 cations majeurs (Na, K, Ca, Mg et H) et d'un élément trace (^{226}Ra) sur une argile dite de référence (voir Section III.2 à III.4). Enfin, quelques commentaires seront faits concernant les réactions d'échanges s'opérant sur une fraction fine extraite d'échantillons provenant du site minier du Kazakhstan (voir Section III.5).

III.1 Généralités sur les modèles d'adsorption et choix d'un modèle

De part leur capacité à adsorber un grand nombre d'éléments chargés positivement, il est admis que les minéraux argileux gonflants jouent un rôle important dans la mobilité des cations majeurs et traces dans l'environnement. Ainsi, de nombreux modèles et approches ont été utilisés afin de décrire, mais aussi de pouvoir prédire, l'adsorption de ces éléments à la surface des minéraux argileux. Ces modèles se répartissent selon deux principales approches : (1) une approche empirique, c'est le cas des isothermes de Langmuir et de Freundlich ; et (2) une approche thermodynamique, c'est le cas des modèles d'échange d'ions (dit macroscopiques) et de complexation de surface (dits microscopiques).

Si plusieurs concepts sont abordés ici, cette section n'a pas pour but de décrire dans le détail l'ensemble des modèles existants, mais vise à donner les éléments-clés de chacun des grands types d'approches. Ceci permettra d'ouvrir une discussion quant aux avantages et inconvénients de chacun, et de justifier le choix qui a été fait en fonction de nos objectifs et des contraintes imposées par le matériau étudié.

Approche empirique : isothermes d'adsorption

Un grand nombre de modélisations empiriques ont été développées afin de décrire les formes d'isothermes d'adsorption à la surface de solides. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich comptent parmi les plus utilisés. De façon générale, ces approches simplifiées

permettent de rendre compte de l'affinité d'un soluté pour un site de surface, en décrivant la concentration d'une espèce adsorbée sur un solide en fonction de sa concentration restante en solution à l'équilibre. Cependant, l'affinité d'une espèce en solution aqueuse pour la surface d'une argile peut être dépendante d'un grand nombre de paramètres physico-chimiques tels que la force ionique ou le pH, paramètres qui ne peuvent être pris en compte par définition dans le formalisme de ces modèles. Si la variation d'un de ces paramètres est testée, la capacité de tels modèles à décrire des données expérimentales obtenues dans d'autres conditions que celles avec lesquelles elles ont été obtenues est mise en défaut. Il est notamment impossible de prendre en compte la compétition entre plusieurs cations (inorganiques majeurs, traces et proton).

Afin de pouvoir prendre en compte tout ou partie des variabilités des conditions physico-chimiques du milieu étudié, des approches thermodynamiques ont donc été développées.

Approche dite « macroscopique » : les échanges d'ions

- **Principe du modèle simple**

De nombreux scientifiques ont tenté dès les années 1920 d'approcher des constantes d'équilibre thermodynamiques afin de décrire, et prédire, des échanges d'ions sur des minéraux ou des mélanges complexes tels des sols ou des bentonites (Kerr, 1928 ; Vanselow, 1932 ; Gapon, 1933). Ce type de modèle a été classiquement utilisé en sciences du sol avant d'être repris et modifiés par des chimistes, notamment pour des applications sur les résines échangeuses d'ions (Trémillon, 1965). Dans ce type d'approche, deux phases seulement sont considérées, c'est-à-dire le solide d'un côté (comprenant la couche d'éléments adsorbés) et la solution de l'autre, chacune étant électriquement neutre.

La réaction d'échange entre un site négativement chargé ($>X^-$), sur lequel une espèce A^{x+} est adsorbée, et une solution contenant l'espèce B^{y+} peut être ainsi exprimée :



Considérant un système qui atteigne l'équilibre, l'on peut associer à cette réaction une constante thermodynamique appelée constante d'échange ou constante d'équilibre :

$$K_{\text{eq}} = \frac{(aA^{x+})^y}{(aB^{y+})^x} \cdot \frac{(a>X_yB)^x}{(a>X_xA)^y} \quad (\text{Equation IV.1})$$

Dans cette expression, ce sont les activités (a) de chacun des quatre constituants de la réaction, espèces en solutions (A^{x+}) et adsorbées ($>X_xA$), qui sont prises en compte. On peut remonter à l'activité des ions en solution à partir de leur concentration et de leur coefficient d'activité. Ce dernier peut être calculé en appliquant, suivant la force ionique de notre solution, des lois comme celles de Debye-Hückel (étendue ou non) ou de Davies, pour ne citer que les plus utilisées. Si ces lois peuvent être assez simplement implémentées dans des codes de calcul géochimiques, ce n'est pas le cas pour les activités des espèces adsorbées sur le solide ; activités qui ne peuvent généralement pas être calculées. C'est ainsi que de nombreux scientifiques ont mis au point des conventions permettant de s'affranchir ou d'approcher ces activités. Ainsi, les constantes thermodynamiques (K_{eq}) sont elles remplacées par des coefficients nommés coefficients de sélectivité.

De nombreux formalismes permettant d'exprimer ces coefficients ont été proposés et ne varient que par le terme permettant de remplacer l'activité de l'espèce adsorbée sur le solide. Parmi les formalismes les plus connus l'on peut citer les formalismes de Kerr (1928), Vanselow (1932), Gapon (1933) ou encore Gaines and Thomas (1953).

Dans son approche, Kerr propose d'utiliser les concentrations des ions directement comme approximation des activités. Gapon, quant à lui, propose une approche utilisant une fraction équivalente d'ions échangeables. Cependant dans l'approche décrite par Gapon, l'écriture de l'Equation IV.1 n'est pas basée sur l'activité des espèces échangées (aA^{x+} et $a>X_x A$ pour l'activité des espèces en solution et l'activité des espèces adsorbées sur le solide respectivement) mais est basée sur une activité normalisée pour un site ($(aA^{x+})^{1/x}$ et $a>XA_{1/x}$ pour l'activité des espèces en solution et l'activité des espèces adsorbées sur le solide respectivement). Vanselow pour sa part, prenant pour partie la suite des travaux de Kerr, propose un coefficient de sélectivité (K_V , Equation IV.2a) en considérant que lorsqu'un élément participe à une réaction avec une surface, son activité est égale à sa fraction molaire sur cette surface (Equation IV.2b). Le principe défendu par Gaines et Thomas (KGT, Equation IV.3a) est assez similaire à celui de Vanselow, prenant cependant en compte les charges des ions adsorbés en considérant non plus les fractions molaires mais les fractions équivalentes adsorbées (Equation IV.3b).

Formalisme de Vanselow (1932) :

$$K_V^{A/B} = \frac{(aA^{x+})^y}{(aB^{y+})^x} \cdot \frac{(M_B)^x}{(M_A)^y} \quad (\text{Equation IV.2a}) \quad \text{avec} \quad M_A = \frac{[>X_x A]}{[>X_x A] + [>X_y B]} \quad (\text{Equation IV.2b})$$

Formalisme Gaines-Thomas (1953) :

$$K_{GT}^{A/B} = \frac{(aA^{x+})^y}{(aB^{y+})^x} \cdot \frac{(E_B)^x}{(E_A)^y} \quad (\text{Equation IV.3a}) \quad \text{avec} \quad E_A = \frac{x.[>X_x A]}{x.[>X_x A] + y.[>X_y B]} \quad (\text{Equation IV.3b})$$

avec [] les concentrations en mol.kg⁻¹ des cations A^{x+} et B^{y+} adsorbés sur le solide.

Les conventions d'écriture du coefficient de sélectivité Vanselow et Gaines-Thomas ont été validées dans de nombreux travaux après comparaisons avec d'autres approches comme celle de Gapon (Evangelou and Phillips, 1988; Appelo et al., 1990; Appelo et al., 1993; Vulava et al., 2000 parmi d'autres) et sont probablement les plus utilisés aujourd'hui dans le domaine de la modélisation « macroscopique » des échanges cations aqueux/surfaces d'argiles.

Si l'utilisation de ces formalismes permet d'interpréter correctement une isotherme d'échange entre 2 cations, ils ont tendance à poser problème quand il s'agit d'interpréter un jeu complet de données expérimentales impliquant plusieurs couples de cations. Si une partie du problème peut être attribué aux approximations faites pour les activités des ions sur le solide, la non prise en compte de l'hétérogénéité de sites d'adsorption sur la surface d'une argile (internes et externes) par l'utilisation d'un unique site contribue fortement aux limites de ce type de modèle.

- Modèle multi-sites

Une autre approche est celle des échangeurs d'ions multi-sites. Ce type de modèle qui permet de prendre en compte les hétérogénéités des sites d'échange est basé sur les travaux de Trémillon (1965) sur les résines échangeuses d'ions, puis a été étendu aux minéraux, et notamment aux argiles, par Ly et collaborateurs à partir des années 90 (Ly et al., 1991).

Avec ce type d'approche, le nombre total de sites disponibles à la surface d'un échangeur est divisé en plusieurs catégories de sites et un coefficient K, qui peut être différent d'une catégorie de site à une autre, est déterminé pour chacune. De la même façon que pour les autres formalismes déjà présentés, la constante thermodynamique K_{eq} n'est pas calculée et l'on considère un coefficient de sélectivité. Ici, les activités des ions sur la surface de l'échangeur sont remplacées par leurs concentrations sur le solide (en mol.kg⁻¹ solide).

Cette prise en compte de plusieurs types de sites ayant chacun une réactivité différente permet plusieurs choses : (1) de considérer l'hétérogénéité de la nature des sites qui peut exister sur un minéral argileux et la différence de sélectivité d'un cation pour ces différentes surfaces ; (2) de considérer la disponibilité des sites protonés après une étude de l'adsorption d'une espèce en fonction du pH, et la compétition avec d'autres cations.

Les différents types de sites du modèle n'ont pas forcément de sens physique sur le solide, ils sont cependant censés représenter un ensemble de sites du solide pour lequel le cation testé lors de l'échange a une même affinité. La détermination du nombre total de sites et la division en sous-parties de cette quantité est en principe déterminée à partir d'un jeu de données expérimentales obtenues pour plusieurs couples de cations. Les détails relatifs à la construction de modèles basés sur cette approche pour un certain nombre de phases minérales (argiles, oxy-hydroxydes, calcite, silice amorphe) peuvent être obtenus dans les travaux de Gorgeon (1994), Nolin (1997), Peynet (2003) et Jacquier et al. (2004) parmi d'autres. Il est possible de trouver dans la littérature des modèles d'échange d'ions multi-sites en utilisant cependant un autre type de formalisme, tel celui de Gaines-Thomas, pour la détermination des coefficients de sélectivité (Tertre et al. 2011a).

Dans toutes ces approches il existe d'un côté le solide, neutre, car la charge est compensée par l'adsorption de soluté, et de l'autre la solution. Ainsi ces modèles sont ils descriptifs vis-à-vis des données expérimentales, et peuvent être prédictifs, mais ne sont pas faits pour prendre en compte les effets électrostatiques à l'interface solide/solution.

Approche dite « microscopique » : complexation de surface

Contrairement aux modèles « macroscopiques », les modèles de complexation de surface permettent de prendre en compte les propriétés microscopiques de l'interface ainsi que l'hétérogénéité de la distribution des ions en solution entre une couche proche de la surface du minéral généralement chargée et le reste de cette solution. Ainsi ces modèles sont composés en fait de 2 parties : une permettant de décrire la géométrie et les propriétés de l'interface solide/solution, organisée en « couches », et une permettant de décrire la nature et la réactivité des sites à la surface du solide.

- Modéliser la géométrie de l'interface : la double couche électrique

Prenant en compte le fait que la surface d'un minéral peut être chargée (négativement dans le cas des smectites), des ions de la solution viennent compenser cette charge en se plaçant à l'interface solide/solution et formant ainsi une « couche » plus ou moins diffuse. Dans l'ensemble des descriptions de cette double couche électrique, l'organisation des ions est décrite à partir de l'application de l'équation de Poisson-Boltzmann mettant en relation la charge de surface à une position donnée et le potentiel électrique à cette même position. Si la charge de surface peut être estimée à partir de données expérimentales, le potentiel électrique est quant à lui obtenu par des modèles. Depuis les travaux de Stern (1924) prenant en compte le fait qu'un ion adsorbé puisse être à une distance variable de la surface du solide, de nombreux modèles ont été développés. Ces modèles sont différents de part la description qui est faite de la répartition des ions à l'interface, considérant une organisation à une, deux ou trois couches. Le choix de l'utilisation de l'un ou l'autre dépend des conditions physico-chimiques du milieu étudié, et notamment de la force ionique.

Si des cations comme le proton peuvent perdre leur sphère d'hydratation lorsqu'ils sont adsorbés directement sur la surface (complexes de sphère interne), certains ions venant compenser la charge de surface ne sont pas localisés sur la surface même du solide à cause de la présence d'une sphère d'hydratation (complexes de sphère externe). Ainsi ces ions viennent ils s'organiser selon un même plan situé à une distance particulière de la surface du solide. L'espace formé entre ce plan et la surface chargée du solide est appelé « couche de Stern ». Le modèle dit à capacité constante (CCM), développé entre autre par Schindler et Gamsjäger (1972) et Stumm et al. (1976), ne prend en compte que cette couche de Stern et semble particulièrement adapté dans le cas de forces ioniques élevées. Ici la taille des ions ainsi que leur possible sphère d'hydratation ne sont pas pris en compte. Un autre modèle appelé modèle à double couche diffuse (DDLM), prenant lui aussi en compte l'existence de la couche de Stern, suppose l'existence d'une seconde couche dite « couche diffuse » au sein de laquelle il existe un gradient entre la couche de Stern et la solution (Stumm et al., 1970; Huang and Stumm, 1973). Ce dernier est plus apte à décrire la nature de la double couche électrique dans des conditions de forces ioniques plus faibles. Des modèles plus complexes existent, tel le modèle triple couche (TLM) développés notamment par Davis et al. (1978) à la suite des travaux de Yates et al. (1974), puis Hayes et Leckie (1987). Dans ce cas, la couche de Stern est elle-même divisée en deux sous-couches : les couches interne et externe de Stern. Ce dernier modèle est le seul qui rende compte des différences de sphère d'hydratation existantes entre les diverses espèces adsorbées ainsi que de la taille des ions.

- Réactivité des sites de surface et modèles « électrostatiques »

La réactivité de la surface de la phase minérale est obtenue à partir de la description de la nature des sites à la surface du solide ainsi que de la charge associée. De façon générale les sites de surfaces sont considérés comme des sites amphotères (capables de capter ou libérer un proton) auxquels l'on peut associer une constante de protonation/déprotonation. Différents types de modèles permettent de décrire la charge électrique associée à une liaison en considérant soit une charge représentée par un nombre entier, indépendante de l'environnement cristallographique de la liaison, soit une charge dépendante de la coordination, approche dans

laquelle la charge d'un cation est entièrement compensée par la charge négative des anions avec lesquels il est coordonné.

Ces charges de surface sont ensuite compensées par l'organisation des cations à l'interface et l'approche thermodynamique permet de décrire les variations d'énergie libre associée à l'adsorption de ces solutés. Il est considéré que cette variation d'énergie libre est le résultat de l'addition de deux termes correspondant à un terme intrinsèque, indépendant de la charge de surface et prenant en compte les constantes intrinsèques de réaction, et un terme coulombien permettant de rendre compte de l'environnement de l'ion adsorbé, prenant en compte l'effet des espèces adsorbées sur les ions en solution ainsi que les interactions électrostatiques entre les espèces adsorbées. Ce dernier terme tient compte de la charge de l'ion ainsi que d'un potentiel pouvant varier en fonction de la position de l'ion à l'interface solide/solution.

Ces modèles sont donc dits « microscopiques » car ils rendent compte de la description physique de la surface du minéral (quantité de sites, types de sites, charge des sites) et des interactions entre les espèces adsorbées ainsi que leur effet sur les cations en solution. Ils nécessitent cependant une connaissance poussée des propriétés à la surface du minéral (nombre et nature des charges) qui peuvent être obtenus soit par calculs basés sur la cristallographie du minéral ou tout du moins approchées expérimentalement (titration, zétamétrie, ...).

Pourquoi choisir une approche macroscopique ?

De part la nature de notre problématique et la volonté de mettre au point un modèle qui puisse être appliqué de façon prédictive, la reproduction des données expérimentales d'échange par des isothermes de type Langmuir ou Freundlich n'a pas été retenu. En effet les eaux de sites présentent des variations importantes du pH, une composition complexe et un gradient de concentrations entre les zones impactées et non-impactées par l'exploitation. Ainsi le modèle d'échange que l'on souhaite obtenir doit pouvoir s'étendre à toutes ces conditions et ne doit pas être applicable seulement dans les conditions physico-chimiques de l'expérience.

Dans le cadre du développement d'une approche prédictive, la construction d'un modèle basé sur l'approche « microscopique », *i.e.* les modèles de complexation de surface, aurait pu être envisagé, permettant ainsi de décrire de façon exacte les mécanismes d'adsorption à la surface de la beidellite. Cependant l'utilisation dans notre approche expérimentale de minéraux naturels pose un problème quant à la caractérisation précise des propriétés de l'interface. Il est important de noter que les modèles de complexation de surface qui ont été développés à ce jour l'ont été à la base sur des matériaux « simples », de type oxy-hydroxyde de fer ou de titane (goethite, anatase...), et souvent des matériaux de synthèse. Pour ce qui de l'application aux minéraux argileux gonflants, les modèles structuraux proposés jusqu'à aujourd'hui s'appuient sur des données expérimentales ou théoriques nécessitant encore souvent un ajustement.

Notre choix s'est donc porté sur les modèles du troisième type, les modèles dits « macroscopiques », cette approche permettant de mettre au point un modèle opérationnel capable de prédire l'échange de cations à la surface d'une beidellite. En effet il a été montré que l'approche macroscopique peut être quantitative pour ce qui est de la prédiction des

échanges d'ions entre une solution et un minéral, et ce même avec des solutions et assemblages de phases complexes (Lu et al., 2014). Ainsi si les interprétations quant à la nature des mécanismes électrostatiques opérants à l'interface ne sont pas directement accessibles, ceci n'est nullement une limite pour nos applications, les réactions d'échange pouvant être caractérisées quantitativement à partir de paramètres dérivés de nos données expérimentales.

III.2 Choix d'un minéral modèle : La Beidellite SBId1 (Clay Minerals Society)

Afin d'étudier les propriétés d'échange cationique de la beidellite, une caractérisation de la minéralogie du matériau utilisé est nécessaire afin de déterminer la nature des phases accessoires et de pouvoir évaluer le rôle potentiel de ces dernières dans les mécanismes d'échange. Il a été montré dans la première partie de cette étude (Section II) que la fraction fine des sables non consolidés ($<2\text{ }\mu\text{m}$) présente une minéralogie complexe comprenant des minéraux argileux (smectite, kaolinite, chlorite, muscovite), du quartz, des feldspaths (K et Na) mais aussi parfois des carbonates (calcite) et des oxy-hydroxydes de fer (hématite, goethite).

Un moyen pour obtenir un matériau plus riche en smectite est d'extraire une fraction plus fine que la fraction $<2\text{ }\mu\text{m}$. L'extraction de la fraction $<0,3\text{ }\mu\text{m}$ a donc été réalisée à l'aide d'une méthode de centrifugation en continu, ce qui a permis d'éliminer les carbonates et une part importante de quartz et de micas (Voir exemple Figure III-1). Cependant une part non négligeable d'impuretés est toujours présente et la récupération ne représente au mieux que 1% en masse de l'échantillon initial pour les sables grossiers et moyens contre 3 à 5% pour la fraction $<2\text{ }\mu\text{m}$. L'extraction de la fraction $<0,05\text{ }\mu\text{m}$ à partir d'une fraction $<2\text{ }\mu\text{m}$ d'un sable moyen a aussi été testée, permettant de supprimer une grande part du quartz et des feldspaths, mais ne permettant pas de s'affranchir totalement de la kaolinite et d'une partie du quartz (non montré). Suite à cette extraction seulement 0,2 % de l'échantillon initial en masse, soit environ 1/5 de la fraction $<0,3\text{ }\mu\text{m}$, a pu être extraite. Le temps nécessaire à cette extraction $<0,05\text{ }\mu\text{m}$ (plusieurs semaines en partant de l'échantillon brut) et le faible rendement ne permettent pas d'utiliser cette méthode en routine afin d'extraire la quantité nécessaire aux expériences d'échange cationique et de dissolution. Il a été ainsi décidé de travailler à partir de la fraction $<0,3\text{ }\mu\text{m}$ lors des expériences réalisées sur les échantillons du site minier.

Cependant, afin de pouvoir cerner le rôle précis de la cristallochimie de la smectite sur ses propriétés réactives vis à vis des solutions, il est préférable d'obtenir un échantillon le plus pur possible d'un point de vue minéralogique. Or, le taux d'impuretés présentes dans la fraction fine ($<0,3\text{ }\mu\text{m}$) extraite des sables du Kazakhstan est particulièrement élevé. Une quantification relative du ratio smectite/kaolinite dans la fraction extraite réalisée à partir du traitement de spectres proche infrarouge (com. pers. Benoit HEBERT, Université de Poitiers) indique une proportion d'environ 70% de smectite pour 30wt% de kaolinite. La proportion totale d'impuretés minéralogiques se rapporte donc forcément à une valeur supérieure à 30wt%. Il a été ainsi décidé de se tourner vers un minéral « modèle », permettant d'obtenir une plus grande quantité de smectites avec moins d'impuretés minéralogiques. Le choix s'est porté vers une beidellite dite « de référence », matériau présentant des caractéristiques plus adaptées d'un point

de vue minéralogique et cristallochimique pour notre étude. Il a donc été décidé de travailler à partir de la beidellite "SBId1" disponible auprès de la Clay Minerals Society - Source Clay Repository (Purdue University, Indiana, USA) dont la cristallochimie et certaines propriétés (dont le comportement colloïdal) ont déjà fait l'objet d'études et de publications (Paineau, 2010 et références incluses). Si là aussi la fraction <2 µm présente de nombreuses impuretés telles la kaolinite ou des interstratifiés illite-smectite, l'extraction de la fraction <0,3 µm permet de descendre en dessous de 10% massique d'impuretés (Voir Section IV.3, paragraphe "materials and methods"). D'un point de vue cristallochimique, cette smectite possède plus de 80% de sa charge dans la couche tétraédrique (Voir Section IV.3), ce qui est plus que l'estimation faite pour les argiles étudiées dans les sables du Kazakhstan (Voir Section II).

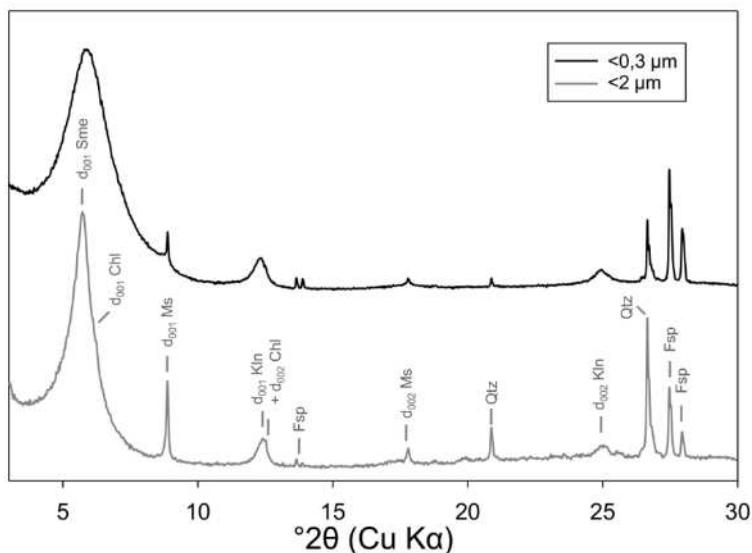


Figure III-1. Diffractogrammes de rayons X de dépôts orientés des fractions <2 µm et <0,3 µm permettant de mettre en évidence la présence de nombreuses phases associées à la smectite dans les sables du Kazakhstan. Sme: smectite, Kln: kaolinite, Ms: muscovite, Chl: chlorite, Qtz: quartz, Fsp: feldspaths.

III.3 Echange de 5 cations majeurs des eaux naturelles sur la beidellite : approche expérimentale et modélisation

Ion exchange reactions of major inorganic cations (H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+) on beidellite: experimental results and new thermodynamic database.

Towards a better prediction of contaminant mobility in natural environments.

**Publié dans Applied Geochemistry
2015, 59, pp. 74-84. doi: 10.1016/j.apgeochem.2015.03.016**

Robin V.^{1,2*}, Tertre E.¹, Beaufort D.¹, Regnault O.², Sardini P.¹ & Descostes M.²

¹ Université de Poitiers, CNRS UMR 7285 IC2MP, HydrASA Bât. B35, rue Michel Brunet, F-86022 Poitiers Cedex, France.

² AREVA, Business Group Mines, Research and Development Department. Tour AREVA, 1, place Jean Millier 92084 Paris La Défense Cedex, France.

*Corresponding author: V. Robin (valentin.robin@univ-poitiers.fr)

Keywords: beidellite, sorption, major cations, thermodynamic database, selectivity coefficients, clay/water texture.

Highlights:

Multi-site ion exchange model for beidellite for Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and H^+

Validity over the 1-7 pH range and total normality $> 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L

Application to equilibrium between smectite and acidic solution from mining sites

Impact of crystal chemistry of smectites on their sorption properties

ABSTRACT

To our knowledge, no thermodynamic database is available in the literature concerning ion-exchange reactions occurring in low-charge smectite with tetrahedral charge (beidellite). The lack of this information makes it difficult to predict the mobility of contaminants in environments where beidellite and major cations, which act as competitors with contaminants for sorption on the clay phase, are present. The present study proposes a multi-site ion exchange model able to describe experimental data obtained for H^+ and the four major cations (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+) found in natural waters interacting with a $<0.3\text{ }\mu\text{m}$ size fraction of Na-beidellite. The nature of the sites involved in the sorption processes is assessed using qualitative structural data. Moreover, the effect of the charge location in the smectite on the selectivity coefficient values is discussed by comparison with the results reported in the literature for smectite characterized by octahedral charge (montmorillonite). The new thermodynamic database proposed in this study is based on the same total sorption site density and distribution of sites regardless of the cations investigated. This database is valid for a large range of physico-chemical conditions: a [1-7] pH range, a total normality higher than 5.10^{-3} mol/L corresponding to a flocculated state for water/clay systems, and when sorption of ions pairs can be neglected. Note that this study provides evidence that a thermodynamic database describing ion exchange reactions between H^+ and the four major cations of natural water for smectite cannot be valid irrespective of the total normality of the aqueous phase because smectite can form different phases (e.g., floc, gel) when immersed in aqueous system. The model proposed can be easily included in reactive transport software and is applied in the present study to predict the evolution of beidellite surface composition toward major inorganic cations in the context of mining site remediation. Finally, the new thermodynamic database proposed could be used for a better understanding of ion-exchange reactions occurring in many environments where beidellite is present, from soils to smectite-bearing sedimentary formations.

INTRODUCTION

Smectites are swelling clay minerals commonly encountered in many surface to subsurface geological environments, such as soils, sediments and aquatic compartments (Meunier, 2005). These lamellar minerals are characterized by high specific surface area (Tournassat et al., 2003) and cationic exchange capacity due to isomorphic substitutions in their crystalline structure. Because of such properties, these compounds have a high potential to sorb inorganic cations, such as the major cations of natural waters (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+) (McBride, 1994), and metallic trace elements, such as UO_2^{2+} (Pabalan and Turner, 1997 among others). Moreover, even in low amounts in complex mineralogical assemblages, these minerals can control the overall sorption capacity of the system, as reported by several authors (Lu et al., 2014 and references therein). Finally, it is commonly accepted that the sorption properties of any smectite toward trace elements, such as UO_2^{2+} or divalent trace cations, cannot be accurately predicted without sufficient knowledge of the sorption properties of the material toward major inorganic cations. Indeed, due to their concentration in natural environments, such cations are always in competition with trace elements for sorption onto mineral clay surfaces (see discussion in Tertre et al., 2011a). In the literature, the ion-exchange properties of smectite present in complex material are generally assumed to be similar to those of montmorillonite (Davis et al., 2004; Lu et al., 2014; Tertre et al., 2009; Wolthers et al., 2006). This dioctahedral smectite is characterized by a structural charge ranging from 0.2 to 0.6/ Si_4O_{10} resulting mostly in isomorphic substitutions of R^{2+} for R^{3+} in the octahedral sheets (Guggenheim et al., 2006). Previous authors showed that a variation in the layer charge density of montmorillonite can have a significant effect on ion-exchange involving inorganic and organic cations (Maes and Cremers, 1977, 1978, 1979 and 1981). Moreover, several authors reported that the proportion of tetrahedral substitutions in some montmorillonites (up to 30% in some Wyoming smectites) may play a role in the selectivity of some inorganic cations (Maes and Cremers, 1978; Shainberg and Kemper, 1967; Sposito et al., 1983) for the smectite surfaces, and could be at the origin of the differences observed in literature for values of exchange constant characterizing a given ion-exchange reaction (Benson, 1982). In certain natural environments, smectites can be found for which the main isomorphic substitutions are located in tetrahedral sheets (beidellite) (Drief and Nieto, 2000; Righi et al., 1998; Weir and Greene-Kelly, 1962). Different studies on beidellite showed the significant effect of the charge location of smectite (with similar layer charge) on its properties, such as stability in aqueous systems (Hetzell and Doner, 1993; Paineau et al., 2009) and sorption properties toward certain organic molecules (Aggarwal et al., 2006). However, to our knowledge, no study concerning exchange reactions for the four major inorganic cations in natural waters is available for this smectite with mainly tetrahedral charge. In the absence of such data, it seems questionable to use the sorption properties of montmorillonite (octahedral charge) as a reference for all types of dioctahedral smectites.

This study reports experimental data obtained under well-controlled physico-chemical conditions (pH, total chloride normality) for the ion-exchange reactions between different pairs of cations (Na^+/H^+ , $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ and Na^+/K^+) on the surface of beidellite. These data are then interpreted by using a multi-site ion-exchange model, and the nature of the sites

involved in sorption processes is discussed according to qualitative structural data. Furthermore, the effect of the charge location on the sorption properties of the smectite is discussed according to results obtained for beidellite in this study and data for montmorillonite reported by previous studies. The model proposed can be easily integrated into reactive transport software and is valid for a wide range of physico-chemical conditions. In the present study, the model is applied to predict the composition of sorbed species for a beidellite in equilibrium with natural waters representative of an acid mining environment, and the results are compared with those previously obtained with a model based on published montmorillonite properties.

1. MATERIALS AND METHODS

1.1 Preparation and characterization of the clay material

The smectite used in this study is a reference beidellite from Silver City, Idaho, USA (SBId-1), obtained from the Clay Minerals Society Source Clay Repository (Department of Agronomy, Purdue University, West Lafayette, IN, USA). The unit cell formula $(\text{Si}_{7.148}\text{Al}_{0.852})(\text{Al}_{3.624}\text{Mg}_{0.18}\text{Fe}^{3+}_{0.224})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}^+_{0.948}$ reported recently by Gailhanou et al. (2012) for the SBId-1 beidellite shows that more than 80% of the isomorphic substitutions are located in the tetrahedral sheets. More information on the geological origin of this clay mineral can be found in Post et al. (1997) and Shannon (1924). The size fraction less than 1 μm contains mineralogical impurities, in particular kaolin minerals (15%) and a mixed layered mineral (I-S) (40%) rich in OW layer at room humidity (Ferrage et al., 2007). To decrease the proportion of impurities, a smaller size fraction was obtained in this study. For that purpose, a theoretical size fraction <0.1 μm was collected using a wet method based on a continuous centrifugation procedure. Suspensions containing a theoretical size fraction smaller than 0.1 μm were then dried at 60°C. Then, the solid was fully Na-saturated using 3 M NaCl solutions, rinsed by dialysis to remove chloride and then re-dried at 60°C.

The theoretical <0.1 μm size fraction was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the OH stretching and bending regions (3500-3800 cm^{-1} and 800-1300 cm^{-1} , respectively) for particle size control (Appendix A: Figure III-6.1). By comparison with spectra recorded by Paineau (2010) for three size fractions characterized by medium particle diameters centered on 0.33, 0.29 and 0.21 μm , a size fraction smaller than 0.3 μm can be assessed for the material prepared in this study. Semi-quantitative mineral impurities estimation was performed by comparison between the X-ray diffraction (XRD) pattern modeled by Ferrage et al. (2007) for a <1 μm size fraction and the experimental XRD pattern recorded in this study for the <0.3 μm size fraction (Appendix A: Figure III-6.2). This allows an estimation of a maximum proportion equal to 5 wt% for both kaolinite and I-S in our sample. The external specific surface area of the <0.3 μm fraction was measured using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method (Brunauer et al., 1938) using N_2 adsorption isotherms after degassing the sample for one day at 200°C. A value equal to $70 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ was obtained, corresponding to approximately twice the external specific surface area of the <2 μm size fraction of aggregated Wyoming

montmorillonite (Na saturated) (Tournassat et al., 2003), a material that is often used to study sorption reactions on smectites. Moreover, Kaufhold et al. (2010) reported a wide range of N₂-BET specific surface area values of bentonites, materials consisting mainly of swelling clay minerals (i.e.; smectites). For Na⁺ saturated samples (Na⁺ representing more than 70% of the exchangeable cations), authors report external surface area values lower than 35 m²/g. The higher external specific surface area measured for the clay material prepared in this study is probably linked to its smaller particle size.

1.2 Ion exchange experiments

Four ion-exchange experiments were performed, which differed by the major inorganic cations investigated: Na⁺/H⁺, Na⁺/Ca²⁺, Na⁺/Mg²⁺ and Na⁺/K⁺. All experiments were conducted at 25°C with a 4 g/L solid/solution ratio and the same solid/solution contact time (three days). The exchange reactions were performed in polycarbonate centrifugation tubes, which contained ~40 mg of dried mass (105°C) of clay per tube.

For the Na⁺/Ca²⁺, Na⁺/Mg²⁺ and Na⁺/K⁺ experiments, variable volumes of NaCl (10⁻² or 2.3.10⁻¹ mol/L), CaCl₂ (10⁻² mol/L), MgCl₂ (10⁻² mol/L), KCl (2.10⁻² mol/L) solutions and pure water were added to reach a total solution volume equal to ~10 mL and a given total normality in chloride of approximately 2.10⁻² mol/L in each tube. Na⁺/H⁺ isotherms were conducted over pH values from 1 to 7. pH adjustment was performed by adding small quantities of HCl (10⁻³ to 10⁻¹ mol/L) or NaOH (10⁻³ mol/L) solutions. Because of the acidic pH investigated, the total normality of chloride was constant at 2.10⁻² mol/L only in the 2-7 pH range investigated. A second ion exchange experiment was performed using Na⁺ and H⁺ as the sorbed cations with a total normality of chloride of approximately 3.10⁻³ mol/L, in the 1-7 pH range, to investigate the potential effect of texture in the suspension (see explanations in Section 3.1). In this experiment, the total chloride normality is constant only in the 3-7 pH range. Dissolution of the beidellite during the two Na⁺/H⁺ experiments was assessed by measuring the concentrations of aqueous silica released in the supernatant at equilibrium.

The details of the procedure used to obtain experimental sorption isotherms can be found in Tertre et al. (2011a) for Na⁺/Ca²⁺, Na⁺/Mg²⁺ and Na⁺/K⁺ isotherms and in Tertre et al. (2013) for Na⁺/H⁺ isotherms. Briefly, in the first step, tubes were shaken for three days and solutions at equilibrium were then collected after a centrifugation step and fully analyzed (pH and concentrations of the aqueous cations). In the second step, the sorbed species were desorbed using NH₄⁺ cations as proposed by McBride (1994) to desorb cations from low charge swelling clay minerals. For this purpose, ~10 mL of ammonium acetate solution at 1 mol/L (V_{des.}) was added to the remaining clay slurry in the centrifugation tube and equilibrated for three more days. Then, the supernatant was collected and analyzed for the aqueous cations to determine the amount of sorbed cations at the end of the first step. These amounts were corrected from the amounts of aqueous cations remaining in the volume of the clay slurry (V_{rem.}) obtained after the first step. The correction factor is obtained by multiplying the remaining volume of solution in the clay slurry by the aqueous concentration of cations measured at the end of the adsorption

step. The amount of cations sorbed onto the solid ($q_{A^{n+}}$) was expressed in equivalent of charge per gram of dried clay (meq/g) and calculated as follows (Tertre et al., 2011a):

$$q_{A^{n+}} = 1000n \times \frac{[A_{\text{des.}}^{n+}]_{aq.} \times (V_{\text{des.}} + V_{\text{rem.}}) - [A_{\text{ads.}}^{n+}]_{aq.} \times V_{\text{rem.}}}{m_{\text{SBId1}}} \quad \text{Eq. 1}$$

where $[A_{\text{ads.}}^{n+}]_{aq.}$ and $[A_{\text{des.}}^{n+}]_{aq.}$ are aqueous concentrations of the cations measured at the end of the adsorption and desorption steps, respectively (mol/L). m_{SBId1} is the mass of dried solid (g). $V_{\text{rem.}}$ and $V_{\text{des.}}$ are expressed in L, and n is the electrical charge of the studied cation. To insure that one desorption step with 1 mol/L NH_4^+ solution was sufficient to desorb all cations, the desorption procedure was repeated twice. No significant increase concerning the amount of desorbed cations due to this additional step was noticed (<2%).

The $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ and Na^+/K^+ isotherms were performed at a constant chloride concentration (2.10^{-2} mol/L). With this moderate chloride normality, it was possible for a given cation (e.g., Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} or K^+) to simultaneously cover equivalent fractions in solution and on the solid from 0 to 1 at equilibrium, and to avoid the significant sorption of CaCl^+ and MgCl^+ ion pairs (Tertre et al., 2011a). The pH of the isotherms was not fixed to a constant value all along the isotherms, but the pH was systematically measured in the supernatants collected after the first centrifugation (i.e., before the desorption step with NH_4^+ cations; see above) to take into account the H^+ sorption in the interpretation of all the exchange data. $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ and Na^+/K^+ experimental isotherms were plotted using the equivalent number of cations sorbed per gram of dried clay (meq/g) ($q_{A^{n+}}$) as a function of the equivalent fraction of sodium in the solution at equilibrium ($\{\text{Na}^+\}_{aq.}$), defined as follows:

$$\{\text{Na}^+\}_{aq.} = \frac{[\text{Na}_{\text{ads}}^+]_{aq.}}{\text{TN}}, \text{ with } \text{TN} = [\text{Na}_{\text{ads}}^+]_{aq.} + n \times [A_{\text{ads.}}^{n+}]_{aq.} \quad \text{Eq. 2}$$

where TN represents the total chloride normality of the solution (mol/L).

1.3 Analytical methods

Solution analyses - An atomic absorption spectrometer (Varian® AA240FS) was used for the aqueous measurements of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} . For analyses, aqueous samples were prepared in HNO_3 2%. In addition KCl solution was added to the samples in order to reach a concentration of 2 g/L in K^+ to take into account all of the possible interferences during analysis of Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} aqueous concentrations. The detection limits were 0.2 mg/L for the four studied cations. The total uncertainty was estimated to be $\pm 3\%$ based on reproducibility tests performed on replicate analyses of the experimental and standard solutions.

The pH was measured using a combined electrode calibrated at 25°C using 2 pH buffer solutions (pH 4.01 and 7.00). Uncertainty could be estimated to ± 0.05 unit pH.

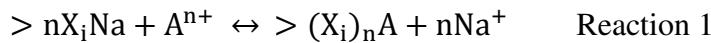
Aqueous silica was measured according to the molybdate blue method (Strickland and Parsons, 1972) using a JENWAY® 6300 spectrophotometer at a wavelength of 820 nm. The detection limit was 0.5 mg/L, and an uncertainty of $\pm 5\%$ was assessed based on reproducibility tests.

Solid analysis - The hydration state of the smectite samples was probed by XRD because this state can provide information about the nature of the interlayer cations when humidity is controlled (see discussion in Section 3.2.2.). The XRD analyses were obtained using a Bruker® D8 XRD diffractometer (CuK α radiation), and patterns were recorded for the oriented preparations equilibrated at room temperature (humidity 35-40%) over the range of 2-30 or 2-50° Θ , with 0.02° Θ steps at 1 second per step.

As noted above, mid-infrared (MIR) spectra (400 to 4000 cm $^{-1}$) were recorded on the solid to assess the mineralogical impurities and the size fraction of our sample by comparison with data from Paineau (2010). The spectra were acquired on KBr pellets using a Nicolet® 760 FTIR spectrometer equipped with a potassium bromide (KBr) beam splitter and a DTGS-KBr detector. The resolution was set to 4 cm $^{-1}$ with a co-addition of 100 scans. For analysis, 1 mg of sample was mixed with 150 mg of KBr powder and crushed in a mortar for homogenization. The mixture was then placed into a die press for 5 minutes under 8 tons of pressure. The pellet was dried at 120°C for 24 h before FTIR analysis.

1.4 Modeling of ion exchange experimental data

Modeling of ion-exchange isotherms was performed using Phreeqc® software (Parkhurst and Appelo, 1999) associated with the LLNL thermodynamic database (Johnson et al., 2000). According to ion exchanger theory (Trémillon, 1965), the reaction between two cations (Na^+ and A^{n+}) for a “ $>\text{X}_i$ ” site on the solid surface can be written as follows:



where $>\text{nX}_i\text{Na}$ and $>(\text{X}_i)_n\text{A}$ are the species sorbed onto the solid. This reaction is associated with a selectivity coefficient ($K_{\text{c}_{\text{nNa}^+/\text{A}^{n+}}^i}$) defined according to the Gaines Thomas convention (Gaines and Thomas, 1953) as follows:

$$K_{\text{c}_{\text{nNa}^+/\text{A}^{n+}}^i} = \frac{E_{\text{Na}^+}^i \times ([\text{Na}^+]_{aq.} \times \gamma_{\text{Na}^+})^n}{(E_{\text{Na}^+}^i)^n \times [\text{A}^{n+}]_{aq.} \times \gamma_{\text{A}^{n+}}} \quad \text{Eq. 3}$$

where $E_{\text{Na}^+}^i$ and $E_{\text{A}^{n+}}^i$ are the equivalent fractions of Na^+ and A^{n+} sorbed onto the solid phase, respectively. $[\text{Na}^+]_{aq.}$ and $[\text{A}^{n+}]_{aq.}$ are the aqueous concentrations at equilibrium of Na^+ and A^{n+} , respectively. γ_{Na^+} and $\gamma_{\text{A}^{n+}}$ are the aqueous activity coefficients calculated according to the B-dot equation (Helgeson, 1969) for Na^+ and A^{n+} , respectively.

The fitting procedure assumes equilibrium between the solution and the exchange phase characterized by the site concentration and the selectivity coefficient ($K_{\text{c}_{\text{nNa}^+/\text{A}^{n+}}^i}$) as described above. To take into account the inherent variation of total chloride normality occurring all along one ion exchange isotherm, fitting procedure was performed for each experimental point using the exact compositions of the solutions (pH, cation concentrations and chloride normality) in equilibrium with the smectite. The value for the total site concentration was obtained from the maximum concentration of sorbed cations measured in our experiments, and the site distribution was obtained from the qualitative analysis of exchange isotherms (see Section 2.2-

Multi-site model). Then, $Kc_{nNa^+/A^{n+}}^i$ values were adjusted for each “ $>X_i$ ” site to interpret at best experimental data.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1 Experimental results

Na/H - The amounts of Na^+ sorbed on beidellite as a function of pH and for two total normalities in chloride are reported in Figure III-2A. As previously reported by other authors (Tertre et al., 2009), Na^+ sorption strongly increases with pH. For some samples prepared under acidic conditions ($pH=1$), the measurement of aqueous silica in the supernatant corresponds to what is expected from the dissolution of approximately 1 wt% of the initial material. For higher pH ($1 < pH < 7$), this parameter is lower than 1 wt%. Then, the concentration of the site involved in the Na^+/H^+ isotherms can be considered constant over all experiments, regardless of the pH investigated (between 1 and 7). This condition also implies that only H^+ and Na^+ are involved in these experiments; there is no contribution of Al^{3+} , Fe^{2+} and Mg^{2+} that could potentially be released during dissolution and (re)-sorbed during the experiment. The main difference between the two isotherms is the maximum quantity of sorbed Na^+ in the 4-6 pH range. Indeed, for the total chloride normalities of 2.10^{-2} and 3.10^{-3} mol/L, this parameter is equal to approximately 0.68 and 0.23 meq/g, respectively. Such behavior may occur due to the solid phase having different types and proportions of sorption sites in the two total normality conditions tested and differing by a factor of approximately seven. Our experimental data were plotted in the phase diagram proposed by Paineau et al. (2009) for the same Na-beidellite specimen (Figure III-2B). Such a diagram can be used to predict the nature of the clay phase in an aqueous system (sol, gel, floc) as a function of the total normality and volumic fraction of dried clay in the suspension. For our isotherm obtained at a total normality of approximately 3.10^{-3} mol/L, most of our experimental points are located at the colloidal suspension/floc transition, whereas all of data obtained at 2.10^{-2} mol/L fall within the floc domain (see Figure III-2B). The difference observed between the two isotherms for the maximum quantity of Na^+ sorbed in the 4-6 pH range can be attributed to the increase in the proportion of basal sites and the subsequent decrease in the proportion of interlayer sites as a function of the decrease in the total normality. Such features may in turn imply that H^+ is more strongly sorbed on the basal surfaces than in the interlayer for a given pH at low Na^+ aqueous concentration. The textural effect evidenced above, could be impacted by the centrifugation step which alters the organization of the clay/water systems, and then can induce a change of bulk aqueous chemical composition due to fast ion exchange reactions. Concerning the experiment performed with total chloride normality equal to 2.10^{-2} mol/L, samples are already flocculated before the centrifugation step (see Figure III-2B). Then we expect that the centrifugation step will not change significantly the nature of the clay/water system. Such assumption was supported by the results obtained from previous authors who showed that Na^+/Ca^{2+} isotherms performed at different solid/solution ratio below 10 g/L were superimposed for total chloride normalities around 10^{-2} mol/L (flocculated systems) (Tertre et al., 2011b). Then, as we used a solid solution ratio close to 4 g/L, we are confident that centrifugation step does not impact significantly the chemical

composition of the bulk solution which is used to calculate amounts of desorbed species for the experiments performed with total chloride normality around 2.10^{-2} mol/L. Concerning the Na^+/H^+ isotherm performed with chloride normality equal to 3.10^{-3} mol/L, the centrifugation step alters the dispersed arrangement of the particles. Then this may induce a change in the bulk aqueous chemical composition. However, the two isotherms cannot be interpreted with the same distribution of sites, which confirms the significant dependence of the Na^+/H^+ isotherms with the chloride normality and then a textural effect. Then, although centrifugation step may affect the absolute value measured for the amount of sodium sorbed as a function of pH, textural effects evidenced before the centrifugation step (see Figure III-2B) play a significant role in the ion exchange reactions on beidellite.

Na/Ca, Na/Mg and Na/K ion exchange experiments - The experimental results obtained for $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ and Na^+/K^+ ion exchange are reported in Figure III-3. The sorption of Ca and Mg is high compared to that of Na, even for high equivalent fractions of sodium in solution (e.g., $q\text{Ca}^{2+}>0.75$ and $q\text{Mg}^{2+}>0.55$ meq/g for $\{\text{Na}^+\}_{\text{aq}}<0.9$) (Figures III-3A and 3C). This behavior occurs because of the high selectivity of divalent cations in competition with the Na^+ cation, which has been commonly described in the literature (Sposito et al., 1983a; Sposito et al., 1983b). Experimental results from the Na^+/K^+ ion exchange show that K^+ is preferred over Na^+ for a given $\{\text{Na}^+\}_{\text{aq}}$, as previously reported for other smectites (Charlet and Tournassat, 2005; Jensen, 1973) (Figure III-3E). Moreover, the sum of the cations sorbed on the solid phase reach constant values of 1 ± 0.12 , 0.66 ± 0.1 and 0.84 ± 0.04 meq/g (Figures III-3B, III-3D and III-3F) and are independent of $\{\text{Na}^+\}_{\text{aq}}$ for $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ and Na^+/K^+ experiments,

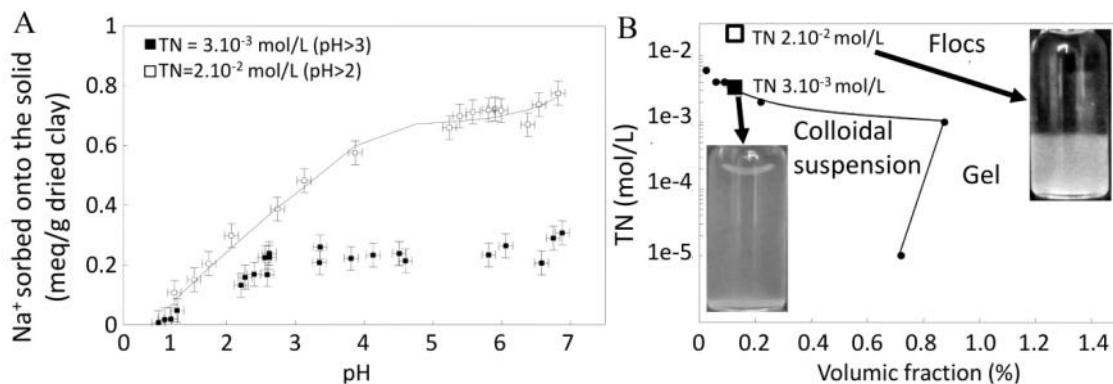


Figure III-2. (A) Comparison of experimental Na^+/H^+ exchange isotherms performed at 2.10^{-2} mol/L (open squares) and 3.10^{-3} mol/L (filled squares) total chloride normalities. Data predicted according to our multi-site model for 2.10^{-2} mol/L chloride normality are also reported (plain line). (B) Experimental data from the two Na^+/H^+ isotherms obtained in this study (open and filled squares) are plotted in a phase diagram modified from Paineau et al. (2009) (filled circles and line). Photographs of clay/water systems at 2.10^{-2} and 3.10^{-3} mol/L NaCl are reported (see text for details).

respectively. Such behavior confirms that the possible sorption of ion pairs (CaCl^+ and MgCl^+) in $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ and $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ experiments can be neglected for the total normality in chloride investigated in this study.

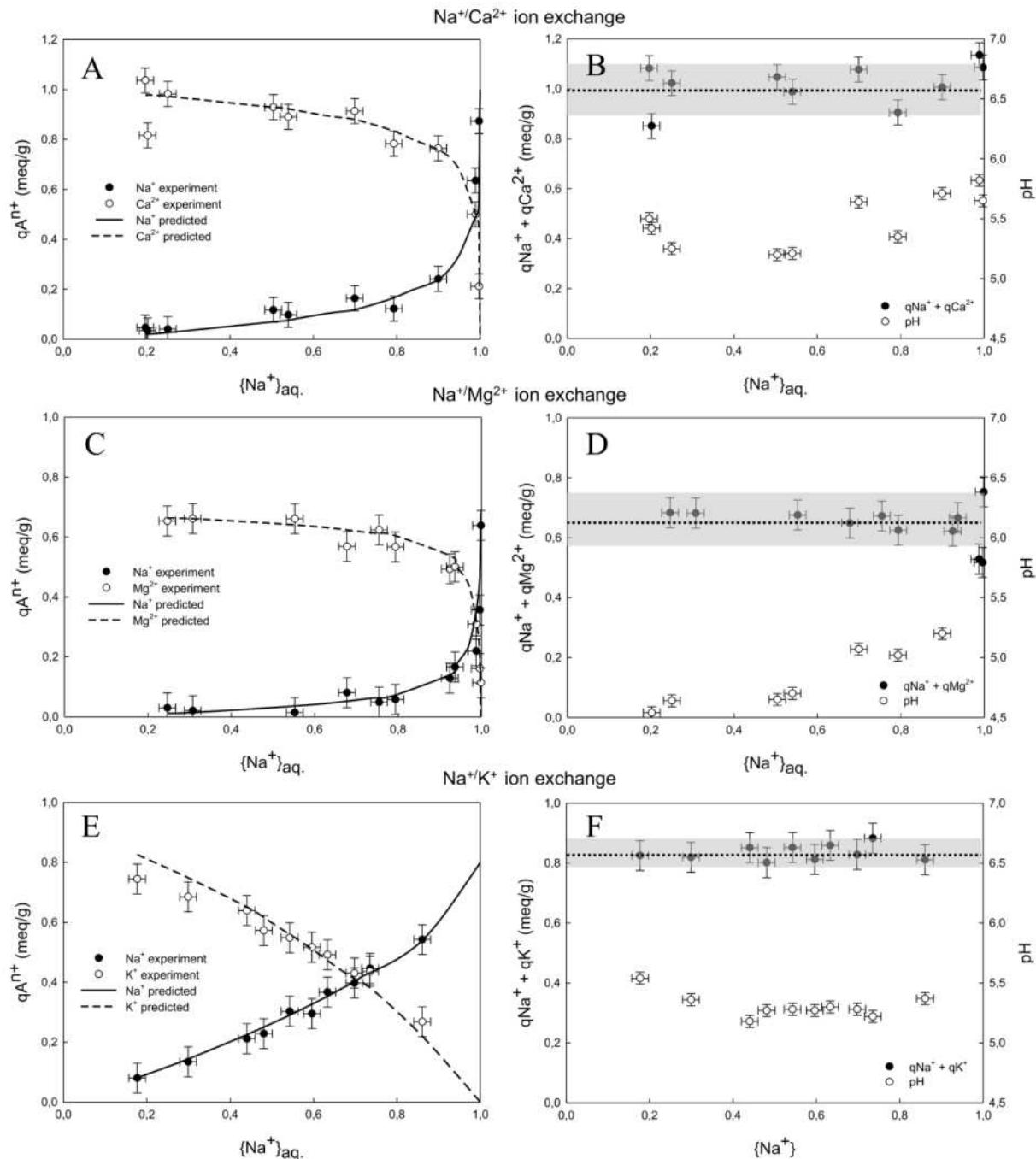
For $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ and Na^+/K^+ experiments, the pH is constant, with an average value of 5.5 ± 0.3 and 5.3 ± 0.2 , respectively (Figures III-3B and III-3F). This condition suggests that

either H⁺ is not involved in the ion exchange reactions or that its contribution to sorption is constant throughout the experiment. During Mg²⁺ for Na⁺ exchange, the pH slightly decreases. Indeed, for samples characterized by {Na⁺}_{aq.} equal to 1 and 0.2, the pH decreases from 5.5 to 4.5, respectively. This pattern suggests that proton is probably involved as an exchange species and justifies fitting the Na⁺/Mg²⁺ isotherm by taking into account the Na⁺/H⁺ selectivity coefficients describing the Na⁺/H⁺ isotherm (see Section 2.2-*Multi-site model*).

Each of these experimental isotherms could be interpreted separately by using a single site model, for which the total site concentration would be equal to the sum of the two cations sorbed onto the solid phase (Figures III-3B, III-3D and III-3F). However, this value is different for the three isotherms described above. Thus, this modeling approach could not be included in a reactive transport code in which total sorption site density is often considered to be constant, regardless of the nature and concentration of the cations present in the aqueous phase. In this context, multi-site models, for which the total site density as well as the proportion of the different sites are constant regardless of the pair of cations, are preferred.

2.2 Multi-site approach

Multi-site model - The total site concentration used to interpret the different isotherms is assumed to be equal to 1 meq/g, corresponding to the average value of the sum of Na⁺ and Ca²⁺ sorbed onto the solid during the Na⁺/Ca²⁺ exchange (see Section 2.1-*Na/Ca, Na/Mg and Na/K ion exchange experiments*). This value is in agreement with the cation exchange capacity (CEC) value of 0.83 meq/g measured by Paineau (2010) using the cobalthexamine method for a mean size fraction equal to 0.29 µm. The slight overestimation of our value may be due to the presence of more fine particles in our sample since, in our experiments, 0.3 µm represents the maximum particle size rather than the mean size fraction.



Because a multi-site model is based on the same distribution of sites (same Figure III-3. Experimental data for Na⁺/Ca²⁺ (A, B), Na⁺/Mg²⁺ (C, D) and Na⁺/K⁺ (E, F) ion exchange isotherms obtained at around 2.10⁻² mol/L total chloride normality. (A, C, E) equivalent number of cations sorbed per gram of dried clay (meq/g) (qAⁿ⁺) as a function of the equivalent fraction of sodium in the solution at equilibrium {Na⁺}_{aq.}. Predictions of our model are also reported for both cations in each figure. (B, D, F) pH and sum of the sorbed cations onto the solid surface as a function of {Na⁺}_{aq.}. The gray shaded zone represents the range of the sum of the cations sorbed onto the solid phase measured for a given ion exchange isotherm, and the dotted line represents the average value.

external/interlayer sites ratio) regardless of which pair of cations is studied (see Section 2.1-*Na/H*), we must ensure that this criterion can be reasonably assumed for our systems. This validity can be ascertained based on certain assumptions regarding the texture of the clay/water systems representative of our isotherms. Concerning the Na⁺/H⁺ experiments, flocs were

dominant for total chloride normality equal to 2.10^{-2} mol/L regardless of the amount of H^+ and Na^+ sorbed on the solid phase. Concerning cations other than Na^+ , to our knowledge, no phase diagram is available for the beidellite used in this study. However, previous studies on other smectites showed that for a given chloride normality, the numbers of layers stacked in tactoids are systematically higher in Ca , Mg and K saturated smectites than in Na smectites (Schramm and Kwak, 1982). The presence of flocs in all of our samples characterized by different amounts of Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+ sorbed at a total chloride normality of 2.10^{-2} mol/L can be then reasonably assumed. Then, the same distribution of sites was used to interpret all of the experimental data obtained at the chloride normality of 2.10^{-2} mol/L.

Experimental data resulting from the Na^+/H^+ experiment performed with a total chloride normality equal to 2.10^{-2} mol/L show a constant value equal to 0.68 meq/g for pH values ranging from 4.5 to 5.5 for the maximum quantity of sorbed Na^+ (Figure III-2A). It was not possible to fit these experimental points using a single site equal to 0.68 meq/g due to the gentle slope observed between pH 1 and 4.5. Thus, to interpret at best experimental data, two different sites were considered, $>\text{Xa}$ and $>\text{Xb}$, with site concentrations equal to 0.38 and 0.30 meq/g, respectively. The Na^+/H^+ selectivity coefficients attributed to these two sites are reported in Table III-1. A third site, $>\text{Xc}$, with a site concentration equal to 0.32 meq/g, was used to reach a total sorption site of 1 meq/g, as explained above. The Na^+/H^+ selectivity coefficient associated with $>\text{Xc}$, which is used to interpret the slight increase observed above pH 6.5 (Figure III-2A), is reported in Table III-1. Note that the $>\text{Xc}$ site is mainly saturated by H^+ throughout the pH range investigated in the Na^+/H^+ experiment.

The selectivity coefficients allowing for the correct interpretation of $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ and Na^+/K^+ isotherms are reported in Table III-1. The Na^+/H^+ selectivity coefficients were included in the procedure used to the fit $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ and Na^+/K^+ isotherms. This approach permitted to obtain a good correlation between predicted and measured Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+ amounts in the solution and on the solid, regardless of the pH of the system in the 1-7 pH range. The predicted curves are compared with experimental data in Figures III-3A, III-3C and III-3E for $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ and Na^+/K^+ , respectively.

Beidellite (SBId1 – this study)			
Site types	>Xa	>Xb	>Xc
Site concentration (meq/g)	0.38	0.30	0.32
$\log K_{(\text{Na}^+/\text{H}^+)}$	0.1	1.7	5.5
$\log K_{(2\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+})}$	0.3	0.3	8
$\log K_{(2\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+})}$	0.7	0.7	2
$\log K_{(\text{Na}^+/\text{K}^+)}$	0.2	0.2	2.5

Table III-1. Site concentrations and associated logarithms of selectivity coefficients (Gaines-Thomas convention) proposed in this study to interpret Na^+/H^+ , $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ and Na^+/K^+ experimental isotherms obtained for the SBId1 < 0.3 μm beidellite. The total site concentration is equal to 1 meq/g.

Nature and reactivity of the exchange sites included in the model - The XRD method is highly sensitive to the hydration state of the smectite interlayer spaces (Ferrage et al., 2005b, and references therein). When the XRD patterns of the oriented preparations of smectite are recorded at a specific relative humidity, several hydration states can be observed depending on the nature of the smectite interlayer cations. As an illustration, at 40% relative humidity (corresponding to our acquisition conditions), the interlayer divalent cations (Ca^{2+} , Mg^{2+}) or ion pairs (CaCl^+ , MgCl^+) (Ferrage et al., 2005a) are mainly hydrated with two sheets of water molecules (2W), whereas monovalent cations (H^+ , Na^+) are mainly mono-hydrated (1W) in smectites (Ferrage et al., 2005b). This hydration state has a significant effect on the smectite 001 reflections. As an example, the d_{001} values of smectite saturated with Mg^{2+} or Na^+ at room humidity (~40% RH) are close to 14.4 Å and 12.8 Å, respectively.

In this context, XRD has been used to tentatively identify the nature of >Xa and >Xb sites used to interpret the $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ isotherm experiment. As noted above, the sum of the concentration of these two sites (0.68 meq/g) corresponds to the maximum content of Mg^{2+} sorbed on the solid phase (Figure III-3D) at a chloride normality equal to 2.10^{-2} mol/L. Three X-ray diffractograms were recorded for oriented preparations of samples using different saturation procedures (Figure III-4). The first sample was saturated in a 2.10^{-2} mol/L MgCl_2 solution, corresponding to a condition at which no significant sorption of sodium occurred in our experiments ($\{\text{Na}^+\}_{\text{aq}} < 0.2$ in Figure III-3C). The second sample was prepared in 1 mol/L MgCl_2 solution and rinsed to remove chloride by dialysis (conductivity $< 10^{-4}$ mol/L), and the final sample was prepared in 1 mol/L MgCl_2 and was not rinsed. These latter two samples were prepared to check for a possible ion pair effect as described by Ferrage et al. (2005a) for montmorillonite using XRD in a wide range of total chloride normality (10^{-4} - 1 mol/L).

The X-ray diffractograms recorded for the dialyzed sample and the sample in equilibrium with a 2.10^{-2} mol/L MgCl₂ solution displayed reflections with identical positions and relative intensities. Thus, the hydration state of the smectite is roughly identical between the two samples (2W), which suggests that the same interlayer cations are present in the interlayer spaces of the smectite. In the present case, 001 reflection corresponds to 14.3 Å layer thickness and can be assigned solely to the contribution of Mg²⁺ and/or MgCl⁺ species. Indeed, significant H⁺ contribution would imply a shift of the d₀₀₁ toward higher 2θ angles.

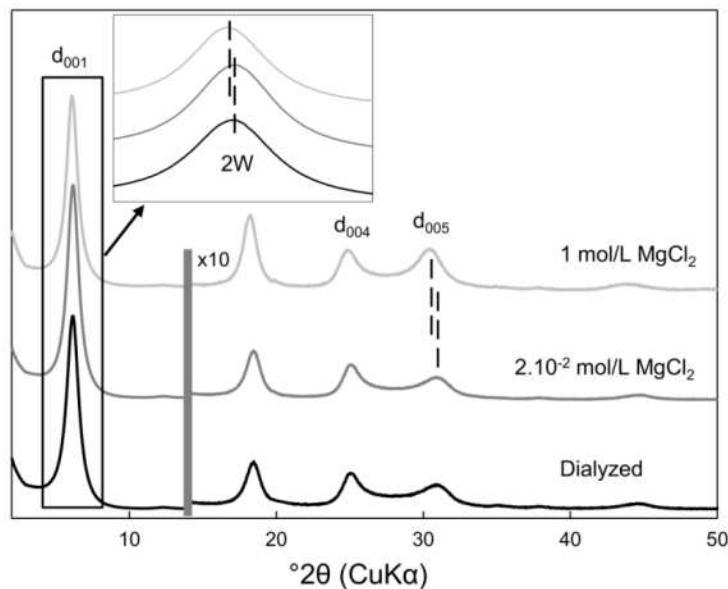


Figure III-4. Comparison of XRD patterns recorded at ambient humidity (~40%) for oriented slides of three Mg saturated samples differing by the saturation procedure used.

The gray bar indicates the scaling up (X10) of the high-angle region intensities. The d₀₀₁ reflection region is also magnified and shows the shift of the reflection toward lower angles due to the sorption of ion pairs under high total chloride normality conditions.

Furthermore, it is commonly described in the literature that the sorption of ion pairs in smectite interlayers is not significant for dialyzed samples (total chloride normality equal or below 10^{-4} mol/L) (Tertre et al., 2011a). The sorption of ion pairs (MgCl⁺) in our experiments can then be reasonably neglected because no differences can be observed between the XRD diffractograms recorded for the dialyzed sample and that obtained from the sample in equilibrium with a 2.10^{-2} mol/L MgCl₂ solution. As far as the XRD pattern recorded for the sample prepared in 1 mol/L MgCl₂ solution and not rinsed is concerned, the d₀₀₁ and d₀₀₅ reflections are slightly shifted toward higher values (i.e., lower angles) compared to those of other XRD patterns (14.30 to 14.47 Å and 2.88 to 2.93 Å, respectively; Figure III-4). Moreover, a higher intensity of the d₀₀₅ reflection can be observed for this sample (Figure III-4). Such a behavior suggests the presence of a significant amount of the ion pair (MgCl⁺) in the smectite interlayers, inducing a higher hydration state than for pure Mg²⁺ saturated layers (Ferrage et al., 2005a). Finally, because XRD is sensitive to interlayer space composition, the >Xa and >Xb sites, which are fully saturated with Mg²⁺ according to our model prediction at 2.10^{-2} mol/L chloride concentration, can be assigned to interlayer sites.

To interpret all of the isotherms obtained at a total chloride normality of 2.10^{-2} mol/L, a third site (>Xc) with a site concentration equal to 0.32 meq/g was used. Modeling both the Na⁺/H⁺ and Na⁺/Mg²⁺ experiments predicted that >Xc sites are fully saturated with H⁺ for all

aqueous Na^+ equivalent fractions investigated (see Figure III-2A and III-3C). Because the XRD results showed that H^+ is not significantly sorbed in interlayer sites ($>\text{Xa}$ and $>\text{Xb}$) in our $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ experiments, $>\text{Xc}$ sites can be reasonably attributed to external sites. This higher affinity of H^+ over Na^+ and Mg^{2+} cations for external sites, identified for our material, is in agreement with data obtained for other swelling clays (Tertre et al., 2009; Tertre et al., 2013; Tournassat et al., 2004b). Moreover, the proportion of external sites of our material is equal to 32% of the total site concentration, which is in agreement with the [15-35%] range proposed by Kaufhold and Dohrmann (2013) for different types of dioctahedral smectites. The value of 0.32 meq/g proposed for $>\text{Xc}$ site concentration is linked to the maximum CEC value obtained for this material. It is possible that some hydrolysable edge sites were not probed in the conditions of this study. However, the value proposed in this study for $>\text{Xc}$ site concentration is the maximum one we can assess from our own measurements and data published in the literature for this material (Paineau, 2010).

For interlayer sites ($>\text{Xa}$ and $>\text{Xb}$), Mg^{2+} is preferred over Ca^{2+} , as indicated by the higher selectivity coefficients proposed for $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ compared to $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ exchange (see Table III-1). This result is in agreement with Sposito et al. (1983a) and Wild and Keay (1964), who reported that the tetrahedral charge in swelling clays favored the sorption of Mg^{2+} over that of Ca^{2+} in conditions under which ion pairs (CaCl^+ and MgCl^+) can be neglected. For the external sites, the sorption of Ca^{2+} is preferred to that of Mg^{2+} (Table III-1). Furthermore, contrary to the case of the $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ isotherm, the sorption of H^+ is not needed to interpret the $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ isotherm. This finding suggests that taking into account all the sorption sites, Ca^{2+} is globally preferred over Mg^{2+} for sorption onto the $<0.3 \mu\text{m}$ size fraction of the beidellite used in the present study. This means that the assumption made by some authors (e.g., Beaucaire et al., 2012; Lu et al., 2014) concerning the equivalence of the sorption of Ca^{2+} and Mg^{2+} for low-charge smectites, regardless of the localization of the permanent charge in the smectites, can be questionable. As a consequence, we suggest that the thermodynamic database used to describe the ion-exchange reactions of a given smectite should be chosen according to its crystal chemistry (permanent charge and its associated localization).

2.3 Application to acid mining environment

For the first time, a set of selectivity coefficients describing ion exchange reactions between the proton and the four major cations of natural waters (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+) is proposed for a beidellite (a smectite with tetrahedral charge). This type of smectite is the main swelling clay present in the sandy sediments from the Chu-Sarysu basin (Kazakhstan) (Robin et al., submitted) and is one of the main phases that interacts with acidic solutions used for uranium production by in situ recovery (ISR) (IAEA, 2001). In the context of mining site remediation, it is important to accurately predict the composition at equilibrium of the species sorbed onto beidellite that coats most of the pore walls as a function of the chemical composition of the interstitial water in the aquifer. Indeed, as noted in the introduction section, prediction of the sorption of contaminants, such as UO_2^{2+} , cannot be accurate without a constrained prediction of the sorption of major cations because these latter cations are always in competition with contaminants for sorption onto clay surfaces.

In this context, the model proposed for beidellite in this study was used to predict the composition of an exchanger phase in equilibrium with water having three chemical compositions (see Table III-3 in Appendix). These three compositions are taken and simplified from Descotes et al. (2014) and represent highly, moderately and non-acidified aquifers by ISR. Iron (II) and aluminum are significantly present as aqueous species. As no selectivity coefficients are proposed in this study for these two cations, data from the literature concerning montmorillonite were used. The $\text{Na}^+/\text{Fe}^{2+}$ selectivity coefficient was considered to be close to that of $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, as reported by Charlet and Tournassat (2005), and the $\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$ selectivity coefficient proposed by Bruggenwert (1972) and converted in the Gaines-Thomas convention was used ($\log K_{(3\text{Na}^+/\text{Al}^{3+})}=0.64$, regardless of the site involved). Calculations were performed with the same software used to fit the experimental sorption isotherms. The results of the simulations are reported in Figure III-5A, III-5B and III-5C for the three chemical compositions of water investigated in terms of the contributions (%) of each sorbed species to the CEC of the beidellite material. For acidic pH (2.2) (Figure III-5A), H^+ is the main sorbed species (55%), whereas for pH 5 and 7 (Figure III-5B and III-5C) its sorption is negligible (<1%). For all pH values, the contributions of Na^+ and K^+ are very low (<5%), whereas the sum of the contributions of divalent cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} and Fe^{2+}) increases strongly from approximately 34% at pH 2, to 94% and 96% for pH 5 and 7, respectively.

Montmorillonite (published data)				
Site types	>Xa	>Xb	>Xc	References/observations
Site concentration (meq/g)	0.387	0.361	0.139	(Tertre et al. 2011b)
$\log K_{(\text{Na}^+/\text{H}^+)}$	0.32	2.87	8.86	(Tertre et al. 2011b)
$\log K_{(2\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+})}$	0.4	0.4	2.2	(Tertre et al. 2011b)
$\log K_{(2\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+})}$	0.4	0.4	2.2	analogy to $2\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$
$\log K_{(2\text{Na}^+/\text{Fe}^{2+})}$	0.4	0.4	2.2	analogy to $2\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$
$\log K_{(3\text{Na}^+/\text{Al}^{3+})}$	0.64	0.64	0.64	(Bruggenwert 1972)
$\log K_{(\text{Na}^+/\text{K}^+)}$	0.6	0.6	0.6	(Charlet and Tournassat (2005) from Jensen (1973))

Table III-2. Site concentrations and associated selectivity coefficients proposed to describe the ion exchange reactions of major cations on montmorillonite. This model was built from published data (see text for details).

To check for a possible effect of the smectite crystal chemistry, the results of this simulation were compared to those predicted by a model based on the ion exchange properties of a smectite with an octahedral charge (montmorillonite, Wyoming type), which have been widely investigated in the literature (Tertre et al., 2011a, and references therein). To our knowledge, no database is available in the literature containing the ion-exchange properties of Na^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+ on montmorillonite and built assuming: (1) the same total concentration and distribution of sites regardless of the pair of cations investigated; and (2) the Gaines-Thomas convention. This complete database (Table III-2) was then built using selectivity coefficients proposed by different authors for exchanges between H^+ , Na^+ , Ca^{2+} and K^+ . This thermodynamic database was built with a total site concentration equal to 0.89 meq/g, in agreement with the CEC reported for this swelling clay by different authors (Tournassat et al., 2004a among others), and is associated with the three site distributions proposed by Nolin

(1997) and Tertre et al. (2009). The $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ selectivity coefficients were assumed to be equal to those of $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, as performed by previous authors (Beaucaire et al., 2012, among others). Concerning the $\text{Na}^+/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$ selectivity coefficients, the same values as those mentioned for beidellite were used.

The contribution of each sorbed cation calculated by considering beidellite and

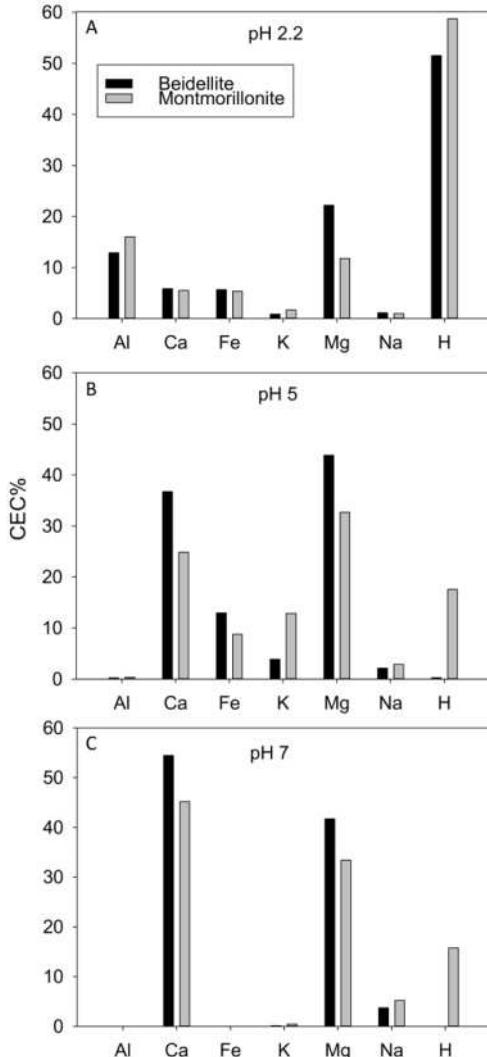


Figure III-5. Contributions of each main cation to the CEC of the exchanger phase predicted according to the model based on the properties of beidellite or montmorillonite. Calculations were performed for three chemical water compositions characterized by pH 2.2 (A), 5 (B) and 7(C) (see details in the text).

montmorillonite properties are roughly similar at pH 2.2 (Figure III-5A). However, the contribution of magnesium was approximately 1.7 times higher when calculations were performed using the beidellite properties rather than the montmorillonite properties. This difference is due to the higher selectivity coefficients of $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ describing ion exchange reactions on interlayer sites ($>\text{Xa}$ and $>\text{Xb}$) for beidellite. At pH 5 and 7, the contributions of all divalent cations are higher when using the beidellite model than when using the montmorillonite model, whereas the contributions of monovalent cations are lower (Figures III-5B and III-5C). This effect can be explained by the lower selectivity coefficient values generally obtained for Na^+/H^+ and Na^+/K^+ for beidellite than for montmorillonite (Tables III-1

III-5B and III-5C). This effect can be explained by the lower selectivity coefficient values generally obtained for Na^+/H^+ and Na^+/K^+ for beidellite than for montmorillonite (Tables III-1

and III-2). The consequence is that no significant contribution of sorbed H⁺ is predicted for the model based on beidellite properties at pH 5 and 7, in contrast to the 17% contribution predicted at these two pH values for the montmorillonite model. These results concerning major cations show that the database used for the predictions of the sorbed species on a smectite in equilibrium with complex natural waters is highly sensitive to the crystal chemistry of the swelling clay mineral.

3. CONCLUSION AND PERSPECTIVES

In this study, a new thermodynamic database describing the ion exchange reactions for major cations (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺) on beidellite (a smectite with more than 80% of the charge in tetrahedral sheet) was proposed. This model is valid (1) for a wide range of pH values (1-7) because the sorption of H⁺ is taken into account, (2) for normality conditions under which samples are flocculated (i.e., TN>5.10⁻³ mol/L according to results reported for beidellite by Paineau et al. (2009)) and (3) when the sorption of ion pairs can be neglected (CaCl⁺ and MgCl⁺). This latter condition can be achieved when the concentration of each divalent cation in the water is less than 5.10⁻² mol/L (Tertre et al., 2011a). Note that the lower limit of chloride normality for which our model is valid is correlated with the distribution of the sorption sites needed to interpret our experimental data. This limit depends on the texture of the clay under water-saturated conditions (such as flocs in our case) and then on the total normality, solid/solution ratio, crystal chemistry and particle size of the smectite. This new model was applied to an acid mining environment for major cations, and a comparison with the predictions obtained with previous data published for montmorillonite (a smectite with more than 90% of the charge in octahedral sheet) showed significant variations. These results indicate that the crystal chemistry of the exchanger phase cannot be ignored to predict the surface composition of a smectite present in natural environments.

It is well known that the sorption of trace elements on smectites depends on the nature and concentration of major cations in solution (Pabalan and Turner, 1997; Tertre et al. 2006). Thus, an accurate prediction of the sorption of trace elements on smectites cannot be achieved without a sufficient knowledge of the sorption properties toward the major cations. Thus, the results of this study will help to better predict the mobility of trace elements in natural environments. In the context of uranium mining site remediation, the sorption properties of beidellite toward trace cations, such as Ra²⁺ or UO₂²⁺, is of primary interest and will be studied in future work.

APPENDIX

FT-IR and XRD data relative to our sample are given in Appendix A. Appendix B reports the chemical composition of natural waters impacted by acid leaching processes in the context of mining site rehabilitation after in situ recovery. These compositions were used to predict the exchanger composition at equilibrium with water in a natural environment.

ACKNOWLEDGMENTS

Sophie Bost (master's program student at the University of Poitiers) is thanked for her experimental contribution to one of the Na^+/H^+ isotherm measurements. The authors gratefully acknowledge Erwan Paineau and Eric Ferrage for sending their FTIR and XRD data, respectively, and for helpful discussions.

Appendix A:

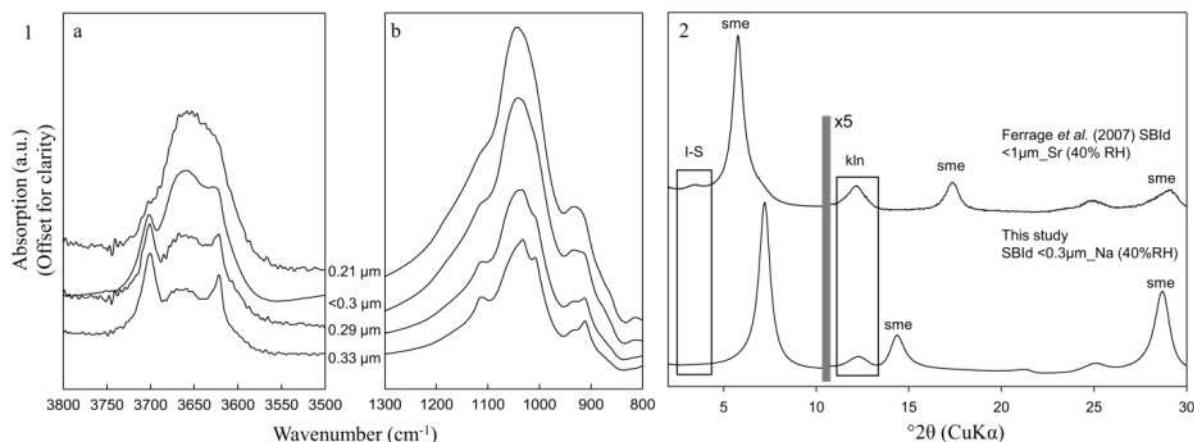


Figure III-6. (1) FT-IR spectra recorded in the 3500-3800 cm⁻¹ (1.a) and 800-1300 cm⁻¹ (1.b) ranges. Spectra of three size fractions determined by Paineau (2010) are reported (values indicated in the figure correspond to the average diameter) and compared to <0.3 μm (theoretical <0.1 μm) size fraction obtained in this study. (2) Comparison between XRD patterns recorded by Ferrage et al. (2007) for the <1 μm size fraction (SBId Sr-saturated) and in this study for the <0.3 μm size fraction (SBId Na-saturated). XRD patterns were recorded for oriented preparations equilibrated at room humidity (40%) (sme=smectite; I-S=illite-smectite mixed layer; kln=kaolinite).

Appendix B:

pH	Al	Ca	Fe(II)	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	HCO ₃	
	(mol/L)									
Non-acidified	7	1.69x10 ⁻⁶	1.36x10 ⁻³	<5x10 ⁻⁶	1.07x10 ⁻³	4.27x10 ⁻³	9.10x10 ⁻⁵	3.86x10 ⁻³	1.77x10 ⁻³	2.77x10 ⁻³
Moderately acidified	5	1.20x10 ⁻³	1.06x10 ⁻²	3.85x10 ⁻³	1.71x10 ⁻²	7.17x10 ⁻³	8.30x10 ⁻³	3.78x10 ⁻³	4.06x10 ⁻²	<3.3x10 ⁻⁵
Acidified	2.2	4.17x10 ⁻²	1.28x10 ⁻²	1.28x10 ⁻²	3.30x10 ⁻²	7.46x10 ⁻³	3.29x10 ⁻³	4.29x10 ⁻³	1.35x10 ⁻¹	<3.3x10 ⁻⁵

Table III-3. Chemical compositions of the major inorganic cations (mol/L) in three natural waters differing by their degree of acidification due to acid leaching processes (Descostes et al., 2014).

III.4 Adsorption à l'échelle des traces sur la beidellite : exemple du ^{226}Ra – Données expérimentales, modélisation et implications pour la mobilité du radium dans l'environnement.

New experimental data and assessment of predictive modeling for ion-exchange of radium on swelling clay minerals with tetrahedral charge.

En préparation

ROBIN Valentin^{1,2*}, TERTRE Emmanuel¹, BEAUCAIRE Catherine³, REGNAULT Olivier² & DESCOSTES Michael²

¹ Université de Poitiers/CNRS, UMR 7285 IC2MP, équipe HydrASA, Bat. B8 rue Albert TURPAIN, TSA 51106 - 86073 Poitiers CEDEX 9, France

² AREVA Mines, Research and Development Department. Tour AREVA, 1, place Jean Millier 92084 Paris La Défense Cedex, France.

³CEA, Centre d'Etudes de Saclay, DANS/DPC/SECR/L3MR, 91191 Gif sur Yvette, France

*Corresponding author: V. Robin (valentin.robin@univ-poitiers.fr)

ABSTRACT

In this study, new experimental data for the adsorption of radium onto a swelling clay mineral with a tetrahedral charge (beidellite) are presented. The data were interpreted using a thermodynamic multi-site model that takes into account the sorption of major cations (including H^+), which always compete with trace elements for sorption onto mineral surfaces in natural environments. The ability of the proposed model to predict experimental K_d values under various conditions of ionic strength and aqueous cation compositions was tested, and results were compared with those obtained using previously published models. Finally, the significant role of smectites in the adsorption of radium at low pH conditions ($\text{pH} \leq 6$) in complex assemblages, which are representative of natural matrices, was demonstrated based on comparison with adsorption onto organic material and Fe(III)-oxy/hydroxides. The proposed model can be applied in many natural environments characterized by acidic pH, such as naturally acidic soils ($\text{pH} \leq 5$) and acid mining environments ($\text{pH} \leq 1$), where predicting Ra(II) sorption onto swelling clay minerals requires accounting for the effects of the major cations present in these systems.

INTRODUCTION

In context of radioactive wastes disposal, water resource assessment or remediation of mining environments, it is important to understand and predict the mobility of trace cations such as radium. ^{226}Ra , a product of the ^{238}U decay chain, is present in natural environments at trace level ($<10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$). Due to this low concentration, radium does not precipitate as a pure phase and then, its mobility is driven by processes on solid surfaces (adsorption and co-precipitation). In these natural environments, reactivity of swelling clay minerals and in particular smectites, is known to have a major impact on the mobility of major cations and trace elements due to the high adsorption capacity of these minerals (Beneš et al., 1985; McBride, 1994; Pabalan and Turner, 1997).

In these contexts, many experimental data relative to radium adsorption on clay minerals were obtained in literature for a wide range of physico-chemical parameters (temperature, pH, ionic strength, solid/solution ratio) (Ames et al., 1983; Beneš et al., 1985; Reinoso-Maset et al., 2012; Tachi et al., 2001; Tamamura et al., 2014). However, only few studies deal with the modeling of ^{226}Ra adsorption on smectite surfaces (Reinoso-Maset et al., 2012; Tachi et al., 2001) and only one of them at our knowledge test the capacity of the model to predict data obtained in other conditions than those used to build the model (Tachi et al., 2001). Moreover, to predict Ra adsorption on clay minerals for conditions representative of natural environments, it is necessary to take into account competitor effects relative to sorption of major cations of natural waters (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} and K^+) and H^+ . In this context, the use of thermodynamic approaches such as those developed for major cations have been applied to the adsorption of radium (Tachi et al., 2001). However, several limitations may appear regarding these previous published models. In the case of the model proposed by Tachi et al. (2001), two types of formalisms are combined to describe the radium adsorption between pH 7 and 11 on smectite. The first is based onto a Gaines-Thomas formalism, considered to be representative of the ion exchange processes occurring in the interlayer of the montmorillonite. The second is based on surface complexation reactions, combining a geometrical model for the water/solution interface and a description of reactivity concerning sorption site (2 pK model) and is considered to describe the reactivity of the edges of the smectite particle. The problem to use such combined model to interpret adsorption of trace elements is that constrains on the sorption mechanisms (surface charge or potential, stoichiometry of the sorbed species) are difficult to obtain especially due to the lack of possible observations on the solid, in particular for trace elements such as ^{226}Ra . Then the description of several types of sorption mechanisms can still be questionable. Moreover, if several studies have reported Kd values for ^{226}Ra adsorption onto smectites, it is often for a particular type of smectite called montmorillonite (Ames et al., 1983; Beneš et al., 1985; Tamamura et al., 2014) while the crystal chemistry of smectites can be highly variable and have been suspected to play a role on the adsorption properties of several major and trace elements (Ames et al., 1983; Maes and Cremers, 1977, 1978). In particular, no data have been found in literature concerning the adsorption of ^{226}Ra on beidellite, a common mineral of surface and subsurface environments (in soils, rocks or sediments) (Drief and Nieto, 2000; Righi et al., 1998; Robin et al., 2015b; Weir and Greene-Kelly, 1962).

In this study, the adsorption of radium on beidellite was investigated experimentally in batch as a function of pH and at a constant ionic strength fixed by NaCl solution. Then, a single

thermodynamic database allowing to describe ion-exchange reactions occurring between major and trace cations on smectite was proposed to interpret experimental data. Furthermore, additional batch experiments were also performed by using other physico-chemical conditions (ionic strength and aqueous cation composition) in order to assess the capacity of the proposed model to predict ^{226}Ra adsorption in another conditions than those used to build the model. Results were also compared with those predicted by previous published models. Finally, the contribution of smectite to the overall Ra^{2+} adsorption in natural complex materials was assessed and discussed by using modeling procedures taking into account the properties of organic matter and iron oxi-hydroxides, as these two common phases of natural environments are considered to participate to the adsorption of radium onto the solid phase.

1. EXPERIMENTAL

1.1 Materials

The dioctahedral smectite used in this study is a reference beidellite from Silver City, Idaho, USA (SBId-1), obtained from the Clay Minerals Society Source Clay Repository (Department of Agronomy, Purdue University, West Lafayette, IN, USA). The difference between this smectite and a montmorillonite which is the mineral classically used for studying ^{226}Ra adsorption onto smectites comes from the location of the charge in the crystal structure. Indeed smectite structure is made of an octahedral layer (O) sandwiched in between two tetrahedral layers (T), called TOT or 2:1 structure, and displayed a net negative charge. This charge of the crystal is coming from heterovalent substitutions located either in the tetrahedral and/or octahedral sheet (structure illustrated in Figure III-7).

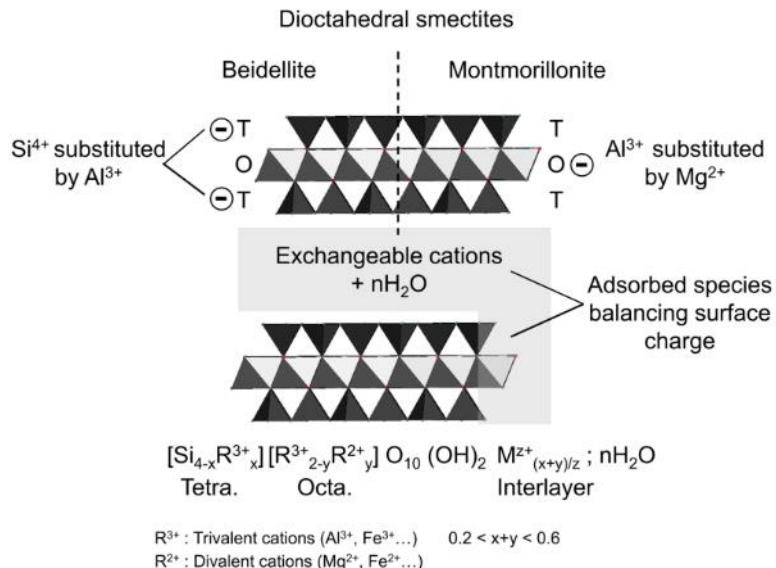


Figure III-7. Simplified scheme of smectite structure illustrating the crystal-chemical differences between beidellite and montmorillonite. A general structural formula for the di-octahedral smectites is proposed.

The half unit cell formula $(\text{Si}_{3.574}\text{Al}_{0.426})(\text{Al}_{1.812}\text{Mg}_{0.09}\text{Fe}^{3+}_{0.112})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{M}^{+}_{0.474}$ reported by Gailhanou et al. (2012) for the SBId-1 beidellite indicates a structural charge of 0.516 per half

unit cell, located for more than 80% in the tetrahedral sheets. For the experiments, <0.3 µm size fraction of the raw material was used and collected using a wet method based on a continuous centrifugation procedure. Suspensions containing the size fraction smaller than 0.3 µm were then dried at 60°C and the solid was fully Na-saturated using 3 M NaCl solutions, rinsed by dialysis to remove chloride and then re-dried at 60°C. According to Robin et al. (2015a), this size fraction contains some minor kaolinite and illite-smectite interstratified minerals. More information on cation exchange capacity (CEC), mineral composition and specific surface area of the size fraction are given in Robin et al. (2015a).

1.2 Adsorption and desorption experiments

Radium adsorption and desorption experiments as a function of pH were carried out in batch experiments using 10 mL Nalgene™ centrifugation tubes with a liquid to solid ratio equal to 360 ml g⁻¹. Experimental isotherms were performed at two Na⁺ concentrations by adding NaCl solutions at 0.11 M and 0.027 M. pH of the solutions were adjusted to values from 2.2 to 7.3 using controlled amount of HCl and NaOH solutions. When added to the solutions, amounts of NaOH were taken into account in the total Na⁺ content of the batch. Either 50 or 90 µL of ²²⁶Ra solution at a concentration of 8.8 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ (72.9 kBq mL⁻¹; source concentration controlled by γ-ray spectrometry) were added to the batch after a pre-equilibration time of two days (initial activity of radium in solution between 350 and 650 Bq mL⁻¹). After adding radium, centrifugation tubes were continuously shaken using a tridimensional mixing rotor for three more days at room temperature. Clear supernatant were then recovered after ultracentrifugation. A part of the supernatant was preserved for measuring the pH at equilibrium and about 8 mL were used for activity measurements. For some samples, reversibility of ²²⁶Ra adsorption was checked. For this purpose, 0.11 M or 0.027 M NaCl solutions were added to the remaining clay slurry in the 10 mL centrifugation tube and shaken for three more days before collecting the supernatant and controlling the pH.

Samples and source ²²⁶Ra activities were obtained from γ-ray spectrometric analysis using coaxial-type germanium detector. Activities were measured based on the 186 keV peak for direct measurement. Samples were placed in 50 mL vessels with water in order to respect the geometrical arrangement in which the standards were prepared for the calibration of the γ-ray spectrometer.

Distribution coefficients for adsorption steps were calculated according to the following equation:

$$K_d = \frac{A_0 - A_{eq}}{A_{eq}} \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

where K_d is the distribution coefficient in mL g⁻¹, A₀ is the initial activity of radium in solution when the ²²⁶Ra is added to the batch in Bq L⁻¹, A_{eq} is the activity of radium measured in the supernatant at equilibrium in Bq L⁻¹, V is the volume of solution in the tube in mL and m the dry mass of sample (at 105°C) in g.

For desorption experiments, the initial ²²⁶Ra amount considered for the calculation of A₀ in equation (1) is then the sum of the amount of adsorbed radium onto the solid and the

amount of aqueous radium remaining in the clay slurry measured at the end of the adsorption step.

2. MODELING PROCEDURE

The approach adopted in this study to interpret Ra sorption versus pH is based onto a previous multi-sites model taking into account the sorption of the four major cations of natural waters and H⁺ (Robin et al., 2015a).

Modeling of ion-exchange isotherms was performed using Phreeqc® software (Parkhurst and Appelo, 1999) associated with the LLNL thermodynamic database (Johnson et al., 2000). As no data were available in this database concerning complexation reactions of radium, speciation calculations for radium were performed using the constants for the formation of radium aqueous complexes reported in Porcelli et al. (2014) and based on the studies of Langmuir and Riese (1985) and Beneš et al. (1982). The modeling is based on a fitting procedure of experimental data using multi-sites approach, meaning that the total CEC of the material is divided into several types of reactive sites allowing taking into account the heterogeneity of the minerals surface properties (Ly et al., 1991; Reinoso-Maset and Ly, 2014; Trémillon, 1965). In our concern, the sorption constant characterizing the exchange reaction of two cations (A and B) on each (i) site at the solid surface is approximated using a selectivity coefficient ($K_{i/A}^i$) and is calculated using the equivalent fractions convention (Gaines-Thomas formalism) (Gaines and Thomas, 1953). More details concerning this modeling procedure can be found in Tertre et al. (2011). Model parameters characterizing ion exchange of major cations of natural waters (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺) and proton at the surface of SBId1 beidellite have already been published in Robin et al. (2015a) and are reported in Table III-4.

Table III-4. a) Site concentrations and associated logarithms of selectivity coefficients (Gaines-Thomas convention) proposed by Robin et al. (2015a) for four inorganic cations (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) and proton on SBId1 <0.3 µm beidellite. The total site concentration is equal to 1 meq/g. b) Logarithm of selectivity coefficients (Gaines-Thomas convention) proposed in this study to interpret Ra^{+/H⁺ experimental isotherm at 0.11 M Na⁺ obtained for the SBId1<0.3 µm beidellite.}

a) Beidellite SBId1 - Robin et al. (2015a)			
Site types	>Xa	>Xb	>Xc
Site concentration (meq/g)	0.38	0.30	0.32
log K _(Na⁺/H⁺)	0.1	1.7	5.5
log K _(2Na⁺/Ca²⁺)	0.3	0.3	8
log K _(2Na⁺/Mg²⁺)	0.7	0.7	2
log K _(Na⁺/K⁺)	0.2	0.2	2.5

b) Beidellite SBId1 - this study			
log K _(2Na⁺/Ra²⁺)	1	1.4	2.2

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Adsorption and desorption experiments

Distribution coefficients (K_d) of ^{226}Ra on SBId1 beidellite, calculated from both adsorption and desorption steps, are reported as a function of pH ($2.2 < \text{pH} < 7.3$) and for the two NaCl concentrations investigated (0.11 and 0.027 M) in Figure III-8. Experimental data proposed by some authors (Beneš et al., 1985; Tachi et al., 2001) for ^{226}Ra sorption on montmorillonite using 0.1 and 0.01 M NaCl solutions are also reported in the Figure III-8. For experimental isotherms obtained in this study, adsorption and desorption K_d values follow the same trends and no hysteresis are observed at both ionic strength (Figure III-8). This behavior indicates that the adsorption reaction is fully reversible and that a thermodynamic formalism can be used to interpret the data. A strong ionic strength effect can be observed between the two isotherms, and is due to the competition of sodium with radium for adsorption onto the smectite surface sites. This effect corresponds to around one log unit between K_d values obtained at 0.11 and those obtained at 0.027 M NaCl, and is in the same order of magnitude than that reported by Beneš et al. (1985) for montmorillonite. Indeed, these authors reported K_d values which were 3 to 12 times higher when data were obtained using 10⁻² M NaCl as compared to those obtained using 10⁻¹ M NaCl, in a [2.2- 9.5] pH range. Furthermore, for a given ionic strength value, K_d values increase strongly with pH as previously showed by several authors working by using different clay minerals (Beneš et al., 1985, 1986). Indeed, K_d values measured for experiments performed at 0.027 M Na^+ ranged from 364 to 9923 mL g⁻¹ for pH values equal to 2.2 and 7.0, respectively. K_d values measured for experiments performed at 0.11M Na^+ ranged from 117 to 1402 mL g⁻¹ for pH values equal to 2.2 and 7.3, respectively. Moreover, the shapes of the experimental isotherms obtained in this study with pH are in relatively good agreement with those reported in Beneš et al. (1985). At 0.11 M Na^+ , K_d values measured in this study at pH < 6 are similar to those obtained by Beneš et al. (1985) on montmorillonite using 0.1 M NaCl and similar pH conditions, while values reported in this study at pH>7 are slightly higher than those reported by Beneš et al. (1985) and Tachi et al. (2001) for pH>7 using similar ionic strength (Figure III-8). From these comparisons, no clear difference appears between the two types of smectites and then smectite crystal chemistry do not seems to have an effect on radium adsorption at such ionic strength. As far as 0.027 M NaCl condition is concerned, K_d values are slightly higher than those reported by Beneš et al. (1985) at 0.01 M NaCl (Figure III-8), even though the same trend with pH can be observed. The high K_d values reported in our study for 0.027 M NaCl condition as compared to those reported by Beneš et al. (1985) for a lower ionic strength (0.01 M) was not expected in view of the ionic strength difference between the two datasets. Indeed, an increase of ionic strength usually implies a decrease of the K_d values. This behavior observed between the two materials could be explained either by (1) an effect of the smectites grain size, which are different between the two studies and which could lead to different distributions of types of sorption sites, or (2) the presence of some competing cations (Ca, Mg, K, or Fe) in the solution used in the study of Beneš et al. (1985) Such competing cations could be issued from the dissolution of mineral impurities in the bentonite used by the authors (carbonates, oxides) or by the desorption of these cations from a non fully Na-saturated smectite sample.

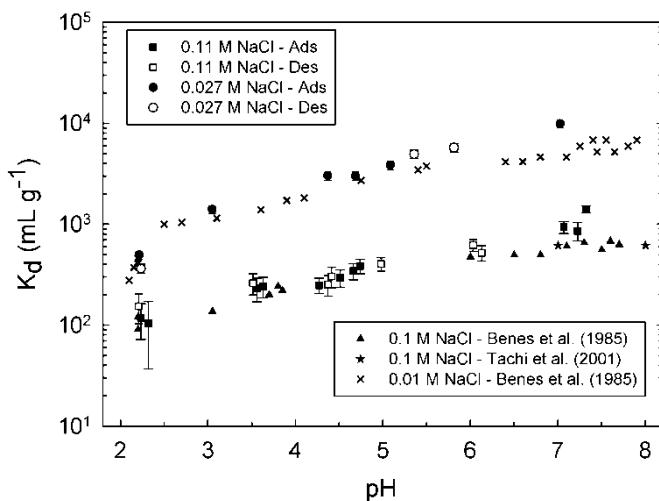


Figure III-8. Experimental distribution coefficients (K_d) of radium between smectite surface and solution as a function of pH. Values for beidellite are reported for experiments performed at 0.11 M Na^+ (squares) and 0.027 M Na^+ (circles). Values obtained for both adsorption (black squares and circles) and desorption (white squares and circles) experiments are plotted. Are also plotted K_d values reported from Beneš et al. (1985) and Tachi et al. (2001) obtained at 0.01 and 0.1 M NaCl on montmorillonite.

3.2 Modeling

3.2.1 Fit of experimental data at 0.11 M NaCl .

The fitting procedure allowing to determine the selectivity coefficients for $2\text{Na}^+/\text{Ra}^{2+}$ exchange onto beidellite is based on the three site model proposed by Robin et al. (2015a) describing ion-exchange reactions involving major cations and H^+ . Results from speciation calculations indicated that radium is mainly present under Ra^{2+} form (97 to 99% of total aqueous radium) for all the conditions tested in this study (chloride medium and pH < 7.3). Then no other species are considered to take part significantly in the sorption of radium at the surface of the mineral. $2\text{Na}^+/\text{Ra}^{2+}$ exchange reaction is considered to be possible on the three sites already considered to describe the reactivity of the smectite surface towards major cations (see Table III-4). The fit was performed to reproduce the experimental data obtained at 0.11 M NaCl in order to be close to the conditions in which previously published models were obtained.⁷ Then, $2\text{Na}^+/\text{Ra}^{2+}$ selectivity coefficients associated to each major sites allowing to reproduce at best the experimental data obtained at 0.11 M NaCl is determined by a modeling procedure considering pH, Ra^{2+} concentration measured in the solution at equilibrium and the initial Na^+ concentration for each point.

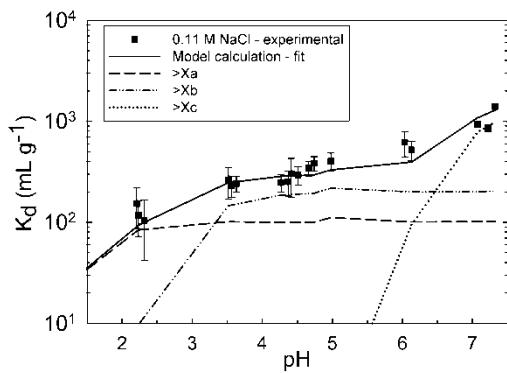


Figure III-9. Experimental K_d values obtained for Ra^{2+} adsorption onto beidellite at 0.11 M NaCl (squares) as a function of pH and results of the fitting procedures (black plain line) using the multi-site ion exchange model. Contributions of the three sites of the model are also reported (dotted and dashed lines).

Results of the fitting procedure and the contribution of each site to the total computed K_d are reported in Figure III-9. If the fit reproduces well the experimental data for pH values lower than 5, a discrepancy up to 20% may appear between pH 5 and 7. As the sites concentrations are fixed, only the selectivity coefficient can be adjusted and then, it limits the refinement of the fit. The set of selectivity coefficients determined for the $2\text{Na}^+/\text{Ra}^{2+}$ exchange is reported in Table III-4.

3.2.2 Assessment of multi-site ion exchange model to predict Ra adsorption onto smectite

The ability of the multi-site ion exchange model proposed above to predict the adsorption of radium on beidellite at another ionic strength than the one used for the fitting procedure was checked. The parameters determined from the fit of the experimental isotherm at 0.11M Na^+ were used to predict K_d values for Ra^{2+} adsorption on beidellite at 0.027 M Na^+ as a function of pH. Comparison between model predictions and experimental measurements are reported in Figure III-10a. The prediction calculated with the model allows reproducing the general shape of the experimental isotherm (Figure III-10a). If the prediction is within the 10% of error as compared to the measured values between pH 5 and 7, the predicted value is overestimated of about a factor two between pH 2 and 5. In order to test for the interest of using multi-site models as compared to single site model, predictions were also performed using the single site model proposed by Tachi et al. (2001), based also on Gaines-Tomas formalism. For the calculations, we used the selectivity coefficients reported by the authors for Na/H and Na/Ra and the total site concentration of our smectite in order to predict the radium adsorption at 0.027 M Na^+ . If this model is able to correctly predict the experimental data between pH 4 and 7, with a difference of about a factor two, the discrepancy significantly increases with decreasing pH values until pH 2. Indeed, for these conditions, the predicted value is twenty times lower than the measured value (Figure III-10a). Then, the difficulty of a single site model to reproduce the general shape of an experimental isotherm over a large pH range (i.e., from 2 to 7 here) suggests that the heterogeneity in term of reactivity of the different sorption sites located on a smectite cannot be ignored. This pleads for the need to use multi-site model, as the one proposed in this study, to predict Ra adsorption on clay minerals when a wide range of physico-chemical parameters, as pH, has to be investigated.

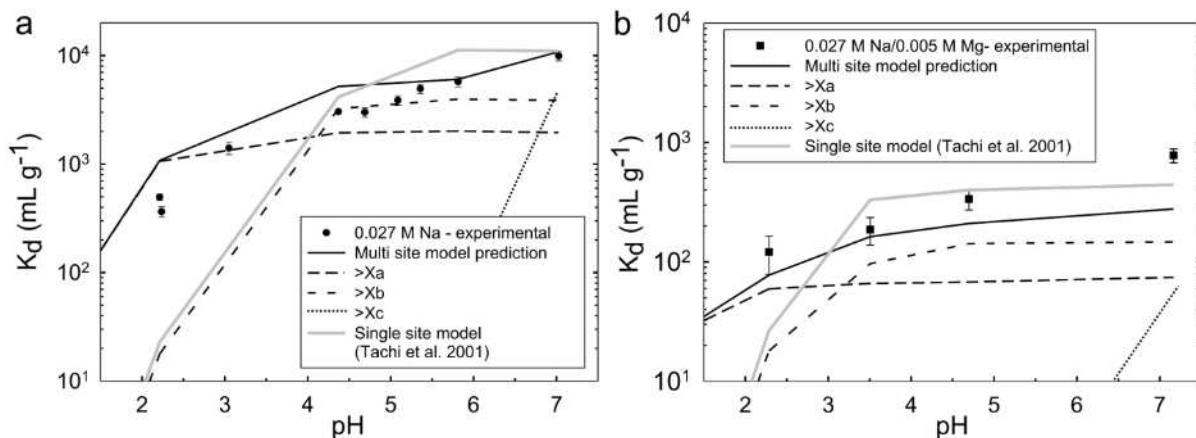


Figure III-10. Comparison between experimental data (symbols) and values predicted by the multi-site model proposed in this study (black full line). a) Data obtained at 0.027 M Na⁺. b) Data obtained with two competing cations: sodium (0.027 M) and magnesium (0.005 M). Are also reported predictions using the single site model adapted from Tachi et al. (2001) (gray full lines) and the contribution of each site to the prediction given by our multi-site model (dashed black lines).

The ability of the model to predict the adsorption of Ra²⁺ on beidellite in presence of major inorganic cations other than Na⁺ was also assessed. For that, four batch experiments were performed with solutions containing both sodium (0.027 M) and magnesium (0.005 M) and characterized by pH from 2.3 to 7.2. With the addition of Mg²⁺ cations in the solution, a drop of the experimental K_d values was observed as compared to solution containing only 0.027 M Na⁺, similarly to what was described in the presence of Ca²⁺ in solution (Beneš et al., 1985; Tachi et al., 2001). The multi-site model proposed in this study was then used to predict adsorption data in these conditions and comparison with experimental data is shown in Figure III-10b. For pH values lower than 5, the predicted values are close to the experimental data, with an underestimation of the predicted values of 10 to 40% compared to the measured values. For pH values higher than 5, the increase of K_d values is not well reproduced by the model and 65% of the Ra²⁺ adsorbed at pH 7.2 is not predicted. Such discrepancy for the highest pH values investigated in this study may be due to the lack of constrain on the >Xc site for pH values higher than 7, as on the value of the Na/H selectivity coefficient. With the model proposed by Tachi et al. (2001) for the same conditions, predicted values are higher or lower than measured values by 20 and 40% for pH>4 (Figure III-10b). At pH equal to 3.5, the predicted value is overestimated by 80% and at pH equal to 2.3, the predicted value is underestimated by 80% (factor 4.5 of difference). Again, the evolution of the K_d values with pH is better reproduced by using a multi-site model than by using a model based onto a single site.

Finally, note that even though the multi-site approach, as that used in this study, generally improves the capacity of sorption model to predict experimental data in a wide range of physico-chemical conditions, as compared to single site approach, its main advantage remains that the same type of sites and associated concentrations are involved to describe reactivity of both major (Na⁺, Mg²⁺, H⁺ in our case) and trace elements (Ra²⁺ in our case). This aspect is fundamentally different from other multi-site models proposed in literature for many trace elements (e.g. Ra, Cs, Zn, Ni) on smectites or other clay minerals (Bradbury and Baeyens, 1999; Reinoso-Maset and Ly, 2014; Tertre et al., 2009) in which generally, sites specific to trace element (often referred as X₀ or surface complexation sites) are added to the sites

interpreting sorption of major elements in order to fit or predict correctly trace element data; this latter approach often leading to an unclear justification, other than the quality of the resulting fit, of the nature and associated concentration of these specific sites. Also, the number of ion exchange reactions for which a selectivity coefficient is given for these minor sites is usually limited, especially for major cations.

4. IMPLICATIONS FOR NATURAL ENVIRONMENTS

^{226}Ra is present as a trace level ($<10^{-8}$ mol/L) in natural waters as well as in uranium mine effluents, and its immobilization may occur either by co-precipitation, adsorption onto the surface of some minerals (oxi-hydroxides of iron or manganese, clay minerals) and complexation with organic functions located on organic material (humic acids for example). Indeed, co-precipitation have been evidenced in particular for sulfates such as barite or celestite (Curti et al., 2010; Zhang et al., 2014) and to a lesser extent for gypsum (Lestini et al., 2013). Furthermore, oxi-hydroxides of iron or manganese are good candidates to adsorb large amount of Ra (Beneš et al., 1984; Gonnea et al., 2008; Sajih et al., 2014) and some organic functions, as carboxilic and phenolic groups found in soil or peat, can also strongly complexed Ra (Nathwani and Phillips, 1979; Bordelet et al., submitted). Then, even though several authors (Baraniak et al., 1999; Gillham et al., 1981; Powell et al., 2015) showed a clear positive correlation between (i) smectite or total clay content of the complex assemblages (soil, sandstones) and (ii) capacity of these assemblages to adsorb Ra, other authors (Nathwani and Phillips, 1979) showed also that the role of organic material in the immobilization of Ra is more important than that of clay minerals. Then, the role played by the swelling clay minerals versus that played by the organic material and oxi-hydroxides remain to be assessed. For each of these components commonly found in soils, rocks and sediments, sorption data relative to Ra as a function of pH, and obtained for a 0.02 ± 0.01 M NaCl conditions, are compared in Figure III-11a. For this comparison, data reported by Beneš et al. (1984), Bordelet et al. (submitted) and this study for Fe-hydroxides, peat and beidellite respectively were used. Fe-hydroxides do not display a high sorption capacity for pH inferior to 6, but display higher Kd values than smectites for pH values above 7. Furthermore, the Kd values reported for the peat samples are in the same range than those reported for beidellite for pH ranging from 4 to 6, while Kd values reported for peat are lower than those reported for beidellite for $\text{pH} < 4$. Then, for acidic environments ($\text{pH} < 6$) we can assume that the sorption of radium is mainly governed by the content of both smectite (e.g., beidellite) and organic matter in complex assemblages.

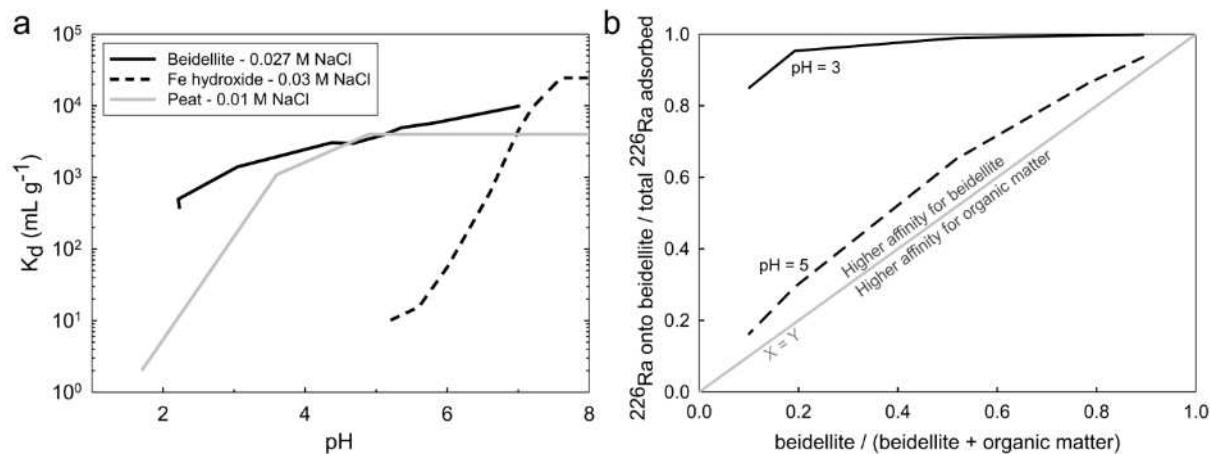


Figure III-11. a) Comparison between experimental data for adsorption of Ra on different components constitutive of natural materials: beidellite (this study), iron hydroxides²⁹ and peat containing 70% of organic matter (Bordelet et al., submitted). **b)** Fraction of radium adsorbed onto beidellite relative to that adsorbed onto “beidellite + organic material” as a function of beidellite/organic matter ratio in a complex assemblage. Predictions are calculated at pH 3 and 5, and for a Na concentration equal to 10^{-2} mol/L. See text for details of the models.

In order to assess the respective contribution of smectite and organic matter in the global adsorption of radium in complex mixtures at pH<6, a prediction of the adsorption of Ra^{2+} , Na^+ and H^+ was performed for different ratios of these two components in the mixture, and at two different acidic pH (3 and 5). For the calculations, parameters describing the reactivity of the smectite are taken from the model proposed in this study for beidellite, while parameters describing the organic material reactivity were taken from Bordelet et al. (submitted) studying the reactivity of a natural peat. This latter material was made of complex humic acids characterized by phenolic and carboxilic groups. Selectivity coefficients describing the exchange between Ra^{2+} , Na^+ and H^+ and the organic functions of the peat studied by Bordelet et al. (submitted) are reported in Table III-5. These values have been converted from the initial study of Bordelet et al. (submitted) by using the Gaines-Thomas formalism to be homogeneous with the beidellite model proposed in this present study, and are given for both acid groups (carboxylic and phenolic groups). For the prediction, five smectite to organic matter ratios were tested, from 10 to 90 wt% of beidellite relatively to the organic matter, and calculations were performed by considering a total sodium concentration of 10^{-2} M and a constant total CEC of the material.

The contribution of beidellite in the overall sorption of Ra^{2+} in the mixture containing “beidellite + organic material” is presented for the two pH values in Figure III-11b as a function of the relative beidellite amount. Note that results are valid whatever the absolute amount of smectite and organic matter in the mixture and when ^{226}Ra aqueous concentrations representative of that measured in natural waters are used ($<10^{-8}$ mol/L); condition for which reactive surface sites are never saturated with ^{226}Ra .

Table III-5. Site concentrations and associated logarithm of selectivity coefficients (Gaines-Thomas convention) proposed to describe Na/H and Na/Ra exchange reactions on a peat sample. This model is adapted from Bordelet et al. (submitted).

Peat – Bordelet et al (submitted)		
Site types CEC at 1 meq/g	Carboxylic groups	Phenolic groups
Site concentration (meq/g)	0.6	0.4
$\log K_{(Na^+/H^+)}$	2.09	5.5
$\log K_{(Na^+/Ra^{2+})}$	0.96	0.6

For predictions performed at pH equal to 3, the main contributor to the radium adsorption is the beidellite in the mixture (more than 85% of the total adsorbed radium) whatever the smectite/organic matter ratio tested (Figure III-11b). Furthermore, for predictions performed at pH equal to 5, the contributions of both beidellite and organic matter to the global sorption are in the same order of magnitude, with a slight preference of radium for beidellite than for organic component. These calculations illustrate the importance of the role played by the swelling clay minerals, as beidellite, in the global adsorption of radium in complex mixture made of smectite and organic material for acidic conditions ($pH \leq 5$). However, note that these results are obtained by considering one type of organic matter and one type of swelling clay mineral (beidellite). Such approach was used since no other model than that proposed by Bordelet et al. (submitted) was available in literature at our knowledge for sorption of Ra^{2+} onto organic material using similar formalisms. However, future studies could be devoted to obtain the chemical reactivity of other types of organic materials to assess the variability of the conclusions reported above. This could be obtained especially due to the wide range of structures and chemical composition of organic molecules found in natural environments (Tipping, 2002).

In the context of mobility of trace element in natural environment, this study proposes a model, based onto a multi-site approach, describing the adsorption of radium on smectite and which is valid for a wide range of physico-chemical parameters, especially in term of pH (from 2 to 7) and concentrations of major cations (e.g., Na and Mg). The main advantage of this model relative to previous ones, is to be based onto the same site concentrations that those used to describe the reactivity of major cations (i.e., no “specific” sites, relative to trace element, are involved). This model could be used to predict the contribution of smectites in the global sorption of Ra in complex assemblages made of organic material, clay minerals and oxy-hydroxides. Finally, this study showed also that for acidic conditions ($pH < 6$), the contribution of smectite could be of the same order of magnitude or even higher than that of the organic material. Then, the proposed model could be used to assess the role played by swelling clays in the mobility of Ra in naturally acidic soils (30% of world soils have a $pH < 5.5$ (Von Uexküll and Mutert, 1995); 50% of European agricultural soils have a $pH < 6$ (Fabian et al., 2014)) or in context of acid mine drainage or remediation of In Situ Leaching sites (with pH down to 1; Shaw and Hendry, (2009)).

III.5 Echange cationique sur fraction fine des sables du Kazakhstan

- Isothermes d'échange

Une isotherme expérimentale d'échange Na^+/H^+ a été réalisée à une concentration en chlorure de sodium de 2.10^{-2} mol/L (Figure III-12). Afin de vérifier la possibilité d'utiliser le modèle proposé pour la beidellite de référence pour prédire l'échange Na/H sur la fraction fine de site, un calcul a été réalisé. Ainsi, la distribution entre les trois sites et les coefficients de sélectivité associés ont été appliqués en prenant en compte une quantité totale de sites égale à la CEC de la fraction fine de site mesurée (50 meq/100g). Il a ensuite été émis l'hypothèse que la CEC totale de la fraction fine de site était exclusivement due à la contribution de la phase smectitique, considérant que les CEC des autres phases du mélange (kaolinite, muscovite, quartz et feldspaths) sont particulièrement faibles relativement à celle de la smectite. Si les résultats entre prédition et mesurables sont en accords entre pH 3,5 et 7, la forme de l'isotherme prédite ne correspond pas à celle de l'isotherme expérimentale pour des pH < 3,5, et les quantités prédites sont 2 fois supérieures à pH = 2,85 et 1,5 fois supérieures à pH = 2,15. L'explication peut venir de la présence de cations compétiteurs à bas pH (< 3,5) provenant de la dissolution des impuretés minéralogiques, tel le fer provenant de la goethite (de l'ordre du %, voir Section IV.1.3). Un modèle est réalisé afin de tester une telle hypothèse en prenant en compte de 8.10^{-5} à 10^{-6} mol/L de Fe^{3+} en solution, soit 2 à 4 ordres de grandeur de moins que les 2.10^{-2} mol/L de Na^+ , entre pH 1,3 et 3,5. Ces valeurs de Fe^{3+} aqueux sont obtenues à partir de calculs de spéciation réalisés sous Phreeqc en utilisant la base LLNL, en prenant un fer total en solution de 10^{-4} mol/L. Cet ordre de grandeur est choisi par rapport aux résultats de dissolution de la fraction fine de site (i.e. ; $5.5.10^{-4}$ mol/L de fer à pH 1,1, voir section IV.1.3). Les résultats reportés Figure III-12 retombent sur nos points expérimentaux, ce qui valide la possibilité d'un effet des ions compétiteurs. Il faudrait cependant dans l'idéal vérifier la composition des solutions pour vérifier la présence de ces espèces, ce qui n'a malheureusement pas été fait lors de ces travaux. Cela indique que pour modéliser correctement les interactions avec des eaux complexes comme celles de site, les compétiteurs présents doivent être pris en compte car la contribution de certains d'entre eux, même présents en faible quantité, peut être significative.

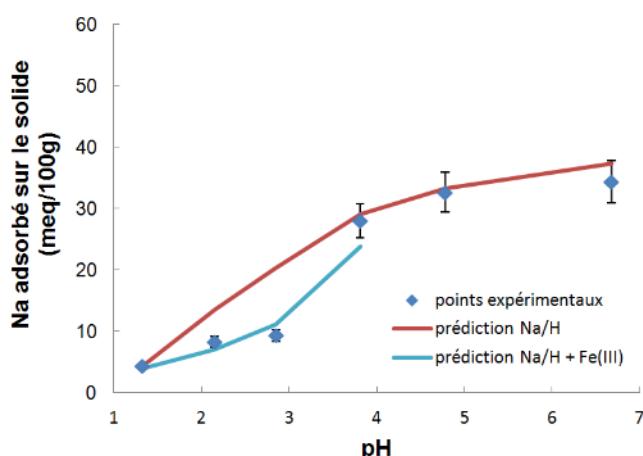


Figure III-12. Isotherme d'échange expérimental Na^+/H^+ à 10^{-2} mol/L NaCl entre pH 1,3 et 6,7. Est reporté le modèle réalisé sans considérer de compétiteurs autres que Na et H (courbe pleine rouge) et le test de l'effet d'un compétiteur sur le modèle en considérant $1,6 \times 10^{-6}$ à 8×10^{-5} mol/L de Fe^{3+} en tant que compétiteur (courbe pleine bleu).

L'isotherme d'échange $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ avec la fraction fine de site a été réalisée dans des conditions similaires à celle réalisée avec la beidellite de référence (SBId1) ($\text{TN} = 2,10^{-2}$ mol/L, $\text{pH} = 5,3 \pm 0,4$). Les deux isothermes expérimentales sont reportées dans la Figure III-13 en fractions équivalentes de Na sur le solide en fonction de la fraction équivalente en solution de Na. Les deux isothermes se superposent relativement bien pour des fractions équivalentes de sodium en solution allant de 0,1 à 0,8 (qui sont des conditions de site).

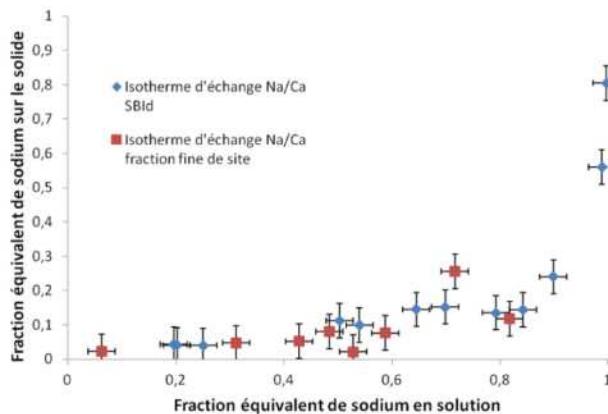


Figure III-13. Comparaison entre l'isotherme d'échange $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ obtenue avec la beidellite de référence (en bleu) et celle obtenue avec la fraction fine de site (en rouge). Les isothermes ont été obtenues pour une normalité en chlorure de 2.10^{-2} mol/L et sont proches pour des fractions équivalentes de Na en solution <0,85.

Au vu des données d'échange cationique acquises sur la fraction fine de site (<0,3 µm) et considérant les compositions des eaux de site, il semble raisonnable d'utiliser les coefficients de sélectivité acquis sur la beidellite de référence pour modéliser l'échange cationique sur la fraction fine de site.

- Estimation de la consommation d'acide sur site (adsorption de H^+)

Le modèle d'échange cationique ainsi développé pour la beidellite de référence peut servir à estimer la quantité d'acide total consommé par adsorption sur les smectites à l'échelle d'un bloc technologique lors de la phase d'acidification de l'aquifère (2 premiers mois d'exploitation d'un bloc). Considérant qu'un bloc représente 1 million de tonnes de mineraux, à 20% de porosité en moyenne et 1,5% de beidellite en masse, et que 2500 t de H_2SO_4 (pur à 93%) sont injectées au cours de l'acidification initiale (com. pers. O. Regnault), une estimation de la quantité de H^+ piégé par adsorption peut être faite considérant un pH d'équilibre allant de 1 à 2.

Le modèle beidellite prédisant entre 50% (équilibre à $\text{pH} = 2,2$) à 70% ($\text{pH} = 1$) de la CEC occupée par des protons dans des conditions de site, une consommation de 400 à 550 t de H_2SO_4 (pur à 93%) peut être estimée par adsorption de H^+ , soit 15 à 20% de l'acide injecté pendant la phase initiale. La consommation d'acide par adsorption sur les argiles au sein d'un bloc technologique est donc importante au premiers temps de l'exploitation. A l'échelle de la durée de vie d'un bloc pendant, soit 3 à 4 ans, cette consommation ne correspond plus qu'à 2 à 4% de l'acide total injecté (15 000 à 20 000 tonnes).

Ce qu'il faut retenir :

1-La cristallochimie de la smectite joue bien un rôle dans les propriétés d'échange cationique des smectites, au moins pour les ions majeurs. Les ions divalents semblent avoir une affinité plus forte que les monovalents pour la surface d'une beidellite (charge tétraédrique) comparativement à une montmorillonite (charge octaédrique). Un modèle adapté aux caractéristiques de la smectite présente dans un milieu (valeur et distribution de la charge) est donc nécessaire. Aucun effet significatif n'a cependant été mis en évidence pour les traces (^{226}Ra).

2-Le rôle joué par la smectite dans la mobilité des cations à bas pH a été mis en avant : a/ c'est un puits potentiel à protons et b/ c'est un élément important dans l'immobilisation par adsorption de certains traces tel le radium dans un contexte de remontée de pH vis-à-vis des autres substrats communs dans les environnements de surface (matière organique ou oxy-hydroxydes) et outre la co-précipitation dans la barytine.

3-La texture ou l'agrégation des échantillons en milieu aqueux peuvent jouer un rôle sur des propriétés d'échange cationique. En effet, il a été mis en évidence que la distribution entre sites internes et sites externes d'une smectite en suspension peut être dépendante des caractéristiques de la solution comme le pH, la force ionique ou encore le rapport solide/solution. Ainsi, la base de données thermodynamique proposée ici permettant de décrire les échanges cationiques à la surface d'une beidellite de référence n'est valide que dans une gamme donnée de conditions physico-chimiques ; i.e., entre pH 1 et 7 avec $\text{TN} > 5.10^{-3}$ mol/L et en l'absence significative de paires d'ions (concentration en chaque cation divalent inférieure à 5.10^{-2} mol/L).

La smectite peut donc jouer un rôle dans la mobilité des cations dans l'environnement en tant que puits à proton ou en adsorbant certains éléments à des pH descendant jusqu'à 1. Il est donc important d'étudier comment se comporte ce minéral (vitesse de dissolution, évolution des capacités d'échange) à des valeurs de pH si basses.

IV. Dissolution de la beidellite en milieu acide

IV.1 Cinétique de dissolution de la beidellite en milieu acide et mécanismes associés

De la même façon que pour l'étude des propriétés d'échange cationique sur les smectites, l'interprétation des données expérimentales est particulièrement complexe dans le cas de l'étude de la fraction fine de site de part la présence d'une quantité importante d'impuretés minéralogiques dans les fractions extraites ($<0,3\text{ }\mu\text{m}$). Afin de contraindre au mieux les interprétations quant aux vitesses et aux mécanismes de dissolution, la majorité des expériences ont donc été réalisées en utilisant la smectite de référence (SBId1 $< 0.3\text{ }\mu\text{m}$) précédemment décrite (voir Material and Methods Section III.3).

Etant donné que (i) la spéciation aqueuse de l'aluminium est plus compliquée en milieu sulfaté qu'en milieu chloruré (complexes sulfatés plus stables que complexes chlorurés pour une concentration donnée d'anion) et que (ii) les minéraux sulfatés sont globalement plus insolubles que leur homologues chlorurés, les expériences de dissolution ont dans un premier temps été menées en milieu HCl pour faciliter l'interprétation des résultats (Section IV.1.1). Ainsi l'aluminium, par exemple, se retrouve essentiellement sous forme Al^{3+} dans les solutions et les indices de saturation des eaux ne permettent pas de prédire des néoformations. Se placer dans ces conditions permet de mieux contraindre les modèles géochimiques et permet ainsi de faciliter les interprétations quant aux mécanismes de dissolution.

Puis, afin notamment d'estimer l'impact sur les mécanismes de dissolution de la nature du contre-ion, des expériences ont ensuite été réalisées en milieu H_2SO_4 , ainsi qu'avec un ajout d'aluminium en solution (Section IV.1.2), permettant d'étudier la réactivité de la smectite après un passage dans des conditions se rapprochant des conditions de site (pH proche de 1, $[\text{Al}]$ autour de 10^{-2} mol/L dans les eaux).

Des observations ont finalement été faites en réalisant des expériences avec la fraction fine de site ($<0,3\text{ }\mu\text{m}$) à pH 1.1 en milieu H_2SO_4 (Section IV.1.3).

Si le protocole expérimental est décrit en section IV.1.1, une description plus détaillée des réacteurs et du montage expérimental est proposée en Annexe D.

IV.1.1 Vitesse et mécanismes de dissolution de la beidellite SBId1 en milieu acide (HCl)

Dissolution of beidellite in acidic solutions: ion exchange reactions and effect of crystal chemistry on smectite reactivity

Publié dans Geochimica et Cosmochimica Acta

Sous presse. doi: 10.1016/j.gca.2016.02.009

Valentin Robin^{1,2*}, Emmanuel Tertre¹, Olivier Regnault², & Michael Descotes²

¹Université de Poitiers/CNRS, UMR 7285 IC2MP, équipe HydrASA, Bat. B8 rue Albert TURPAIN, TSA 51106 - 86073 Poitiers CEDEX 9, France

²AREVA Mines, Research and Development Department. Tour AREVA, 1, place Jean Millier 92084 Paris La Défense Cedex, France

ABSTRACT

The dissolution rate of beidellite, a dioctahedral smectite with tetrahedral charge that is a common swelling clay mineral in surface and subsurface natural environments, was studied in acidic solutions at 25°C under far from equilibrium conditions. A <0.3 µm size fraction of SBId1 beidellite ($(\text{Si}_{7.148}\text{Al}_{0.852})(\text{Al}_{3.624}\text{Mg}_{0.18}\text{Fe(III)}_{0.224})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}^+_{0.948}$) purchased from the Clay Mineral Society was used as the starting material, and experiments were performed in stirred flow-through reactors using HCl solutions with pH values ranging from 1 to 3. Several hydrodynamic conditions were tested using different flow rates with stirred and non-stirred particles. The aqueous Al/Si ratio measured at the outlet of the reactor was followed as a function of time and compared to solid stoichiometry values to assess the mechanisms occurring at the solid/solution interface. The reversible sorption of Al^{3+} in the smectite interlayer space was evidenced for $\text{pH} > 1.1$, and the presence of an amorphous Si-enriched layer can be reasonably assumed in some cases from the interpretation of the aqueous concentrations and the characterization of the solid phase (X-ray diffraction and FTIR spectroscopy). Beidellite dissolution rates normalized to the sample mass ($\text{mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$) were obtained from Si and Al concentrations under steady state dissolution conditions. Calculated rates were compared with those previously reported for montmorillonite in several publications. The beidellite dissolution rates are, on average, ten times lower than those of montmorillonite. This implies that the smectite crystal chemistry (i.e., amount of Al^{3+} versus Mg^{2+} or Fe^{3+} substitution in the structure) has a strong effect on its stability and should be considered in reactive transport models in which the dissolution properties of smectites are taken into account.

1. INTRODUCTION

Swelling clay minerals such as smectites are present in a wide range of different natural environments, from soils to sediments and rocks (Meunier, 2005). Due to their intrinsic properties such as their high cation exchange capacity (CEC) and low permeability, smectite reactivity has been widely studied in many contexts related to the mobility of contaminants in soils and sediments (Pabalan and Turner, 1997; Lu et al., 2014), waste disposal (Tertre et al., 2005) and mining and industrial sites (Robin et al., 2015a). However, the durability of smectites and the preservation of their intrinsic properties during changes in physico-chemical conditions (pH, temperature or salinity variations) should be considered. Dissolution rates of smectites have therefore been studied using different experimental designs, such as batch (Zysset and Schindler, 1996; Bauer and Berger, 1998; Huertas et al., 2001; Rozalén et al., 2008), column (Gainey et al., 2014) and stirred flow-through reactors (Amram and Ganor, 2005; Metz et al., 2005a; Yokoyama et al., 2005; Rozalén et al., 2008; Marty et al., 2011). Using this last design, smectite dissolution rates were investigated as a function of pH, temperature and ionic strength. Smectite dissolution rates decrease with increasing pH from 1-5 pH (Marty et al., 2014 and references therein). In most studies, the smectite used as starting material belongs to the montmorillonite group. According to the AIPEA nomenclature committee, the montmorillonite group is defined as natural lamellar silicates that are composed of two tetrahedral sheets (silica) sandwiching an octahedral sheet (dioctahedral aluminum hydroxide) constituting the so-called TOT layer. The structural charge of these minerals ranges from 0.4 to 1.2 per unit cell ($/O_{20}(OH)_4$) and is mainly due to isomorphic substitutions of aluminum by magnesium in the octahedral sheets (Guggenheim et al., 2006). Aluminum substitutions by ferric iron in the octahedral sheets are also common in these swelling clay minerals, but do not imply any change in the structural charge. However, minerals belonging to the montmorillonite group are only a subfraction of the smectitic minerals. Indeed, the smectite family is composed of several minerals differing in their octahedral sheet occupancy (di or trioctahedral minerals), charge location (tetrahedral or octahedral charge) and the nature of the isomorphic substitutions occurring in their crystal structure. To our knowledge, the effect of smectite crystal chemistry on their dissolution properties in acidic conditions has been poorly studied (Breen et al., 1995; Gainey et al., 2014). The results reported by Breen et al. (1995) demonstrate that the reactivity of the octahedral sheet of montmorillonite under highly acidic conditions (1 mol L⁻¹ H₂SO₄ – 95°C) is significantly dependent on the layer charge. With respect to other minerals of the dioctahedral smectite group, the dissolution rates of nontronite (Fe³⁺-rich smectite with the main charge located in the tetrahedral sheets) and montmorillonite were recently compared (Gainey et al., 2014). The authors present dissolution rates of nontronite that are higher than those of montmorillonite (by 2 to 30 times) and explained their variation by the higher stability of montmorillonite characterized by a high amount of Al³⁺ relative to Fe³⁺. However, the solid/solution ratios, residence times and experimental designs (column vs. stirred flow-through reactors) used to obtain these data with these two materials differed. Therefore, the order of magnitude reported by the authors of the crystal chemistry effect on the dissolution rate of smectite remains to be confirmed. For other types of dioctahedral smectites, such as beidellite (Al-rich smectite with tetrahedral charge and low Fe and Mg contents), no data have been reported concerning their dissolution far from equilibrium conditions to our knowledge. The

investigation of the dissolution rate of this Al-rich pole could be particularly relevant to probing the effect of the crystal chemistry on the dissolution rates of smectites.

This paper reports for the first time dissolution rates of beidellite in acidic conditions in stirred flow-through reactors. Comparing the data obtained in this study for beidellite with data available in the literature for montmorillonites affords discussion of the effect of smectite crystal chemistry on its stability under acidic conditions. A specific experiment was performed with a montmorillonite that had been previously studied in the literature to validate our experimental design. Experiments with beidellite were then performed with the SBId1 reference beidellite from the clay source repository of the Clay Mineral Society. Dissolution rates of <0.3 µm-Na⁺ saturated particles were obtained at 25°C and pH 1-3 using hydrochloric acid. Particular attention was paid to the characterization of the solid isolated from the experiments using XRD and FTIR spectroscopy. Such measurements allow the interpretation of the aqueous data and the probing of the mechanisms associated with dissolution, such as cation exchange and neoformation.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Characterization of the solid

The smectites used in this study were reference beidellite (SBId-1) and montmorillonite (SAz-1) obtained from the Clay Minerals Society, Source Clay Repository (Department of Agronomy, Purdue University, West Lafayette, IN, USA). More information on the geological origin of these two clay minerals can be found in Moll (2001) and Post et al. (1997). The structural formula $(\text{Si}_{7.148}\text{Al}_{0.852})(\text{Al}_{3.624}\text{Mg}_{0.18}\text{Fe(III)}_{0.224})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}^{+0.948}$ of the SBId-1 beidellite reported by Gailhanou et al. (2012) shows that the main isomorphic substitutions are located in the tetrahedral sheet (more than 80%). A size fraction of less than 0.3 µm (i.e., equivalent diameter) was collected using the method described in Robin et al. (2015a). Impurities are present at a maximum proportion of 5 wt% for both kaolinite and illite/smectite (I-S) interstratified minerals. The BET specific surface area of the <0.3 µm fraction obtained is equal to $70 \pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Robin et al., 2015a). To validate our interpretations of the crystal chemistry effects on dissolution rates, we verified that the data obtained for a montmorillonite with our experimental design are similar to those previously published (Amram and Ganor, 2005). The structural formula of SAz-1 montmorillonite obtained from the analysis reported by Metz et al. (2005a) on the same purified material that that used in this present study is $(\text{Si}_{7.87}\text{Al}_{0.13})(\text{Al}_{2.75}\text{Fe(III)}_{0.15}\text{Mg}_{1.10})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}^{+1.23}$. This montmorillonite displays a structural charge close to that of SBId1 beidellite (1.23 against 1.03 per unit cell), but with substitutions mainly in the octahedral sheet. Size fractionation was performed according to the protocol proposed by Metz et al. (2005b) to obtain an average equivalent diameter close to 0.7 µm. The specific surface area of the SAz-1 sample was measured using the BET-N₂ method (Brunauer et al., 1938), as for the beidellite sample, and was found to be $90 \pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, which is within the range of 34 to 97 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ reported in the literature for SAz1 samples (Pabalan and Turner, 1997; Metz et al., 2005b and references therein).

2.2. Flow-through experiments

Dissolution experiments were carried out in stirred flow-through reactors (35 mL in volume) similar to those used in previous smectite dissolution experiments (Cama et al., 2000; Amram and Ganor, 2005; Metz et al., 2005a; Rozalén et al., 2008; Marty et al., 2011). The reactor was composed of two chambers separated by a nylon mesh and a 0.22 µm Merck MilliporeTM membrane, and a 0.1 µm membrane was placed at the top. The input solution was homogenized in the lower chamber by continuous stirring with a Teflon[®]-coated magnetic bar, and the solid sample was placed in the upper chamber. For some experiments, the nylon mesh and membrane were removed so that the clay sample was in direct contact with the magnetic bar. The reactors were constantly immersed in a thermostatic water bath at a temperature of 25 ± 0.2°C. The flow rate of the input solution was set at 0.043 or 0.180 ± 0.002 mL min⁻¹ and maintained using an Ismatec[®] peristaltic pump until steady state dissolution was reached. The residence time of the acidic solution in the reactor ranged between 3 h and 14 h. Acidic solutions with pH ranging from 0.96 to 2.85 were prepared using AR-grade HCl solution diluted with MilliQ[®] water. The experimental conditions for each run are reported in Table IV-1.

2.3. Solution-phase analysis

The filtered solutions were collected in hermetic containers at the outlet of the reactor every 24 h for the first 400 h and then every 48 h until steady state conditions were reached. Authors such as Köhler et al. (2005) have suggested the possibility that steady state conditions may not be achievable in clay mineral dissolution. However, to test for a possible effect of the crystal chemistry on the smectite dissolution rate, a stationary state was assumed to be reached during long-term experiments, as performed by many other authors (Zysset and Schindler, 1996; Amram and Ganor, 2005; Rozalén et al., 2008; Marty et al., 2014). The steady state conditions were considered achieved when the Si and Al output concentrations differed by less than 6% between consecutively collected samples from the output solution (Rozalén et al., 2008), as confirmed over 7 consecutive samples (Bibi et al., 2011). No glassware was used for any step of the experiment or analysis to avoid Si contamination. The total concentrations of Si, Mg, Fe and Na in the input solutions and in each collected sample were determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES, Perkin Elmer[®] Optima 2000 DV). The aqueous dissolved Al was measured by a colorimetric method (JENWAY[®] 6300 spectrophotometer) according to the catechol violet method (Dougan and Wilson, 1974). The detection limits were 15 ppb for aluminum using the colorimetric method and 10 ppb for the other elements using ICP-AES. The uncertainty in the aqueous concentrations measured using ICP-AES was approximately ± 5% based on reproducibility tests for concentrations above 50 ppb, and ± 10% for lower concentrations. The pH was measured immediately after sample collection using a pre-calibrated combined pH electrode (Mettler-Toledo[®] FE20 pH meter and LE438 combined electrode, ±0.03 pH units).

2.4. Solid-phase analysis

X-ray diffraction (XRD) was performed on oriented mounts to probe the interlayer composition of the smectite before and after dissolution, and to verify the neo-formation of any crystallized phases (at a few wt% scale) during the experiment. These oriented mounts were prepared by sedimentation and drying of a drop of diluted clay suspension onto a glass slide, allowing a stacking of the clay mineral particles along the c-axis (Moore and Reynolds, 1989). Recording the XRD patterns of such oriented preparations enhances the $00l$ reflections of the smectite, for which the positions depend on the interlayer cation composition (Brindley and Brown, 1980) and hydration state (Ferrage et al., 2005). The XRD patterns were recorded with a Panalytical X'pert Pro diffractometer equipped with an X'celerator detector ($\text{CuK}\alpha$ radiation) at ambient humidity (~40% RH). Intensities were collected at $0.017^\circ 2\theta$ step intervals from 2 to $30^\circ 2\theta$ using a 90 s counting time per step (converted from scanning mode).

Infrared analyses (FTIR) were additionally performed to assess the neo-formation of any minerals. Compared to XRD, FTIR is highly sensitive to the presence of hydrated amorphous phases. Mid-infrared spectra (MIR) were recorded in the $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ range in transmission mode using a Nicolet® 760 FTIR spectrometer equipped with a KBr beam splitter and a DTGS-KBr detector. The resolution was set to 4 cm^{-1} with a co-addition of 100 scans. Spectra were recorded from KBr pellets prepared by mixing 1 mg of sample with 150 mg of KBr powder, which are pressed for 5 min at 8 kbars, and dried at 120°C for 24 h.

2.5. Rate calculation

The dissolution rate, R_j ($\text{mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$), at steady state was calculated based on the concentration of element j (Si or Al) measured in the output solution according to the expression:

$$R_j = -\frac{1}{v_j} \cdot \frac{q}{m} (C_j) \quad (\text{Eq. 1})$$

where v_j is the stoichiometric coefficient of element j in the structural formula, q is the fluid flow rate (L s^{-1}), m is the clay sample mass (g), and C_j is the concentration of element j measured in the output solution (mol L^{-1}).

A common practice is to normalize the dissolution rate of clay minerals to their reactive surface (e.g., edge surface, total external surface including both basal and edge surfaces, or total surface including edge, basal and interlayer surfaces). However, the choice of the normalization procedure is still subject to debate. Some authors (Rozalén et al., 2008; Bibi et al., 2011) normalized their dissolution data by the surface obtained using the BET method, representative of the total external surface, whereas others normalized their data to the surface due only to edges, which can be obtained using atomic force microscopy (Marty et al., 2011). This choice is of prime importance because the specific surface area can vary by up to two orders of magnitude depending on the type of surface considered (8.5 , 35 or $788\text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for edge, external or total surfaces of a Na^+ -MX80< $2\text{ }\mu\text{m}$ smectite, respectively; Tournassat et al. (2003)). In the present study, the dissolution rates were normalized with respect to the mass ($\text{mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$), as proposed by Amram and Ganor (2005) and Marty et al. (2014).

The error in the calculated dissolution rate (ΔR_j) reported in Table IV-1 (in %) was estimated using the Gaussian error propagation method (Barrante, 1974) from the following equation:

$$\Delta R_j = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial R}{\partial x_i} \right)^2 (\Delta x_i)^2} \quad (\text{Eq. 2})$$

where Δx_i is the estimated uncertainty associated with the measured quantity x_i , i.e., the measured output concentration of element j (C_j), the input flow rate (q), and the mass of the solid (m). The error in the calculated rate is approximately 5% and is dominated by the uncertainty in the measured concentration in the output solutions.

The cation speciation and saturation index of relevant minerals were calculated using the Phreeqc® software (Parkhurst and Appelo, 1999) associated with the LLNL thermodynamic database (Johnson et al., 2000). This software was also used to predict the amount of cations (Al^{3+} , Na^+ , H^+) adsorbed onto the beidellite surface under steady-state conditions using the ion exchange database proposed by Robin et al. (2015a) for beidellite.

3. RESULTS

3.1. Output solution measurements

The Si and Al concentrations measured in the output solution as a function of time are reported in Figure IV-1 for the experiments performed at pH 1, 2 and 3 with stirred particles and in Appendix A for the other experiments.

For all experiments, a high release of Si is observed during the first stage of the experiment. The Si output concentrations then progressively decrease until steady-state conditions are achieved. The release of Al follows a similar pattern for experiments performed at a pH close to 1. For experiments performed with a pH higher than 1.94, the Al release rate is not significant at first (below the detection limit), but then progressively increases and ultimately follows the same pattern as that of Si over a long period of time. For each experiment performed with the initial pH below 1.98, the measured output pH is constant throughout the entire experiment (not shown). For experiments performed with a pH higher than 1.98, a constant output pH value is reached only after a maximum duration of 150 h. When steady-state conditions are achieved, the difference between the input and output pH is less than 0.1 pH unit. The output pH and Si and Al concentrations measured under steady-state conditions in all experiments are reported in Table IV-1.

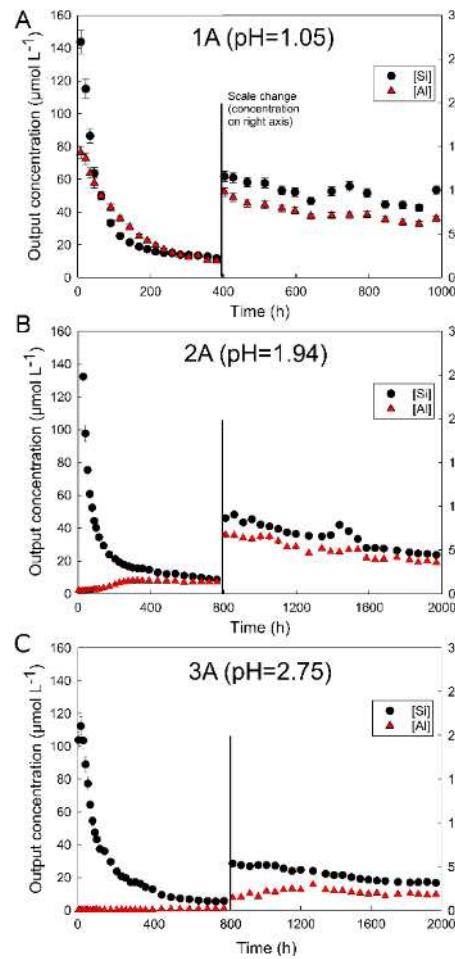


Figure IV-1. Evolution of Si and Al concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$) measured as a function of time (h) in the output solution in dissolution experiments performed with stirred particles (1A, 2A and 3A). Figs. 1A, 1B and 1C correspond to experiments performed with input solutions at pH 1.05, 1.94 and 2.75, respectively. The output concentration (y-axis) was scaled up after 400 or 800 h due to the low values measured after these times.

Table IV- 1. Initial experimental conditions, output pH and concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$) measured under steady-state conditions for Si and Al. Beidellite dissolution rates normalized to the mass ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) and calculated according to steady-state measurements are also reported with associated error (ΔR in %).

Experiment	Input pH	Initial mass (g)	Flow rate (mL min^{-1})	Steady state (h)	Output solution				log rate		ΔR (%)	
					pH	[Si] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	[Al] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Al/Si	Si ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Al ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Si	Al
stirred												
1A	1.05	0.1506	0.044	700	1.07	9.86	7.08	0.72	-11.17	-11.12	± 5.0	± 5.1
2A	1.94	0.1500	0.041	1900	1.85	4.56	3.74	0.79	-11.52	-11.40	± 5.1	± 5.1
3A	2.75	0.1503	0.044	1860	2.77	3.2	1.9	0.59	-11.63	-11.65	± 5.1	± 5.1
non-stirred												
1NA	1.1	0.1504	0.042	800	1.10	6.62	7.60	1.15	-11.35	-11.09	± 5.1	± 5.1
1D	1.1	0.1501	0.181	600	1.05	1.89	1.82	0.96	-11.26	-11.08	± 5.1	± 5.1
2NA	1.98	0.1503	0.042	1640	2.00	3.2	2.3	0.73	-11.67	-11.61	± 5.1	± 5.1
3NA	2.84	0.1501	0.042	1550	2.85	2.67	2.20	0.82	-11.75	-11.63	± 5.1	± 5.1

In experiment 1A (pH 1.05), the output Fe, Mg and Na concentrations are plotted as function of time in Figure IV-2. The Fe release follows the same trend as that of Si but remains low, which agrees with the low iron content in the mineral structure. For Na and Mg, a fast release rate is also observed at the beginning of the experiment, but the measured concentrations rapidly fall under the detection limits. Because these results were obtained at the lowest initial pH investigated (1.05), i.e., with the highest aqueous concentrations, the Fe, Mg and Na concentrations measured in the output solution for other experiments were not reported and discussed.

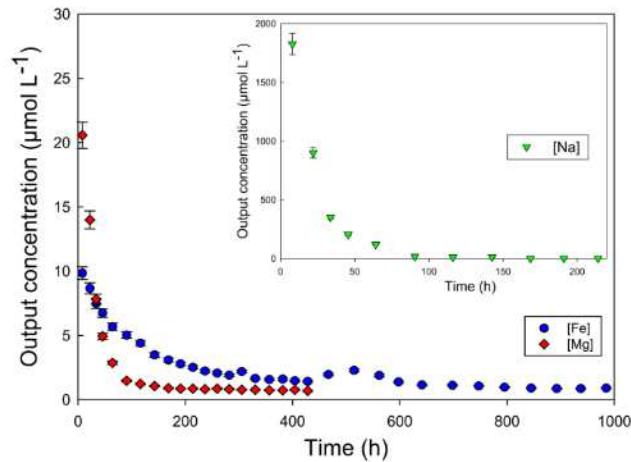


Figure IV-2. Evolution of Fe, Mg (Fig. 2A) and Na (Fig. 2B) concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$) measured as a function of time (h) for experiment 1A (stirred particles, pH 1.05). No measurements were plotted for Na and Mg after 210 and 420 h, respectively, due to their values falling below their detection limits.

The Al/Si ratio measured for the output solution is reported in Figure IV-3 as a function of time. For all experiments performed with stirred particles (experiments 1A, 2A and 3A; see Table IV-1), the evolution of the Al/Si ratio with time can be divided into two steps. First, different transitory states can be observed depending on the pH used. For a pH close to 1 (experiment 1A; Figure IV-3A), the Al/Si ratio is low for short periods of time (<24 h) and then rapidly increases above the solid stoichiometry value until approximately 200 h, after which it progressively decreases towards the solid stoichiometry value. For a pH higher than 1.1 (experiments 2A and 3A; Figures IV-3B and IV-3C), the Al/Si ratio first increases continuously with time and remains lower than the solid stoichiometry value for a long period of time (500 or 1300 h). Second, a stationary state is observed for all experiments (1A, 2A and 3A) with a constant Al/Si ratio close to the solid stoichiometry value (Figure IV-3). For experiments carried out with non-stirred particles (1D, 1NA, 2NA and 3NA, see Table IV-1), the Al/Si ratio is low compared to the solid stoichiometry over short periods of time and continuously increases without reaching a stationary state, even over long time durations. The Al/Si ratio measured in the output solutions for all experiments performed at $\text{pH} > 1.1$ is lower than the solid stoichiometry value over a long period of time (Figures IV-3B and IV-3C) and is correlated to the low aluminum content measured in the output solution (Figures IV-1B and IV-1C). Such behavior implies that the release of aluminum is inhibited during the first step of the dissolution process.

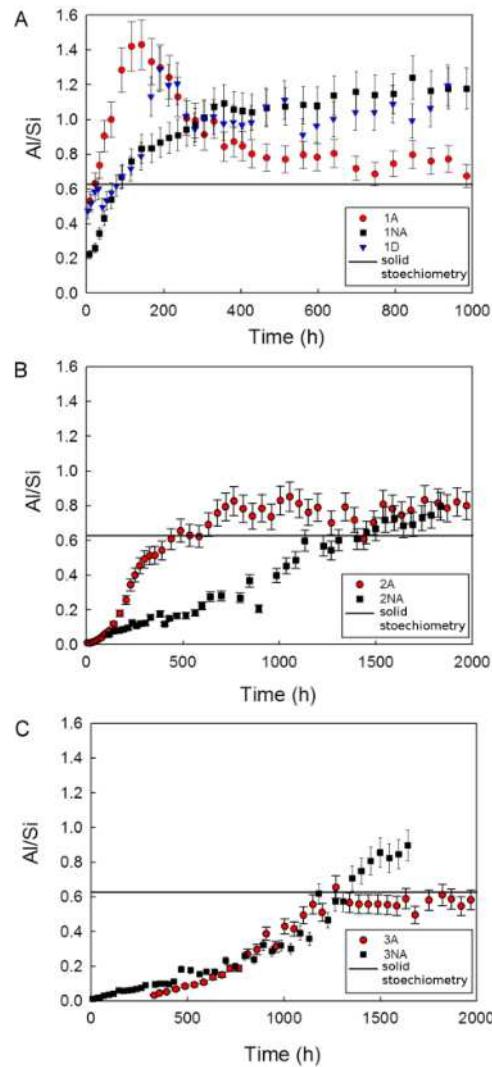


Figure IV-3. Al/Si ratio measured as a function of time in the output solutions for all experiments performed at a pH of approximately 1 to 3 with (red circles) and without (blue triangles and black squares) particle stirring. Figs. 3A, 3B and 3C correspond to experiments performed at a pH close to 1, 2 and 2.8, respectively. The Al/Si ratio obtained from the beidellite structural formula (solid stoichiometry) is represented by a horizontal line.

3.2. Solid analysis

X-ray diffractograms of the oriented preparations of the initial beidellite and of beidellite after undergoing several dissolution experiments with non-stirred particles are presented in Figure IV-4A (experiments 1NA, 2NA and 3NA, see Table IV-1). The initial sample (Na+-saturated) displays the 001 reflection (12.3 \AA or $7.18^\circ 2\Theta$) characteristic of mono-hydrated beidellite (Robin et al., 2015a), as does the sample obtained from the experiment performed at pH 1.1 (1NA). The 001 reflections of the samples obtained from experiments 2NA and 3NA are at 2Θ positions that are characteristic of beidellite composed of both di- and mono-hydrated layers (14.2 \AA or $6.24^\circ 2\Theta$ and 14.6 \AA or $6.05^\circ 2\Theta$, respectively), with the peaks displaying an important dissymmetry towards higher angles. Note that the XRD patterns recorded at $\sim 40\%$ RH for other samples recovered from experiments carried out at pH higher than 1.1 (2A and 3A) also show an increase of the hydration state of the interlayer space of the smectite as compared to initial sample (not shown).

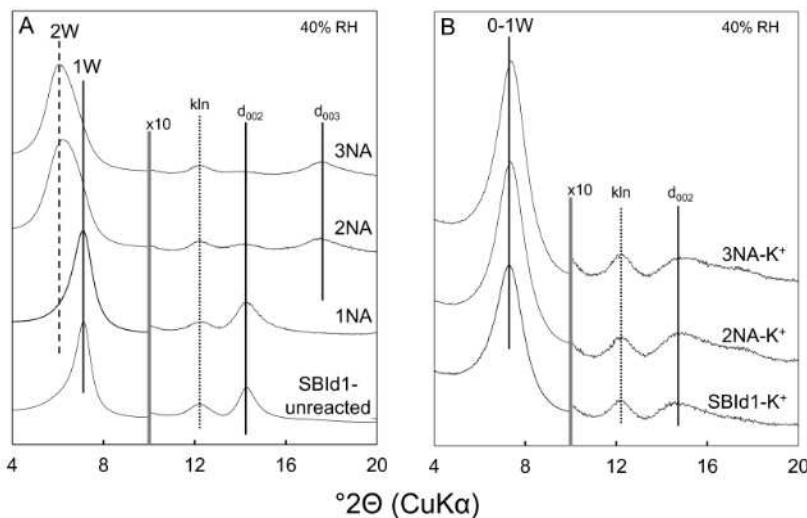


Figure IV-4. Comparison of the XRD patterns of beidellite-oriented preparations recorded at ambient humidity (~ 40% RH). A. Unreacted initial material (SBId-1_<0.3 μm _Na⁺ saturated) and acidified samples isolated from experiments performed with non-stirred particles: 1NA (pH = 1.10), 2NA (pH = 1.98) and 3NA (pH = 2.84). B. Initial material and acidified samples isolated from experiments 2NA and 3NA after K⁺ saturation. Gray bars indicate the scaling-up (x10) of the high-angle region intensities. Full and dashed lines indicate the positions of the 00l reflections of beidellite. Dotted lines indicate the position of the 001 reflection of the kaolinite impurities.

The FTIR spectra of the initial beidellite and the sample isolated from experiment 1NA are presented in Figure IV-5. In the OH stretching region, both spectra display the characteristic bands of beidellite (3656 cm^{-1}) associated with the 3624 and 3699 cm^{-1} adsorption bands due to kaolinite impurities (Figure IV-5). The initial sample also presents bands in the OH stretching region at 3420 cm^{-1} , with a shoulder near 3250 cm^{-1} due to water adsorbed onto the smectite (Farmer, 1974). For the acidified sample, the intensity of the OH stretching band at 3400 cm^{-1} increases relative to the OH stretching bands of the smectite before the acidic treatment. Moreover, a wide complex band appeared at approximately 3160 cm^{-1} for the acidified sample.

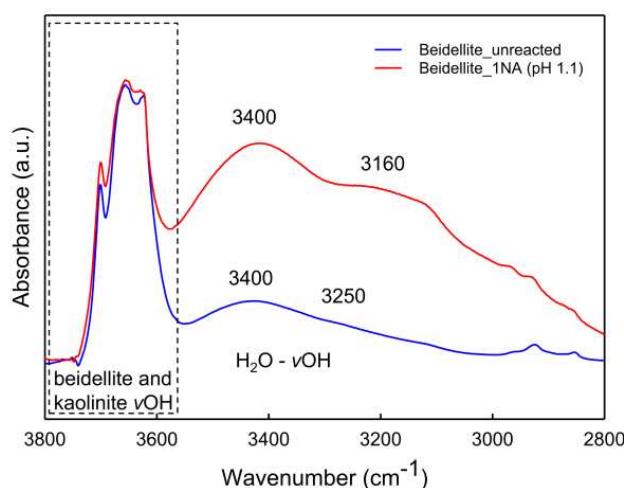


Figure IV-5. OH stretching region (vOH) of the FT-IR spectra of the unreacted starting material (blue line) and acidified sample isolated from experiment 1NA (pH = 1.1) (red line).

4. DISCUSSION

4.1. Ion exchange reaction during dissolution

During the transitory state obtained for experiments with an initial pH > 1.1, the amount of Al released compared to that of Si in the effluent is systematically lower than that predicted by a stoichiometric dissolution of the solid (Figure IV-3). Previous studies concerning smectite dissolution have interpreted such behavior as resulting from the precipitation of Al-bearing phases or Al adsorption onto the solid, which in some cases can be irreversible (Zysset and Schindler, 1996; Metz et al., 2005a; Rozalén et al., 2008; Gainey et al., 2014). However, the role played by each of these mechanisms has not been extensively discussed, and the question of the main mechanism explaining the Al release rate remains open. The saturation indexes calculated for minerals present in the LLNL database that contain Al are dramatically lower than 0, suggesting that the Al deficit in the aqueous phase cannot be interpreted as resulting from the precipitation of Al-bearing phases such as gibbsite and other Al-hydroxides. The bihydrated state observed in the samples isolated from experiments 2NA and 3NA (Figure IV-4A) indicates the presence of di- or trivalent cations in the interlayer spaces of the smectite (ambient humidity ~40%) (Ferrage et al., 2007). Considering the low amounts of Mg²⁺ and Fe³⁺ released by the smectite dissolution, Al³⁺ can be reasonably assumed to be the species responsible for this hydration state. Some authors have shown that Al³⁺ can be fixed or fully exchangeable in the interlayer space of swelling clay minerals (Barnhisel and Bertsch, 1989; Meunier, 2007; Viennet et al., 2015). Discriminating between these two mechanisms is of great interest because Al fixation results in the formation of Al-hydroxy interlayer minerals that cannot be considered the same phase as the initial material (e.g., change in cationic exchange capacity of the entire material). The reversibility of Al sorption was therefore analyzed by exchanging Al with K. Complete K-saturation of the smectites would correspond to a complete reversibility of the Al sorption, implying a change in the hydration state of the interlayer spaces probed by XRD. The K-saturated layers of smectites are mono-hydrated or dehydrated at ambient humidity (001 reflection close to 12.1 Å - 7.30 ° Θ for our initial material; see Figure IV-4B). In the samples isolated from experiments 2NA and 3NA, a shift of the 001 reflection towards high angles (i.e., low distances) after K exchange is observed (Figure IV-4B). Such behavior implies that Al³⁺ is fully exchangeable under our experimental conditions. These measurements confirm the hypothesis for Al sorption and also suggest that the cationic exchange capacity of the material is preserved throughout its dissolution. The XRD patterns of the samples isolated from experiments performed with an initial pH<1.1 indicate that the interlayer spaces are primarily mono-hydrated (Figure IV-4a). This implies that the di- and trivalent cations released by the dissolution are not sorbed in the interlayer of beidellite. Rather, the monohydrated state could be due to the sorption of monovalent cations, such as H⁺ or Na⁺ in our case. Due to our extremely acidic conditions, we can reasonably assume that H⁺ is sorbed in the interlayer (Shaw and Hendry, 2009).

To quantitatively test this interpretation, an ion-exchange model previously proposed to describe the exchange of H⁺ and the four major cations of natural waters (including Na⁺) on the beidellite selected in this study was used (Robin et al., 2015a). Considering the equilibrium between the solution having the chemical composition of the stationary state and the solid for

which the sorption properties are described in Robin et al. (2015a), the solid sample should be fully H⁺-saturated. According to the model prediction, the total amount of Na⁺ released in the solution due to this exchange process should be equal to 0.68 mmol of Na⁺ per gram of dry solid and should be representative of the total Na⁺ present in the interlayer space of the smectite before dissolution. The result of the model is in good agreement with the amount of Na⁺, which can be calculated by integrating the curve that represents the evolution of the Na concentration measured in the effluent as a function of time (Figure IV-2). By integrating until 215 hours, a value equal to 0.101 mmol of sodium released during the dissolution experiment was obtained, corresponding to 0.67 mmol per gram of dry solid. All of these results clearly demonstrate that ion-exchange reactions play an important role during the first stage of dissolution of clay-material, as previously reported qualitatively in different studies (Amram and Ganor, 2005; Metz et al., 2005a), but rarely predicted quantitatively using an independent model.

4.2. Effect of stirring of the particles on aqueous Al/Si ratio measured at steady state.

Steady state conditions are achieved in experiments performed with stirred particles after 700 h, 1900 h and 1860 h for an initial pH equal to 1.05, 1.94 and 2.75, respectively (Table IV-1). For these conditions, the Al/Si ratio measured in the output solution is constant and tends to the solid stoichiometry value (Figure IV-3). Although a steady state is also observed for experiments performed with non-stirred particles, the Al/Si ratio is never constant, considering the Si and Al output concentrations, but progressively increases over the solid stoichiometry value with time. The Al/Si ratio measured under various conditions can be due to either an enrichment of silicon or a deficit of aluminum in the solid when the particles are not stirred. In experiments performed at a pH close to 1, for which the sorption of aluminum can be neglected (see discussion above), the dissolution rates calculated from the measured aqueous Al concentrations appear independent of the hydrodynamic conditions (variation of less than 0.03 log units; Table IV-1). This implies that the grinding of the particles during the experiments does not enhance the dissolution rate, contrary to what is sometimes demonstrated for other minerals (Metz and Ganor, 2001). However, the dissolution rates calculated from aqueous Si concentrations are systematically higher when the particles are stirred than when they are not (increase of 0.1 or 0.16 log units; Table IV-1). This behavior suggests that the main mechanism responsible for the variation of the Al/Si ratio between experiments is the Si enrichment of the solid when the particles are not stirred. Because the solid used in this study is finely divided (maximum equivalent diameter of 0.3 µm) and the cumulative amount of Si deficit in solution represents less than 1 wt% of the Si initially present in the solid sample, the observation of the Si enrichment at the surface of the particles is extremely complicated. Infrared spectroscopy was used to assess possible changes on the solid after dissolution. The changes in the band positions and intensities in the OH stretching region observed in samples submitted to acidic conditions for long periods of time (Figure IV-5) can be attributed to the presence of a hydrated amorphous phase. This observation is in agreement with the Si-enriched layer evidenced by Schott et al. (2012) at the surface of wollastonite exposed to acidic solutions at pH 2 at room temperature. Then, the combination of both aqueous and solid data (IR) obtained for all of our experiments, plead for a hydrated amorphous layer probably enriched in Si, but which does not significantly prevent the release of other elements that make up the mineral structure,

particularly Al, as demonstrated by the similar dissolution rates calculated based on the Al concentration measured in the effluent (Table IV-1). Note that dissolution rates based on Si release slightly decrease when the particles are not stirred but remain on the same order of magnitude. Finally, note that saturation indexes calculated for the Si-bearing phases present in the LLNL database are significantly lower than 0, suggesting that the Si deficit in the aqueous phase cannot be interpreted by the precipitation of pure silica phases. However, previous authors have shown that even if the bulk solution is always undersaturated with respect to any secondary phases, the surface of the aluminosilicates, including phyllosilicates, could be enriched in Si under acidic conditions (Kameda et al., 2009; Ruiz-Agudo et al., 2012; Daval et al., 2013). Depending on the authors, the presence of such a Si-enriched layer was considered to be due to either precipitation from local supersaturation at the particle surface or the preferential release of the other constitutive elements of the mineral. One of this mechanism or both of them could explain the variation of the aqueous Al/Si ratio measured at the steady state with the different hydrodynamic conditions used in this study.

4.3. Effect of smectite crystal chemistry on dissolution rate

The dissolution rates obtained in this study for <0.3 µm Na⁺-saturated beidellite (dioctahedral smectite with tetrahedral charge) are reported as a function of pH in Figure IV-6 and compared with the values proposed in the literature for montmorillonite (dioctahedral smectite with octahedral charge). The dissolution rates of beidellite decrease with pH (from pH 1 to 3) as expected for aluminosilicates (Brantley et al., 2008) and are approximately one order of magnitude lower than the values proposed for montmorillonite. It therefore seems that the crystal chemistry of the smectite strongly impacts its stability in acidic solutions (1<pH<3). Note that using an experimental design similar to the one used in this study, a wide range of dissolution rates can be obtained for montmorillonite at a given pH (see Figure IV-6). The question then remains whether the order of magnitude observed in this study between the dissolution rates of beidellite and montmorillonite is effective and could not be the result of a bias due to the experimental design, the experimental conditions or the sample preparation. To assess these possible effects, a dissolution rate of <0.7 µm for SAz-1 montmorillonite, corresponding to one of the materials for which dissolution rates are reported in Figure IV-6 (Amram and Ganor, 2005), was obtained using our set up. These data were obtained using similar physico-chemical conditions to those used in experiments 1NA and 1A for beidellite (see Table IV-2 in appendix). The dissolution rates of SAz-1 montmorillonite (Table IV-2) based on the Si and Al aqueous concentrations fall within the range of the values reported in the literature for this type of clay material and are approximately ten times higher than those measured for beidellite. These results therefore confirm the role played by the smectite crystal chemistry in its dissolution rate.

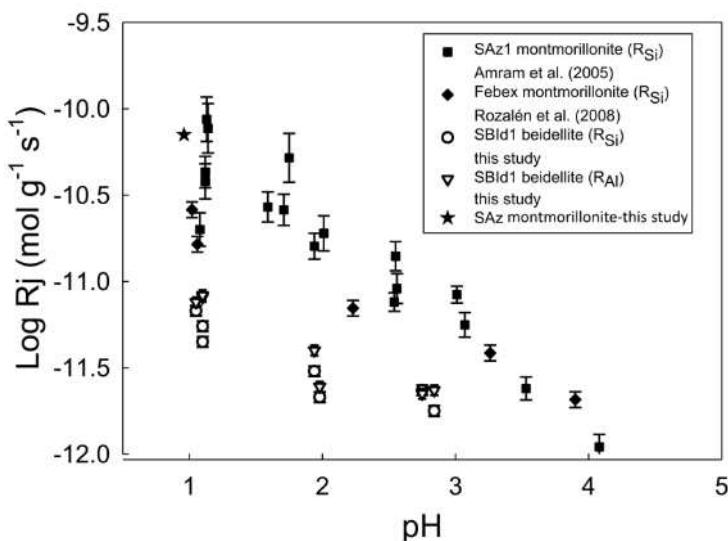


Figure IV-6. Logarithm of beidellite dissolution rates normalized to the mass of dry solid ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) obtained in this study from Si (open circles) and Al (black circles) concentrations measured in output solutions under steady-state conditions from pH 1.05 to 2.85. Comparison with dissolution rates of montmorillonite reported from Amram and Ganor (2005) (SAz1 montmorillonite; open squares) and recalculated from Rozalén et al. (2008) (FEBEX montmorillonite; open triangles). Beidellite dissolution rates are from 1 (pH 1) to 0.5 (pH 2.8) log units lower than those of montmorillonite.

This difference of approximately one order of magnitude in the dissolution rate between beidellite and montmorillonite is not due to a difference in particle size (i.e., equivalent diameter). Normalized to the mass, the dissolution rate is expected to increase with a decrease in the equivalent diameter (Acker and Bricker, 1992). The particle size (i.e., equivalent diameter) of the beidellite used in this study is lower than that of the montmorillonite investigated (<0.3 μm versus <0.7 μm for SBId beidellite and SAz1 montmorillonite, respectively). However, the dissolution rate of beidellite is systematically lower than that of montmorillonite. This means that the crystal chemistry (nature of the substitutions in the crystal structure) is the main factor explaining the difference in the dissolution rates observed for different types of smectite. In the case of montmorillonite, the structural charge is only due to isomorphic substitutions of Al^{3+} by Mg^{2+} cations in the octahedral sheets (no substitutions in the tetrahedral sheets). The substitutions in the octahedral sheets induce $>\text{MgOH}$ sites in the structure and on the particle edges. For pure oxides, $>\text{MgOH}$ sites are protonated within a pH range greater than that of $>\text{AlOH}$ sites (Sverjensky and Sahai, 1996). For swelling clay minerals, this variation has been also demonstrated for some functional groups containing Mg as compared to those containing Al (Liu et al., 2014). Then, the variation of the dissolution rate with the nature of the smectite (beidellite vs montmorillonite) is probably due to the different proportions between Mg and Al groups between the two minerals. The better stability of beidellite under acidic conditions compared to that of montmorillonite, for the same structural charge for both minerals, can then be explained by the low amount of Mg^{2+} substitutions for Al^{3+} in the octahedral sheet of beidellite and consequently to the higher amount of Al^{3+} for Si^{4+} substitutions located in the sheets of beidellite compared to montmorillonite. Moreover, due to the larger ionic radius of magnesium in octahedral sites compared to aluminum (0.720 and 0.535 Å for ${}^{\text{VI}}\text{Mg}$ and ${}^{\text{VI}}\text{Al}$, respectively; Shannon, 1976), the amount of Mg^{2+} substituted for Al^{3+} implies a deformation of the structure (Meunier, 2005) and may impact its stability.

Finally, low-charge swelling clay minerals such as beidellite are present in a wide range of geological formations (Weir and Greene-Kelly, 1962; Righi et al., 1998; Drief and Nieto, 2000; Robin et al., 2015b). As demonstrated in the present study, it is important to consider the crystal chemistry of the smectite (nature of the substitutions) present in the studied environment before using kinetic laws to describe the reactivity of this phase with pH.

5. CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

To our knowledge, this study is the first report of beidellite dissolution rates (low-charge swelling clay mineral with tetrahedral charge) at pH 1-3 and 25°C.

For experiments performed at pH>1.1, the initial Al deficit in the output solution compared to that predicted by the solid stoichiometry were interpreted by reversible Al³⁺ sorption into the interlayer space of the smectite and were proved by XRD analysis. Moreover, the results obtained in this study reveal a strong effect of smectite crystal chemistry on its dissolution rate. For acidic conditions, the dissolution rates reported for beidellite (smectite with a tetrahedral charge) are approximately one order of magnitude lower than those proposed in the literature for smectites characterized by an octahedral charge (montmorillonite). This effect was interpreted by the low amounts of Mg²⁺ and Fe³⁺ in the octahedral sheet of beidellite compared to that of montmorillonite. To remove mineralogical impurities from the beidellite used in this study, dissolution rates were obtained for a size fraction of <0.3 µm, a value that is generally lower than that used for montmorillonite in the literature. The crystal chemistry evidenced in this study could then be enhanced for particles characterized by the same size fraction.

The crystal chemistry of smectites depends on several parameters, such as the amount of structural charge, the charge location (i.e., tetrahedral or octahedral sheet) and the nature of the cations involved in isomorphic substitutions (Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺). To further elucidate the effect of smectite crystal chemistry on its dissolution rate, a continuation of this work would be to perform dissolution experiments on synthetic smectites belonging to a solid-solution series for better control of the crystal chemistry parameters.

6. APPENDICES

Evolution of Si and Al concentrations measured in the output solutions as a function of time is reported in Appendix A for experiments performed with non-stirred particles. Detailed conditions and results of the experiment performed with SAz1 montmorillonite are given in Appendix B. Chemical data (output concentrations and atomic ratios) from the experiment performed with SAz1 montmorillonite at pH 1 are reported in Figure IV-7, while the experimental conditions and concentrations measured under steady-state conditions are reported in Table IV-2.

7. ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Pr. Jiwchar Ganor for help in the reactor conception and Fabien Baron and Jean-Christophe Viennet for help in sampling and insightful discussions. Valentin Robin acknowledges Lilian Eloy and Nadia Guignard for lab assistance with the chemical analyses.

APPENDICES

Appendix A.

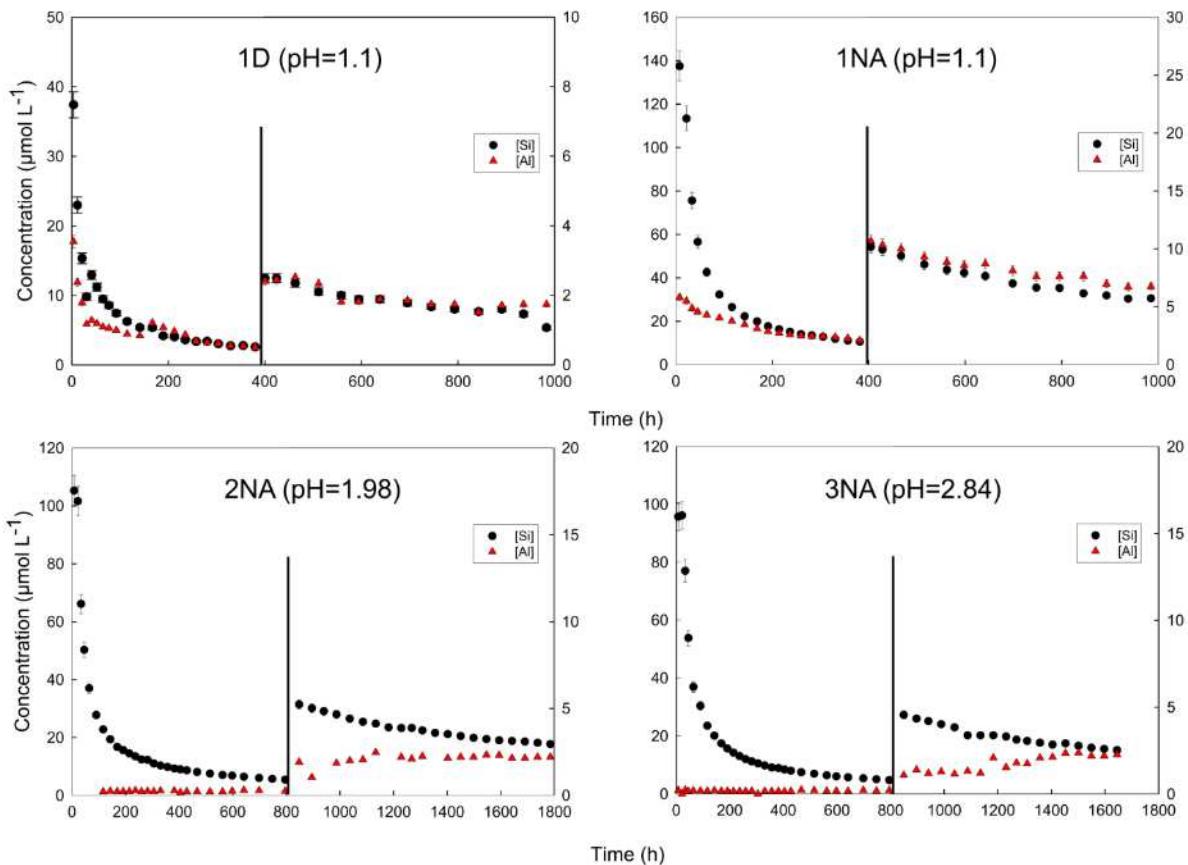


Figure IV-7. Evolution of Si and Al concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$) measured in the output solutions as a function time for experiments performed with non stirred particles (1D, 1NA, 2NA and 3NA). Experiments 1D, 1NA, 2NA and 3NA were performed at pH 1.10, 1.10, 1.98 and 2.84, respectively. A scaling up of the output concentration (y-axis) is done after 400 h (1D and 1NA) or 800 h (2NA and 3NA) due to the low values measured after these times.

Appendix B

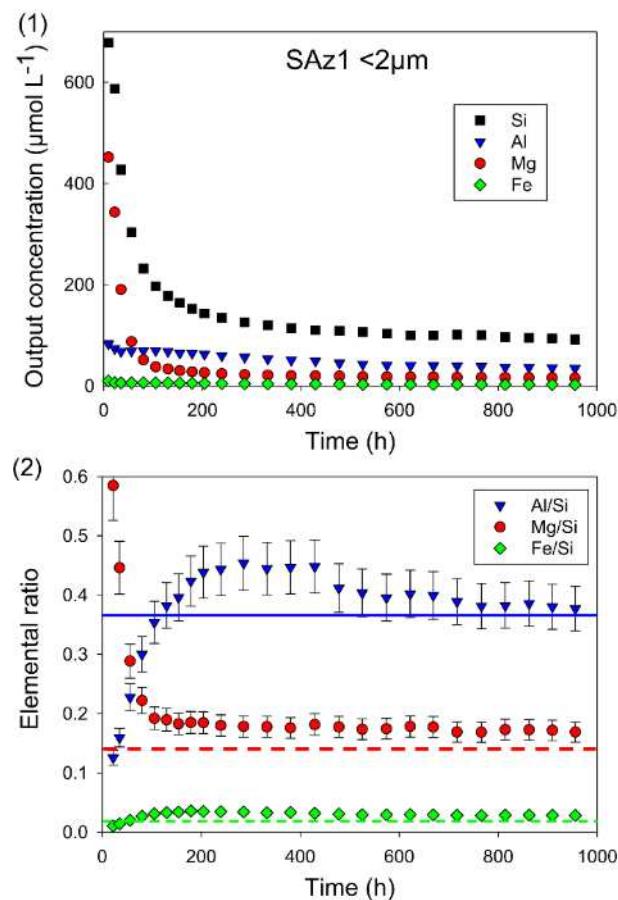


Figure IV-8. (1) Evolution of Si, Al, Mg and Fe concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$) measured as a function of time in the output solutions for experiment performed with SAz1 montmorillonite ($\text{pH} = 0.96$). (2) Al/Si, Mg/Si and Fe/Si atomic ratios measured in the output solution as a function of time for experiment performed with SAz1 montmorillonite ($\text{pH} = 0.96$). Horizontal lines represent the SAz1 montmorillonite stoichiometric ratios.

Table IV- 2. Experimental conditions, output pH and concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$) measured at steady state conditions for Si, Al, Mg and Fe and calculated dissolution rates ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) for SAz1 montmorillonite.

Input pH	Initial mass (g)	Flow rate (mL min^{-1})	Steady state (h)	Output solution						log rate		$\Delta R(\%)$			
				pH	[Si] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	[Al]	[Mg]	[Fe]	Al/Si	Mg/Si	Fe/Si	Si ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Al ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Si	Al
0.96	0.150	0.041	574	0.98	103.5	41.0	18.1	3.04	0.40	0.17	0.03	-10.15	-10.15	5.0	5.0

IV.1.2 Effet du contre ion (H_2SO_4 vs HCl) et de l'ajout d'aluminium dissous sur les mécanismes de dissolution de la beidellite de référence

Des expériences ont été réalisées en milieu H_2SO_4 afin d'estimer si les vitesses de dissolution obtenues en milieu HCl seraient transposables à des conditions plus proches de celles des sites miniers exploités par ISR, sites sur lesquels l'acide sulfurique est utilisé. Ces expériences ont permis de voir l'influence du contre ion (Cl^- ou SO_4^{2-}) sur les vitesses de dissolution macroscopiques obtenues à partir des compositions d'eau mesurées en sortie de réacteurs. Trois expériences ont été réalisées à des pH proches de 1, 2 et 3. Les conditions expérimentales (masse, pH initial de la solution, débit), le pH et les concentrations en Si et Al des solutions mesurées en sortie de réacteur à l'état stationnaire ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) et les vitesses de dissolution ($\text{mol.g}^{-1}\text{s}^{-1}$) relatives aux expériences réalisées avec H_2SO_4 sont reportés dans le Tableau D-1 en Annexe D.

Effet du contre ion

- Stœchiométrie de la dissolution

pH1- H_2SO_4 (particules non agitées): Lors des expériences réalisées en milieu HCl , l'absence d'agitation des particules a mené à un déficit significatif du silicium vis-à-vis de l'aluminium dans les eaux de sortie de réacteur une fois l'état stationnaire atteint ($Al/Si > 1$ en solution *versus* $Al/Si = 0,63$ sur le solide). Ce déficit a alors été interprété comme étant dû à la formation de couches amorphes même si les solutions analysées étaient largement sous saturées vis-à-vis de la silice amorphe ou d'hydroxydes d'aluminium (voir discussion dans section IV.1.1). Lors de l'expérience menée à pH 1 en milieu H_2SO_4 , le ratio Al/Si mesuré en sortie de réacteur dans les eaux s'est montré stable au bout de 350 h à une valeur légèrement supérieure à la stœchiométrie du solide ($0,77 +/- 0,02$; Figure IV-9). Si aucune explication n'est avancée ici avec certitude, plusieurs pistes peuvent être explorées concernant cette différence de comportement à pH=1 entre milieu HCl et H_2SO_4 . Tout d'abord, il a été mis en évidence que l'agitation des particules permettait en milieu HCl de revenir rapidement à un ratio Al/Si proche de celui du solide en jouant sur la dispersion des particules dans la cellule (voir photo de l'expérience, Figure D-4 en Annexe D). Ainsi, il se pourrait que l'agrégation des particules soit différente entre milieu sulfate et milieu chlore, et ce, même pour une concentration d'électrolyte et un pH identiques. Ces effets de « texture » engendreraient le développement de « micro-milieux » (i.e., « domaines » au sein desquels les concentrations locales seraient différentes de celles des concentrations de la solution « bulk »), différents en fonction de la nature de l'acide utilisé. En milieu sulfaté, ceci pourrait empêcher la formation de couches enrichies en Si (ou appauvries en Al) à la surface des particules contrairement à ce qui se passerait en milieu HCl non agité (voir discussion dans la section IV.1.1). Une autre explication pourrait être aussi due à un effet de la nature du contre ion présent en solution sur les cinétiques d'hydratation/déhydratation des cations à la surface du solide. Même si cet effet n'est pas forcément perceptible sur les vitesses de dissolution qui sont mesurées à l'échelle macroscopique, de nombreuses études ont mis en évidence des différences concernant les mécanismes de dissolution ou de précipitation à l'échelle microscopique en fonction de la nature du contre-ion choisi (Ruiz-Agudo et al., 2011; Ruiz-Agudo et al., 2015 parmi d'autres)

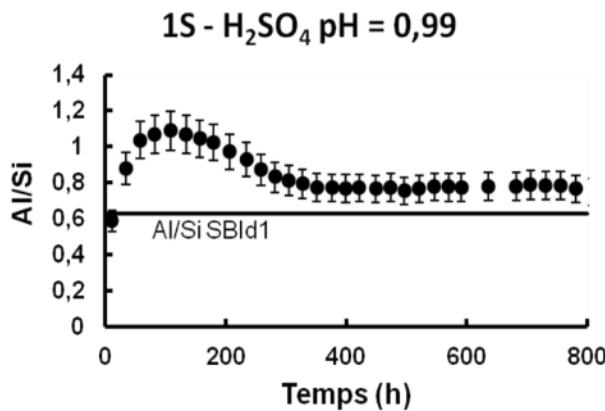


Figure IV-9. Ratio Al/Si mesuré dans les solutions de sortie de réacteur en fonction du temps pour l'expérience réalisée avec une solution d' H_2SO_4 à pH = 0,99. Le ratio stœchiométrique pour la beidellite SBId1 est représenté par la ligne horizontale.

pH 2 et 3- H_2SO_4 (particules agitées) : Dans le cas des expériences menées à pH 2 et 3 en milieu H_2SO_4 , les sorties en Si et Al aqueux suivent un comportement comparable à celles obtenues en milieu HCl avec un déficit en aluminium vis-à-vis du silicium aux temps courts comparé à la stœchiométrie du solide. Ensuite, le ratio Al/Si évolue à des valeurs proches de la stœchiométrie du solide avant d'atteindre l'état « dit » stationnaire. Le temps avant d'atteindre un ratio Al/Si proche de celui du solide est similaire entre les expériences réalisées en milieu HCl et H_2SO_4 (500 h pour pH 1,94 HCl et 1,92 H_2SO_4 ; 1250 h et 1300 h pour pH 2,75 HCl et 2,72 H_2SO_4 ; voir Figure D-5 en annexe).

- Vitesses de dissolution

Les vitesses de dissolution de la beidellite obtenues en milieu H_2SO_4 ont été calculées à partir des concentrations en silicium et aluminium aqueux mesurées à l'état stationnaire, comme défini pour les expériences en milieu HCl dans le paragraphe « materials and methods » en section IV.1.1. Les états stationnaires ont été atteints au bout de 500, 1400 et 1700 h pour des pH des solutions d'entrée égaux à 0,99, 1,92 et 2,72, respectivement (voir Tableau D-1 en Annexe). Ces temps sont du même ordre de grandeur que ceux caractéristiques des expériences réalisées en milieu HCl. Les vitesses de dissolution ($\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$) ainsi calculées sont reportées dans la Figure IV-10 en fonction du pH, et sont comparées à celles obtenues avec les expériences menées en milieu HCl avec agitation directe des particules.

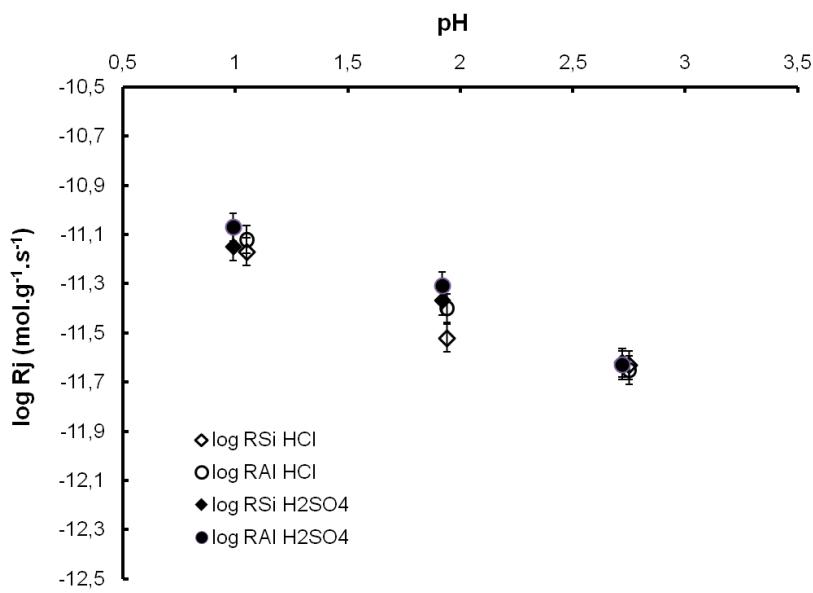


Figure IV-10. Comparaison des logarithmes des vitesses de dissolution de la beidellite de référence ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) obtenus à partir des concentrations en silicium (losanges) et aluminium (cercles) dans les solutions de sortie à l'état stationnaire. Sont comparés les vitesses obtenues en milieu chlorhydrique (symboles ouverts) et en milieu sulfurique (symboles pleins).

En ce qui concerne ces vitesses de dissolution, aucune différence notable n'a été observée entre les expériences menées dans les deux milieux ; il y a une bonne reproductibilité des résultats des expériences de dissolution de la beidellite pour des pH proches entre HCl et H₂SO₄ (Figure IV-10).

Dissolution avec ajout d'aluminium en solution (10^{-2} mol/L)

- Propriétés d'échange

La présence d'Al³⁺ dans les espaces interfoliaires des smectites pour des pH > 1,1 a été confirmée par Diffraction de Rayons-X (DRX) à humidité contrôlée par le déplacement de la réflexion 001 de la smectite (Figure IV-4 section IV.1.1 ; non montré en milieu H₂SO₄) par rapport à celle de l'échantillon initial saturé Na⁺. Or l'aluminium en interfoliaire peut polymériser (voir discussion section IV.1.1), et ainsi altérer les propriétés d'adsorption de ces minéraux (chute de la capacité d'échange cationique). Ainsi une expérience a été réalisée à pH = 2,75 en augmentant la concentration en aluminium dans les eaux d'entrée de réacteur à une concentration de 10^{-2} mol/L (par dissolution de sulfate d'aluminium). Ceci a permis de tester l'évolution de la réactivité de la smectite (échange cationique et vitesse de dissolution) après une forte adsorption d'aluminium. Les conditions expérimentales et l'évolution des concentrations en Si mesurées en sortie de réacteur au cours du temps sont reportées en Annexe (Tableau 1-D et Figure D-6)

Une fois l'état stationnaire atteint, le solide est récupéré et une saturation au potassium a été effectuée sur l'échantillon afin de tester la désorption de l'aluminium selon la même méthodologie que celle adoptée en section IV.1.1. La comparaison des diffractogrammes de rayons-X de l'échantillon initial et de celui issu de la dissolution avec 10^{-2} M d'aluminium dans les eaux (non montré), tous deux saturés K, indique que le potassium a pour effet de déplacer

l'intégralité ou presque de l'aluminium adsorbé. Cette information suggère donc que les espaces interfoliaires de la beidellite restent accessibles aux cations inorganiques majeurs et que les propriétés d'adsorption de notre matériau, vis-à-vis des cations majeurs, sont préservées après attaque acide et ceci même après avoir adsorbé de grandes quantités d'aluminium.

- Vitesse de dissolution

La vitesse de dissolution de la beidellite a été calculée en considérant seulement l'état stationnaire obtenu pour le silicium. En effet, la concentration importante en aluminium des solutions (10^{-2} mol/L) ne permet pas de distinguer la contribution de la dissolution de la beidellite (de l'ordre de 10^{-6} mol/L à l'état stationnaire) de celle de l'aluminium imposé en entrée de réacteur. Ainsi, le $\log R_{Si}$ calculé pour l'expérience menée à 10^{-2} mol/L d'aluminium (pH 2.73), est légèrement inférieur à celui reporté pour l'expérience réalisée sans ajout d'aluminium dans les eaux (pH 2.75). Cette différence de 0.2 unité log (vitesse de dissolution plus faible de 40%) reste cependant peu significative car elle est du même ordre de grandeur que la variabilité observée entre d'autres expériences réalisées au cours de cette étude pour un pH donné sans ajout d'aluminium dans les eaux. On observe en effet une différence de 0,15 unités log (soit une vitesse inférieure de 30%) entre les $\log R_{Si}$ des expériences 2A et 2S réalisées à pH 1.94 et 1.92 respectivement. Ces résultats sont en adéquation avec ceux reportés par différents auteurs dont Zysset et Schindler (1996) qui rapportent qu'une inhibition de la dissolution de smectites par la formation de complexes à base d'aluminium n'est observée que pour des pH qui seraient plus élevés que ceux investigués dans cette étude (effet visible significatif pour des pH > 3).

IV.1.3 Comparaison des données de dissolution de la beidellite de référence avec celles de la fraction fine de site (<0,3 µm)

Une expérience de dissolution a été réalisée à pH 1,11 en milieu H_2SO_4 avec une fraction <0.3 µm extraite des sables du site. Les concentrations en Si, Al, Fe ont été mesurées dans les solutions en sortie de réacteur et sont présentées en fonction du temps (Figure IV-11a). En ce qui concerne les expériences de dissolution de la fraction fine de site, l'interprétation des résultats (concentrations dans les eaux de sortie de réacteur) est rendu plus complexe du fait de la présence de nombreuses impuretés minéralogiques (environ 40wt% au lieu de 5 à 10wt% pour la SBId1). Par exemple, les quantités mineures d'oxy-hydroxydes (<2%wt), détecté par spectroscopie Mössbauer – (com. pers. JM Greneche, Université du Maine) peuvent jouer sur la chimie des eaux par une libération importante de fer (4 à 6 fois supérieur au Si la première journée de l'expérience, Figure IV-11a). Cependant, l'évolution des concentrations en Si, Al et Fe dans les solutions en sortie de réacteur suit la même tendance que celle observée pour les autres smectites, i.e. une dissolution importante au début et une décroissance rapide avec le temps (Figure IV-11a). Les rapports Al/Si et Fe/Si aqueux suivent eux des tendances différentes pendant une première phase transitoire, avant de tendre vers la stoechiométrie de la smectite du site pour des temps de réaction plus longs (Figure IV-11b).

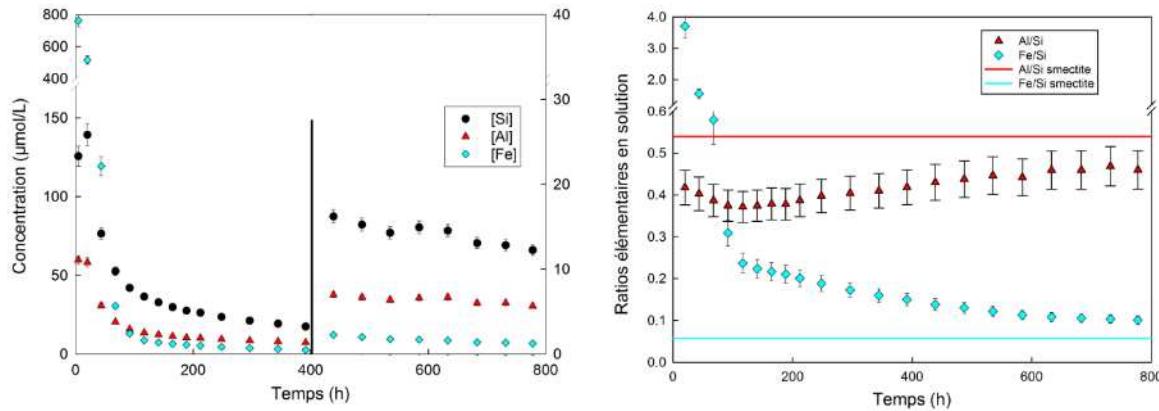


Figure IV-11. a) Evolution des concentrations en Si, Al et Fe ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) mesurées dans les solutions de sortie des réacteurs en fonction du temps pour l'expérience réalisée avec la fraction fine de site à $\text{pH} = 1,1$ (H_2SO_4). **b)** Evolution des ratios Al/Si et Fe/Si. Les lignes horizontales représentent les ratios estimés pour la smectite de site.

A partir des concentrations mesurées en solution à l'état stationnaire, on peut calculer des vitesses de dissolution en prenant en compte environ 40 wt% d'impuretés minéralogiques et en considérant que la signature chimique des eaux est due majoritairement à la dissolution de la smectite contenue dans le mélange complexe. Notons que cette approximation est discutable dans le cas du fer compte tenu du fait que la goethite (phase porteuse de Fe) est présente dans le mélange. Cependant l'approximation a été faite en considérant que la dissolution de la goethite ne joue un rôle important qu'aux temps courts de notre expérience. De même, les autres phases présentes dans le mélange, telles que la kaolinite, la muscovite, le quartz et les feldspaths, ont par exemple des taux de libération du silicium beaucoup plus faibles que la smectite, de un à plusieurs ordres de grandeurs à pH 1 ($5,03 \times 10^{-11}$ mol de Si par g de beidellite contre $4,54 \times 10^{-12}$ et $6,72 \times 10^{-14}$ mol de Si par g de solide pour la kaolinite et le quartz respectivement) (Kalinowski and Schweda, 1996; Cama et al., 2002; Brantley et al., 2008). Les vitesses de dissolution obtenues pour la fraction fine de site sont reportées dans la Figure IV-12 et sont comparées avec celles obtenues pour la beidellite SBId1 à pH proche de 1 et 2 (H_2SO_4) et la montmorillonite SAz1 à pH proche de 1. Les vitesses de dissolution calculées pour la fraction fine du site se situent entre celles obtenues pour les deux autres smectites. Ceci est en accord avec le fait que cette smectite possède une cristallochimie intermédiaire entre les deux smectites utilisées précédemment dans cette étude. On obtient des vitesses proches de celles obtenues pour la SBId1 pour Si et Al (2 fois supérieure à celle de la SBId1 à pH 1) et une vitesse vis-à-vis de Fe plus élevée (4 fois supérieure à celle de la SBId1 à pH 1); ceci pourrait s'expliquer par la persistance d'impuretés d'oxy-hydroxydes de fer, plus ou moins bien cristallisées, à l'état stationnaire des expériences de dissolution.

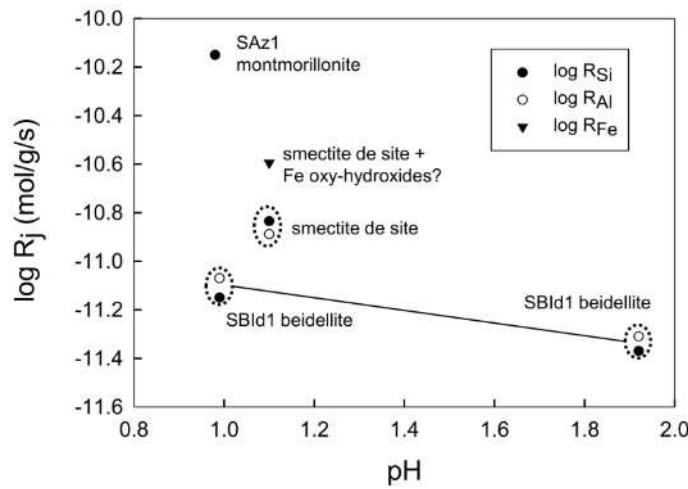


Figure IV-12. Comparaison des vitesses de dissolution de la beidellite SBId1 (H_2SO_4), de la montmorillonite SAz1 (HCl) et de la beidellite de site Kz (H_2SO_4) ($\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$) obtenus pour des expériences réalisées entre pH 0.96 et 1.92. Les vitesses reportées (exprimées en logarithme) ont été calculées en fonction des concentrations en Si et Al mesurées à l'état stationnaire dans les eaux pour les smectites SBId1 et SAz1, et en fonction des concentrations en Si, Al et Fe pour la smectite de site.

Ce qu'il faut retenir :

La cristallochimie des smectites, i.e., la quantité de substitution Al^{3+} par Mg^{2+} en position octaédrique, semble impacter fortement la stabilité de la structure du minéral en milieu acide. La différence de vitesse de dissolution mesurée lors de ces expériences entre les deux types de smectites dioctaédriques considérés, la SAz1 proche du pôle montmorillonite (>90% de charge octaédrique) et la SBId1 proche du pôle beidellite (>80% de charge tétraédrique), peut atteindre un facteur 10 (proche de pH 1 à 25°C).

La bonne stabilité relative de la beidellite vis-à-vis des autres types de smectites indique que celle-ci est plus propice à persister dans des environnements exposés aux fluides acides utilisés lors de l'exploitation de sites miniers. De plus, il ne semble pas qu'il y ait de fermeture des espaces interfoliaires par la polymérisation d'espèces hydroxylées dans ces conditions particulièrement acides ($\text{pH}<3$) et riche en aluminium. Ainsi, beaucoup mieux que la montmorillonite, la beidellite devrait continuer de participer aux réactions d'échange après l'attaque acide, et par conséquent devrait continuer d'exercer un rôle majeur sur les transferts chimiques dans les formations géologiques impactées par le panache acide en condition post-exploitation (sur l'adsorption du proton notamment).

Cette altération en laboratoire montre donc une relative stabilité de la beidellite vis-à-vis des autres smectites en conditions acides. Cependant ces expériences sont limitées dans le temps (maximum 3 mois) et sont réalisées dans des réacteurs en circulation ouverte, donc loin des conditions d'équilibre et avec des solutions constamment renouvelées. Ces conditions sont différentes des conditions de site sur 2 points majeurs : les solutions utilisées sur site s'enrichissent en de nombreux éléments au cours du temps (voir compositions Section III.3) et les minéraux ne sont pas dispersés comme dans nos réacteurs. Ainsi l'altération réalisée en laboratoire doit probablement être considérée comme un cas extrême de dissolution en comparaison avec les conditions de site.

Ainsi, les observations d'échantillons provenant de forages réalisés au sein de formations exploitées par lixiviation pendant plusieurs années permettront donc d'obtenir des informations sur les possibles changements s'opérant sur les matériaux naturels soumis à une altération *in-situ* sur une plus longue durée (voir Section IV.2).

IV.2 Impact de l'acidification de la roche en milieu naturel

La réalisation de forages en sein de cellules exploitées depuis plusieurs années sur le site de Tortkuduk permet des observations sur des échantillons de site ayant subi une attaque acide. L'état des minéraux smectitiques peut donc être étudié et il est possible d'évaluer si les transformations concernant les minéraux argileux peuvent impacter significativement la réactivité de la roche vis-à-vis des solutions.

L'échantillonnage de sables ayant subi la circulation de fluides acides pendant plusieurs années a été fait dans 3 forages réalisés au sein de deux cellules exploitées. Les 3 forages sont les forages 9594-A (proche puits producteur), 9594-B (proche puits injecteur), et 3158 (proche puits injecteur). Les logs des forages et les descriptions des échantillons analysés dans cette partie de l'étude sont reportés en Annexe E. Sont aussi reportés dans l'Annexe E les logs et les descriptions des échantillons des forages 2853 (compartiment minéralisé réduit) puis 3162 et 9594-C (compartiment aval réduit), réalisés dans des zones non impactées et servant de « référence » du milieu sédimentaire non lixivifié.

Dans le but d'estimer l'impact de l'exploitation sur la minéralogie des sables, l'accent a été mis tout d'abord sur la recherche de minéraux smectitiques, sur leur semi-quantification, ainsi que sur la caractérisation des autres minéraux néoformés. Enfin, des observations pétrographiques et des mesures pétro-physiques ont été réalisées pour déterminer si des changements dans l'organisation texturale du matériau pouvaient impacter sa réactivité (effet de « clogging » ou de passivation de surfaces).

Minéralogie et pétrographie des argiles

Les mesures (DRX, NIR et observations MEB) faites sur les échantillons de site provenant de forages réalisés dans des formations lixiviées montrent la présence systématique de smectite et de kaolinite. Cette observation indique une relativement bonne stabilité de ces minéraux en contexte acide, et ce même après plusieurs années de contact avec les solutions servant à l'exploitation. Si ces minéraux sont présents dans l'ensemble des échantillons analysés, une approche semi-quantitative a été utilisée afin d'estimer les proportions de smectites dans les roches avant et après lixiviation. La complexité des mélanges minéralogiques dans les fractions fines des sables du Kazakhstan (voir Section III.2) et le faible pourcentage des minéraux argileux gonflants dans ces roches ne permet pas une quantification précise de la masse de smectites dans les échantillons lixiviiés. Cependant il a été possible d'estimer indirectement si la quantité de smectites a été impactée par la circulation de fluides acides dans les sables des formations exploitées, à partir de mesures des quantités relatives de kaolinite et de smectite. En effet, la kaolinite se dissolvant au minimum dix fois moins vite que les minéraux de la famille des smectites (voir Section IV.1.3), une dissolution préférentielle de la smectite devrait logiquement impacter le rapport kaolinite/smectite (K/S) qui peut être estimé par des méthodes de spectrométrie infrarouge.

L'approche semi-quantitative utilisée est basée sur l'analyse numérique (déconvolution) du profil d'une région d'intérêt des spectres NIR. Elle a été développée dans le cadre de la thèse en cours de Benoit HEBERT (Hebert et al., 2015). Une série de sables reconstitués a été

fabriquée par mélange de quartz avec des quantités contrôlées de kaolinite et smectite. A partir des spectres NIR acquis sur ces échantillons, plusieurs paramètres spectraux sont déterminés (aires de bandes d'absorption); puis un indice est déterminé à partir du rapport entre les bandes IR caractéristiques de la kaolinite et de la smectite. Ce rapport est ensuite corrélé au rapport des masses de kaolinite et de smectite présent dans chaque échantillon de la série reconstituée. Une courbe d'étalonnage (abaque) est ainsi établie pour permettre l'estimation du rapport kaolinite/smectite dans des sables naturels sur la base du traitement de leurs spectres NIR. L'erreur associée à ces mesures a été estimée à +/- 5% (Hebert et al., 2015). 17 échantillons provenant de 3 forages dits de référence (10 échantillons de 2 forages réalisés en aval réduit, 7 échantillons d'un forage réalisé en zone minéralisée) et 11 échantillons de 3 forages réalisés au sein de formations acidifiées ont été analysés. Les résultats sont reportés dans le Tableau IV-3. Des valeurs moyennes de rapport K/S calculées pour chaque forage ainsi que pour chaque type de facies granulométrique (sables fins, moyens et grossiers) sont aussi proposées dans ce tableau.

Forages de « référence » - Les moyennes des rapports K/S par forage (0,64, 0,71 et 0,72) et les valeurs minimum et maximum sont relativement proches pour les trois forages réalisés dans les sables non acidifiés. Cependant, on peut observer une grande dispersion des valeurs au sein de chaque forage, avec par exemple des valeurs variant de 0,08 (environ 90% de smectite/10% de kaolinite) à 1,43 (environ 40% de smectite/50% de kaolinite) pour le forage 3162 du compartiment aval réduit. Cette dispersion est aussi observée entre les échantillons provenant de facies proches, que se soit au sein du même forage (K/S de 0,18 à 1,32 pour les sables fins du forage 2853) ou entre forages (K/S de 0,23 à 1,43 pour l'ensemble des sables moyens). Si pour les sables fins il n'y a pas de différence importante entre les échantillons provenant de la zone minéralisée et ceux provenant de la zone aval réduit, la comparaison ne peut être faite entre aval réduit et minéralisé pour les sables moyens et grossiers de par le manque d'échantillons de sables grossiers en aval et de sables moyens en zone minéralisée. De façon générale, si peu de différences apparaissent entre les rapports K/S des sables moyens et des sables fins (respectivement 0,81 et 0,78), les sables grossiers présentent des ratios K/S plus faibles (0,37 en moyenne). Cette dispersion des rapports K/S observée au sein des forages de référence est probablement due à la variabilité des facies sédimentaires rencontrés au sein de la formation d'intérêt.

Forages en milieu « lixivier » - De façon générale, la dispersion des rapports K/S calculés pour les trois forages réalisés dans des formations lixivierées (de 0,12 à 1,68) est sensiblement la même que pour les forages de référence (de 0,08 à 1,43). Les moyennes des ratios K/S calculés pour les trois forages (0,34, 0,95 et 1,20) montrent une plus grande variabilité que pour les moyennes des forages de référence (0,64, 0,71 et 0,72). La plus faible moyenne pour le forage 3158 (0,34) s'explique par la présence de nombreux échantillons à la granulométrie grossière, qui ont tendance à présenter des ratios K/S plus faibles que les autres facies. Les valeurs moyennes de 0,95 et 1,20 pour les forages 9594-A et 9594-B (0,95 et 1,20) sont cependant légèrement supérieures aux moyennes relevées pour les forages de référence (0,64 à 0,72). Cette différence peut s'expliquer par le faible nombre d'échantillons analysés pour ces forages et l'absence de facies grossiers, présentant des ratios K/S faibles. L'observation des moyennes calculées par

type de facies donnent des résultats très proches de ceux obtenus sur des sables non impactés par l'exploitation pour des sables fins et grossiers. Pour ce qui est des sables moyens, la valeur de 1,03 est légèrement supérieure à celle de 0,81 calculée pour les sables moyens des forages de référence. Ces valeurs correspondent à un pourcentage relatif de smectite de 50% pour les sables moyens des formations lixivierées et de 55% pour ceux des formations de référence. Cette différence de 5% est peu significative car de l'ordre de l'erreur relative de la technique d'analyse.

Table IV- 3. Liste des ratios kaolinite/smectite des sables des formations exploitées par ISR obtenus par traitement des spectres proche infrarouge. A-Comparaison est effectuée entre les différents forages. B- Comparaison entre (1) les différents facies (sables fins, moyens, grossiers) et (2) zones non impactées (réduite ou minéralisée) et impactées par l'exploitation (forage au sein des cellules exploitées).

A	Sables		
	Echantillon	Ratio K/S	Moyenne (min-max)
Non-acidifié	Aval	Forage 3162	
		3162-2	0,16
		3162-4	0,08
		3162-6	0,54
		3162-7	1,43
	Minéralisé	Monolythe 1	0,99
		Forage 9594-C	
		C2	1,30
		C5	1,09
		C11	0,39
Acidifié	Minéralisé	Forage 2853	
		2853-2	0,18
		2853-3	0,55
		2853-4	1,25
		2853-5	0,35
		2853-6	0,48
		2853-7	1,32
		2853-8	0,92
	Minéralisé	Forage 3158	
		3158-2	0,25
		3158-7	0,14
		3158-10	0,12
		3158-14	0,84
Impacté	Minéralisé	9594-A	
		A4	0,22
		A5	1,31
		A16	1,02
		9594-B	
		B8	1,18
		B15	1,68
		B26	1,03
		B30	0,89
		1,20 (0,89-1,68)	

B	Sables		
	Fins	Moyens	Grossiers
Non-acidifié (total)	0,78 (0,16-1,32)	0,81 (0,23-1,43)	0,37 (0,08-0,55)
Non-acidifié aval	0,60 (0,16-1,09)	0,81 (0,23-1,43)	0,08
Non-acidifié minéralisé	0,92 (0,18-1,32)	-	0,46 (0,35-0,55)
Acidifié	0,88 (0,14-1,31)	1,03 (0,22-1,68)	0,40 (0,12-0,84)

Sont reportées les moyennes, et entre parenthèses les valeurs minimales et maximales

La grande dispersion des rapports K/S des échantillons des forages de référence est sensiblement la même que celle observée pour les échantillons des forages réalisés au sein de cellules exploitées. Il n'est donc pas possible de faire ressortir un impact significatif de l'exploitation par ISR sur la quantité relative de smectite vis-à-vis de la kaolinite. Si le faible nombre d'échantillons traités permet parfois de ne calculer des moyennes qu'à partir d'un faible nombre de valeurs, il est peu probable que plus de mesures permettent d'obtenir des résultats différents de par la grande variabilité déjà observée. Un des facteurs limitant quant à l'interprétation des résultats obtenus sur les échantillons provenant de formations impactées par l'exploitation, est lié à la méconnaissance de la durée réelle d'exposition aux solutions acides et de la valeur du pH des solutions dans ces sables à l'échelle locale de chaque échantillon. Il ne fait aucun doute qu'à grande échelle celle-ci varie en fonction de l'architecture du réseau de perméabilité et de l'hydrodynamique du panache acide entre le sommet et la base de la série réservoir. En conséquence nos observations ne peuvent pas être directement corrélées au degré de « lixiviation » de chaque échantillon.

Cependant, même s'il n'y a pas d'évidence d'une dissolution importante de la smectite après lixiviation acide, les observations pétrographiques suggèrent une forte réorganisation texturale du matériel argileux. En effet, les recouvrements par les voiles de smectite des grains détritiques et de la kaolinite qui avaient été mis en évidence dans les sables des forages non acidifiés (voir Sections II) sont beaucoup plus difficiles à observer dans les sables acidifiés. Quelques illustrations des différences observées entre des sables de l'aval du front (réduit) et des sables minéralisés acidifiés sont reportées Figure IV-13. On retrouve notamment de nombreux grains détritiques sans recouvrement argileux et des vermicules de kaolinite sans association de smectites (Figure IV-13a à 13d). Si la smectite n'a pas été dissoute en proportion importante, ces observations plaident pour un déplacement de ces smectites (transport particulaire) et une réorganisation texturale des voiles de smectites, formant des amas, dans la porosité (Figure IV-13e et 13f).

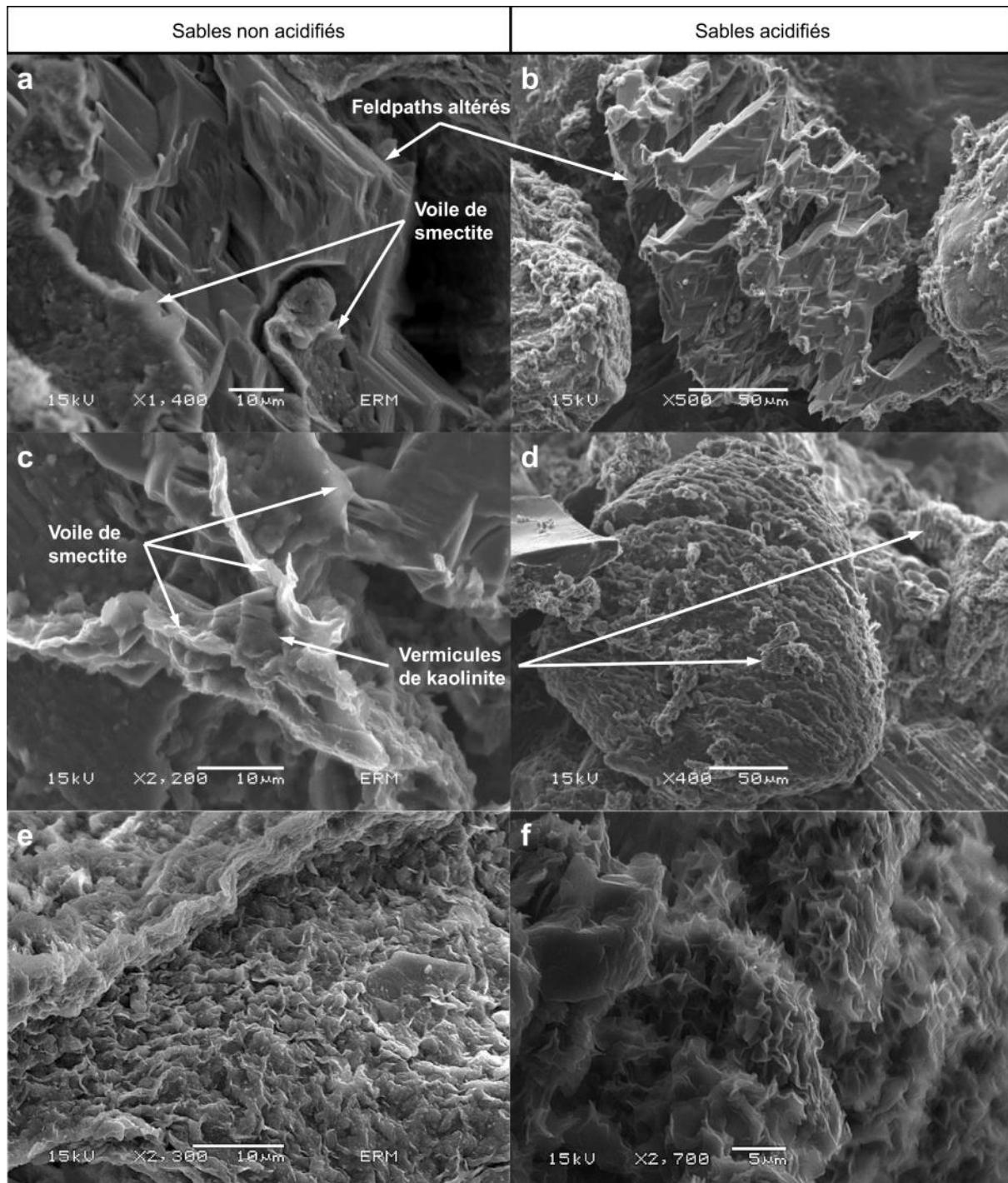


Figure IV-13. Observation au MEB (en mode électrons rétrodiffusés) de la surfaces des minéraux détritiques (feldpaths, quartz) et caractérisation des revêtements argileux. a, c, et e : sables non lixivierés (forage 9594-C). b, d et f : sables lixivierés (forages 9594-A et B). a et c) Voiles de smectite à la surface d'un feldspath détritique altéré et en recouvrement de vermicules de kaolinites (sables non acidifiés). b et d) absence de voiles de smectites à la surface des grains détritiques et des vermicules de kaolinite (sables acidifiés). e) Voile de smectite à la surface d'un grain détritique (sables non acidifiés) et f) amas de minéraux smectitiques au cœur de la porosité (sables acidifiés).

Caractérisation des sulfates hydratés néoformés

De nombreux sulfates ont été identifiés lors des observations minéralogiques et pétrographiques des sables ayant subi l'attaque acide.. Ces néoformations qui seraient dues à l'activité ISR ont donc été recherchées et leur origine discutée. Un premier constat de nos observations est qu'il y a également des occurrences de sulfates dans des échantillons n'ayant jamais été en contact avec les fluides d'exploitation. Il y a probablement eu un effet de fluides oxydants qui ont circulé localement en zone réduite et/ou un effet d'oxydation des échantillons réduits lors du prélèvement qui se traduit par exemple par la dissolution de la pyrite (Figure IV-14a), l'acidification locale des solutions et la néoformation de sulfates hydratés (entre autres du gypse). Ceci s'observe particulièrement bien dans les échantillons non impactés par la lixiviation qui sont riches en pyrite comme le 9594-C-11 dans lequel on retrouve gypse (sulfate de Ca) (Figure IV-14b), et mélantérite (sulfate de Fe, une seule observation). La présence de gypse a été mise en évidence soit par observations MEB soit par les diffractogrammes RX obtenues à partie des fractions fines de la roche. Le gypse est généralement présent en trop faible quantité pour être identifié en proche infra-rouge ou en diffraction RX sur roche totale. A l'inverse les sulfates hydratés qui sont présents en grande quantité dans les échantillons provenant des forages réalisés dans les zones lixivierées sont identifiables par les méthodes de caractérisation pré-citées.

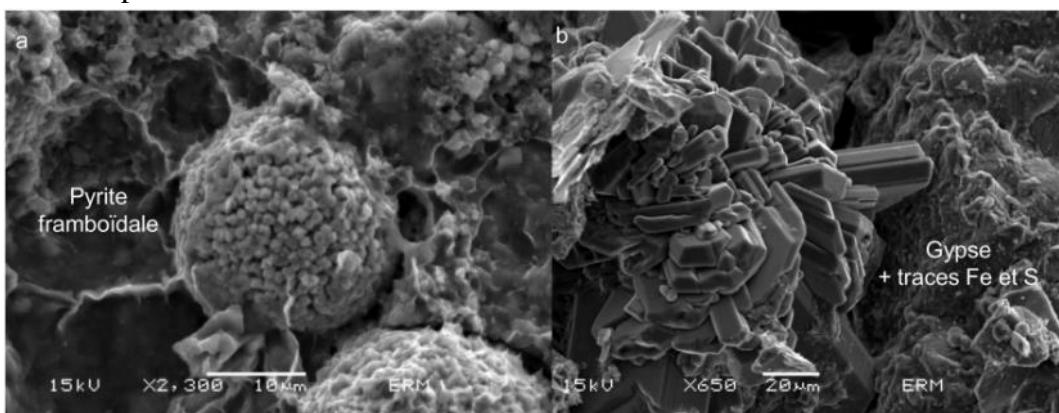


Figure IV-14. a) Mise en évidence par observation au MEB (en mode électrons rétrodiffusés) de pyrites « framboïdales » dans les échantillons de l'aval réduit (9594-C-21), à l'origine de mécanismes d'acidification locale après oxydation. **b)** Mise en évidence de la présence gypse dans un échantillon de l'aval réduit non impacté par l'ISR (9594-C-11), probablement due à l'oxydation de la pyrite.

Dans les compartiments non impactés par la lixiviation acide, le gypse a été observé ponctuellement dans des sites d'altération de la pyrite de plusieurs échantillons provenant de la zone aval du front (Figure IV-4 b), et la mélantérite (sulfate de fer hydraté) a été identifié par DRX dans un seul échantillon (Annexe A). Les sulfates hydratés ont été observés en plus grande abondance et plus grande variété dans les échantillons provenant des formations impactées par la lixiviation acide. La liste des échantillons dans lesquels des sulfates hydratés ont été caractérisés et la nature des sulfates hydratés identifiés sont reportées dans le Tableau A-1 dans l'Annexe A. Quelques critères d'identification de ces sulfates par NIR et DRX de roche totale sont également présentés dans les Figures A-1 et A-2 aussi en Annexe A. Trois types de sulfates prédominent : le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), les sulfates contenant du fer (e.g., jarosite) et des sulfates contenant de l'aluminium et de l'ammonium (type tschermigite). Si le gypse est un minéral commun dans ces échantillons, les deux autres types de sulfates hydratés sont distribués de

manière plus ponctuelle. La dissolution de carbonates et des plagioclases peut expliquer les concentrations en Ca^{2+} aqueux de l'ordre de 10^{-2} mol/L dans les eaux impactées et donc être la source du calcium permettant la formation importante de gypse. Concernant la formation de sulfates de fer hydratés, l'origine du fer peut être variée: a) la dissolution de la pyrite en zone aval réduite du front, b) la dissolution de la goethite en zone oxydée, et c) la dissolution des minéraux argileux porteurs de fer, comme la smectite qui possède du fer en position octaédrique. Certaines analyses DRX et NIR ont mis en évidence des sulfates riches en aluminium (tschermigite) et des observations MEB-EDS ont indiqué des concentrations élevées à la fois d'aluminium et de fer au sein de certains sulfates. L'aluminium, parfois présent en forte concentration dans les eaux de site impactées (jusqu'à $4 \cdot 10^{-2}$ mol/L) provient probablement de la dissolution des alumino-silicates : feldspaths et minéraux argileux. La tschermigite est un cas un peu particulier de sulfate d'aluminium qui intègre des ions ammonium dans sa structure (échantillon 9594-B-21). Ce type de minéral a également été caractérisé aussi dans des encroûtements précipités sur des équipements de pompages présents dans les puits (pompes immergées). Des analyses élémentaires réalisées sur ces dépôts (mesure de N total – non montré) indiquent une concentration d'azote d'environ 1% dans ces dépôts. La présence occasionnelle de NH_4^+ de l'ordre de 10^{-3} mol/L a été vérifiée dans les eaux du site minier (Descostes et Phrommavanh, 2011).

Au delà de la caractérisation des minéraux argileux et des sulfates, l'acquisition de spectres NIR sur des échantillons minéralisés ayant subi l'attaque acide permet également d'évaluer l'efficacité de la lixiviation du minerai. En effet, la coffinite (USiO_4) est une des phases porteuses majeures de la minéralisation dans les sables du Kazakhstan possède une signature NIR qui peut être facilement identifiée (voir article Baron et al., 2014 présenté en Annexe B). Le fait qu'une signature spectrale de ce minéral persiste dans certains échantillons, riches en sulfates, ayant subi l'attaque acide pendant plusieurs années (Annexe B) montre que le processus de lixiviation du minerai n'est pas complet. Des observations MEB démontrent que, dans ces échantillons, des cristaux de coffinite persistent dans le ciment sulfaté constitué de gypse et des sulfates Al/Fe (Figure IV-15). Le recouvrement des grains de coffinite par ces sulfates peut expliquer pourquoi ces grains ont été préservés lors de l'attaque acide et pose la question d'une possible passivation des surfaces des minéraux réactifs par les dépôts des sulfates.

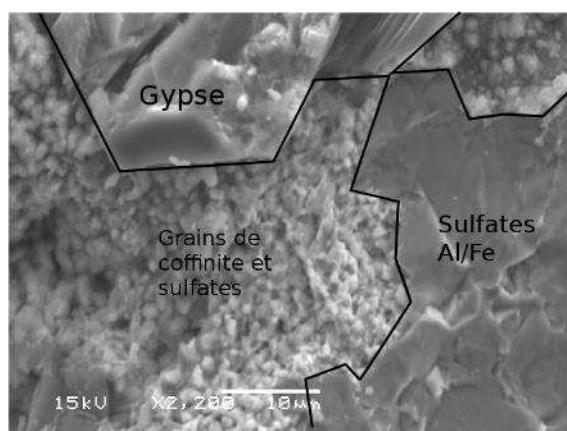


Figure IV-15. Mise en évidence par observations MEB de la subsistance de phases uranifères (coffinite) dans les échantillons provenants des formations lixiviees. La coffinite est associée à des dépôts de gypse et de sulfates Al/Fe (échantillon 9594-B22 – riche en carbonates).

Mesures pétro-physiques

Les propriétés pétro-physiques telles que la porosité ou la perméabilité sont des paramètres clés de la réactivité de la roche qui pourraient être modifiés par le transport particulaire et/ou la précipitation de nouvelles phases tels les sulfates (processus de « clogging », Ben Simon, 2011). Cependant, la mesure de la porosité et la perméabilité des échantillons peu consolidés est difficile car la structure des roches ne peut pas être conservée faute de cohésion entre les grains. Vu les difficultés à maintenir la cohésion des échantillons, aucune des méthodes classiquement utilisées qui nécessitent l'intrusion d'un liquide dans le réseau de pores ne permet de préserver suffisamment la structure initiale de l'échantillon. Il a donc été décidé de recourir à une méthode non destructive combinant l'imagerie par micro-tomographie de rayons X (μ CT) et la pycnométrie au gaz (Hélium, pycno-He). Ce travail a fait l'objet d'un développement méthodologique présenté ici :

Effective porosity measurements of poorly consolidated materials using nondestructive methods

Publié dans Engineering Geology sous forme de note technique

Sous presse. doi: 10.1016/j.enggeo.2016.02.007

Robin Valentin^{1,2*}, Sardini Paul¹, Mazurier, Arnaud¹, Regnault Olivier² & Descostes Michael²

¹ Université de Poitiers/CNRS, UMR 7285 IC2MP, équipe HydrASA, Bat. B8 rue Albert TURPAIN, TSA 51106 - 86073 Poitiers CEDEX 9, France

² AREVA Mines, Research and Development Department. Tour AREVA, 1, place Jean Millier 92084 Paris La Défense Cedex, France.

*Corresponding author: V. Robin (valentin.robin@univ-poitiers.fr)

ABSTRACT

The porosity characterization of poorly consolidated sediments or soils is a key factor in understanding fluid flow and geochemical processes in surface and subsurface environments. However, porosity quantification is a challenging task due to the low cohesion of the extracted sample. In this study, we proposed and assessed a method combining X-ray computed micro-tomography (μ CT) and He-gas pycnometry for the measurement of connected porosity in unconsolidated subsurface sands. The principle is based on the calculation of the total sample volume from reconstructed μ CT volume and the measurement of the solid volume from He-gas pycnometry. Disaggregation of the sample may occur during handling and is taken into account by correcting the μ CT volume using image processing. The measurements obtained for reference consolidated sandstone were compared with those obtained from water absorption under vacuum. The use of such nondestructive techniques offers the advantage of preserving loose sample structure. Moreover, it is a rapid and simple method that requires no sample preparation and could be easily implemented as routine analysis.

1. INTRODUCTION

Anthropic activities, such as industrial and mining activities, impact the composition of surface and subsurface water resources. Accurate petrophysical characterizations of soils and shallow subsurface reservoir rocks, such as effective porosity and pore connectivity, are required to understand the mobility of contaminants in natural environments and the geochemical processes involved in water/rock interactions. The solid framework of these materials can be very fragile, depending on its consolidation state. The framework usually consists of aggregates of finely divided minerals (*e.g.*, clays), detrital grains, and sometimes includes organic matter. The porosity characterization of a sample should preserve its fragile structure and should include consideration of microporosity. Many efficient methods are commonly used to quantify the porosity of consolidated materials; however, these methods are often invasive, and sample damage is often suspected when such methods are applied on poorly consolidated samples. Porosity, permeability, and pore connectivity data are typically obtained from laboratory measurements by using either image analysis techniques (*e.g.*, Scanning Electron Microscopy (SEM), electron microprobe, ^{14}C -PMMA method, X-ray computed micro-tomography (μCT) (Bruand et al. 1996; Lindquist et al. 2000; Sammaljärvi et al. 2012; Cnudde and Boone 2013; Sardini et al. 2015), chemical or physical measurements using fluid intrusion (*e.g.*, mercury intrusion, water pycnometry, diffusion of tracers) (Tullborg and Larson 2006; Descostes et al. 2008 and references therein), or coupling several of these approaches (*e.g.*, mercury intrusion and μCT or μCT and ^{14}C -PMMA) (Cnudde et al. 2009; Voutilainen et al. 2012; Fusi and Martinez-Martinez 2013). However, these data can be difficult to obtain from poorly consolidated samples because the simple and traditional measurement of porosity involves intrusion of liquids into the pores, which is a process that can substantially alter the structure of a poorly consolidated sample. Structural damage is enhanced when the sample exhibits petrologic variations at centimetric scale (*e.g.*, fine sedimentary facies). Moreover, the use of traditional imaging methods (*i.e.*, μCT and SEM) alone cannot resolve the microporosity of clays and/or organic matter (lignite) aggregates (Pret et al. 2010). In addition to the fact that sample preparation for SEM or microprobe evaluation requires the intrusion of resin inside the sample, it also requires a careful and cumbersome preparation, which is often suspected to alter the pore structure of the rock.

In this context, we propose a nondestructive method that allows bulk connected porosity measurements of poorly consolidated samples containing finely divided components.

In this study, the connected porosity of very poorly consolidated sands from the Chu-Saryssu basin (South Central Kazakhstan) was obtained by combining two nondestructive techniques. The methodology is based on gas (helium) pycnometry measurements and image analysis of X-ray computed microtomographic data and does not require any impregnation of the sample. The procedure was initially validated on a coherent reference material (Fontainebleau sandstone) that had been previously characterized by water gravimetry. This method provides accurate porosity measurements on small samples with minor alteration of their initial structure regardless of the size distribution of the pores. A rapid and convenient procedure without any specific sample preparation is proposed below for porosity measurements of materials with low levels of cohesivity.

2. MATERIALS

Poorly consolidated medium sand of Eocene sandy deposits from the Chu-Saryssu basin (Kazakhstan) was studied previously (Robin et al. 2015a). Estimating the porosity of these deposits is of prime interest in a context of mining environment remediation because acidic solutions had been injected into this sand formation to extract uranium (ISR process) (Robin et al. 2015b). The sandy deposits are mainly composed of quartz, feldspars and micas coated by clay minerals (smectite and kaolinite). The intergranular porosity sometimes appears filled with a fine polycrystalline matrix composed of clay minerals and fragments of detrital minerals (Robin et al. 2015a). The detrital minerals are also accompanied to a certain degree by disseminated organic remains (brown coal). Therefore, the sands exhibit a wide range of pore sizes, from micropores (<2 nm) in clay matrix, to macropores (>50 nm) (Robin et al. 2015a). Three samples with volumes of less than 1 cm^3 were used in this study for a reproducibility test and for testing the effect of the drying temperature. Two samples were dried for two days at 60°C (KzM1_1 and 3) and one sample at 105°C (KzM1_2). Because of the low cohesion of the sand, the samples were extracted from a freshly drilled core (7-cm diameter) using a knife. Care was taken to avoid damage to the samples during this last step because the shearing of the rock during this extraction should hypothetically create damage on the sliced surfaces. However, according to the μCT observations, no major damage was observed.

Two blocks of Fontainebleau sandstone (France) were used for validation of the proposed procedure by measuring porosity by using usual technique. This Oligocene age (Stampian) sandstone is almost exclusively composed of quartz ($>99\%$) (Bourbie and Zinszner 1985). The porosity of the Fontainebleau sandstone has been extensively studied using different techniques (*e.g.*, mercury intrusion, water absorption under vacuum, μCT segmentation) and the results of the studies have shown a wide and similar range of porosity values, from 2 to 30 %, depending on the sample consolidation, and without variation of the grain size (Bourbie and Zinszner 1985; Fredrich et al. 1993; Lindquist et al. 2000, among others). For samples with porosity values higher than 10%, it has been shown that both the connected and total porosity are similar (Lindquist et al. 2000). The two samples used in this study were collected from highly consolidated sandstones that did not display any fine-grained matrices.

3. METHODS

3.1. μCT analysis and image processing

X-ray computed microtomography was performed on unconsolidated sands samples with a VISCOM X8050 microtomograph available at the University of Poitiers. Radiographs were acquired on a 360-degree angular range using a 0.4-degree angular step (thereby leading to the acquisition of 900 radiographs), for an acquisition time of approximately one hour. Twenty white images were also acquired to use for the flat-field correction (each radiograph was divided by the average white image). A set of radiographs of a test pattern (mire) was also collected for accurate determination of the system geometry used during image acquisition. Before sample reconstruction, an attenuation of ring artifacts was performed using the Boin and Haibel (2006) algorithm. Sample reconstruction was performed using DigiCT v.2.4.1. software

(DIGISENS) with a filtered back projection image-reconstruction algorithm. The final resolution of the isotropic voxels ranged from 12.18 to 21.62 μm .

The image analysis of the μCT data was performed in 3D using AphelionTM software, which operates for two- or three-dimensional images. The different image analysis operators used for filtering and analyzing the volume images are described in Appendix A (the entire imaging sequence used for determining rock porosity is described Section 4); these operators are described in more detail by Pirard and Sardini (2011), Russ (2011) and Soille (2013).

3.2. He-gas pycnometry

The volumes occupied by the grains of the samples were measured using a Micromeritics AccuPyc 1330 He pycnometer. Several measurements were performed for each sample (repeatability tests) until the standard deviation between three consecutive measurements was less than one cubic millimeter. The maximum sample size was determined by the size of the He-pycnometer sample holder, which was approximately 10.7 cm^3 (1.85 cm diameter \times 3.98 cm height for standard sample holder).

3.3. Water absorption under vacuum

Porosity measurements were performed on the reference consolidated sandstone using a method adapted from Flint and Flint (2002). A sample's pore volume is determined from the difference in weight under dry and water-saturated conditions, which is obtained after water saturation of the sample under vacuum. The total volume of the sample can be determined by submerging the saturated sample in water and then weighing it. The weight corresponds to the volume of displaced water. This measurement was not performed on the sand samples from Kazakhstan because the samples would have been totally disaggregated when placed into water.

3.4. Water pycnometry

Coating samples with paraffin is typically used for analysis of unconsolidated samples. The final mass is then corrected for the mass of sample lost during the handling (Blake and Hartge 1986; Rossi et al. 2008). Water pycnometry can be used to measure the total volume of the sample (solid and pore volume) after coating the sample with paraffin. The total sample volume can be determined from the volume of water displaced by the immersed sample that has been embedded with paraffin to prevent the intrusion of water into the pore space. The displaced volume is obtained by weight measurements and is corrected for the volume of paraffin used for the embedding. This sample volume is then used to obtain a second estimation of the porosity and can be compared to the nondestructive method proposed in this study.

4. GENERAL PRINCIPLE OF THE METHOD AND CALCULATIONS

The samples from Kazakhstan exhibit large (100–300 μm), unconnected quartz and feldspars grains in 2D, forming large intergranular porosity (Figure IV-16). Accurate segmentation of the pore space at the scale of the SEM observations (in black, Figure IV-16) is not possible due to the presence of highly microporous and fine polycrystalline matrices mainly composed of clay minerals.

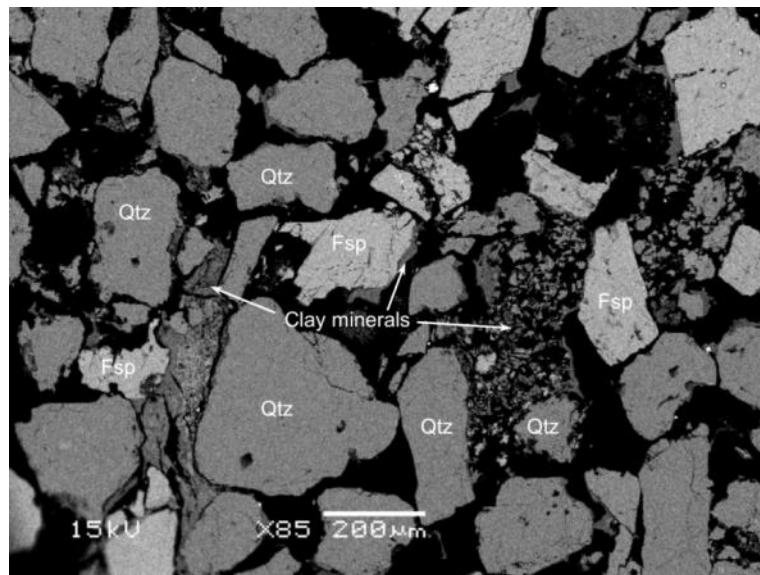


Figure IV-16. Back-scattered SEM image of a polished section of a medium sand sample (poorly consolidated Eocene formations, Chu-Saryssu basin, Kazakhstan). Large quartz (Qtz) and feldspars (Fsp) unconnected grains along a 2D plane, and fine microporous clay matrix and coatings.

A porosity measurement method is proposed based on the evaluation of the total volume of the sample obtained from μ CT volume analysis ($V_{\mu\text{CT}}$), the measurement of the solid volume from He-gas pycnometry ($V_{\text{Hepyc.}}$), and the evaluation of the volume of grains that separated from the sample during handling (V_g). Because the samples can be easily disaggregated, they were placed in small polyethylene (PE) vials (12-mm diameter) after extraction from the main bore core. Plastic vials were chosen because the X-ray absorption factor of the PE is low compared to silicate vials, which enables an easy distinction between vial and rock. However, in carefully placing each of the samples in a vial, a small amount of grains separated from the main sample volume and fell to the bottom of the vial (Figure IV-17a). The quantification of the volume occupied by the pore space accessible to the gas is then determined by subtracting the solid volume of the non-disaggregated sample ($V_{\text{Hepyc.}} - V_g$) from the total volume of the sample: $V_{\text{pores}} = V_{\mu\text{CT}} - (V_{\text{Hepyc.}} - V_g)$. The effective porosity is then the ratio of the accessible (connected) pore volume to the total volume of the sample:

$$\Phi_{\text{effective}} = \frac{V_{\mu\text{CT}} - (V_{\text{Hepyc.}} - V_g)}{V_{\mu\text{CT}}}$$

Because the segmentation of the total volume ($V_{\mu\text{CT}}$) and the volume of fallen grains (V_g) cannot be performed using a simple thresholding by boundary (Figures IV-17b and IV-17c), these two values were obtained from the initial grey level volume using an image processing routine, which is detailed below. This procedure is crucial in estimating the error introduced by the calculation of the volume of the loose grains that were separated from the sample. Accordingly, the relevance of correcting the μ CT and He-gas pycnometry measurements using V_g can depend on: (1) the degree of disaggregation of the sample, and (2) the accuracy of the measurement needed for the application of interest. The amount of grains separated from the solid and its impact on the porosity values obtained in the case of the sands from Kazakhstan are discussed in section 5.2.

$V_{\mu CT}$ (Figure IV-17d) and V_g (Figure IV-17e) were calculated by multiplying the corresponding total number of voxels of these two respective sets by the volume of the elementary voxel. The solid volume obtained by He-gas pycnometry was also corrected from the vial volume.

The method enabling the determination of $V_{\mu CT}$ and V_g from the initial grey level volume is detailed in four main successive steps, which are presented in Appendix A:

1. Suppression of fallen grains through the under-segmentation of the sample. This step is provided by thresholding and reconstruction operators (steps b - d, Appendix A)
2. Restoration of the initial sample volume. This step was notably complex because some fallen grains observed as disconnected from the main volume were stuck to this volume. Two steps of geodesic dilations were used, together with an over thresholding of the entire sample (steps e - i, Appendix A)
3. Morphological closing to determine a convex hull, which optimally defines the sample volume $V_{\mu CT}$. The size of the largest pore found in the sample was chosen as the closing size (step j, Appendix A). The closing size can be drastically reduced if the material only exhibits micropores, implying a gain of computational time.
4. Suppression of holes that eventually remain in the sample (step k, Appendix A).

Because the uncertainty in He-gas pycnometry measurements is essentially null (<1%, based on reproducibility tests and measurements of calibrated standards), the uncertainty associated with the final porosity is primarily due to $V_{\mu CT}$, which is impacted by the different stages of thresholding and the closing. Sensibility tests of related parameters were performed for each type of sample (sandstone or unconsolidated sands), and the associated errors are presented in Table IV-4.

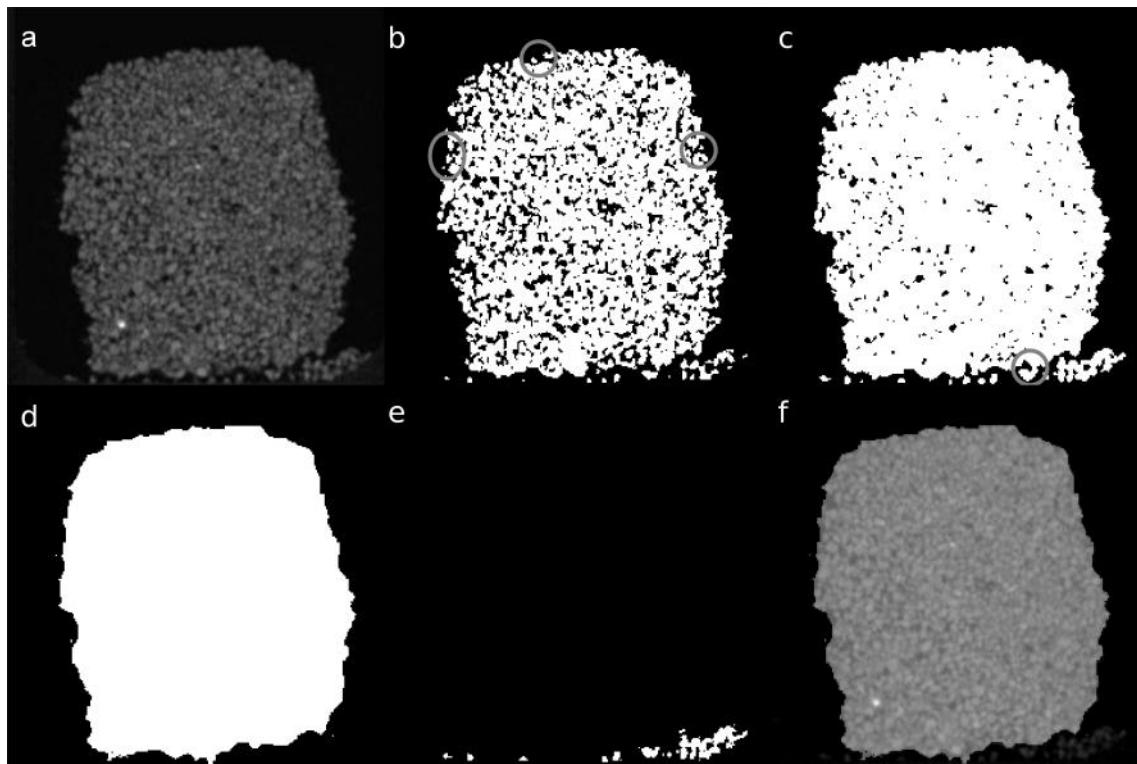


Figure IV-17. a) Extracted slice from μ CT reconstructed volume of sample KzM1_1. b and c) Example of under and over segmentation of the sample using a simple thresholding by boundary of the initial image. If the threshold value is too high (b) some grains part of the undisturbed sample are not connected in the final volume. If the threshold value is low enough to separate the fallen grains (c) some grains fallen from the sample are connected in the final volume. d) Slice extracted from the final sample volume ($V_{\mu\text{CT}}$) using the proposed method for sample segmentation (see Appendix A). e) Segmentation of the fallen grains (V_g) according to the proposed method used to correct the He-gas pycnometry volume. f) Over imposition of a slice of the final volume on an initial μ CT slice (a).

5. RESULTS

5.1. Validation of the procedure

To test the proposed method, porosity measurements were performed on consolidated materials (Fontainebleau sandstone) using water absorption under vacuum as a basis for comparison with subsequent μ CT and He-gas pycnometry measurements. The comparative results are presented in Table IV-4. The two samples evaluated indicate a variability of the porosity accessible to water molecules of 8.7 and 7.9% for sandstone 1 and sandstone 2, respectively. The average value is therefore equal to $8.3 \pm 0.4\%$. The procedure detailed in Section 4 was then applied to subfractions of these two samples. The results obtained from the coupling of μ CT and He-gas pycnometry indicate values of 8.2 ± 0.2 and $8.3 \pm 0.2\%$ for sandstone 1 and sandstone 2, respectively. These two values are in agreement with the average of the values obtained by water absorption under vacuum, and the difference falls into the error range associated with the image processing of the μ CT volumes. These results validate the approach presented in Section 4, which consists of the coupling of μ CT and He-gas pycnometry measurements.

5.2. Porosity measurements of unconsolidated sands from Kazakhstan

The computed porosity values and parameters obtained from μ CT and He-gas pycnometry are reported in Table IV-4. Discrimination between the preserved sample and separated grains for sample KzM1_1 is indicated by a 3D rendering image (Figure IV-18). Some parts on the sample edge were removed, even if the sample was handled only once during the entire procedure (Figures IV-17 and IV-18). However, the contribution of these grains separated from the sample to the total volume of the solid can be determined. For the measurements performed on each of the three samples of unconsolidated materials, the maximum volume of the fallen grains corresponded to 0.8% of $V_{\mu\text{CT}}$. Consequently, the impact of fallen grains on the computed porosity value is low (total estimated error of 1.1%, instead of 0.8% if V_g is considered in the calculations). For the following calculations, however, the correction for the fallen grains was taken into account.

The average effective porosity value determined for the three sand samples is equal to $32.6 \pm 0.8\%$, and the values ranged from 31.8% (for sample KzM1_1) to 33.4% (for sample KzM1_2). Because it was not possible to perform water absorption under vacuum on these samples due to their low degree of consolidation, we attempted to measure the total sample volume using water pycnometry after embedding the samples with paraffin. Measurements for sample KzM1_2 were not feasible because the sample structure was completely lost during the embedding. Measurements were performed for samples KzM1_1 and KzM1_3, and the results indicated porosity values of 17.3 and 25.8%, respectively. These values are lower than the values obtained from μ CT and He-gas pycnometry measurements. This large difference is due to a loss of the sample structure and a reorganization of the pore space during the sample embedding. Therefore, we do not consider water absorption or water pycnometry as reliable methods for the measurement of porosity of poorly consolidated materials. Note that, a limited number of samples were used and more measurements would be needed in order to assess the variability of the porosity values in the whole sand reservoir.

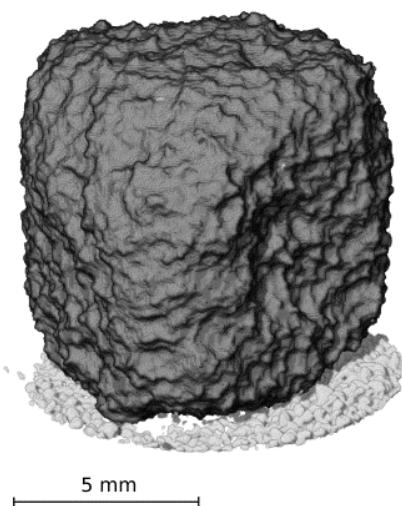


Figure IV-18. 3D visualization of the μ CT reconstructed volume after the use of mathematical morphology operators for segmentation of the undisturbed sample (dark gray) and the fallen grains (light gray).

Table IV- 4. μ CT and He-gas pycnometry results, and calculated pore volume and effective porosity for two consolidated sandstones (Fontainebleau sandstone) and three unconsolidated sands from Kazakhstan. Porosity values obtained from water saturation under vacuum conditions are also reported for the two reference samples for comparison with the proposed method.

Sample	Micro-CT measurements				$V_{\text{He}\text{pyc.}}$ (cm^3)	V_{pore} (cm^3)	$\Phi_{\text{effective}} (\%)$	Error	$\Phi_{\text{water}} (\%)$	
	Voxel size (μm)	V_{voxel} (cm^3)	Number of voxels ($N_{\mu\text{CT}}$)	$V_{\mu\text{CT}}$ (cm^3)						
<i>Fontainebleau sandstone</i>										
Sandstone 1	22.31	1,110E-08	1.988E+08	2.208	-	2.026	0.182	8.2	± 0.2	8.7
Sandstone 2	17.48	5.340E-09	1.728E+08	0.923	-	0.846	0.076	8.3	± 0.2	7.9
<i>Poorly consolidated sands</i>										
KzM1_1	12.18	1.805E-09	2.971E+08	0.536	0.002	0.367	0.171	31,8	± 0.8	-
KzM1_2	13.20	2.299E-09	2.599E+08	0.598	0.005	0.403	0.199	33.4	± 0.8	-
KzM1_3	12.68	2.038E-09	3.169E+08	0.646	0.005	0.440	0.211	32.7	± 0.8	-

6. DISCUSSION AND CONCLUSION

The effective porosities of poorly consolidated sands were obtained using the combination of μ CT and He-gas pycnometry measurements. These two nondestructive methods enable the quantification of connected porosity while preserving most of the sample structure. The proposed method was validated by comparing the porosity values of consolidated Fontainebleau sandstone samples obtained with the proposed method with values obtained by water absorption under vacuum. The proposed method can be applied to poorly consolidated materials with very heterogeneous grain size and multi-scale porosity. Such materials are characteristic of many surface and subsurface geological environments (from soils to sedimentary formations that were not deeply buried) and even mining activities products such as mine tailings.

This method is convenient because it can be conducted without any specific preparation of the sample, which is an advantage compared to the methods requiring sample impregnation and polishing such as SEM or electron microprobe analysis. Therefore, the sample structure is preserved during all preparation activities except the drying. If no effects are visible from the different drying temperatures used in this study (60°C and 105°C), shrinkage processes may occur for some clay-rich samples (shales or mudstones). If this happens, the effect of shrinkage needs to be taken into account and could be estimated by performing μ CT measurements before and after the drying. Moreover, the μ CT measurements are only used to obtain a “bulk” volume. No segmentation of the pore network is required and a quick scan of the sample is enough to reach the resolution needed for extracting the volume. Therefore, μ CT acquisitions for several samples can be performed at the same time, resulting in a considerable gain of time. Because the He-gas pycnometry measurement requires approximately twenty minutes for each sample, the proposed method is a noteworthy improvement compared to the water absorption method or other methods requiring a specific sample impregnation and preparation. A limitation of these techniques is the limited volume of the analyzed sample, which is due to the small size of the He-pycnometer sample holder used in this study (10.7 cm^3). This could be problematic if the representative volume of the material of interest is larger than this volume, but could be improved by using other equipments. Another limitation is that the pore size distribution cannot be evaluated using this method. Finally, μ CT is now commonly used in many research laboratories in the earth and material sciences; therefore, coupling μ CT measurements and He-

gas pycnometry could be easily implemented for measuring the porosity of materials in routine analysis.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors would like to acknowledge Dr Laurent CANER (IC₂MP Laboratory) for the information on water absorption method, Mr André BAUDET (P PRIME Institute) for the help on He-gas pycnometry measurements, and Ms Lucile GEORGIN for providing the Fontainebleau sandstone samples.

Appendix: Description of the image analysis operators used for filtering and analyzing the volume images and a schematic representation of the successive steps of the reconstruction of the sample volume using the method described in Section 4: Principles of the method.

APPENDIX

Four preprogrammed image analysis operators were used:

- Segmentation by boundary: an operator that consists of the use of a single threshold value T for determining if a voxel is within a given object class. In our case, if the grey level of a voxel is greater than or equal to T, then the considered voxel belongs to the object class. Otherwise, it does not belong to the object class.
- Closing: a classical mathematical morphology operator that consists of dilation followed by erosion. The kernel size of this neighbor filter controls the size of the largest object affected by the filter. For example, the closing size determines the largest eliminated hole of an object and also controls the smoothness of the filtered interface (Pirard and Sardini 2011). In this study, a closing operation was employed with spherical kernels.
- Geodesic dilation: an operator derived from classical mathematical morphology concepts. Geodesic dilation is called ‘geodesic’ because a set (called the mask) bounds the dilation according to the rules of the geodesic metric (Lantuéjoul and Beucher 1981). Therefore, the geodesic dilation of an initial set included in a mask, is defined by the normal dilation of this set, but it is confined to the mask. Reconstruction is an infinite geodesic dilation of the set in the mask. It was named “feature-based AND” operator by (Russ 2011). Reconstruction is extensively used in image processing.
- Fill Hole: this operator eliminates all holes contained in an object, regardless of their size. It is based on the reconstruction operator, beginning at the image border (Soille 2013).

With the exception of closing, all neighborhood operators were successfully applied in 3D using the 6-neighbor configuration. Boolean operators (Not, Or, And, XOr) were also employed for binary image combinations.

.

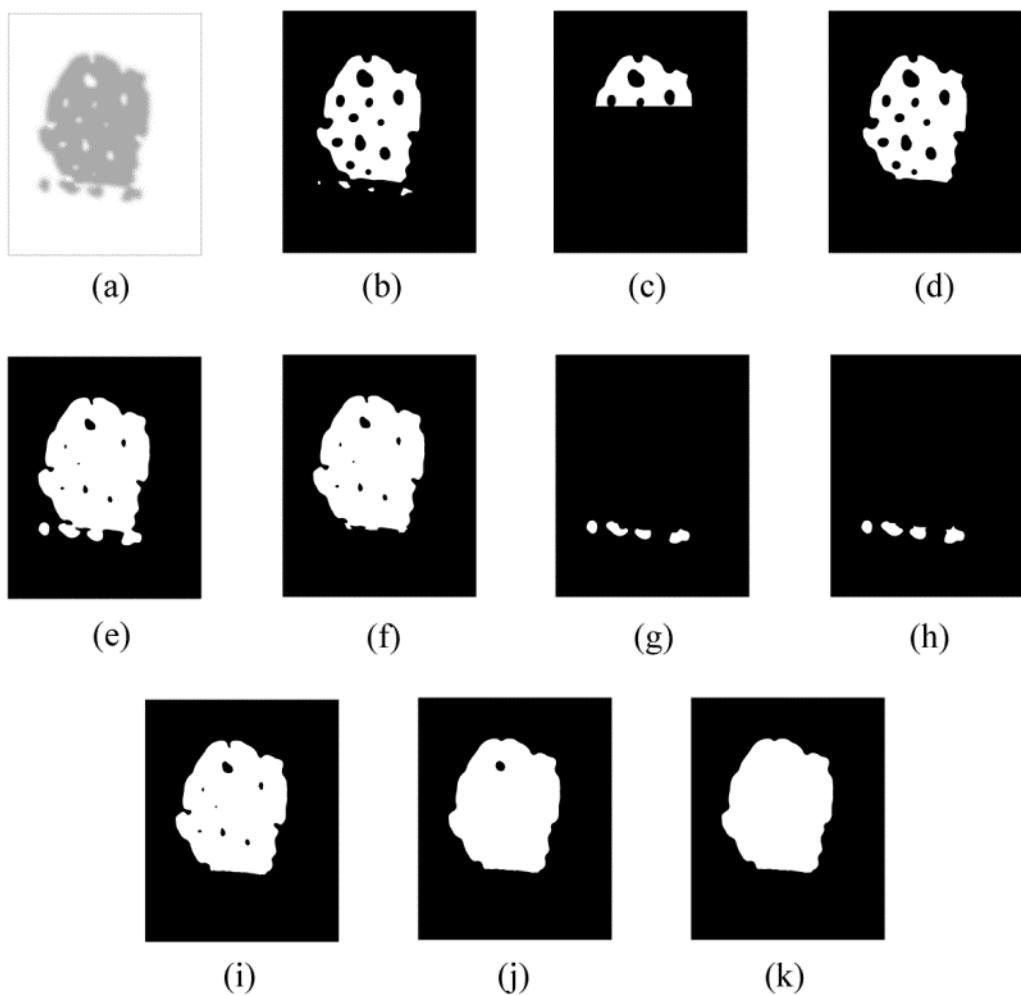


Figure IV-19. Simplified sketch of the main steps of the method described in Section 4. a) Initial μ CT reconstructed slice in gray level. b) Threshold at high value in order to disconnect in 3D the fallen grains to the unaltered sample volume. c) A mask is applied to define a superior/top portion of the sample which do not contain any fallen grains. d) Volume from c is reconstructed in image b. e) Threshold at low value, the whole sample is included. f) Geodesic dilatation of d in e, some fallen grains may be invaded. g) Use of boolean operators in order to extract the grains from e not included in f. h) geodesic dilatation of g in e in order to obtain all the fallen grains volume. i) Use of boolean operators in order to remove all the fallen grains from the sample volume obtained in f. j) Morphological closing of i. k) Filling of the remaining holes in j; this correspond to the total sample area of this μ CT reconstructed slice

Après avoir été validée par des mesures de porosité sur des échantillons de grés de références (grès de Fontainebleau) consolidés, l'approche proposée ici, basée sur le couplage μ CT et pycno-He, a permis de mesurer la porosité connectée d'échantillons de sables peu consolidés. Cette méthodologie permet même de prendre en compte la perte de cohésion de certains grains à la bordure de l'échantillon lors du passage d'un équipement à un autre grâce au traitement et à l'analyse d'image. Cette dernière mesure permet d'évaluer l'erreur associée à la perte de cohésion sur le résultat des calculs de la porosité connectée dans les matériaux peu consolidés.

Ce travail doit être considéré comme préliminaire car il ne concerne qu'une seule série d'échantillons provenant d'une même carotte (échantillon 3162-M1,) et pourrait être poursuivi sur un plus grand nombre d'échantillons. Cette étude démontrant que l'erreur relative entre plusieurs mesures répétées sur un même objet est faible (<1%), cette méthode pourrait donc être adaptée pour déterminer de faibles variations de porosité; i.e. évaluation de la variation de porosité au sein d'une série d'échantillons provenant de facies sédimentaires comparables et/ou évaluation de l'impact de la lixiviation acide sur la porosité des sables exploités.

Ce qu'il faut retenir :

L'étude des échantillons du site minier démontre que l'exploitation des gisements d'uranium par la méthode ISR ne semble pas avoir modifié la quantité de smectite de manière significative. A l'inverse, les observations pétrographiques faites au MEB montrent que l'organisation des smectites dans le réseau poral de la roche a été profondément modifiée par la lixiviation acide. Ces modifications sont accompagnées, de nombreuses cristallisations de sulfates hydratés (Ca : gypse, Fe et K : jarosite, Al et NH₄ : tschermigite). Ces différents processus peuvent potentiellement mener à une modification de la réactivité de la roche vis-à-vis des solutions circulant dans le réseau de pores (passivation de surfaces, « clogging », etc). La méthode permettant de mesurer la porosité des sables non consolidés qui a été mise au point durant cette étude devrait permettre d'évaluer par la suite si la porosité de ces matériaux est impactée significativement par la lixiviation acide.

Regard critique et perspectives – De façon générale, caractériser les changements minéralogiques et structuraux liés à l'acidification des sables exploités n'est pas trivial et la méthode adoptée ici présente plusieurs limites. Un des points limitant l'interprétation des résultats (comparaison des ratios K/S, comparaison des valeurs de porosités) est le choix des échantillons ayant servi de référence avant lixiviation. Le fait que les échantillons non impactés par l'attaque acide présentent une grande variabilité de rapport K/S et de valeurs de porosité, ne permet pas de dégager de différences significatives avec les échantillons provenant de formations acidifiées. En effet, il est difficile de déterminer si les différences observées entre deux forages sont dues à une variation d'ordre sédimentaire ou bien un effet de l'ISR. Ce manque de contraintes sur le point « zéro » avant attaque acide peut être comblé de plusieurs façons :

(1) En laboratoire : par la réalisation d'expériences de dissolution/transport sur « plugs » non perturbés, prélevés sur carottes. Ceci permettrait de conserver l'organisation du matériau proche de son état *in-situ* et de réaliser une caractérisation à petite échelle avant et après lixiviation. Sur ces échantillons, un profil de spectres NIR obtenus par réflexion sur le carotté avant et après attaque acide permettrait d'évaluer les effets de dissolution/transport par un suivi de l'évolution de la signature de la smectite. Des mesures de porosités pourraient également être obtenues avant et après lixiviation.

(2) Sur site : par la réalisation de deux forages au même endroit, l'un avant et l'autre après l'exploitation d'une cellule. Les échantillons prélevés dans les mêmes facies pourraient ainsi être directement comparés. Les mesures spectroscopiques ou pétro-physiques décrites dans ce chapitre pourraient être aussi appliquées afin d'évaluer les possibles modifications.

Conclusions et perspectives

Synthèse

Au cours de ce travail, la présence de minéraux beidellitiques dans des réservoirs gréseux à un stade précoce de la diagenèse (faible enfouissement) a pu être mise en évidence. Ces minéraux argileux sont présents sous forme de recouvrement des minéraux détritiques, ainsi les surfaces accessibles au fluide aux premiers temps de l'exploitation ne sont pas les surfaces de tous les composants de la roche mais principalement celles que présentent les argiles. La réactivité des minéraux de la famille des smectites dioctaédriques, et principalement la beidellite, vis-à-vis des solutions, a ensuite été étudiée de façon expérimentale en utilisant des minéraux « modèles ». L'interprétation d'expériences d'échange cationique réalisées avec une smectite de référence (beidellite SBId1, Clay Mineral Society) a mené à la construction d'un modèle unique d'échange pour les cations inorganiques majeurs des eaux naturelles (H, Na, K, Ca et Mg) et un élément trace (^{226}Ra) à la surface d'une smectite, pouvant être intégré dans des codes de transport réactif. Il ressort notamment de l'application de ce modèle que la beidellite constitue un puits à proton significatif, pouvant ainsi participer à la remontée du pH des eaux de l'aquifère exploité, et que ce minéral peut aussi participer à l'adsorption d'éléments pénalisants (tels le radium), et ce même à bas pH. Des expériences de dissolution ont ensuite été menées, permettant d'obtenir les vitesses de dissolution des smectites dioctaédriques à charge tétraédrique (beidellite) entre pH 1 et 3, et de discuter d'un certain nombre de mécanismes associés à la dissolution telle la formation probable de phases amorphes. Il apparaît que la beidellite est relativement plus stable en milieu acide que d'autres types de smectites dioctaédriques (montmorillonites) et qu'elle conserve ses propriétés d'échanges cationiques après attaque acide, au moins vis-à-vis des cations majeurs. De plus les observations sur des échantillons provenant de formations qui ont été exploitées montrent que la smectite persiste dans les sables, et ce même après une exposition prolongée à des fluides acides. Ainsi, il est raisonnable de considérer que la smectite présente dans les formations géologiques impactées par les solutions acides puisse continuer de participer de façon majeure aux réactions d'échanges cationiques en conditions post-exploitation.

Les comparaisons entre : (1) les prédictions réalisées avec le modèle d'échange cationique proposé pour la beidellite et celles réalisées avec un modèle proposé pour la montmorillonite issu de données de la littérature, et (2) les vitesses de dissolution obtenues au cours de cette étude sur une beidellite (SBId1) et une montmorillonite (SAz1), ont permis de mettre en évidence un effet de la cristallochimie des minéraux argileux gonflants sur leurs propriétés réactives vis-à-vis des solutions. La cristallochimie peut impacter la réactivité de la smectite sur des ordres de grandeur différents en fonction des propriétés étudiées, que ce soit sur l'adsorption des cations inorganiques majeurs, l'adsorption des éléments traces ou bien les vitesses et mécanismes de dissolution. La différence obtenue au cours de cette étude entre les vitesses de dissolution d'une montmorillonite et d'une beidellite est par exemple d'un ordre de

grandeur, la beidellite se dissolvant en effet 10 fois moins vite que la montmorillonite pour des conditions physico chimiques similaires ($\text{pH} \approx 1$, 25°C , attaque HCl en réacteur en circulation ouverte). Pour ce qui est de l'échange de cations inorganiques majeurs sur une beidellite ou sur une montmorillonite, les résultats des applications des modèles d'échange permettent de mettre en avant une sélectivité des ions divalents par rapport aux ions monovalents relativement plus forte pour la beidellite que pour la montmorillonite. Si cette différence n'est pas d'un ordre de grandeur, elle peut jouer sur une dizaine de % d'écart entre les quantités relatives de cations adsorbés prédictes par les deux modèles (avec un modèle « beidellite » construit au cours de cette étude et un modèle « montmorillonite » basé sur des données publiées). A l'inverse, pour ce qui est de l'adsorption du radium, à l'échelle des traces, aucune différence majeure entre les isothermes expérimentales réalisées sur la beidellite ou la montmorillonite n'a été mise en évidence, suggérant l'absence d'un effet de la cristallochimie de la smectite, tout du moins à l'échelle observée. Si quelques variations ont été observées, elles peuvent être aussi reliées à un effet de taille des particules (proportion site internes/sites externes), ou à des effets de cations compétiteurs présents en solution.

Des explications quant à l'origine de ces effets de la cristallochimie ont été avancées. Concernant les propriétés d'échange des cations majeurs inorganiques sur les smectites, il est probable que la localisation de la charge (dans la couche tétraédrique ou octaédrique) joue un rôle important. Une charge octaédrique est par définition située au cœur du feuillet, la charge à la surface du minéral est donc diffuse, alors que dans le cas d'une charge tétraédrique cette charge est plus locale, à la surface du feuillet. Cette distribution de la charge joue probablement un rôle sur les forces d'attraction à la surface du minéral, ainsi que sur la mobilité des ions et molécules dans la solution à proximité de cette surface (comme prédis par modélisation moléculaire). Pour ce qui est des vitesses de dissolution discutées dans cette étude, le taux de substitution de l'aluminium dans la couche octaédrique du minéral, principalement par du magnésium, impacte de façon importante la stabilité de cette structure en milieu acide.

Un certain nombre d'autres facteurs ayant un impact significatif sur les propriétés d'échange cationique et de dissolution des smectites ont été mis en évidence et regroupés sous le terme « d'effets de texture » des particules en suspension. Dans le cas de l'étude des propriétés d'échange cationique, il a été mis en évidence que le degré de dispersion des particules en suspension (combinaison d'un effet de la taille des particules, de la force ionique et du ratio solide/solution) pouvait jouer sur la distribution entre sites internes et externes et donc impacter l'échange de cations sur le solide ; la sélectivité des cations étant différente entre ces différents types de sites. Concernant les propriétés de dissolution, le degré de dispersion des particules en suspension impacte significativement la stoechiométrie de la réaction observée par l'analyse des solutions en sortie de réacteur (évolution des ratios Al/Si en solution). Ainsi, si des coefficients pour des échanges cationiques ou des vitesses de dissolution sont proposées, ces valeurs ne seront valables que dans un domaine plus ou moins restreint de conditions physico-chimiques (pH, force ionique, ratio solide/solution...).

Implications des résultats de cette étude pour la modélisation des interactions eau/roche dans les milieux acides

- Intérêt de contraindre les mécanismes par l'étude de minéraux modèles

Le signal mesuré dans les eaux lors des expériences d'échange cationique ou de dissolution en milieu acide menées avec une fraction fine des sables du Kazakhstan est particulièrement complexe, et parfois les contributions relatives des différentes phases constitutives du mélange difficiles à découpler. L'interprétation nécessite de plus de nombreuses hypothèses qu'il faut pouvoir contraindre au maximum. Afin de mieux contraindre les mécanismes se produisant à la surface des minéraux, que ce soit pour les échanges cationiques ou bien les mécanismes de dissolution, il est donc préférable de passer par l'étude de pôles « purs ». Ce passage par des systèmes « modèles » permet d'interpréter des mécanismes à l'échelle du minéral qui n'auraient pu être observés ou compris dans des mélanges complexes. Ces observations peuvent être ensuite extrapolées à une échelle plus large et dans des milieux plus complexes, par additivité des propriétés des différentes phases présentes (voir paragraphe suivant).

- Intérêt de contraindre la nature des minéraux argileux gonflants et leur organisation dans les milieux complexes

L'additivité des propriétés des différentes phases constituant un mélange minéralogique complexe a été montrée, au moins pour ce qui est des propriétés d'échange cationique (Davis et al., 2004; Jacquier et al., 2004). Dans le cas des cinétiques de dissolution, de nombreux modèles intègrent les propriétés là aussi de pôles purs, et considèrent souvent les propriétés de la roche comme une simple somme des propriétés de ses composants. Cependant, les études pétrographiques montrent que les surfaces exposées aux solutions percolant dans la roche, au moins en début de lixiviation, sont principalement celles présentées par les smectites (voir Section II). Des efforts en ce sens sont cependant faits par certains auteurs qui tentent d'intégrer notamment le rôle des hétérogénéités physiques des matériaux étudiés (prise en compte des caractéristiques du réseau de pores) (voir références dans Brantley et al., 2008). De plus, la cristallochimie des smectites impactant les propriétés de celles-ci, le choix sur les inputs du modèle peut avoir des conséquences plus ou moins importantes suivant les paramètres pris en compte (adsorption des cations majeurs, adsorption des éléments traces, dissolution si modélisation à bas pH). Ainsi la nature du minéral présent dans les échantillons des sites étudiés, et l'organisation de cette phase dans la roche, doivent être déterminés et les résultats doivent servir de contrainte dans les modèles de transport réactif afin d'obtenir la prédiction la plus réaliste possible.

- Quelques limites de la modélisation thermodynamique

La réalisation de prédictions concernant l'évolution d'une solution dans un milieu géologique donné passe souvent par la modélisation de processus comme la dissolution ou les échanges cationiques à l'aide de codes de transports réactifs, qui sont basés sur des modèles

thermodynamiques qui ne prennent pas en compte certains effets mis en évidence à petite échelle comme les effets de texture (e.g., distribution des sites en fonction des conditions physico-chimiques du milieu). Les observations réalisées au cours de cette étude sur certains effets de texture montrent ici une des limites de tels modèles qui ne sont pas construits pour prendre en compte ces mécanismes.

Perspectives

- Contraindre la cristallochimie des smectites afin d'améliorer les connaissances sur les propriétés de réactivité chimique.

Si des effets de la cristallochimie de smectites (localisation de la charge entre couche tétraédrique et octaédrique, quantité de substitution de l'aluminium en octaèdre) ont pu être mis en évidence, la quantification précise de l'impact que chaque type de substitution peut avoir sur les propriétés globales du minéral est difficile à évaluer. En effet, les minéraux naturels de la famille des smectites présentent en principe une cristallochimie complexe avec un grand nombre de substitutions différentes. Comment déterminer l'effet exact de la substitution d'un Al par un Mg si tous les autres paramètres ne sont pas parfaitement égaux par ailleurs (charge identique, taux identique de substitution d'un Al par un Fe, etc) ?

La quête de matériaux naturels présentant des caractéristiques cristallochimiques idéales, par exemple le long d'une série entre deux pôles (solution solide) est probablement vaine, de par la difficulté de trouver ces minéraux, mais aussi ensuite de les extraire d'une matrice minéralogique souvent complexe. Ainsi, la réalisation de séries de synthèses permettrait d'affiner les conclusions de cette étude, par la réalisation d'expériences à partir de séries le long de solutions solides avec variation d'un seul paramètre : 100% de charge tétraédrique et variation de la charge foliaire, une charge foliaire donnée et variation du ratio charge tétraédrique/charge octaédrique, 100% de charge tétraédrique et variation de la composition de la couche octaédrique avec l'ajout de plus en plus important de Fe(III) vis-à-vis de l'Al(III), etc.

Les synthèses minérales permettent, dans un cas idéal, d'avoir un contrôle (1) de la cristallochimie du minéral et (2) de la morphologie et de la taille des particules, et ceci le long de séries de solution solides complètes entre deux pôles (e.g., séries de saponites de synthèse ; Michot and Villiéras, 2002). Les récents travaux sur la synthèse de séries de smectites dioctaédriques à différents ratios $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ (Andrieux and Petit, 2010; Petit et al., 2015) ou de séries avec une charge exclusivement tétraédrique et un variation de cette charge (Baron et al., en prép.) fournissent des opportunités afin de tester un certain nombre d'effets comme:

1- La variation des vitesses de dissolution des smectites en milieu acide en fonction du taux de fer en octaèdre, qui ne joue pas sur la charge mais qui pourrait avoir un rôle plus ou moins similaire au taux de magnésium, ou bien en fonction de la charge totale du feuillet pour une chimie de la couche octaédrique constante.

2- Concernant les échanges cationiques, plusieurs sites sont nécessaires au fit des données en fonction du pH (isotherme Na/H) et sont interprétés comme une hétérogénéité de réactivité des différents types de sites d'échange. Or, si cette hétérogénéité peut être due à des différences d'affinités entre sites internes et externes, il est possible qu'un effet dû à l'hétérogénéité au sein du cristal, entre charge tétraédrique (proche de la surface) et octaédrique (plus diffuse), soit aussi perceptible (influence sur la réactivité des sites interfoliaires et certains sites externes). Avec une chimie, et si possible une géométrie/taille de particule contrôlée, il sera possible de discriminer les effets de chacun de ces facteurs. La réalisation d'une isotherme expérimentale avec une smectite de charge 100% tétraédrique serait intéressante afin de voir si les mêmes hypothèses de construction du modèle que pour les smectites avec les deux types de charge sont nécessaires.

- Etude des interactions argiles/complexes sulfatés

La majorité des approches expérimentales présentées au cours de cette étude ont été réalisées dans des milieux riches en chlorures. Ce choix présente l'avantage de travailler avec une spéciation aqueuse relativement « simple » avec peu de formations de complexes chlorurés dans la majorité des conditions explorées lors de cette étude. Cependant, comme vu lors de certaines expériences en milieu H₂SO₄ pour la dissolution, le comportement de la beidellite ne semble pas être totalement identique à celui observé en milieu HCl. Il serait donc intéressant d'approfondir les connaissances sur les interactions smectite/solution en milieu riche en sulfates, que ce soit pour les mécanismes d'échange cationique ou pour les propriétés de dissolution.

Concernant les effets de texture qui peuvent avoir un impact sur les résultats à la fois des expériences d'échange cationique et de dissolution, il serait pertinent d'étudier l'organisation des particules en suspension, comme par exemple par la réalisation de diagramme de phases, comme réalisés par Paineau (2010) en milieu chlorure. Concernant plus spécifiquement les propriétés d'échange cationique, il a été montré que pour des concentrations en cations divalents supérieures à 5.10⁻² mol/L en milieu chlorure, il y avait une contribution non négligeable des paires d'ions (CaCl⁺) à la somme des cations adsorbés à la surface des smectites (Tertre et al, 2011a). Il serait donc intéressant d'étudier les mécanismes d'échange à la surface des smectites des cations inorganiques majeurs en milieu sulfaté dans des conditions propices à la formation de complexes, AlSO₄⁺ ou FeSO₄⁺ par exemple ; ces espèces pouvant être significativement présentes dans certaines conditions de site.

Bibliographie générale

- Abdeen, A., Will, G., Schäfer, W., Kirfel, A., Bargouth, M., Recker, K., 1981. X-Ray and neutron diffraction study of alums. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 157 (1-4), 147-166.
- Acker, J.G., Bricker, O.P., 1992. The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56 (8), 3073-3092.
- Aggarwal, V., Li, H., Teppen, B.J., 2006. Triazine adsorption by saponite and beidellite clay minerals. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25 (2), 392-399.
- Ahn, H.J., Peacor, D.R., 1986. Transmission and analytical electron microscopy of the smectite-to-illite transition. *Clays and Clay Minerals* 34 (2), 165-179.
- Alexeiev, D.V., Cook, H.E., Buvtyshkin, V.M., Golub, L.Y., 2009. Structural evolution of the Ural-Tian Shan junction: A view from Karatau ridge, South Kazakhstan. *Comptes Rendus Geoscience* 341 (2-3), 287-297.
- Altaner, S.P., Ylagan, R.F., 1997. Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization. *Clays and Clay Minerals* 45 (4), 517-533.
- Ames, L.L., McGarrah, J.E., Walker, B.A., 1983. Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals. II. Radium. *Clays and Clay Minerals* 31 (5), 335-352.
- Aminul Islam, M., 2009. Diagenesis and reservoir quality of Bhuban sandstones (Neogene), Titas Gas Field, Bengal Basin, Bangladesh. *Journal of Asian Earth Sciences* 35 (1), 89-100.
- Amram, K., Ganor, J., 2005. The combined effect of pH and temperature on smectite dissolution rate under acidic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (10), 2535-2546.
- Andrieux, P., Petit, S., 2010. Hydrothermal synthesis of dioctahedral smectites: The Al-Fe³⁺ chemical series: Part I: Influence of experimental conditions. *Applied Clay Science* 48 (1-2), 5-17.
- Appelo, C.A.J., Hendriks, J.A., van Veldhuizen, M., 1993. Flushing factors and a sharp front solution for solute transport with multicomponent ion exchange. *Journal of Hydrology* 146, 89-113.
- Appelo, C.A.J., Willemse, A., Beekman, H.E., Griffioen, J., 1990. Geochemical calculations and observations on salt water intrusions. II. Validation of a geochemical model with laboratory experiments. *Journal of Hydrology* 120 (1-4), 225-250.
- Balan, E., Allard, T., Boizot, B., Morin, G., Muller, J.-P., 1999. Structural Fe³⁺ in natural kaolinites; new insights from electron paramagnetic resonance spectra fitting at X and Q-band frequencies. *Clays and Clay Minerals* 47 (5), 605-616.
- Baraniak, L., Thieme, M., Bernhard, G., Nitsche, H., 1999. Sorption behavior of radium on sandy and clayey sediments of the upper Saxon Elbe river valley. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 241 (3), 511-517.
- Barnhisel, R., Bertsch, P., 1989. Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. In: D. JB, W. SB (Eds.), *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 729-788.
- Baron, F., Robin, V., Beaufort, D., Szenknect, S., Dacheux, N., petit, S., 2014. Use of near infrared spectroscopy for the identification of coffinite and uranothorite. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 22 (2), 149-152.

- Baron, F., Petit, S., Tertre, E., Decarreau, A., In prep. Structural iron in smectites: A series of synthetic nontronites with various amounts of tetrahedral iron.
- Barrante, J.R., 1974. Applied Mathematics for Physical Chemistry. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 227 pp.
- Bartlett, R.W., 1998. Solution mining: Leaching and fluid recovery of materials. Gordon and Breach Science Publishers, 443 pp.
- Bauer, A., Berger, G., 1998. Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80°C. *Applied Geochemistry* 13 (7), 905-916.
- Baur, W., 1964. On the crystal chemistry of salt hydrates. III. The determination of the crystal structure of FeSO₄. 7H₂O (melanterite). *Acta Crystallographica* 17 (9), 1167-1174.
- Beaucaire, C., Tertre, E., Ferrage, E., Grenut, B., Pronier, S., Madé, B., 2012. A thermodynamic model for the prediction of pore water composition of clayey rock at 25 and 80°C — Comparison with results from hydrothermal alteration experiments. *Chemical Geology* 334, 62-76.
- Beaufort, D., Berger, G., Lacharpagne, J.C., Meunier, A., 2001. An experimental alteration of montmorillonite to a di + trioctahedral smectite assemblage at 100 and 200°C. *Clay Minerals* 36 (2), 211-225.
- Beaufort, D., Papapanagiotou, P., Patrier, P., Trainneau, H., 1995. Les interstratifiés I-S et C-S dans les champs géothermiques actifs: Sont ils comparables à ceux des séries diagénétiques? *Bulletin des centres de recherche exploration-production Elf Aquitaine* 19, 267-291.
- Ben Simon, R., 2011. Tests de lessivage acide de minéraux d'uranium et modélisations géochimiques des réactions. Application à la récupération minière in situ (ISR). PhD thesis Thesis, MINES Paris Tech, Paris, 175 pp.
- Beneš, P., Borovec, Z., Strejc, P., 1985. Interaction of radium with freshwater sediments and their mineral components. II Kaolinite and montmorillonite. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* 89 (2), 339-351.
- Beneš, P., Borovec, Z., Strejc, P., 1986. Interaction of radium with freshwater sediments and their mineral components. III Muscovite and feldspar. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 98 (1), 91-103.
- Beneš, P., Obdrzalek, M., Cejchanova, M., 1982. The physico-chemical forms of traces of radium in aqueous solutions containing chlorides, sulfates and carbonates. *Radiochemical and Radioanalytical Letters* 50 (4), 227-242.
- Beneš, P., Strejc, P., Lukavec, Z., 1984. Interaction of radium with freshwater sediments and their mineral components. I Ferric hydroxide and quartz. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 82 (2), 275-285.
- Benson, L., 1982. A tabulation and evaluation of ion exchange data on smectites. *Environmental Geology* 4 (1), 23-29.
- Bethke, C.M., Altaner, S.P., 1986. Layer-by-layer mechanism of smectite illitization and application to a new rate law. *Clays and Clay Minerals* 34 (2), 136-145.
- Bibi, I., Singh, B., Silvester, E., 2011. Dissolution of illite in saline-acidic solutions at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (11), 3237-3249.
- Blake, G., Hartge, K.H., 1986. Bulk density. In: A. Klute (Ed.), *Methods of soil analysis. Part 1. ASA and SSSA*, Madison, WI.
- Boin, M., Haibel, A., 2006. Compensation of ring artefacts in synchrotron tomographic images. *Optics express* 14 (25), 12071-12075.
- Boles, J.R., Franks, S.G., 1979. Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: Implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Journal of Sedimentary Petrology* 49 (1), 55-70.

- Bordelet, G., Beaucaire, C., Descotes, M., Phrommavanh, V., (Soumis). Chemical reactivity of natural peat towards U and Ra. *Journal of Environmental Radioactivity*.
- Bourbie, T., Zinszner, B., 1985. Hydraulic and acoustic properties as a function of porosity in Fontainebleau sandstone. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 90 (B13), 11524-11532.
- Brantley, S.L., Kubicki, J.D., White, A.F., 2008. *Kinetics of water-rock interaction*. Springer.
- BRGM, 2005. Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures. BRGM/RP-53739-FR.
- Brindley, G.W., Brown, G., 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification, Monograph 5. Mineralogical Society, London.
- Bruand, A., Cousin, I., Nicoullaud, B., Duval, O., Bégon, J.C., 1996. Backscattered electron scanning images of soil porosity for analyzing soil compaction around roots. *soil Science Society of America Journal* 60 (3), 895-901.
- Bruggenwert, M.G., 1972. Adsorption of aluminium ions on the clay mineral montmorillonite. *Agric. Res. Rep.* 768, Wageningen.
- Bruggenwert, M.G., Kamphorst, A., 1979. Survey of experimental information on cation exchange in soil systems. In: G.H. Bolt (Ed.), *Soil Chemistry. B. Physico-chemical models. Developments in Soil Science 5B*. Elsevier, pp. 141-203.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60 (2), 309-319.
- Burns, P.C., Finch, R. (Eds.), 1999. *Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment. Reviews in mineralogy*, 38. Mineralogical Society of America, Washington DC, 679 pp.
- Calvet, R., Prost, R., 1971. Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays. *Clays and Clay Minerals* 19 (3), 175-186.
- Cama, J., Ganor, J., Ayora, C., Lasaga, C.A., 2000. Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (15), 2701-2717.
- Cama, J., Metz, V., Ganor, J., 2002. The effect of pH and temperature on kaolinite dissolution rate under acidic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (22), 3913-3926.
- Carrigy, M., Mellon, G., 1964. Authigenic clay mineral cements in Cretaceous and Tertiary sandstones of Alberta. *Journal of Sedimentary Research* 34 (3), 461-472.
- Cassagnabère, A., 1998. Characterization and interpretation of kaolinite-to-dickite transition in Froy and Rind hydrocarbons reservoirs (North Sea, Norway). PhD Thesis, University of Poitiers, Poitiers, viii + 238 pp.
- Charlet, L., Tournassat, C., 2005. Fe(II)-Na(I)-Ca(II) cation exchange on montmorillonite in chloride medium: evidence for preferential clay adsorption of chloride-metal ion pairs in seawater. *Aquatic Geochemistry* 11 (2), 115-137.
- Clavier, N., Szenknect, S., Costin, D.T., Mesbah, A., Poinssot, C., Dacheux, N., 2014. From thorite to coffinite: A spectroscopic study of $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$ solid solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 118, 302-307.
- Cnudde, V., Boone, M.N., 2013. High-resolution X-ray computed tomography in geosciences: A review of the current technology and applications. *Earth-Science Reviews* 123, 1-17.
- Cnudde, V., Cwirzen, A., Masschaele, B., Jacobs, P.J.S., 2009. Porosity and microstructure characterization of building stones and concretes. *Engineering Geology* 103 (3-4), 76-83.
- Costin, D.T., Mesbah, A., Clavier, N., Dacheux, N., Poinssot, C., Szenknect, S., Ravaux, J., 2011. How To Explain the Difficulties in the Coffinite Synthesis from the Study of Uranothorite? *Inorganic Chemistry* 50 (21), 11117-11126.

- Costin, D.T., Mesbah, A., Clavier, N., Szenknect, S., Dacheux, N., Poinssot, C., Ravaux, J., Brau, H.P., 2012. Preparation and characterization of synthetic Th_{0.5}U_{0.5}SiO₄ uranothorite. *Progress in Nuclear Energy* 57, 155-160.
- Curti, E., Fujiwara, K., Iijima, K., Tits, J., Cuesta, C., Kitamura, A., Glaus, M.A., Müller, W., 2010. Radium uptake during barite recrystallization at 23 ± 2 °C as a function of solution composition: An experimental ¹³³Ba and ²²⁶Ra tracer study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (12), 3553-3570.
- Dahlkamp, F.J., 2009. Uranium deposits of the world: Asia. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 520 pp.
- Daval, D., Hellmann, R., Saldi, G.D., Wirth, R., Knauss, K.G., 2013. Linking nm-scale measurements of the anisotropy of silicate surface reactivity to macroscopic dissolution rate laws: New insights based on diopside. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 107, 121-134.
- Davey, P., Scott, T., 1956. Adsorption of uranium on clay minerals. *Nature* 178, 1195.
- Davis, J.A., James, R.O., Leckie, J.O., 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science* 63 (3), 480-499.
- Davis, J.A., Meece, D.E., Kohler, M., Curtis, G.P., 2004. Approaches to surface complexation modeling of uranium (VI) adsorption on aquifer sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (18), 3621-3641.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1992. An introduction to the rock-forming minerals 2nd ed. Pearson education, Harlow, England, 528 pp.
- Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., Schlegel, M.L., Buschaert, S., Coelho, D., Tevissen, E., 2008. Diffusion of anionic species in Callovian-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Applied Geochemistry* 23 (4), 655-677.
- Descostes, M., De Boissezon, H., Fiet, N., 2014. R&D studies devoted to enhance the natural attenuation as solution for the post-mining remediation of ISR operation, *Uranium Mining and Hydrogeology International Conference*, Freiberg, Germany.
- Descostes, M., Phrommavanh, V., 2011. Mise en évidence de l'impact de l'exploitation par ISR sur la qualité des eaux de l'aquifère de l'Uyuk. Projet transverse R&D ISR-SP4. RT 11/059, Areva.
- Dougan, W., Wilson, A., 1974. The absorptiometric determination of aluminium in water. A comparison of some chromogenic reagents and the development of an improved method. *Analyst* 99, 413-430.
- Douglas, G., Shackleton, M., Woods, P., 2014. Hydrotalcite formation facilitates effective contaminant and radionuclide removal from acidic uranium mine barren lixiviant. *Applied Geochemistry* 42, 27-37.
- Drief, A., Nieto, F., 2000. Chemical composition of smectites formed in clastic sediments. Implications for the smectite–illite transformation. *Clay Minerals* 35 (4), 665-678.
- Drief, A., Nieto, F., Sanchez-Navas, A., 2001. Experimental clay-mineral formation from a subvolcanic rock by interaction with 1 M NaOH solution at room temperature. *Clays and Clay Minerals* 49 (1), 92-106.
- Drits, V.A., Tchoubar, C. (Eds.), 1990. X-Ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures. Springer-Verlag, Berlin, 371 pp.
- Dzhakishev, M., 2004. Uranium production in Kazakhstan as a potential source for covering the world uranium shortage, *World Nuclear Association Annual Symposium*, London, pp. 17.
- Ehrtide, F.G., 1993. Core description. In: M.-T. Diane, W. Arnold (Eds.), *Development Geology Reference Manual: AAPG Methods in Exploration Series*, pp. 198-200.

- El Albani, A., Meunier, A., Fürsich, F., 2005. Unusual occurrence of glauconite in a shallow lagoonal environment (Lower cretaceous, northern Aquitaine Basin, SW France). *Terra Nova* 17, 537-544.
- Evangelou, V.P., Phillips, R.E., 1988. Comparison Between the Gapon and Vanselow Exchange Selectivity Coefficients. *Soil Science Society of America Journal* 52 (2), 379-382.
- Ewington, D., 2010. Illite Polytypes and GOCAD MPMs. Powerpoint presentation 14 septembre 2010- AREVA.
- Fabian, C., Reimann, C., Fabian, K., Birke, M., Baritz, R., Haslinger, E., 2014. GEMAS: Spatial distribution of the pH of European agricultural and grazing land soil. *Applied Geochemistry* 48, 207-216.
- Farmer, V.C., 1974. The Infrared Spectra of Minerals. Monograph, 4. The Mineralogical Society, London, 539 pp.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2005a. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist* 90 (8-9), 1358-1374.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Geoffroy, N., Jacquot, E., Drits, V.A., 2007. Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. *American Mineralogist* 92 (10), 1731-1743.
- Ferrage, E., Tournassat, C., Rinnert, E., Charlet, L., Lanson, B., 2005b. Experimental evidence for Ca-ion pairs in the interlayer of Montmorillonite. An XRD profile modeling approach. *Clays and Clay Minerals* 53 (4), 348-360.
- Ferrage, E., Vidal, O., Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., Cuadros, J., 2011. A reinvestigation of smectite illitization in experimental hydrothermal conditions: Results from X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *American Mineralogist* 96 (1), 207-223.
- Finch, R.J., Ewing, R.C., 1992. The corrosion of uraninite under oxidizing conditions. *Journal of Nuclear Materials* 190, 133-156.
- Flint, L.E., Flint, A.L., 2002. Porosity. In: J.H.D.a.C.G. Topp (Ed.), *Methods of Soil Analysis: Part 4 Physical Methods*. SSSA book series, pp. 241-254.
- Fredrich, J.T., Greaves, K.H., Martin, J.W., 1993. Pore geometry and transport properties of Fontainebleau sandstone. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts* 30 (7), 691-697.
- Freed, R.L., Peacor, D.R., 1989. Variability in temperature of the smectite/illite reaction in gulf coast sediments. *Clay Minerals* 24 (2), 171-180.
- Fuchs, L., Gebert, E., 1958. X-ray studies of synthetic coffinite, thorite and uranothorites. *American Mineralogist* 43, 243-248.
- Fuchs, L., Hoekstra, H., 1959. The preparation and properties of uranium (IV) silicate. *American Mineralogist* 44, 1057-1063.
- Fusi, N., Martinez-Martinez, J., 2013. Mercury porosimetry as a tool for improving quality of micro-CT images in low porosity carbonate rocks. *Engineering Geology* 166, 272-282.
- Gailhanou, H., Blanc, P., Rogez, J., Mikaelian, G., Kawaji, H., Olives, J., Amouric, M., Denoyel, R., Bourrelly, S., Montouillout, V., Vieillard, P., Fialips, C.I., Michau, N., Gaucher, E.C., 2012. Thermodynamic properties of illite, smectite and beidellite by calorimetric methods: Enthalpies of formation, heat capacities, entropies and Gibbs free energies of formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 89, 279-301.
- Gaines, G.L., Thomas, H.C., 1953. Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *Journal of Chemical Physics* 21 (4), 714-718.

- Gainey, S.R., Haurath, E.M., Hurowitz, J.A., Milliken, R.E., 2014. Nontronite dissolution rates and implications for Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 126, 192-211.
- Gapon, E., 1933. On the theory of exchange adsorption in soils. *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 3, 144-160.
- Gillham, R., Sharma, H., Reddy, M., Cooper, E., Cherry, J., 1981. Barium and radium migration in unconsolidated canadian geological materials, Atomic Energy Control Board of Canada.
- Gonneea, M.E., Morris, P.J., Dulaiova, H., Charette, M.A., 2008. New perspectives on radium behavior within a subterranean estuary. *Marine Chemistry* 109 (3), 250-267.
- Gorgeon, L., 1994. Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux. Université Pierre et Marie Curie. 189 pp.
- Greene-Kelly, R., 1953. The identification of montmorillonoids in clays. *Journal of Soil Science* 4 (2), 233-237.
- Guggenheim, S., Adams, J.M., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V.A., Formoso, M.L.L., Galan, E., Kogure, T., Stanjek, H., 2006. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clay Minerals* 41 (4), 863-877.
- Guo, Q., Cao, Y., Li, J., Zhang, X., Wang, Y., 2015. Natural attenuation of geothermal arsenic from Yangbajain power plant discharge in the Zangbo River, Tibet, China. *Applied Geochemistry* (In Press.).
- Hayes, K., Leckie, J., 1987. Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 115 (2), 564-572.
- Hazen, R.M., Ewing, R.C., Sverjensky, D.A., 2009. Evolution of uranium and thorium minerals. *American Mineralogist* 94 (10), 1293-1311.
- Hebert, B., Roy, R., Beaufort, D., Petit, S., Fiet, N., Brouard, M., 2014. Contribution de la spectrométrie infrarouge portable à la détermination des proportions relatives de kaolinite et smectite dans les sédiments sableux de gisement d'uranium du Kazakhstan. , *Journées Uranium de la Société Géologique de France*, Université Paris Sud, Orsay.
- Hebert, B., Beaufort, D., Roy, R., Pouradier, A., Jikibayev, R., 2015. New methods to quantify clay minerals in the uranium deposits hosted in sands of the Chu Sarysu basin (South Kazakhstan) based on Visible and Near-Infrared field spectrometry, 13th SGA biennial meeting, Nancy.
- Helgeson, H.C., 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science* 267 (7), 729-804.
- Hetzel, F., Doner, H.E., 1993. Some colloidal properties of beidellite: comparison with low and high charge montmorillonites. *Clays and Clay Minerals* 41 (4), 453-460.
- Hoffman, J., Hower, J., 1979. Clay mineral assemblages as low grade metamorphic geothermometers: Applications to the thrust faulted disturbed belt of Montana, U.S.A. In: P.A. Scholle, P.S. Schulger (Eds.), *Aspects of diagenesis*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, Oklahoma, pp. 55-79.
- Hofmann, U., Klemen, R., 1950. Verlust der Austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung. *Zeitschrift für anorganische Chemie* 262 (1-5), 95-99.
- Hower, J., Mowatt, T.C., 1966. The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. *American Mineralogist* 51 (5-6), 825-854.
- Huang, C.-P., Stumm, W., 1973. Specific adsorption of cations on hydrous γ -Al₂O₃. *Journal of Colloid and Interface Science* 43 (2), 409-420.

- Huang, W.-L., Longo, J.M., Pevear, D.R., 1993. An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer. *Clays and Clay Minerals* 41 (2), 162-177.
- Huertas, F.J., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., Huertas, F., Linares, J., 2001. Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions. *Applied Geochemistry* 16 (4), 397-407.
- IAEA, 2001. Manual of Acid In Situ Leach Uranium Mining Technology. IAEA-TECDOC-1239.
- IAEA, 2005. Guidebook on environmental impact assessment for in situ leach mining projects. IAEA-TECDOC-1428.
- Jacquier, P., Ly, J., Beaucaire, C., 2004. The ion-exchange properties of the Tournemire argillite: I. Study of the H, Na, K, Cs, Ca and Mg behaviour. *Applied Clay Science* 26 (1-4), 163-170.
- Jaireth, S., Mc Kay, A., Lambert, I., 2008. Association of large sandstone uranium deposits with hydrocarbons. *Ausgeo News* 89, 8-13.
- Janeczek, J., Ewing, R., 1992. Dissolution and alteration of uraninite under reducing conditions. *Journal of Nuclear Materials* 190, 157-173.
- Jaynes, W., Bigham, J., 1987. Charge reduction, octahedral charge, and lithium retention in heated, Li-saturated smectites. *Clays and Clay Minerals* 35 (6), 440-448.
- Jefferson, C.W., Thomas, D.J., Gandhi, S.S., Ramaekers, P., Delaney, G., Brisbin, D., Cutts, C., Portella, P., Olson, R.A., 2007. Unconformity-associated uranium deposits of the Athabasca basin, Saskatchewan and Alberta. *Geological Survey of Canada Bulletin* 588.
- Jensen, H.E., 1973. Potassium-calcium exchange equilibria on a montmorillonite and a kaolinite clay. *Agrochimica* 17, 181-190.
- Johnson, J., Anderson, G., Parkhurst, D.L., 2000. Database from 'thermo.com.V8.R6.230'. prepared at L.L.N.L.
- Kalinowski, B.E., Schweda, P., 1996. Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (3), 367-385.
- Kameda, J., Sugimori, H., Murakami, T., 2009. Modification to the crystal structure of chlorite during early stages of its dissolution. *Physics and Chemistry of Minerals* 36 (9), 537-544.
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., 2013. The variable charge of dioctahedral smectites. *Journal of Colloid and Interface Science* 390 (1), 225-33.
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., Klinkenberg, M., Siegesmund, S., Ufer, K., 2010. N₂-BET specific surface area of bentonites. *Journal of Colloid and Interface Science* 349 (1), 275-282.
- Kerr, H.W., 1928. Nature of base exchange and soil acidity. *Journal of the American Society of Agronomy* 20, 309-335.
- Ketzer, J., Morad, S., Amorosi, A., 2003. Predictive diagenetic clay-mineral distribution in siliciclastic rocks within a sequence stratigraphic framework. In: R.H. Worden, S. Morad (Eds.), *Clay Mineral Cements in Sandstones*. Blackwell Publishing, pp. 43-61.
- Khidir, A., Catuneanu, O., 2010. Reservoir characterization of Scollard-age fluvial sandstones, Alberta foredeep. *Marine and Petroleum Geology* 27 (9), 2037-2050.
- Köhler, S.J., Bosbach, D., Oelkers, E.H., 2005. Do clay mineral dissolution rates reach steady state? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (8), 1997-2006.
- Langmuir, D., Riese, A.C., 1985. The thermodynamic properties of radium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49 (7), 1593-1601.
- Lantuéjoul, C., Beucher, S., 1981. On the use of the geodesic metric in image analysis. *Journal of Microscopy* 121 (1), 39-49.

- Lestini, L., Beaucaire, C., Vercouter, T., Descostes, M., 2013. Radium Uptake by Recrystallized Gypsum: An Incorporation Study. *Procedia Earth and Planetary Science* 7, 479-482.
- Lim, C.H., Jackson, M.L., 1987. Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating. *Clays and Clay Minerals* 34 (3), 346-352.
- Lindgreen, H., 1991. Elemental and structural changes in illite-smectite mixed layer clay minerals during diagenesis in Kimmeridgian-Volgian (-Ryazanian) clays in the central trough, North Sea and the Norwegian-Danish basin. *Bulletin of the Geological Society of Denmark* 39, 1-82.
- Lindquist, W.B., Venkatarangan, A., Dunsmuir, J., Wong, T.f., 2000. Pore and throat size distributions measured from synchrotron X-ray tomographic images of Fontainebleau sandstones. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 105 (B9), 21509-21527.
- Lu, J., Tertre, E., Beaucaire, C., 2014. Assessment of a predictive model to describe the migration of major inorganic cations in a Bt soil horizon. *Applied Geochemistry* 41, 151-162.
- Ly, J., Pitsch, H., Stammose, D., 1991. Description of actinides sorption onto clay by ion-exchange mechanism, Migration'91, Jerez de la Frontera, Spain.
- Mackey, D., Runciman, W., Vance, E., 1975. Crystal-field calculations for energy levels of U⁴⁺ in ZrSiO₄. *Physical Review B* 11 (1), 211.
- Madejová, J., Balan, E., Petit, S., 2011. Application of vibrationnal spectroscopy to the characterization of phyllosilicates and other industrial minerals. In: G. Christidis (Ed.), *Advances in the characterization of Industrial Minerals*. Mineralogical Society, pp. 171-226.
- Maes, A., Cremers, A., 1977. Charge density effects in ion exchange. Part 1. Heterovalent exchange equilibria. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 73, 1807-1814.
- Maes, A., Cremers, A., 1978. Charge density effects in ion exchange. Part 2. Homovalent exchange equilibria. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 74, 1234-1241.
- Maes, A., Cremers, A., 1979. Stability of metal uncharged ligand complexes in ion exchangers. Part 4. Hydration effects and stability changes of copper-ethylenediamine complexes in montmorillonite. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 75, 513-524.
- Maes, A., Cremers, A., 1981. Influence of charge density on the acid-base equilibrium of ethylenediamine in montmorillonites. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 77 (7), 1553-1559.
- Malla, P., Douglas, L., 1987. Problems in identification of montmorillonite and beidellite. *Clays and Clay Minerals* 35 (3), 232-236.
- Marty, N.C.M., Claret, F., Lassin, A., Tremosa, J., Blanc, P., Madé, B., Giffaut, E., Cochebin, B., Tournassat, C., 2011. Dissolution kinetics of synthetic Na-smectite. An integrated experimental approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (20), 5849-5864.
- Marty, N.C.M., Claret, F., Lassin, A., Tremosa, J., Blanc, P., Madé, B., Giffaut, E., Cochebin, B., Tournassat, C., 2014. A database of dissolution and precipitation rates for clay-rocks minerals. *Applied Geochemistry* 55, 108-118.
- Mc Carty, D., Thompson, G.R., 1991. Burial diagenesis in two Montana tertiary basins. *Clays and Clay Minerals* 39 (3), 293-305.
- Mc Kinley, J.M., Worden, R.H., Ruffell, A.H., 2003. Smectites in Sandstones: a review of the controls on occurrence and behaviour during diagenesis. In: R.H. Worden, S. Morad (Eds.), *Clay mineral cements in Sandstones*. Blackwell Publishing, pp. 109-128.

- McKay, J., Longstaffe, F., 2003. Sulphur isotope geochemistry of pyrite from the upper Cretaceous Marshybank Formation, Western Interior Basin. *Sedimentary geology* 157 (3), 175-195.
- McKay, J., Longstaffe, F., Plint, A., 1995. Early diagenesis and its relationship to depositional environment and relative sea-level fluctuations (Upper Cretaceous Marshybank Formation, Alberta and British Columbia). *Sedimentology* 42 (1), 161-190.
- Menchetti, S., Sabelli, C., 1976. Crystal chemistry of the alunite series: crystal structure refinement of alunite and synthetic jarosite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte* 1976, 406-417.
- Metz, V., Amram, K., Ganor, J., 2005a. Stoichiometry of smectite dissolution reaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (7), 1755-1772.
- Metz, V., Ganor, J., 2001. Stirring effect on kaolinite dissolution rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (20), 3475-3490.
- Metz, V., Raanan, H., Pieper, H., Bosbach, D., Ganor, J., 2005b. Towards the establishment of a reliable proxy for the reactive surface area of smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (10), 2581-2591.
- Meunier, A., 2005. Clays, 521pp. Springer.
- Meunier, A., 2007. Soil hydroxy-interlayered minerals: A re-interpretation of their crystallochemical properties. *Clays and Clay Minerals* 55 (4), 380-388.
- Meunier, A., Velde, B., 1989. Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. *American Mineralogist* 74 (9-10), 1106-1112.
- Michot, L., Villiéras, F., 2002. Assessment of surface energetic heterogeneity of synthetic Na-saponites. The role of layer charge. *Clay Minerals* 37 (1), 39-57.
- Moll, W.F., 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: geological origin. *Clays and Clay Minerals* 49 (5), 374-380.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1989. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, Oxford university press Oxford, 378pp.
- Mouser, P., N'Guessan, L., Qafoku, N., Sinha, M., Williams, K., Dangelmayr, M., Resch, C., Peacock, A., Wang, Z., Figueroa, L., 2014. Influence of Carbon and Microbial Community Priming on the Attenuation of Uranium in a Contaminated Floodplain Aquifer. *Groundwater* 53 (4), 600-613.
- Mudd, G.M., 2001. Critical review of acid in situ leach uranium mining: 2. Soviet Block and Asia. *Environmental geology* 41 (3-4), 404-416.
- Muller, J.-P., Manceau, A., Calas, G., Allard, T., Ildefonse, P., Hazemann, J.-L., 1995. Crystal chemistry of kaolinite and Fe-Mn oxides: relation with formation conditions of low temperature systems. *American Journal of Science* 295 (9), 1115-1155.
- Munara, A., 2012. Formation des gisements d'uranium de type roll: approche minéralogique et géochimique du gisement uranifère de Muyunkum (Basin de Chu-Sarysu, Kazakhstan). PhD Thesis, Université de Lorraine, Nancy, 339 pp.
- Natal'in, B.A., Şengör, A.M.C., 2005. Late Palaeozoic to Triassic evolution of the Turan and Scythian platforms: The pre-history of the Palaeo-Tethyan closure. *Tectonophysics* 404 (3-4), 175-202.
- NEA, 2014. Uranium 2014: Resources, Production and demand. Nuclear Energy Agency report – N°7209.
- Nieto, F., Ortega-Huertas, M., Peacor, D., Arostegui, J., 1996. Evolution of illite/smectite from early diagenesis through incipient metamorphism in sediments of the Basque-Cantabrian Basin. *Clays and Clay Minerals* 44 (3), 304-323.
- Niu, B., Ishida, H., 2000. Different rates of smectite illitization in mudstones and sandstones from the Niigata Basin, Japan. *Clay Minerals* 35 (1), 163-173.

- Niu, B., Yoshimura, T., Hirai, A., 2000. Smectite diagenesis in neogene marine sandstone and mudstone of the Niigata basin, Japan. *Clays and Clay Minerals* 48 (1), 26-42.
- Nolin, D., 1997. Rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux - Influence d'anions contenus dans les eaux naturelles. PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris), Paris, 221 pp.
- NRC, 2000. Natural attenuation for groundwater remediation. National Academy Press (National Academy of Sciences), Washington DC.
- Orozco, A.F., Bücker, M., Williams, K., 2014. Characterization of Natural Attenuation in a uranium-contaminated site by means of Induced Polarization Imaging, EGU General Assembly, Vienna.
- Pabalan, R.T., Turner, D.R., 1997. Uranium(6+) sorption on montmorillonite: experimental and surface complexation modeling study. *Aquatic Geochemistry* 2 (3), 203-226.
- Paineau, E.-N., 2010. Transition de phases dans les argiles. Influence de la minéralogie et de la morphologie. Comportement sous écoulement et sous champs, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, Nancy, 300 pp.
- Paineau, E., Antonova, K., Baravian, C., Bihannic, I., Davidson, P., Dozov, I., Impérator-Clerc, M., Levitz, P., Madsen, A., Meneau, F., Michot, L.J., 2009. Liquid-Crystalline nematic phase in aqueous suspensions of a disk-shaped natural beidellite clay. *Journal of Physical Chemistry B* 113 (48), 15858-15869.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC version2: a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculations. USGS, Water-resources investigations report 99-4259.
- Patrier, P., Beaufort, D., Bril, H., Bonhomme, M., Fouillac, A.M., Aumatre, R., 1997. Alteration-mineralization at the Bernardan U deposit (Western Marche, France); the contribution of alteration petrology and crystal chemistry of secondary phases to a new genetic model. *Economic Geology* 92 (4), 448-467.
- Petit, S., Caillaud, J., Righi, D., Madejová, J., 2002. Characterization and crystal chemistry of an Fe-rich montmorillonite from Ölberg, Germany. *Clay Minerals* 37 (2), 283-297.
- Petit, S., Decarreau, A., 1990. Hydrothermal (200°C) synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites. *Clay Minerals* 25 (2), 141-160.
- Petit, S., Decarreau, A., Gates, W., Andrieux, P., Grauby, O., 2015. Hydrothermal synthesis of dioctahedral smectites: The Al-Fe³⁺ chemical series. Part II: Crystal-chemistry. *Applied Clay Science* 104, 96-105.
- Petrov, N., 1998. Epigenetic stratified-infiltration uranium deposits of Kazakhstan (in Russian). *Geology of Kazakhstan* 2 (354), 22-39.
- Peynet, V., 2003. Rétention d'actinides et de produits de fission par des phases solides polyminérales, Université Paris 6, 256 pp.
- Pirard, E., Sardini, P., 2011. Image analysis for advanced characterization of industrial minerals and geomaterials. In: G. Christidis (Ed.), Advanced Characterization of Industrial Minerals. European Mineralogical Union.
- Plant, J.A., Simpson, P.R., Smith, B., Windley, B.F., 1999. Uranium ore deposits - products of the radioactive earth. In: P.C. Burns, R. Finch (Eds.), *Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment. Reviews in mineralogy*. Mineralogical Society of America, Washington DC, pp. 679.
- Pollastro, R.M., 1993. Considerations and applications of the illite/smectite geothermometer in hydrocarbon-bearing rocks of miocene to Mississippian age. *Clays and Clay Minerals* 41 (2), 119-133.
- Post, J.L., Cupp, B.L., Madsen, F.T., 1997. Beidellite and associated clays from the DeLamar Mine and Florida Mountain area, Idaho. *Clays and Clay Minerals* 45 (2), 240-250.

- Powell, B.A., Miller, T., Kaplan, D.I., 2015. On the Influence of Ionic Strength on Radium and Strontium Sorption to Sandy Loam Soils. *Journal of the South Carolina Academy of Science* 13 (1), 4.
- Pret, D., Sammartino, S., Beaufort, D., Fialin, M., Sardini, P., Cosenza, P., Meunier, A., 2010. A new method for quantitative petrography based on image processing of chemical element maps: Part II. Semi-quantitative porosity maps superimposed on mineral maps. *American Mineralogist* 95 (10), 1389-1398.
- Primmer, T.J., Cade, C.A., Evans, J., Gluyas, J.G., Hopkins, M.S., Oxtoby, N.H., Smalley, P.C., Warren, E.A., Worden, R.H., 1997. Global patterns in sandstone diagenesis: their application to reservoir quality prediction for petroleum exploration. In: J. Kupecz, Gluyas, J. and Bloch, S. (Ed.), *Reservoir Quality in Sandstones and Carbonates*. American Association of Petroleum Geologists Memoir, pp. 61-77.
- Qafoku, N.P., Gartman, B.N., Kukkadapu, R.K., Arey, B.W., Williams, K.H., Mouser, P.J., Heald, S.M., Bargar, J.R., Janot, N., Yabusaki, S., Long, P.E., 2014. Geochemical and mineralogical investigation of uranium in multi-element contaminated, organic-rich subsurface sediment. *Applied Geochemistry* 42, 77-85.
- Reinoso-Maset, E., Hainos, D., Ly, J., 2012. Sorption of uranium (VI) and radium (II) at trace level onto kaolinite and montmorillonite, VM Goldschmidt Conference.
- Righi, D., Terribile, F., Petit, S., 1998. Pedogenic formation of high-charge beidellite in a vertisol of Sardinia (Italy) *Clays and Clay Minerals* 46 (2), 167-177.
- Robin, V., 2012. Minéraux argileux du site minier de Tortkuduk (Kazakhstan) exploité par In Situ Recovery (ISR). Projet transverse R&D ISR-SP3&SP4. BGM/DI/DRD RT 12/034, Areva.
- Robin, V., Hebert, B., Beaufort, D., Sardini, P., Tertre, E., Regnault, O., Descostes, M., 2015a. Occurrence of authigenic beidellite in the Eocene transitional sandy sediments of the Chu-Saryssu basin (South-Central Kazakhstan). *Sedimentary Geology* 321, 39-48.
- Robin, V., Tertre, E., Beaufort, D., Regnault, O., Sardini, P., Descostes, M., 2015b. Ion exchange reactions of major inorganic cations (H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+) on beidellite: experimental results and new thermodynamic database. Towards a better prediction of contaminant mobility in natural environments. *Applied Geochemistry* 59, 74-84.
- Romero, F.M., Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Alvares, L.N., Pérez-Vázquez, R., 2010. Acid drainage at the inactive Santa Lucia mine, western Cuba: Natural attenuation of arsenic, barium and lead, and geochemical behavior of rare earth elements. *Applied Geochemistry* 25 (5), 716-727.
- Rossi, A.M., Hirmas, D.R., Graham, R.c., Sternberg, P.D., 2008. Bulk density determination by automated three dimensional laser scanning. *Soil Science Society of America Journal* 72 (6), 1591-1593.
- Rozalén, M.L., Huertas, F.J., Brady, P.V., Cama, J., García-Palma, S., Linares, J., 2008. Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (17), 4224-4253.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Burgos-Cara, A., Rodriguez-Navarro, C., Putnis, A., 2015. Solvation effects on mineral reactivity, Goldschmidt, Prague.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Rodriguez-Navarro, C., Putnis, A., 2012. Mechanism of leached layer formation during chemical weathering of silicate minerals. *Geology* 40 (10), 947-950.
- Ruiz-Agudo, E., Urosevic, M., Putnis, C.V., Rodríguez-Navarro, C., Cardell, C., Putnis, A., 2011. Ion-specific effects on the kinetics of mineral dissolution. *Chemical Geology* 281 (3-4), 364-371.
- Russ, J.C., 2011. The image processing handbook. CRC press.

- Sachsenhofer, R.F., Rantitsch, G., Hasenhüttl, C., Russegger, B., Jelen, B., 1998. Smectite to illite diagenesis in early Miocene sediments from the hyperthermal western Pannonian basin. *Clay Minerals* 33 (4), 523-537.
- Sajih, M., Bryan, N.D., Livens, F.R., Vaughan, D.J., Descotes, M., Phrommavanh, V., Nos, J., Morris, K., 2014. Adsorption of radium and barium on goethite and ferrihydrite: A kinetic and surface complexation modelling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 146, 150-163.
- Sardini, P., Caner, L., Mossler, P., Mazurier, A., Hellmuth, K.-H., Graham, R.C., Rossi, A.M., Siiitari-Kauppi, M., 2015. Calibration of digital autoradiograph technique for quantifying rock porosity using ¹⁴C-PMMA method. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 303 (1), 11-23.
- Savitzky, A., Golay, M.J.E., 1964. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry* 36 (8), 1627-1639.
- Schindler, P., Gamsjäger, H., 1972. Acid-base reactions of the TiO₂ (Anatase)-water interface and the point of zero charge of TiO₂ suspensions. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 250 (7), 759-763.
- Schott, J., Pokrovsky, O.S., Spalla, O., Devreux, F., Gloter, A., Mielczarski, J.A., 2012. Formation, growth and transformation of leached layers during silicate minerals dissolution: The example of wollastonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 98, 259-281.
- Schramm, L.L., Kwak, J.C., 1982. Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particles in dilute suspension. *Clays and Clay Minerals* 30 (1), 40.
- Seidel, D., 1981. Extracting uranium from its ores. *IAEA Bulletin* 23 (2), 24-28.
- Selley, R.C., 1978. Concepts and methods of subsurface facies analysis. AAPG continuing education course note series No. 9, 88 pp.
- Shainberg, I., Kemper, W.D., 1967. Ion exchange equilibria on montmorillonite. *Soil Science* 103 (1), 4-9.
- Shannon, E.V., 1924. Notes on the mineralogy of three gouge clays from precious metal veins. *Proceedings of the United States National Museum* 62.
- Shannon, R., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* 32 (5), 751-767.
- Shaw, S.A., Hendry, J.M., 2009a. Geochemical and mineralogical impacts of H₂SO₄ on clays between pH 5.0 and -3.0. *Applied Geochemistry* 24 (2), 333-345.
- Shaw, S.A., Hendry, J.M., 2009b. The impact of sulfuric acid on element migration and mineralogy of compacted clays: pH 1.0 to -3.0. *Applied Geochemistry* 24 (10), 1978-1989.
- Siemers, C.T., Tillman, R.W., 1981. Recommendations for the proper handling of cores and sedimentological analysis of core sequences. *SEPM Core Workshop* 2, 20-44.
- Smosna, R., 1988. Low-temperature, low-pressure diagenesis of Cretaceous sandstones, Alaskan North Slope. *Journal of Sedimentary Research* 58 (4), 644-655.
- Soille, P., 2013. Morphological image analysis: principles and applications. Springer Science & Business Media, 399pp.
- Sposito, G., Holtzclaw, K., Charlet, L., Jouany, C., Page, A.L., 1983a. Sodium-calcium and sodium magnesium exchange on wyoming bentonite in perchlorate and chloride background ionic media. *Soil Science Society of America Journal* 47 (1), 51-56.
- Sposito, G., Holtzclaw, K., Jouany, C., Charlet, L., 1983b. Cation selectivity in Sodium-Calcium, Sodium-Magnesium, and Calcium-Magnesium exchange on Wyoming Bentonite at 298K. *Soil Science Society of America Journal* 47 (5), 917-921.

- Srodon, J., Morgan, D.J., Eslinger, E.V., Eberl, D.D., Karlinger, M.R., 1986. Chemistry of illite/smectite and end-member illite. *Clays and Clay Minerals* 34 (4), 368-378.
- Stern, O., 1924. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 30 (21-22), 508-516.
- Stieff, L., Stern, T., Sherwood, A., 1956. Coffinite, a uranous silicate with hydroxyl substitution: a new mineral. *American Mineralogist* 41 (9-10), 675-688.
- Strickland, J.D.H., Parsons, T.R., 1972. Determination of reactive silicate., A Practical Handbook of Seawater Analysis. Fisheries Research Board of Canada Bulletin, Ottawa, pp. 65-70.
- Stumm, W., Hohl, H., Dalang, F., 1976. Interaction of metal-ions with hydrous oxide surfaces. *Croatica Chemica Acta* 48 (4), 491-504.
- Stumm, W., Huang, C.-P., Jenkins, S., 1970. Specific chemical interaction affecting stability of dispersed systems. *Croatica Chemica Acta* 42 (2), 223-244.
- Sverjensky, D.A., Sahai, N., 1996. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (20), 3773-3797.
- Tachi, Y., Shibusaki, T., Sato, H., Yui, M., 2001. Experimental and modeling studies on sorption and diffusion of radium in bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology* 47 (2-4), 171-186.
- Tamamura, S., Takada, T., Tomita, J., Nagao, S., Fukushi, K., Yamamoto, M., 2014. Salinity dependence of ^{226}Ra adsorption on montmorillonite and kaolinite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 299 (1), 569-575.
- Taylor, G., Farrington, V., Woods, P., Ring, R., Molloy, R., 2004. Review of environmental impacts of the acid in-situ leach uranium mining process, CSIRO Land and Water Client Report. CSIRO Clayton, Victoria, pp. 60.
- Tertre, E., Beaucaire, C., Coreau, N., Juery, A., 2009. Modelling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion-exchange model. *Applied Geochemistry* 24 (10), 1852-1861.
- Tertre, E., Berger, G., Castet, S., Loubet, M., Giffaut, E., 2005. Experimental sorption of Ni^{2+} , Cs^+ and Ln^{3+} onto a montmorillonite up to 150°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (21), 4937-4948.
- Tertre, E., Berger, G., Simoni, E., Castet, S., Giffaut, E., Loubet, M., Catalette, H., 2006. Europium retention onto clay minerals from 25 to 150 °C: Experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (18), 4563-4578.
- Tertre, E., Ferrage, E., Bihannic, I., Michot, L.J., Prêt, D., 2011a. Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for- Na^+ exchange on montmorillonite. Part 2: Understanding the effect of the m/V ratio. Implications for pore water composition and element transport in natural media. *Journal of Colloid and Interface Science* 363 (1), 334-347.
- Tertre, E., Prêt, D., Ferrage, E., 2011b. Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for- Na^+ exchange on montmorillonite. Part 1: Chemical measurements, thermodynamic modeling and potential implications for trace elements geochemistry. *Journal of Colloid and Interface Science* 353 (1), 248-256.
- Tertre, E., Hubert, F., Bruzac, S., Pacreau, M., Ferrage, E., Prêt, D., 2013. Ion-exchange reactions on clay minerals coupled with advection/dispersion processes. Application to $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ exchange on vermiculite: Reactive-transport modeling, batch and stirred flow-through reactor experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 112, 1-19.

- Thomas, J.C., Cobbold, P.R., Shein, V.S., Le Douaran, S., 1999. Sedimentary record of late Paleozoic to Recent tectonism in central Asia — analysis of subsurface data from the Turan and south Kazak domains. *Tectonophysics* 313 (3), 243-263.
- Tipping, E., 2002. Cation binding by humic substances. Cambridge University Press, 434pp.
- Tournassat, C., 2003. Cations-clays interactions: the Fe(II) case. Application to the problematic of the French deep nuclear repository field concept, Joseph Fourier University - Grenoble 1, grenoble, 210 pp.
- Tournassat, C., Ferrage, E., Poinsignon, C., Charlet, L., 2004a. The titration of clay minerals II. Structure-based model and implications for clay reactivity. *Journal of Colloid and Interface Science* 273 (1), 234-46.
- Tournassat, C., Gremche, J.M., Tisserand, D., Charlet, L., 2004b. The titration of clay minerals I. Discontinuous backtitration technique combined with CEC measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* 273 (1), 224-33.
- Tournassat, C., Neaman, A., Villiéras, F., Bosbach, D., Charlet, L., 2003. Nanomorphology of montmorillonite particles: Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations. *American Mineralogist* 88 (11-12), 1989-1995.
- Trémillon, B., 1965. Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Gauthier-Villars, Paris, 400 pp.
- Tsunashima, A., Brindley, G., Bastovanov, M., 1981. Adsorption of uranium from solutions by montmorillonite; compositions and properties of uranyl montmorillonites. *Clays and Clay Minerals* 29 (1), 10-16.
- Tullborg, E.-L., Larson, S.Å., 2006. Porosity in crystalline rocks – A matter of scale. *Engineering Geology* 84 (1-2), 75-83.
- Vance, E., Mackey, D., 1974. Optical study of U⁵⁺ in zircon. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 7 (10), 1898.
- Vanselow, A.P., 1932. Equilibria of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids, and zeolites. *Soil Science* 33 (2), 95-114.
- Velde, B., Iijima, A., 1988. Comparison of clay and zeolite mineral occurrences in neogene age sediments from several deep wells. *Clays and Clay Minerals* 36 (4), 337-342.
- Viennet, J.-C., Hubert, F., Ferrage, E., Tertre, E., Legout, A., Turpault, M.-P., 2015. Investigation of clay mineralogy in a temperate acidic soil of a forest using X-ray diffraction profile modeling: Beyond the HIS and HIV description. *Geoderma* 241, 75-86.
- Von Uexküll, H., Mutert, E., 1995. Global extent, development and economic impact of acid soils. *Plant and soil* 171 (1), 1-15.
- Vulava, V.M., Kretzschmar, R., Rusch, U., Grolimund, D., Westall, J.C., Borkovec, M., 2000. Cation Competition in a Natural Subsurface Material: Modeling of Sorption Equilibria. *Environmental Science & Technology* 34 (11), 2149-2155.
- Weir, A.H., Greene-Kelly, R., 1962. Beidellite. *American Mineralogist* 47 (1-2), 137-146.
- Wild, A., Keay, J., 1964. Cation-exchange equilibria with vermiculite. *Journal of Soil Science* 15 (2), 139-144.
- Wilde, A.R., Wall, V.J., 1987. Geology of the Nabarlek uranium deposit, Northern territory, Australia. *Economic Geology* 82, 1152-1168.
- Wilson, M.D., Pittman, E.D., 1977. Authigenic clays in sandstones: recognition and influence on reservoir properties and paleoenvironmental analysis. *Journal of Sedimentary Research* 47 (1), 3-31.
- Wilson, M.J., 1994. Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods. Chapman and Hall, 384 pp.

- Wolthers, M., Charlet, L., Tournassat, C., 2006. Reactivity of bentonite: an additive model applied to uranyl sorption. *Interface Science and Technology* 11, 539-552.
- Worden, R.H., Morad, S., 2003. Clay minerals in sandstones: controls on formation, distribution and evolution. In: R.H. Worden, S. Morad (Eds.), *Clay mineral cements in Sandstones*. Blackwell Publishing, pp. 3-41.
- Yates, D.E., Levine, S., Healy, T.W., 1974. Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 70, 1807-1818.
- Yazhikov, V., 1996. Uranium raw material base of the Republic of Kazakhstan and prospects of in situ leach mining for its development., IAEA technical committee meeting, Almaty, Kazakhstan.
- Yazikov, V.G., Zabaznov, V.U., 2000. Experience with restoration of ore-bearing aquifers after in situ leach uranium mining (IAEA-SM-362/43). In: IAEA (Ed.), *The uranium production cycle and the environment* Vienna.
- Yokoyama, S., Kuroda, M., Sato, T., 2005. Atomic force microscopy study of montmorillonite dissolution under highly alkaline conditions. *Clays and Clay Minerals* 53 (2), 147-154.
- Yu, C., Lavergren, U., Peltola, P., Drake, H., Bergbäck, B., Åström, M.E., 2014. Retention and transport of arsenic, uranium and nickel in a black shale setting revealed by a long-term humidity cell test and sequential chemical extractions. *Chemical Geology* 363, 134-144.
- Zhang, F.X., Pointeau, V., Shuller, L.C., Reaman, D.M., Lang, M., Liu, Z., Hu, J., Panero, W.R., Becker, U., Poinsot, C., Ewing, R.C., 2009. Structural transitions and electron transfer in coffinite, USiO₄, at high pressure. *American Mineralogist* 94, 916-920.
- Zhang, M., Salje, E.K., Ewing, R.C., 2003. Oxidation state of uranium in metamict and annealed zircon: near-infrared spectroscopic quantitative analysis. *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (20), 3445.
- Zhang, T., Gregory, K., Hammack, R.W., Vidic, R.D., 2014. Co-precipitation of Radium with Barium and Strontium Sulfate and Its Impact on the Fate of Radium during Treatment of Produced Water from Unconventional Gas Extraction. *Environmental Science & Technology* 48 (8), 4596-4603.
- Zysset, M., Schindler, P.W., 1996. The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (6), 921-931.

Liste des figures

Introduction :

Figure 1. Représentation schématique de la mise en place d'un gisement de type Roll Front et d'une exploitation par ISR. (adaptée de Hebert et al., 2014) - 7 -

Chapitre I :

Figure I-1. (a) Les trois types d'octaèdres. (b) Configurations dites Trans et Cis vacantes de la couche octaédrique des minéraux dioctaédriques (pour lesquels seulement deux sites sur trois sont occupés). (c) Dans un minéral trioctaédrique tout les sites octaédriques sont occupés. - 13 -

Figure I-2. a) Organisation idéale d'une couche tétraédrique. Chaque tétraèdre est lié à ses voisins par trois sommets, les oxygènes des liaisons formant un plan basal présentant une symétrie hexagonale. b) Déformation de la couche tétraédrique nécessaire à l'accrochage sur une couche octaédrique donnant une symétrie ditrigonale. c) Rotation des octaèdres, « tilt », marquant une ondulation de la couche tétraédrique. d) Fixation d'une couche tétraédrique sur une couche dioctaédrique, la cavité ditrigonale centrée sur une liaison OH. ... - 14 -

Figure I-3. Assemblages des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates. a) Feuillet de type TO. b) Feuillet de type TOT, deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. c) Feuillet de type TOT O, une couche octaédrique supplémentaire s'intercale entre deux TOT successifs. - 15 -

Figure I-4. Structure d'une smectite dioctaédrique et sites d'adsorption à la surface du feuillet. - 17 -

Chapitre II :

Figure II-1. a) Generalized geological map of the Chu-Saryssu and Syrdarya basin. b) Chu-Saryssu SW-NE cross-section (after Dahlkamp, 2009). - 22 -

Figure II-2. Log of the lower Eocene formations of the Muyunkum mining district with lithofacies from measured drill core and associated vertical resistivity log. - 23 -

Figure II-3. Example of an X-ray microtomography radiograph of a section of drill core exhibiting large porosity and preserved original grain organization (grains elongated along S0). Gray scale: black=open space; dark gray to white=low- to high-density mineral grains. - 26 -

Figure II-4. SEM observations of authigenic clay minerals. a) Smectite coating on vermicular kaolinite (Kln) (fine sand). b) Diagenetic kaolinite forming large "booklets" (fine sand). c) Kaolinite growths on muscovite (Ms) surface (1); a kaolinite/smectite assemblage replacing detrital aluminosilicates: muscovite (2) and feldspars (perthites) (3); and a fine-grained kaolinite/smectite matrix that fills the pore space (4) (medium sand). d) Smectite coating on eogenetic pyrite (Py) and bridging pores. e) Smectite coating on grain surfaces (fine oxidized sand). f) Smectite (Sme) coating on detrital grains (Quartz (Qtz)) and replacing detrital aluminosilicates: biotite (Bt) and feldspars (Fsp) (medium sand). - 27 -

Figure II-5. XRD patterns of the clay material extracted from fine sand. The clay mineralogy is representative of all the studied sands. a) XRD diffractograms of oriented preparations of the less than 2 µm fraction size acquired

Liste des figures

in air-dried (gray line) and ethylene-glycol-saturated (black line) conditions. Sme: smectite, Ms: muscovite, Kln: kaolinite, Chl: chlorite, Qtz: quartz, Fsp: feldspars. b) Position of the d_{060} of the smectite in the diffractogram of the randomly oriented powder preparation. - 29 -

Figure II-6. XRD patterns of a Li-saturated, oriented preparation of smectite after heating at 325°C and drying at room conditions (Li-325°C-AD) and after ethylene glycol saturation ((Li-325°C-EG), as recommended in the Hofmann-Klemen test (Hofmann and Klemen, 1950). Most of the smectite material that collapsed near 9.7 Å after heating in air-dried conditions re-expands toward 17 Å after ethylene glycol saturation. - 29 -

Figure II-7. MIR spectra of the less than 2 µm fraction. a) Complete MIR spectrum over 400 to 4000 cm⁻¹ (*: quartz). b) Detailed view of the OH stretching region (3500-3800 cm⁻¹) and the second derivative of the signal (-f''(x)). c) Detailed view of the OH bending region of the dioctahedral phyllosilicates (810-950 cm⁻¹) and the second derivative of the signal (-f''(x)). - 30 -

Figure II-8. Projection of the EDS point chemical analyses of grain coatings and pore bridges. a) M+-4Si-R2+ ternary diagram of the EDS analyses performed on eight thin sections (inter-sample variability). b) M+-4Si-R2+ ternary diagram of the EDS analyses obtained from a fine sand (intra-sample variability). c) Si/R3+ vs. K+/total interlayer charge graph. Triangles represent the analyses of admixtures with minor amounts of alkali feldspars, micas or kaolinite, and open circles represent the analyses close to pure smectite. The estimated smectite end member compositional field is circled. Dotted and dashed boxes represent the ideal montmorillonite and beidellite compositional fields, respectively. - 32 -

Figure II-9. Paragenetic sequence of mineral-forming events in the lower Eocene sands of the Muyunkum mining prospect..... - 34 -

Chapitre III :

Figure III-1. Diffractogrammes de rayons X de dépôts orientés des fractions <2 µm et <0,3 µm permettant de mettre en évidence la présence de nombreuses phases associées à la smectite dans les sables du Kazakhstan. Sme: smectite, Kln: kaolinite, Ms: muscovite, Chl: chlorite, Qtz: quartz, Fsp: feldspaths. - 46 -

Figure III-2. (A) Comparison of experimental Na⁺/H⁺ exchange isotherms performed at 2.10⁻² mol/L (open squares) and 3.10⁻³ mol/L (filled squares) total chloride normalities. Data predicted according to our multi-site model for 2.10⁻² mol/L chloride normality are also reported (plain line). (B) Experimental data from the two Na⁺/H⁺ isotherms obtained in this study (open and filled squares) are plotted in a phase diagram modified from Paineau et al. (2009) (filled circles and line). Photographs of clay/water systems at 2.10⁻² and 3.10⁻³ mol/L NaCl are reported (see text for details). - 55 -

Figure III-3. Experimental data for Na⁺/Ca²⁺ (A, B), Na⁺/Mg²⁺ (C, D) and Na⁺/K⁺ (E, F) ion exchange isotherms obtained at around 2.10⁻² mol/L total chloride normality. (A, C, E) equivalent number of cations sorbed per gram of dried clay (meq/g) qAn + as a function of the equivalent fraction of sodium in the solution at equilibrium Na⁺ + aq.. Predictions of our model are also reported for both cations in each figure. (B, D, F) pH and sum of the sorbed cations onto the solid surface as a function of Na⁺ + aq.. The gray shaded zone represents the range of the sum of the cations sorbed onto the solid phase measured for a given ion exchange isotherm, and the dotted line represents the average value. - 57 -

Figure III-4. Comparison of XRD patterns recorded at ambient humidity (~40%) for oriented slides of three Mg saturated samples differing by the saturation procedure used. The gray bar indicates the scaling up (X10) of the high-angle region intensities. The d_{001} reflection region is also magnified and shows the shift of the reflection toward lower angles due to the sorption of ion pairs under high total chloride normality conditions. - 60 -

Liste des figures

Figure III-5. Contributions of each main cation to the CEC of the exchanger phase predicted according to the model based on the properties of beidellite or montmorillonite. Calculations were performed for three chemical water compositions characterized by pH 2.2 (A), 5 (B) and 7(C) (see details in the text). - 63 -

Figure III-6. (1) FT-IR spectra recorded in the 3500-3800 cm^{-1} (1.a) and 800-1300 cm^{-1} (1.b) ranges. Spectra of three size fractions determined by Paineau (2010) are reported (values indicated in the figure correspond to the average diameter) and compared to <0.3 μm (theoretical <0.1 μm) size fraction obtained in this study. (2) Comparison between XRD patterns recorded by Ferrage et al. (2007) for the <1 μm size fraction (SBId Sr-saturated) and in this study for the <0.3 μm size fraction (SBId Na-saturated). XRD patterns were recorded for oriented preparations equilibrated at room humidity (40%) (sme=smectite; I-S=illite-smectite mixed layer; kln=kaolinite). - 65 -

Figure III-7. Simplified scheme of smectite structure illustrating the crystal-chemical differences between beidellite and montmorillonite. A general structural formula for the di-octahedral smectites is proposed. - 68 -

Figure III-8. Experimental distribution coefficients (K_d) of radium between smectite surface and solution as a function of pH. Values for beidellite are reported for experiments performed at 0.11 M Na^+ (squares) and 0.027 M Na^+ (circles). Values obtained for both adsorption (black squares and circles) and desorption (white squares and circles) experiments are plotted. Are also plotted K_d values reported from Beneš et al. (1985) and Tachi et al. (2001) obtained at 0.01 and 0.1 M NaCl on montmorillonite. - 72 -

Figure III-9. Experimental K_d values obtained for Ra^{2+} adsorption onto beidellite at 0.11 M NaCl (squares) as a function of pH and results of the fitting procedures (black plain line) using the multi-site ion exchange model. Contributions of the three sites of the model are also reported (dotted and dashed lines). - 73 -

Figure III-10. Comparison between experimental data (symbols) and values predicted by the multi-site model proposed in this study (black full line). a) Data obtained at 0.027 M Na^+ . b) Data obtained with two competing cations: sodium (0.027 M) and magnesium (0.005 M). Are also reported predictions using the single site model adapted from Tachi et al. (2001) (gray full lines) and the contribution of each site to the prediction given by our multi-site model (dashed black lines). - 74 -

Figure III-11. a) Comparison between experimental data for adsorption of Ra on different components constitutive of natural materials: beidellite (this study), iron hydroxides²⁹ and peat containing 70% of organic matter (Bordelet et al., submitted). b) Fraction of radium adsorbed onto beidellite relative to that adsorbed onto "beidellite + organic material" as a function of beidellite/organic matter ratio in a complex assemblage. Predictions are calculated at pH 3 and 5, and for a Na concentration equal to 10^{-2} mol/L. See text for details of the models. - 76 -

Figure III-12. Isotherme d'échange expérimental Na^+/H^+ à 10^{-2} mol/L NaCl entre pH 1,3 et 6,7. Est reporté le modèle réalisé sans considérer de compétiteurs autres que Na et H (courbe pleine rouge) et le test de l'effet d'un compétiteur sur le modèle en considérant $1,6 \times 10^{-6}$ à 8×10^{-5} mol/L de Fe^{3+} en tant que compétiteur (courbe pleine bleue). - 78 -

Figure III-13. Comparaison entre l'isotherme d'échange $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ obtenue avec la beidellite de référence (en bleu) et celle obtenue avec la fraction fine de site (en rouge). Les isothermes ont été obtenues pour une normalité en chlorure de 2.10^{-2} mol/L et sont proches pour des fractions équivalentes de Na en solution <0.85. - 79 -

Chapitre IV :

Liste des figures

Figure IV-1. Evolution of Si and Al concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$) measured as a function of time (h) in the output solution in dissolution experiments performed with stirred particles (1A, 2A and 3A). Figs. 1A, 1B and 1C correspond to experiments performed with input solutions at pH 1.05, 1.94 and 2.75, respectively. The output concentration (y-axis) was scaled up after 400 or 800 h due to the low values measured after these times. . - 88 -

Figure IV-2. Evolution of Fe, Mg (Fig. 2A) and Na (Fig. 2B) concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$) measured as a function of time (h) for experiment 1A (stirred particles, pH 1.05). No measurements were plotted for Na and Mg after 210 and 420 h, respectively, due to their values falling below their detection limits. - 89 -

Figure IV-3. Al/Si ratio measured as a function of time in the output solutions for all experiments performed at a pH of approximately 1 to 3 with (red circles) and without (blue triangles and black squares) particle stirring. Figs. 3A, 3B and 3C correspond to experiments performed at a pH close to 1, 2 and 2.8, respectively. The Al/Si ratio obtained from the beidellite structural formula (solid stoichiometry) is represented by a horizontal line. - 90 -

Figure IV-4. Comparison of the XRD patterns of beidellite-oriented preparations recorded at ambient humidity (~40% RH). A. Unreacted initial material (SBld-1_<0.3 μm _Na+ saturated) and acidified samples isolated from experiments performed with non-stirred particles: 1NA (pH = 1.10), 2NA (pH = 1.98) and 3NA (pH = 2.84). B. Initial material and acidified samples isolated from experiments 2NA and 3NA after K⁺ saturation. Gray bars indicate the scaling-up (x10) of the high-angle region intensities. Full and dashed lines indicate the positions of the 00l reflections of beidellite. Dotted lines indicate the position of the 001 reflection of the kaolinite impurities. - 91 -

Figure IV-5. OH stretching region (νOH) of the FT-IR spectra of the unreacted starting material (blue line) and acidified sample isolated from experiment 1NA (pH = 1.1) (red line). - 91 -

Figure IV-6. Logarithm of beidellite dissolution rates normalized to the mass of dry solid ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) obtained in this study from Si (open circles) and Al (black circles) concentrations measured in output solutions under steady-state conditions from pH 1.05 to 2.85. Comparison with dissolution rates of montmorillonite reported from Amram and Ganor (2005) (SAz1 montmorillonite; open squares) and recalculated from Rozalén et al. (2008) (FEBEX montmorillonite; open triangles). Beidellite dissolution rates are from 1 (pH 1) to 0.5 (pH 2.8) log units lower than those of montmorillonite. - 95 -

Figure IV-7. Evolution of Si and Al concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$) measured in the output solutions as a function time for experiments performed with non stirred particles (1D, 1NA, 2NA and 3NA). Experiments 1D, 1NA, 2NA and 3NA were performed at pH 1.10, 1.10, 1.98 and 2.84, respectively. A scaling up of the output concentration (y-axis) is done after 400 h (1D and 1NA) or 800 h (2NA and 3NA) due to the low values measured after these times. - 98 -

Figure IV-8. (1) Evolution of Si, Al, Mg and Fe concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$) measured as a function of time in the output solutions for experiment performed with SAz1 montmorillonite (pH = 0.96). (2) Al/Si, Mg/Si and Fe/Si atomic ratios measured in the output solution as a function of time for experiment performed with SAz1 montmorillonite (pH = 0.96). Horizontal lines represent the SAz1 montmorillonite stoichiometric ratios. - 99 -

Figure IV-9. Ratio Al/Si mesuré dans les solutions de sortie de réacteur en fonction du temps pour l'expérience réalisée avec une solution d'H₂SO₄ à pH = 0,99. Le ratio stœchiométrique pour la beidellite SBld1 est représenté par la ligne horizontale. - 101 -

Figure IV-10. Comparaison des logarithmes des vitesses de dissolution de la beidellite de référence ($\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$) obtenus à partir des concentrations en silicium (losanges) et aluminium (cercles) dans les solutions de sortie à l'état stationnaire. Sont comparés les vitesses obtenues en milieu chlorhydrique (symboles ouverts) et en milieu sulfurique (symboles pleins). - 102 -

Liste des figures

Figure IV-11. a) Evolution des concentrations en Si, Al et Fe ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) mesurées dans les solutions de sortie des réacteurs en fonction du temps pour l'expérience réalisée avec la fraction fine de site à pH = 1,1 (H_2SO_4). b) Evolution des ratios Al/Si et Fe/Si. Les lignes horizontales représentent les ratios estimés pour la smectite de site.

- 104 -

Figure IV-12. Comparaison des vitesses de dissolution de la beidellite SBId1 (H_2SO_4), de la montmorillonite SAz1 (HCl) et de la beidellite de site Kz (H_2SO_4) ($\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$) obtenus pour des expériences réalisées entre pH 0,96 et 1,92. Les vitesses reportées (exprimées en logarithme) ont été calculées en fonction des concentrations en Si et Al mesurées à l'état stationnaire dans les eaux pour les smectites SBId1 et SAz1, et en fonction des concentrations en Si, Al et Fe pour la smectite de site. - 105 -

Figure IV-13. Observation au MEB (en mode électrons rétrodiffusés) de la surfaces des minéraux détritiques (feldpaths, quartz) et caractérisation des recouvrements argileux. a, c, et e : sables non lixivierés (forage 9594-C). b, d et f : sables lixivierés (forages 9594-A et B). a et c) Voiles de smectite à la surface d'un feldspath détritique altéré et en recouvrement de vermicules de kaolinites (sables non acidifiés). b et d) absence de voiles de smectites à la surface des grains détritiques et des vermicules de kaolinite (sables acidifiés). e) Voile de smectite à la surface d'un grain détritique (sables non acidifiés) et f) amas de minéraux smectitiques au cœur de la porosité (sables acidifiés). - 111 -

Figure IV-14. a) Mise en évidence par observation au MEB (en mode électrons rétrodiffusés) de pyrites « framboïdales » dans les échantillons de l'aval réduit (9594-C-21), à l'origine de mécanismes d'acidification locale après oxydation. b) Mise en évidence de la présence gypse dans un échantillon de l'aval réduit non impacté par l'ISR (9594-C-11), probablement due à l'oxydation de la pyrite. - 112 -

Figure IV-15. Mise en évidence par observations MEB de la subsistance de phases uranifères (coffinite) dans les échantillons provenants des formations lixivierées. La coffinite est associée à des dépôts de gypse et de sulfates Al/Fe (échantillon 9594-B22 – riche en carbonates). - 113 -

Figure IV-16. Back-scattered SEM image of a polished section of a medium sand sample (poorly consolidated Eocene formations, Chu-Saryssu basin, Kazakhstan). Large quartz (Qtz) and feldspars (Fsp) unconnected grains along a 2D plane, and fine microporous clay matrix and coatings. - 118 -

Figure IV-17. a) Extracted slice from μCT reconstructed volume of sample KzM1_1. b and c) Example of under and over segmentation of the sample using a simple thresholding by boundary of the initial image. If the threshold value is too high (b) some grains part of the undisturbed sample are not connected in the final volume. If the threshold value is low enough to separate the fallen grains (c) some grains fallen from the sample are connected in the final volume. d) Slice extracted from the final sample volume ($V_{\mu\text{CT}}$) using the proposed method for sample segmentation (see Appendix A). e) Segmentation of the fallen grains (V_g) according to the proposed method used to correct the He-gas pycnometry volume. f) Over imposition of a slice of the final volume on an initial μCT slice (a). - 120 -

Figure IV-18. 3D visualization of the μCT reconstructed volume after the use of mathematical morphology operators for segmentation of the undisturbed sample (dark gray) and the fallen grains (light gray). - 121 -

Figure IV-19. Simplified sketch of the main steps of the method described in Section 4. a) Initial μCT reconstructed slice in gray level. b) Threshold at high value in order to disconnect in 3D the fallen grains to the unaltered sample volume. c) A mask is applied to define a superior/top portion of the sample which do not contain any fallen grains. d) Volume from c is reconstructed in image b. e) Threshold at low value, the whole sample is included. f) Geodesic dilatation of d in e, some fallen grains may be invaded. g) Use of boolean operators in order to extract the grains from e not included in f. h) geodesic dilatation of g in e in order to obtain all the fallen grains volume. i) Use of boolean operators in order to remove all the fallen grains from the sample volume obtained in f. j) Morphological

- 151 -

Liste des figures

closing of i. k) Filling of the remaining holes in j; this correspond to the total sample area of this µCT reconstructed slice..... - 124 -

Annexes :

Figure A-1. Identification de certains sulfates hydratés dans les sables lixiviés par spectroscopie proche IR : exemples du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de la tschermigite ($(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$). La présence de sulfates hydratés se traduit de façon générale par des bandes caractéristiques dans la région des combinaisons des liaisons OH de l'eau ($5000-5200 \text{ cm}^{-1}$). - 157 -

Figure A-2. Identification de sulfates hydratés dans les sables lixiviés à partir de diffraction de rayons X sur poudre de roche totale. Exemple du gypse (échantillon 9594-A22), de la jarosite (échantillon 9594-B-5, réf. Menchetti et Sabelli, 1976), de la tschermigite (échantillon 9594-B-21 ; réf. Abdeen et al., 1981) et de la mélantérite (échantillon 9594-C-11 ; réf. Baur, 1964) - 158 -

Figure B-1. Diffractogrammes de Rayons X réalisés sur des sous fractions de l'échantillon 9594-C-1. a) Dépôt orienté de la fraction $<2 \mu\text{m}$. b) Poudre désorientée de la fraction $[0,2-0,05] \mu\text{m}$ enrichie en phase à $10,35 \text{ \AA}$ de 5 à $58^\circ 2\theta$. c) zoom sur la région permettant de caractériser la réflexion 060. Sme : smectite, Ms : muscovite, Kln : kaolinite, Qtz : quartz - 159 -

Figure B-2. Image de microscopie électronique en électrons secondaires des échantillons contenant la phase à $10,35 \text{ \AA}$. a) 3162-5, aval réduit et b) zoom sur la partie encadrée sur figure a. c) 9594-C-1, aval réduit, 275,2-275,3m. - 160 -

Figure B-3. Spectre EDS sur poudre. a) fraction $[0,2-0,05\mu\text{m}]$ contenant l'aphase à $10,35 \text{ \AA}$ et des impuretés de kaolinites (Contribution Si et Al) (9594-C-1, aval réduit, 275,2-275,3m). b) $<2 \mu\text{m}$ d'un minéral glauconitique de « référence » contenant quelques impuretés de calcite (contribution Ca) (El Albani et al., 2005). - 161 -

Figure B-4. Analyses MIR et NIR d'un échantillon contenant kaolinite et smectite et d'un échantillon contenant kaolinite, smectite et phase à $10,35 \text{ \AA}$. a) Zoom sur la région des bandes de combinaison (NIR). La phase à $10,35 \text{ \AA}$ présente deux bandes caractéristiques à 4435 et 4502 cm^{-1} (analyse roche totale). b) Zoom sur la région d'étirement des OH (MIR). La phase à $10,35 \text{ \AA}$ présente deux bandes caractéristiques à 3545 et 3585 cm^{-1} ($<2 \mu\text{m}$). - 161 -

Figure B-5. Spectre proche IR sur roche totale d'un échantillon présentant la signature IR à $1505/1547 \text{ nm}$ précédemment non attribué (9594-A-22). - 162 -

Figure B-6. DRX poudre de roche totale mettant en avant la présence de coffinite dans un échantillon présentant la signature NIR non attribuée (9594-A-22). - 163 -

Figure B-7. Infrared spectra (1000–2500 nm) of synthetic coffinite-thorite ($\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$) solid-solutions with $x=0, 0.2, 0.32, 0.8$ and 1 recorded with a laboratory spectrometer. A - spectrum of a natural barren sample acquired with a laboratory spectrometer; B and C - spectra of a natural coffinite bearing sample acquired with a laboratory and a field spectrometer, respectively. - 167 -

Figure D-1. Plan détaillé de la cellule en polycarbonate utilisée pour les expériences de dissolution de la smectite. Toutes les cotes sont données en mm. - 173 -

Liste des figures

Figure D-2. Schéma simplifié montrant le montage des cellules pour les expériences de dissolution des smectites. Pour certaines expériences, le filtre à 0,22 µm et la toile nylon à 10 µm ont été retirés (Voir explications Section IV.1.1)	- 174 -
Figure D-3. Représentation schématique du banc expérimental utilisé pour les expériences de dissolution des smectites.	- 174 -
Figure D-4. Photo de deux cellules utilisées pour la dissolution des smectites et différents par la présence (à gauche) ou non (à droite) d'un filtre 0,22 µm séparant le cœur de la cellule. Ceci permet l'agitation directe (à droite) ou non (à gauche) des particules argileuses par le barreau aimanté. On peut constater à l'œil la différence dans le degré de dispersion des particules entre les deux cas.	- 175 -
Figure D-5. Evolution des ratios Al/Si mesurés dans les solutions de sortie de réacteurs en fonction du temps pour les expériences de dissolution de la beidellite menées à des pH proches de 2 (a) et 3 (b). Les expériences menées en milieu HCl sont représentées par des cercles rouges et celles en milieu H_2SO_4 par des carrés noirs.....	- 175 -
Figure D-6. Evolution des concentrations en Si et Al ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) mesurées dans les solutions de sortie des réacteurs en fonction du temps pour les expériences réalisées en milieu « sulfates ».	- 176 -
Figure E-1. Logs diagraphiques et sédimentaire pour le forage 9594-A (acidifié-proche injecteur)	- 179 -
Figure E-2. Logs diagraphiques et sédimentaire pour le le forage 9594-B (acidifié-proche producteur).....	- 180 -
Figure E-3. Logs diagraphiques et sédimentaire pour le forage 3158 (acidifié-proche injecteur).....	- 181 -
Figure E-4. Logs diagraphiques et sédimentaire pour le forage 9594-C (Aval réduit).....	- 183 -
Figure E-5. Logs diagraphiques et sédimentaire pour le forage 3162 (Aval réduit)	- 184 -
Figure E-6. Logs diagraphiques et sédimentaire pour le forage 2853 (minéralisé)	- 185 -

Liste des Tableaux

Chapitre II :

Table II-1. a) Chemical compositions of the smectite end member, which is representative of intra-sample variability (fine reduced sand). b) Unit formulas calculated on the basis of 11 oxygen atoms per half unit cell. For a better comparison, the chemical microanalyses were normalized to a sum of 90 oxide wt% because smectite classically contains 10 to 14% H₂O (Deer et al., 1992). .. - 33 -

Table II-2. a) Average EDS analysis of smectite end members obtained from fine reduced sand, reduced silt and fine sand and oxidized sand. b) Smectite unit formula representative of the inter-sample variability. Analyses were calculated on the basis of 11 oxygen atoms per half unit cell..... - 33 -

Chapitre III :

Table III-1. Site concentrations and associated logarithms of selectivity coefficients (Gaines-Thomas convention) proposed in this study to interpret Na⁺/H⁺, Na⁺/Ca²⁺, Na⁺/Mg²⁺ and Na⁺/K⁺ experimental isotherms obtained for the SBId1<0.3 µm beidellite. The total site concentration is equal to 1 meq/g. - 59 -

Table III-2. Site concentrations and associated selectivity coefficients proposed to describe the ion exchange reactions of major cations on montmorillonite. This model was built from published data (see text for details)... - 62 -

Table III-3. Chemical compositions of the major inorganic cations (mol/L) in three natural waters differing by their degree of acidification due to acid leaching processes (Descostes et al., 2014). - 65 -

Table III-4. a) Site concentrations and associated logarithms of selectivity coefficients (Gaines-Thomas convention) proposed by Robin et al. (2015a) for four inorganic cations (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) and proton on SBId1 <0.3 µm beidellite. The total site concentration is equal to 1 meq/g. b) Logarithm of selectivity coefficients (Gaines-Thomas convention) proposed in this study to interpret Ra⁺/H⁺ experimental isotherm at 0.11 M Na⁺ obtained for the SBId1<0.3 µm beidellite..... - 70 -

Table III-5. Site concentrations and associated logarithm of selectivity coefficients (Gaines-Thomas convention) proposed to describe Na/H and Na/Ra exchange reactions on a peat sample. This model is adapted from Bordelet et al. (submitted). - 77 -

Chapitre IV :

Table IV- 1. Initial experimental conditions, output pH and concentrations (µmol L⁻¹) measured under steady-state conditions for Si and Al. Beidellite dissolution rates normalized to the mass (mol g⁻¹ s⁻¹) and calculated according to steady-state measurements are also reported with associated error (ΔR in %). - 88 -

Table IV- 2. Experimental conditions, output pH and concentrations (µmol L⁻¹) measured at steady state conditions for Si, Al, Mg and Fe and calculated dissolution rates (mol g⁻¹ s⁻¹) for SAz1 montmorillonite. - 99 -

Liste des Tableaux

Table IV- 3. Liste des ratios kaolinite/smectite des sables des formations exploitées par ISR obtenus par traitement des spectres proche infrarouge. A-Comparaison est effectuée entre les différents forages. B-Comparaison entre (1) les différents facies (sables fins, moyens, grossiers) et (2) zones non impactées (réduite ou minéralisée) et impactées par l'exploitation (forage au sein des cellules exploitées). - 109 -

Table IV- 4. μ CT and He-gas pycnometry results, and calculated pore volume and effective porosity for two consolidated sandstones (Fontainebleau sandstone) and three unconsolidated sands from Kazakhstan. Porosity values obtained from water saturation under vacuum conditions are also reported for the two reference samples for comparison with the proposed method..... - 122 -

Annexes :

Tableau A-1. Liste des échantillons pour lesquels la présence de sulfates a été mis en évidence par DRX (poudre de roche totale ou dépôts orientés de fraction fine) et/ou observations MEB. - 157 -

Tableau C-1. Données expérimentales et résultats de la modélisation pour l'isotherme d'échange cationique Na/H réalisé sur la fraction <0,3 μ m de la beidellite de référence SBId1. Les isothermes associées et les paramètres du modèle sont présentés en Section III.3. - 168 -

Tableau C-2. Données expérimentales et résultats de la modélisation pour l'isotherme d'échange cationique Na/Ca réalisé sur la fraction <0,3 μ m de la beidellite de référence SBId1. Les isothermes associées et les paramètres du modèle sont présentés en Section III.3. - 168 -

Tableau C-3. Données expérimentales et résultats de la modélisation pour l'isotherme d'échange cationique Na/Mg réalisé sur la fraction <0,3 μ m de la beidellite de référence SBId1. Les isothermes associées et les paramètres du modèle sont présentés en Section III.3. - 169 -

Tableau C-4. Données expérimentales et résultats de la modélisation pour l'isotherme d'échange cationique Na/K réalisé sur la fraction <0,3 μ m de la beidellite de référence SBId1. Les isothermes associées et les paramètres du modèle sont présentés en Section III.3. - 169 -

Tableau D-1. Conditions expérimentales (masse, pH initial de la solution, débit), pH et concentrations en Si et Al aqueux mesurées en sortie de réacteur à l'état stationnaire (μ mol.L⁻¹) et vitesses de dissolution (mol.g⁻¹.s⁻¹) relatives aux expériences réalisées en milieu H₂SO₄..... - 176 -

Tableau E-1. Liste et caractéristiques des échantillons provenant de forages réalisés dans des formations acidifiées. - 178 -

Tableau E-2. Liste et caractéristiques des échantillons provenant de forages réalisés dans des formations non acidifiées, en aval réduit et zone minéralisée, et considérés comme forages de « références ». - 182 -

Annexes

Annexe A : Caractérisation DRX et NIR des sables de site avant et après attaque acide. Minéraux argileux et néoformations.

Annexe B : Observations minéralogiques complémentaires (phase à 10,35 Å, minéraux de l'uranium) sur les sables du Kazakhstan

Annexe C : Données expérimentales et résultats de modélisations relatives au modèle d'échange de 5 cations majeurs sur la beidellite SBId1 (voir Section III.3)

Annexe D : Description du dispositif expérimental et données complémentaires sur la dissolution de la beidellite

Annexe E : Logs sédimentaires et diagraphiques des forages étudiés, description des échantillons analysés

Annexe F : Synthèse à destination de l'exploitant

Annexe A : Caractérisation DRX et NIR des sables de site avant et après attaque acide. Minéraux argileux et néoformations.

Tableau A-1. Liste des échantillons pour lesquels la présence de sulfates a été mis en évidence par DRX (poudre de roche totale ou dépôts orientés de fraction fine) et/ou observations MEB.

	9594-C-2	9594-C-5	9594-C-11	9594-C-13	9594-A-4	9594-A-5	9594-A-10	9594-A-16	9594-A-22	9594-B-5	9594-B-7	9594-B-8	9594-B-15	9594-B-21	3158-7	3158-10	Dépôt 5
gypse	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	
sulfates Fe*			x		x				x				x		x	x	
Sulfates NH4**												x				x	

* mélantérite (C-11) ou jarosite (forages 9594-A, B et 3158) **tschermigite

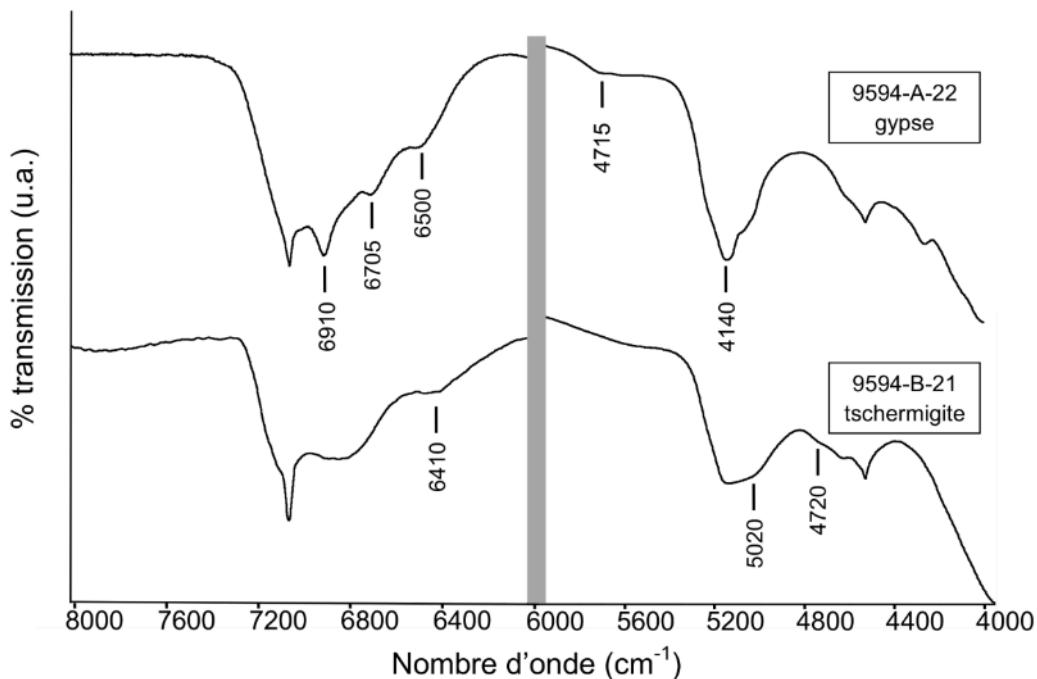


Figure A-1. Identification de certains sulfates hydratés dans les sables lixivierés par spectroscopie proche IR : exemples du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de la tschermigite ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$). La présence de sulfates hydratés se traduit de façon générale par des bandes caractéristiques dans la région des combinaisons des liaisons OH de l'eau ($5000-5200 \text{ cm}^{-1}$).

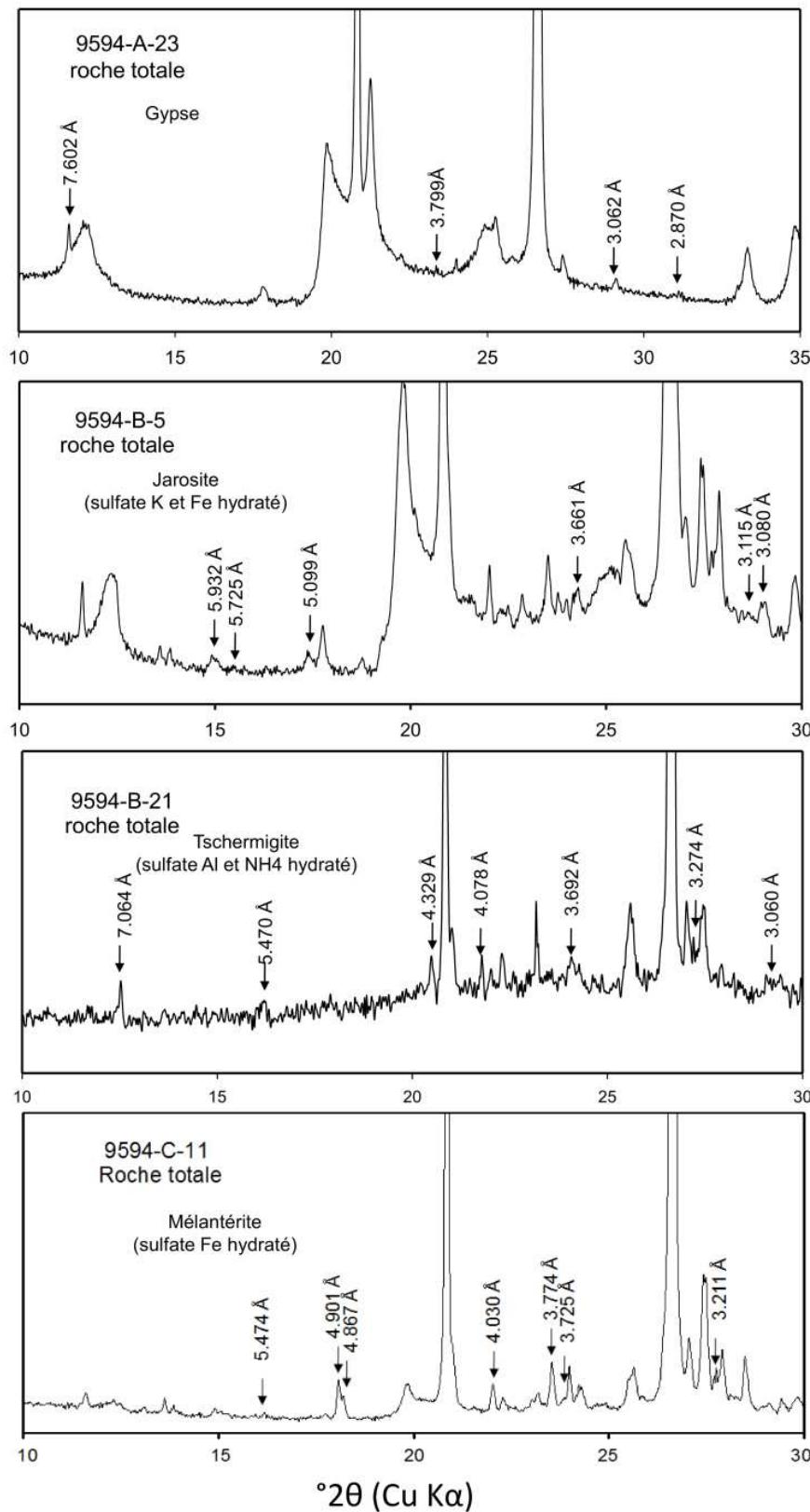


Figure A-2. Identification de sulfates hydratés dans les sables lixiviés à partir de diffraction de rayons X sur poudre de roche totale. Exemple du gypse (échantillon 9594-A-22), de la jarosite (échantillon 9594-B-5, réf. Menchetti et Sabelli, 1976), de la tschermigite (échantillon 9594-B-21 ; réf. Abdeen et al., 1981) et de la mélantérite (échantillon 9594-C-11 ; réf. Baur, 1964)

Annexe B : Observations minéralogiques complémentaires (phase à 10,35 Å, minéraux de l'uranium) sur les sables du Kazakhstan

1. Minéraux argileux spécifiques : phase à 10,35 Å

A la suite de l'investigation sur les propriétés de la smectite, des travaux sur les phases associées dans les échantillons du Kazakhstan ont été réalisés. Il apparaît dans plusieurs échantillons de sables une phase minéralogique intimement associée à la beidellite possédant une signature particulière en DRX sur les dépôts orientés avec un pic autour de 10,35 Å. La caractérisation en DRX, MEB et EDS, IR moyen et proche de cette phase est présentée point par point dans la suite de ce rapport.

- DRX

La caractérisation de la phase à 10,35 Å a été réalisée en premier par DRX sur dépôts orientés de la fraction infra 2 micromètres, contenant une phase smectitique gonflante, de la kaolinite, de la muscovite, du quartz et des feldspaths (Figure B-1a). Afin d'obtenir une caractérisation cristallographique plus fine, une diffraction sur poudre désorientée d'une fraction particulière, enrichie en phase à 10,35 Å relativement aux autres minéraux, a été réalisée. En effet, cette phase a pu être concentrée dans la fraction 0.2-0.05 micromètres, avec quelques impuretés de kaolinite et de quartz. Le diffractogramme montre notamment une réflexion d_{002} absente (Figure B-1b) et une réflexion d_{060} à 1,503 Å (Figure B-1c) pour cette phase.

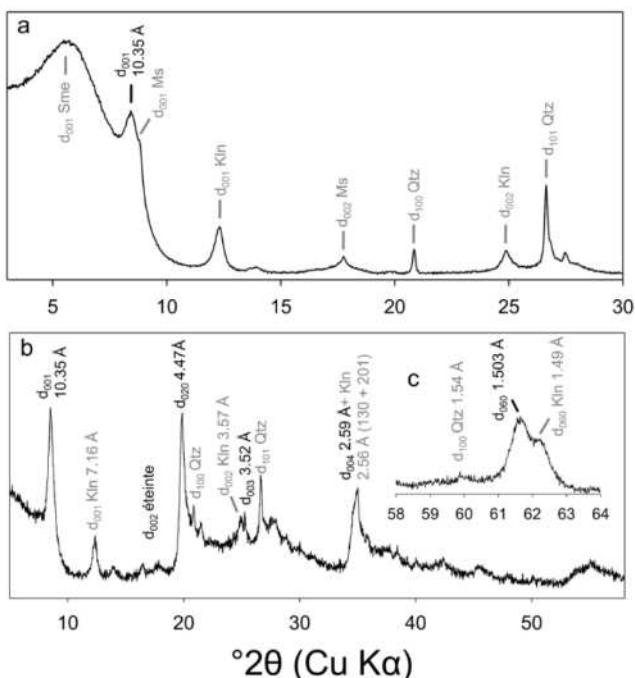


Figure B-1. Diffractogrammes de Rayons X réalisés sur des sous fractions de l'échantillon 9594-C-1. a) Dépôt orienté de la fraction <2 µm. b) Poudre désorientée de la fraction [0,2-0,05] µm enrichie en phase à 10,35 Å de 5 à 58 °2θ. c) zoom sur la région permettant de caractériser la réflexion 060. Sme : smectite, Ms : muscovite, Kln : kaolinite, Qtz : quartz

- MEB et chimie par EDS

Deux échantillons bruts présentant la signature DRX à 10,35 Å ont été observés au MEB afin de tenter d'observer cette phase particulière. Dans ces échantillons, et seulement dans ceux-ci, une phase avec un habitus en « filaments » a pu être observée (Figure B-2). Comme écrits précédemment, la phase montrant une signature DRX autour de 10,35 Å a pu être concentrée dans la fraction 0,2-0,05 micromètres, avec quelques impuretés de kaolinite. Des analyses EDS sur cette fraction ont été réalisées et indiquent des taux de fer et de potassium importants (Figure B-3a).

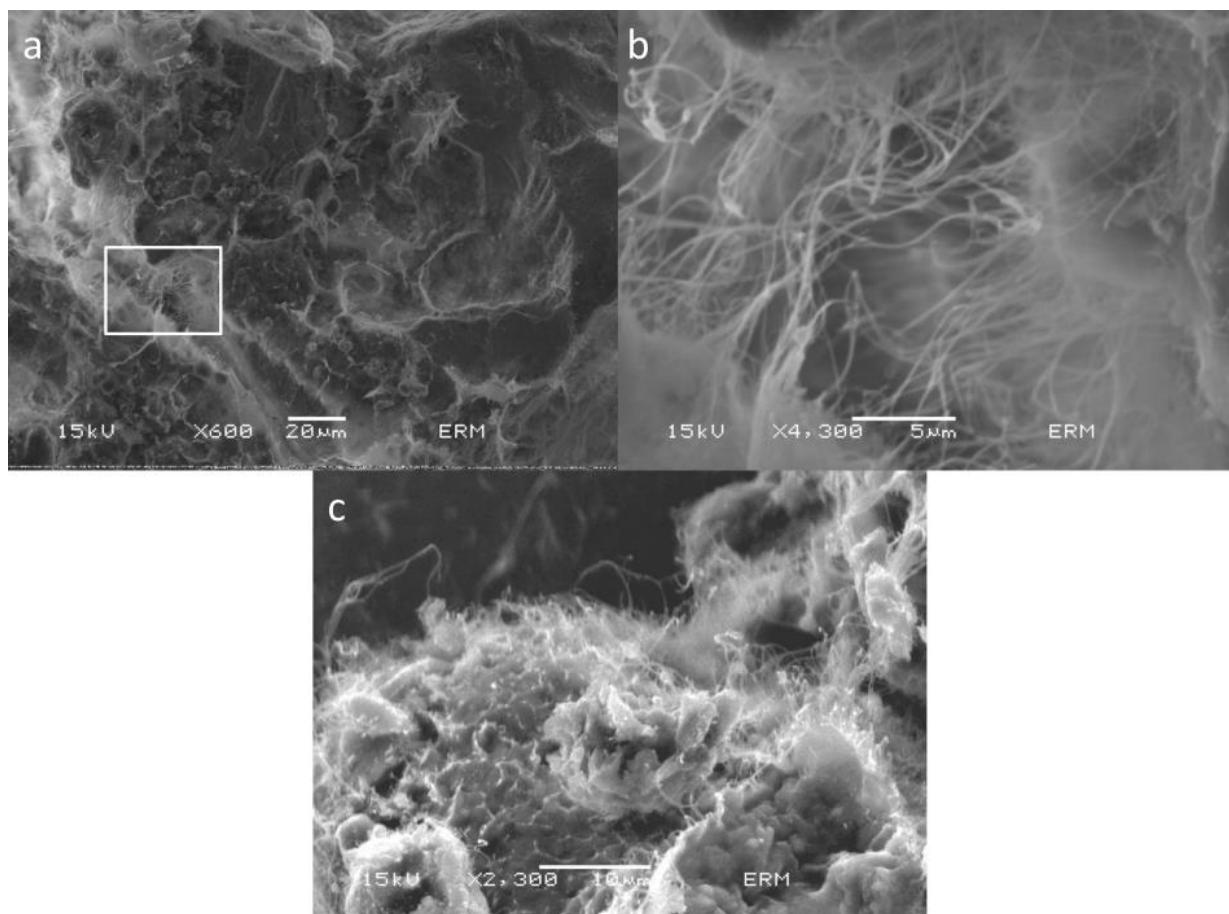


Figure B-2. Image de microscopie électronique en électrons secondaires des échantillons contenant la phase à 10,35 Å. a) 3162-5, aval réduit et b) zoom sur la partie encadrée sur figure a. c) 9594-C-1, aval réduit, 275,2-275,3m.

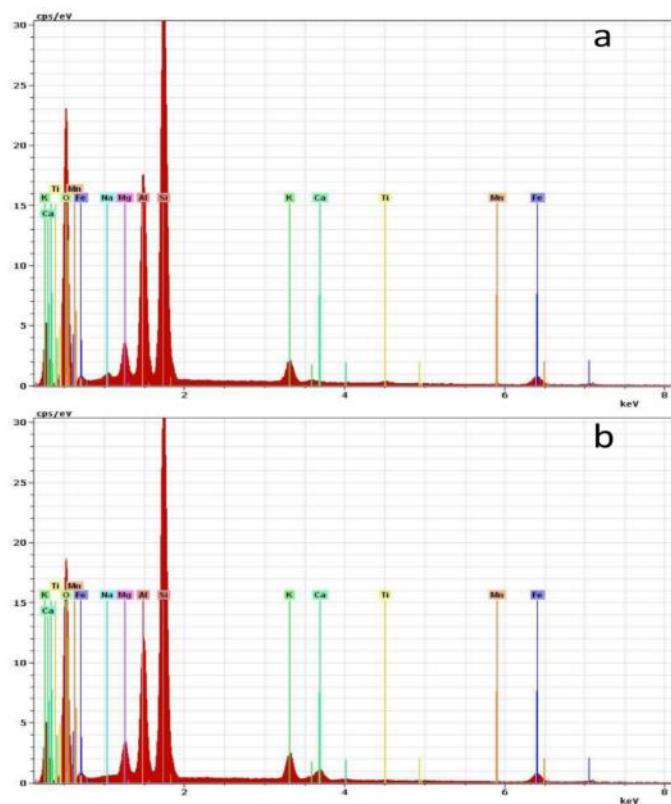


Figure B-3. Spectre EDS sur poudre. a) fraction [0,2-0,05μm] contenant 1 aphase à 10,35 Å et des impuretés de kaolinites (Contribution Si et Al) (9594-C-1, aval réduit, 275,2-275,3m). b) <2 μm d'un minéral glauconitique de « référence » contenant quelques impuretés de calcite (contribution Ca) (El Albani et al., 2005).

- IR moyen et proche (MIR et NIR)

Dans le cas du minéral à 10,35 Å, la signature IR indique une série de bandes caractéristiques en proche IR à 4435 et 4502 cm⁻¹ (Figure B-4a) et en IR moyen à 3580-3585 et 3545 cm⁻¹ (cette dernière se déplaçant vers 3500cm⁻¹ après chauffage (Figure B-4b).

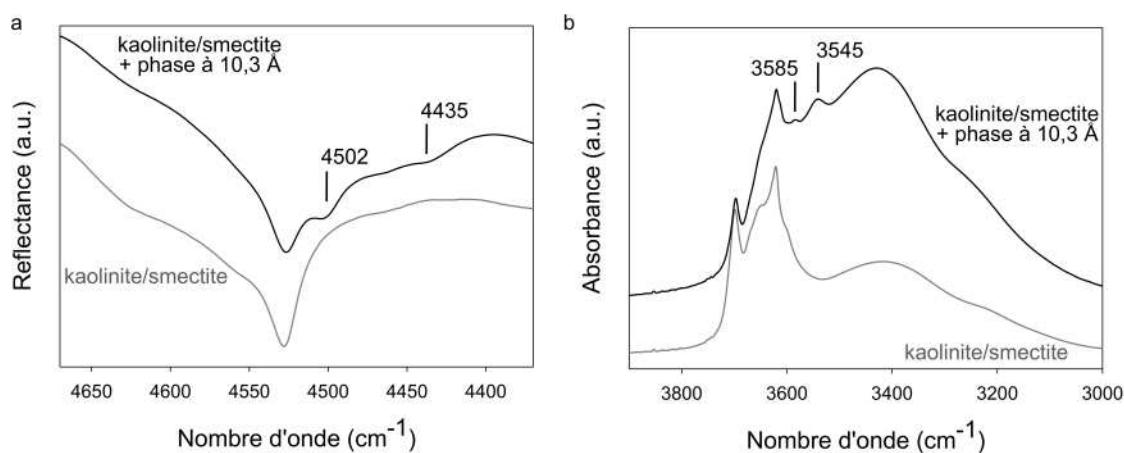


Figure B-4. Analyses MIR et NIR d'un échantillon contenant kaolinite et smectite et d'un échantillon contenant kaolinite, smectite et phase à 10,35 Å. a) Zoom sur la région des bandes de combinaison (NIR). La phase à 10,35 Å présente deux bandes caractéristiques à 4435 et 4502 cm⁻¹ (analyse roche totale). b) Zoom sur la région d'étirement des OH (MIR). La phase à 10,35 Å présente deux bandes caractéristiques à 3545 et 3585 cm⁻¹ (<2 μm).

- Nature de la phase et perspectives d'application au terrain

Si l'habitus en filament peut faire penser à une phase de type palygorskite (argiles à canaux), l'analyse chimique et la DRX penchent pour une phase 2:1 di octaédrique avec fer et potassium, proche des minéraux de la famille des illites. Les comparaison avec des minéraux de type « glauconite » (glauconite et interstratifiés glauconite/smectite) en DRX et EDS (El Albani et al., 2005) et NIR (non montré) montrent des signatures extrêmement proches. Si la position de la réflexion 001 à 10.35 Å est élevée et la 060 à 1.503 Å est basse pour une pure glauconite (001 à 10.1 Å et 060 à 1.51 Å, Brindley and Brown, 1980), cela peut correspondre à un interstratifié glauconite/smectite (001 autour de 10.3 Å en conditions air dry et 060 à 1.507 Å, El Albani et al., 2005). L'extinction de la reflexion 002 (Figure B-1b) est aussi observée pour des interstratifiés glauconitiques (Brindley and Brown, 1980).

De part son utilisation simple et rapide, l'IR proche en laboratoire a été utilisée pour retrouver la signature NIR sur roche totale de cette phase. Ainsi ces résultats sont directement transposables à la problématique terrain avec la recherche de cette signature en infrarouge proche terrain, utilisé au Kazakhstan. Cette phase n'étant retrouvée qu'à un seul niveau dans les forages étudiés, dans l'Ikansk, en dessous du niveau à « argiles vertes marines » à la base de l'Intimac. Il est possible qu'elle puisse servir de marqueur stratigraphique (échantillons 9594-C-1, 275.2-275.3m ; 9594-B-2, 276.1-276.2m ; 3162-5, 282.37-282.50m).

2. Identifications des minéraux porteurs de la minéralisation

Une phase minérale présentant une signature NIR particulière a été retrouvée dans un certain nombre d'échantillon (Figure B-5). Ces échantillons ont la particularité d'être minéralisés. Il semblerait que cette signature spectrale ait déjà été retrouvée ailleurs, associé à la minéralisation, mais non attribuée (Ewington, 2010).

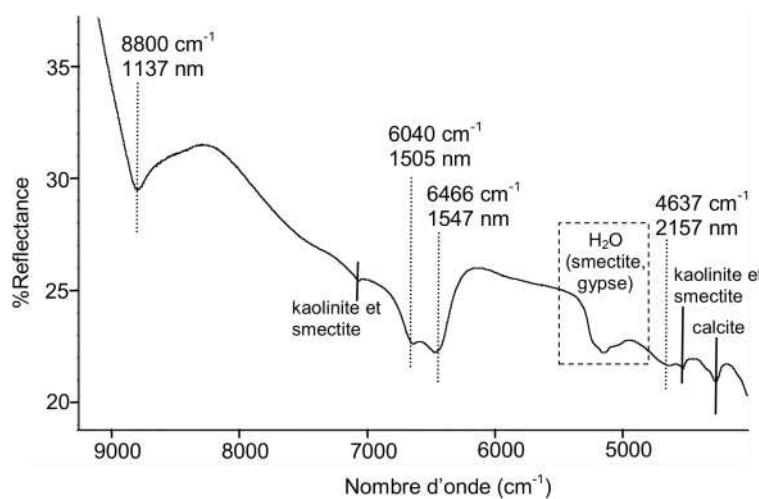


Figure B-5. Spectre proche IR sur roche totale d'un échantillon présentant la signature IR à 1505/1547 nm précédemment non attribué (9594-A-22).

Le spectre présente des similitudes avec celui du zircon comme déjà souligné par Ewington (2010), notamment les deux bandes autour de 6640 cm⁻¹ (1505 nm) et 6466 cm⁻¹ (15457 nm). Il apparaît aussi une bande intense à très haut nombre d'onde (8800 cm⁻¹ pour notre phase, 9000

cm⁻¹ pour le zircon) qu'il reste à identifier. Ce type de bandes est assez atypique (présence de bandes dans cette région aussi pour les sulfates mais à plus bas nombre d'onde et de très faible intensité).

La DRX sur roche totale sur certains échantillons fait ressortir une faible quantité de coffinite (Figure B-6), résultats confirmés par observations MEB. La structure de la coffinite ($\text{U}(\text{SiO}_4)_1 \cdot x(\text{OH})_{4x}$, système cristallin : Tetragonal - Ditetragonal DipyramidalH-M Symbol (4/m 2/m 2/m)) étant proche de celle du Zircon (ZrSiO_4 , Tetragonal - Ditetragonal DipyramidalH-M Symbol (4/m 2/m 2/m)), il a été envisagé d'associer ces bandes à la coffinite.

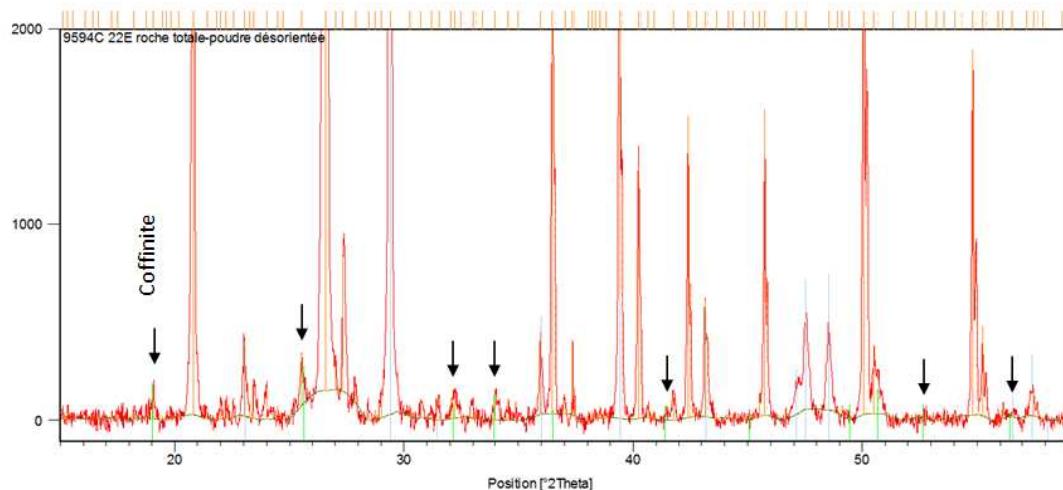


Figure B-6. DRX poudre de roche totale mettant en avant la présence de coffinite dans un échantillon présentant la signature NIR non attribuée (9594-A-22)

Il est important de souligner que ce signal est très intense. En effet, même lorsque la signature DRX reste faible (Figure B-6), le signal NIR est intense (Figure B-5). Ainsi la coffinite semble présenter un coefficient d'absorption important, ce qui permet de la détecter même si celle-ci est présente en faible quantité dans les échantillons. La signature NIR de ce minéral donne donc un outil permettant de suivre la remobilisation de l'uranium dans certains cas, voir la minéralisation principale au Kazakhstan.

Les variations d'intensités relatives et les légers décalages de bandes peuvent éventuellement être observés entre différents échantillons présentant cette signature (+ ou – 10 cm⁻¹ sur les échantillons observés). Cela peut provenir du fait des solutions solide coffinite-thorite et parfois de substitution phosphore-silicium décrites pour ces minéraux.

Des caractérisations complémentaires ont été effectuées sur des échantillons de coffinite de synthèse (Laboratoire ICSM de marcoule) afin de valider ces premières conclusions et ont donné lieu à la publication d'un article (ci-dessous).

Use of near infrared spectroscopy for the identification of coffinite and uranothorite

**Publié dans Journal of Near Infrared Spectroscopy
2014, 22 (2), pp. 149-152. doi : 10.1255/jnirs.1110**

Baron Fabien,^a Robin Valentin,^{a,b} Beaufort Daniel,^a Szenknect Stéphanie,^c Dacheux Nicolas,^c and Petit Sabine^a

^a University of Poitiers-UMR 7285 IC2MP, HydrASA, Bât. 35, 4 rue Michel Brunet, 86022 Poitiers cedex, France. E-mail: fabien.baron@univ-poitiers.fr

^bAREVA, Mines Business Group, Research and & Development Department, 1 place Jean Millier, 92084 Paris La Défense, France

^c ICSM, UMR 5257 CEA/CNRS/UM2/ENSCM, Site de Marcoule, Bât. 426, BP 17171, 30207 Bagnols sur Cèze cedex, France

Keywords: coffinite; uranothorite; uranium; field spectroscopy; ore deposit; near infrared (NIR)

ABSTRACT

Near infrared (NIR) spectroscopy was performed on a synthetic coffinite-uranothorite series and natural coffinite. The NIR spectra revealed a characteristic band at 1135 nm, allowing the identification of coffinite-uranothorite minerals within uranium ore environments. These minerals can be identified even in some complex mixtures (host rocks containing coffinite and several infrared reactive minerals such as clay minerals) or samples with low structural uranium amounts (e.g. $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{SiO}_4$). Well resolved on field spectra, the 1135 nm band could be used as a powerful tool for uranium ore exploration.

INTRODUCTION

Coffinite (USiO_4) is one of the earlier U^{4+} bearing minerals formed in the Earth's crust (Hazen et al., 2009) and constitutes the second mineral source after uraninite for the uranium supply worldwide (Plant et al., 1999). Coffinite is widely encountered in the main reduced U-ore deposits as a pitchblende-uraninite alteration product, such as in Oklo (Gabon) (Finch and Ewing, 1992; Janeczek and Ewing, 1992), the Athabasca basin (Canada) (Jefferson et al., 2007), and the Kombolgie formation (Australia) (Wilde and Wall, 1987), or as a primary mineral in roll front deposits, such as in Kazakhstan (Dahlkamp, 2009). However, this mineral is difficult

to identify using current routine methods because of its very small size (often less than a micrometer) (Stieff et al., 1956; Janeczek, 1999) and its common mixing with other fine-grained U-bearing alteration products.

Coffinite belongs to the zircon type group, being iso-structural with zircon ($ZrSiO_4$) and thorite ($ThSiO_4$), the latter forming with coffinite a uranothorite solid-solution (Fuchs and Gebert, 1958; Fuchs and Hoekstra, 1959). Contrary to U-doped zircon, whose spectroscopic characteristics are well documented (Vance and Mackey, 1974; Mackey et al., 1975; Zhang et al., 2003), poor attention has been paid to the characterization of the mineral series of thorite-coffinite ($Th_{1-x}U_xSiO_4$) solid-solutions using near infrared spectroscopy. Raman and mid-infrared (MIR) spectra of synthetic uranothorites were obtained by Clavier et al. (2014) but there is a lack of data on the near infrared spectra of thorite and coffinite, despite a partial study of the coffinite spectrum within the 1000-2500 nm wavelength range (Zhang et al., 2009). Notably, four bands at 1417, 1509, 1681 and 2128 nm, related to an electron transfer process, were identified in a sample containing uranium.

Near infrared spectroscopy is a common technique for field exploration because it is rapid, non-destructive and does not require sample preparation. The aim of this paper is to propose a convenient method for identifying coffinite and uranothorite using field infrared spectroscopy based on the analysis of both natural and synthetic samples using laboratory and field IR spectrometers.

MATERIALS AND METHODS

The two natural samples came from the mineralogical collection of the University of Poitiers, France. They were sampled from an altered granite (Le Bernardan mining prospect, Limousin, France) that mainly contained muscovite, smectite, chlorite, quartz, albite and K-feldspar (Patrier et al., 1997). The barren sample, which was taken far from uranium mineralization, and the mineralized sample, which was selected close to uranium mineralization, displayed several characteristic bands of muscovite and smectite in NIR spectra (In Figure B-7 spectrum A is from the barren sample and spectra B and C are from the mineralized sample). These clay minerals display absorption bands in the 2150-2500 and 1800-2100 nm ranges (OH combination bands) and 1350-1500 nm range (OH overtone bands) (Madejova et al., 2011). The mineralized sample analyzed with laboratory (Figure B-7, spectrum B) and field (Figure B-7, spectrum C) spectrometers contain coffinite present as accessory phase in the host rock. Coffinite was not identified using classical mineralogical analysis (X-Ray Diffraction XRD) but was detected only from scanning electron microscope observations. The bulkrock uranium concentration of this sample was approximately 3600 ppm (Patrier et al., 1997).

A total of 5 samples corresponding to the distinctive terms of the Thorite-Coffinite ($Th_{1-x}U_xSiO_4$) solid-solution series ($x=0, 0.2, 0.32, 0.8$ and 1) were synthesized at the ICSM laboratory (Marcoul, France). The synthesis and purification procedure as well as the characterization of the products by Raman and mid-IR spectroscopy have been published elsewhere (Clavier et al., 2014; Costin et al., 2011, 2012).

Near infrared (NIR) spectra (1000-2500 nm) were acquired with a Thermo Scientific Integrating Sphere (diffuse reflectance) using an internal InGaAs detector set on a Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR spectrometer (<http://www.thermoscientific.com>). A white light source and a CaF₂ beam splitter were used. The resolution was set at 0.8 nm with the co-addition of 100 scans.

Field near infrared spectra were obtained with a contact probe on an ASD FieldSpec® 3 portable spectrometer (<http://www.asdi.com>), which covers the visible and near infrared (vis-NIR) range (350 to 1000 nm) and the short wavelength infrared (SWIR) range (1000-2500 nm). The spectrometer used a white light source contained in the contact probe and three separated detectors (one Si and two InGaAs). A total of 30 scans were recorded for the sample, with a spectral resolution of 4 nm for the VNIR range and of 10 nm in the SWIR.

RESULTS AND DISCUSSION

The near infrared spectrum of the synthetic thorite (ThSiO₄) end-member (x=0) displayed two broad bands at approximately 1449 and 1934 nm, which were assigned to water adsorbed on the sample (Figure B-7). For the synthetic samples containing uranium (x=0.2 to x=1), several bands appeared compared to the uranium-depleted x=0 thorite sample. Notably, bands at 1134, 1347, 1442, 1500, 1554, 1678 and 2165 nm were observed for x=0.2 and x=0.32 samples, and bands at 1134, 1422, 1509, 1678 and 2140 nm were observed for x=0.8 and coffinite (USiO₄) x=1 end-member (Figure B-7). The absorptions in the NIR range from 1000 to 1800 nm are due to electronic transitions in the U⁴⁺ ions in the octahedral position.¹⁶ Consequently, the uranium amount would not affect the band positions of uranothorite. However, the small ionic radius difference between uranium and thorium slightly modified the structure and, consequently, the U-O bond length. This change induced a variation in the electronic energy levels of the U⁴⁺ ions, producing a band position shift (1422 to 1442 nm, 1500 to 1509 nm, Figure B-7). This process is explained for U-doped zircon and coffinite by Zhang et al. (2009).

The possible application of this method in field exploration was tested by comparing laboratory (Figure B-7 spectrum B) and field (Figure B-7 spectrum C) equipment analyses made on natural samples. For the sample near the mineralization zone, the index bands of coffinite could be easily identified in the spectrum acquired from the laboratory spectrometer (Figure B-7B) in a sample in which the index reflections of coffinite were under the detection limit of XRD analysis. Furthermore, coffinite could also be easily identified with the field spectrometer, as indicated in Figure B-7C. Relative band intensities between spectra B and C are changing due to the different apparatus settings. Note that the band at 1135 nm did not overlap with any other IR bands of the associated mineral phases of the natural sample and did not shift along the chemical series, making it a very indicative and robust fingerprint of U-bearing thorite and coffinite. As expected, the 1135 nm band was not observed for the barren sample taken far from the uranium mineralization zone (Figure B-7A).

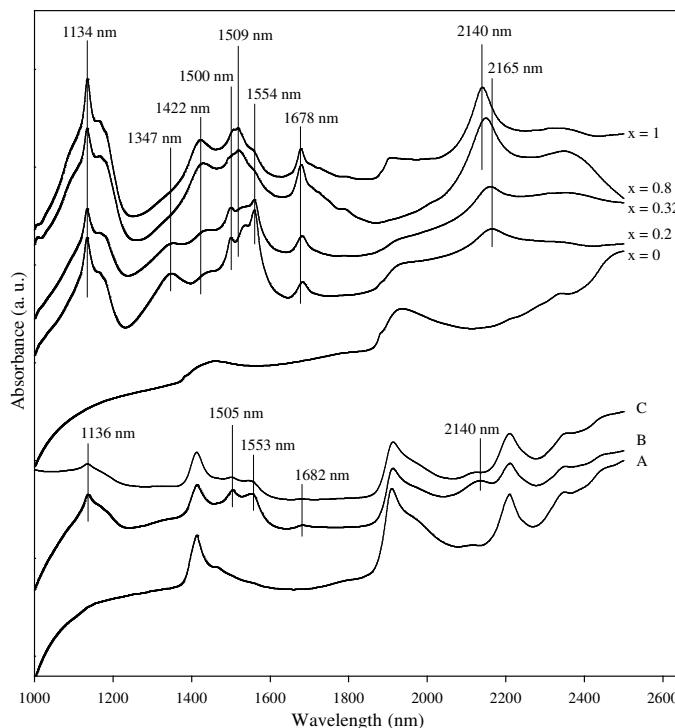


Figure B-7. Infrared spectra (1000–2500 nm) of synthetic coffinite-thorite ($\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$) solid-solutions with $x=0, 0.2, 0.32, 0.8$ and 1 recorded with a laboratory spectrometer. A - spectrum of a natural barren sample acquired with a laboratory spectrometer; B and C - spectra of a natural coffinite bearing sample acquired with a laboratory and a field spectrometer, respectively.

CONCLUSION

Field infrared spectroscopy is a commonly used technique for field exploration because it is rapid, non-destructive and does not require sample preparation. NIR spectra of a synthetic thorite-uranothorite-coffinite series were recorded for the first time over the 1000-2500 nm range. The U-bearing samples of this series displayed several bands and, notably, a specific band at 1135 nm, which allowed the identification of coffinite-uranothorite minerals. This band was relatively intense even when the amount of structural uranium in the mineral was low ($x=0.2$). Other bands were also characteristic of the uranothorite-coffinite series but were less self-indicative in the case of complex mixtures of clay minerals.

The facile detection of coffinite in low amounts (present as accessory phase) and in a complex mixture by NIR spectroscopy has demonstrated the potential of using NIR and possibly a field spectrometer as an immediate prospecting tool for U-ore deposits.

Annexe C : Données expérimentales et résultats de modélisations relatives au modèle d'échange de 5 cations majeurs sur la beidellite SBId1 (voir Section III.3)

Tableau C-1. Données expérimentales et résultats de la modélisation pour l'isotherme d'échange cationique Na/H réalisé sur la fraction <0,3 µm de la beidellite de référence SBId1. Les isothermes associées et les paramètres du modèle sont présentés en Section III.3.

Echantillon	m (g)	V (mL)	Expérimental			Na adsorbé (meq/100g)	Modélisation		
			pH	[Na] éq. (mol/L)	Na adsorbé (meq/100g)		Xa	Xb	Xc
10	0,041	10,0	1,24	2,4E-02	10,7	8,2	7,9	0,3	0,0
9	0,042	10,1	1,53	2,6E-02	15,0	14,4	13,7	0,7	0,0
8	0,041	10,0	1,74	2,5E-02	20,4	18,9	17,8	1,0	0,0
7	0,040	10,0	2,07	2,3E-02	29,8	25,7	24,4	1,3	0,0
6	0,040	10,1	2,74	2,2E-02	38,7	39,2	34,0	5,2	0,0
5,1	0,041	9,8	3,13	2,1E-02	48,2	46,1	36,2	9,9	0,0
5'	0,039	9,9	3,87	2,1E-02	57,5	59,5	37,7	21,8	0,0
4,3	0,036	9,8	5,24	2,1E-02	66,0	67,8	38,0	29,5	0,3
3	0,041	10,5	5,81	2,1E-02	71,9	69,0	38,0	29,9	1,2
1	0,041	10,0	5,9	2,4E-02	72,2	69,4	38,0	29,8	1,6
2	0,040	10,0	5,99	2,4E-02	71,7	69,8	38,0	29,9	1,9
4,2	0,044	9,9	6,38	2,1E-02	67,0	71,9	38,0	30,0	3,9
4,1	0,041	10,0	6,54	2,0E-02	73,7	73,1	38,0	30,0	5,1
4'	0,040	10,0	6,82	1,9E-02	77,5	76,3	38,0	30,0	8,3

Tableau C-2. Données expérimentales et résultats de la modélisation pour l'isotherme d'échange cationique Na/Ca réalisé sur la fraction <0,3 µm de la beidellite de référence SBId1. Les isothermes associées et les paramètres du modèle sont présentés en Section III.3.

Ech.	pH	m/V (g/L)	Expérimental				modélisation				
			Ca	Na	TN	{Ca ²⁺ }	{Na ⁺ }	qA ⁿ⁺ (meq/g)	qA ⁿ⁺ (meq/g)	qCa ²⁺	qNa ⁺
Ca1	5,50	4,1	8,2E-03	4,0E-03	2,0E-02	0,40	0,20	1,04	0,05	1,08	0,97
Ca2	5,42	3,9	7,3E-03	3,7E-03	1,8E-02	0,40	0,20	0,82	0,03	0,85	0,98
Ca3	5,25	4,2	5,5E-03	3,7E-03	1,5E-02	0,37	0,25	0,98	0,04	1,02	0,97
Ca4	5,20	4,0	4,4E-03	9,0E-03	1,8E-02	0,25	0,50	0,93	0,12	1,05	0,93
Ca5	5,21	4,3	4,0E-03	9,4E-03	1,7E-02	0,23	0,54	0,89	0,10	0,99	0,92
Ca7	4,64	4,1	2,7E-03	1,2E-02	1,8E-02	0,15	0,70	0,91	0,16	1,08	0,88
Ca8	5,35	3,9	2,0E-03	1,6E-02	2,0E-02	0,10	0,79	0,78	0,12	0,91	0,83
Ca10	5,71	4,1	9,3E-04	1,7E-02	1,9E-02	0,05	0,90	0,76	0,24	1,01	0,76
Ca11	5,82	3,9	1,0E-04	1,7E-02	1,7E-02	0,01	0,99	0,50	0,64	1,14	0,51
Ca12	5,65	4,1	2,1E-05	1,5E-02	1,5E-02	0,00	1,00	0,21	0,87	1,09	0,42

{Aⁿ⁺} fraction équivalente en solution (0<{Aⁿ⁺}<1)

qAⁿ⁺ quantité de cation adsorbé sur le solide (en meq/g)

Tableau C-3. Données expérimentales et résultats de la modélisation pour l'isotherme d'échange cationique Na/Mg réalisé sur la fraction <0,3 µm de la beidellite de référence SBId1. Les isothermes associées et les paramètres du modèle sont présentés en Section III.3.

Ech.	pH	m/V (g/L)	Expérimental				qA ⁿ⁺ (meq/g)			modélisation			
			Mg	Na	TN	{Mg ²⁺ }	{Na ⁺ }	qMg ²⁺	qNa ⁺	qNa+qMg	qMg ²⁺	qNa ⁺	qNa+qMg
Mg1	4,41	4,03	3,4E-03	2,3E-03	9,1E-03	0,75	0,25	0,65	0,03	0,68	0,66	0,01	0,67
Mg2	4,54	4,02	2,5E-03	2,2E-03	7,1E-03	0,69	0,31	0,66	0,02	0,68	0,66	0,01	0,68
Mg3	4,64	4,03	2,0E-03	5,0E-03	9,1E-03	0,45	0,55	0,66	0,01	0,68	0,64	0,04	0,68
Mg4	4,65	3,91	1,5E-03	6,3E-03	9,3E-03	0,32	0,68	0,57	0,08	0,65	0,62	0,05	0,68
Mg5	4,70	4,06	1,1E-03	6,7E-03	8,9E-03	0,25	0,75	0,62	0,05	0,67	0,61	0,06	0,68
Mg6	4,80	4,02	9,0E-04	6,9E-03	8,7E-03	0,21	0,79	0,57	0,06	0,63	0,60	0,07	0,68
Mg8	5,07	3,96	3,7E-04	9,1E-03	9,9E-03	0,08	0,92	0,49	0,13	0,62	0,54	0,14	0,68
Mg9	5,02	3,98	3,8E-04	1,1E-02	1,2E-02	0,06	0,94	0,50	0,17	0,67	0,51	0,17	0,68
Mg10	5,19	4,00	6,7E-05	1,1E-02	1,1E-02	0,01	0,99	0,31	0,22	0,53	0,32	0,36	0,68
Mg11	5,20	4,06	2,6E-05	1,3E-02	1,3E-02	0,00	1,00	0,16	0,36	0,52	0,21	0,47	0,68
Mg12	4,87	3,05	7,6E-06	1,1E-02	1,1E-02	0,00	1,00	0,11	0,64	0,75	0,00	0,68	0,68

{Aⁿ⁺} fraction équivalente en solution (0<{Aⁿ⁺}<1)

qAⁿ⁺ quantité de cation adsorbé sur le solide (en meq/g)

Tableau C-4. Données expérimentales et résultats de la modélisation pour l'isotherme d'échange cationique Na/K réalisé sur la fraction <0,3 µm de la beidellite de référence SBId1. Les isothermes associées et les paramètres du modèle sont présentés en Section III.3.

Ech.	pH	m/V (g/L)	Expérimental				qA ⁿ⁺ (meq/g)			modélisation			
			K	Na	TN	{K ⁺ }	{Na ⁺ }	qK ⁺	qNa ⁺	qNa+qK	qK ⁺	qNa ⁺	qNa+qK
K1	5,22	4,12	4,3E-03	1,2E-02	1,6E-02	0,49	0,74	0,44	0,45	0,88	0,83	0,08	0,91
K2	5,54	3,91	1,5E-02	3,2E-03	1,8E-02	0,90	0,18	0,74	0,08	0,83	0,75	0,14	0,89
K3	5,36	4,09	1,2E-02	5,1E-03	1,7E-02	0,84	0,30	0,68	0,13	0,82	0,65	0,23	0,88
K4	5,18	3,99	9,6E-03	7,5E-03	1,7E-02	0,75	0,44	0,64	0,21	0,85	0,62	0,25	0,87
K5	5,27	4,01	8,4E-03	7,8E-03	1,6E-02	0,71	0,48	0,57	0,23	0,80	0,56	0,29	0,85
K6	5,28	4,23	6,8E-03	8,1E-03	1,5E-02	0,64	0,54	0,55	0,30	0,85	0,51	0,33	0,84
K8	5,27	4,01	5,9E-03	8,6E-03	1,4E-02	0,64	0,60	0,52	0,30	0,81	0,47	0,35	0,83
K9	5,30	3,96	5,0E-03	8,7E-03	1,4E-02	0,57	0,63	0,49	0,37	0,86	0,41	0,40	0,81
K10	5,28	3,98	4,3E-03	1,0E-02	1,4E-02	0,52	0,70	0,43	0,40	0,83	0,38	0,43	0,81

{Aⁿ⁺} fraction équivalente en solution (0<{Aⁿ⁺}<1)

qAⁿ⁺ quantité de cation adsorbé sur le solide (en meq/g)

Exemple de fichier d'entrée sous Phreeqc pour la prédiction de la composition à la surface d'une beidellite à l'équilibre avec une eau de composition donnée. La base thermodynamique associée au code Phreeqc pour les calculs réalisés dans le chapitre III.3 est la base LLNL.

TITLE Distribution des cations échangeables sur la beidellite SBId1

EXCHANGE_MASTER_SPECIES
 Xa Xa-
 Xb Xb-
 Xc Xc-

Définition des sites d'échange à la surface de la smectite

EXCHANGE_SPECIES

Xa- = Xa-
 \log_k 0.0
 $Xa^- + Na^+ = NaXa$
 \log_k 30.0
 $NaXa + H^+ = HXa + Na^+$
 \log_k 0.1
 $NaXa + K^+ = KXa + Na^+$
 \log_k 0.2
 $Ca^{++} + 2NaXa = Ca(Xa)2 + 2Na^+$
 \log_k 0.3
 $Mg^{++} + 2NaXa = Mg(Xa)2 + 2Na^+$
 \log_k 0.7
 $Fe^{++} + 2NaXa = Fe(Xa)2 + 2Na^+$
 \log_k 0.3
 $Al^{+++} + 3NaXa = Al(Xa)3 + 3Na^+$
 \log_k 0.64

Réactions d'échanges et logarythmes des coefficients de sélectivité associés obtenus dans cette étude pour le site >Xa de la beidellite SBId 1 (Na, K, Ca, Mg, et H) ou reportés de la littérature (Fe et Al)

Xb- = Xb-
 \log_k 0.0
 $Xb^- + Na^+ = NaXb$
 \log_k 30.0
 $NaXb + H^+ = HXb + Na^+$
 \log_k 1.7
 $NaXb + K^+ = KXb + Na^+$
 \log_k 0.2
 $Ca^{++} + 2NaXb = Ca(Xb)2 + 2Na^+$
 \log_k 0.3
 $Mg^{++} + 2NaXb = Mg(Xb)2 + 2Na^+$
 \log_k 0.7
 $Fe^{++} + 2NaXb = Fe(Xb)2 + 2Na^+$
 \log_k 0.3
 $Al^{+++} + 3NaXb = Al(Xb)3 + 3Na^+$
 \log_k 0.64

$X_{c^-} = X_c^-$
 log_k 0.0
 $X_{c^-} + Na^+ = NaX_c$
 log_k 30.0
 $NaX_c + H^+ = HX_c + Na^+$
 log_k 5.5
 $NaX_c + K^+ = KX_c + Na^+$
 log_k 2.5
 $Ca^{++} + 2NaX_c = Ca(X_c)_2 + 2Na^+$
 log_k 8
 $Mg^{++} + 2NaX_c = Mg(X_c)_2 + 2Na^+$
 log_k 2
 $Fe^{++} + 2NaX_c = Fe(X_c)_2 + 2Na^+$
 log_k 8
 $Al^{+++} + 3NaX_c = Al(X_c)_3 + 3Na^+$
 log_k 0.64

SOLUTION 1

temp 25
 pH 5
 pe 4
 redox pe
 units mol/kgs
 density 1

Al	0.00120
Ca	0.0106
Fe(2)	0.00385
K	0.00830
Mg	0.0171
Na	0.00717
Cl	0.00378
S	0.0406

-water 1 # kg

EXCHANGE 1

Xa 0.038
 Xb 0.030
 Xc 0.032

-equilibrate with solution 1

END

Composition de la solution, ici caractérisant une eau modérément impactée par l'exploitation.

Seuls les cations pris en compte dans les réactions d'échange à la surface de la beidellite sont reportés.

Réaction pour un équilibre avec 1L de solution

Les concentration de site Xa, Xb et Xc peuvent être adapté pour obtenir le ratio solide/solution voulu

Ici le ratio solide/solution est de 100 g de beidellite pour 1 L de solution, ce qui correspond à des conditions que l'on peut rencontrer sur site

Annexe D : Description du dispositif expérimental et données complémentaires sur la dissolution de la beidellite

Dans la première partie de cette annexe, sont décrits la cellule (Figures D-1 et D-2) et le montage (Figure D-3) utilisés pour les expériences de dissolution des smectites. Les plans de la cellule sont adaptés de Cama et al. (2000) et celles-ci ont été usinées dans des tubes en polycarbonates par la SARL CASSERON à Mignaloux-Beauvoir (86).

Les Figures D-5 et D-6 ainsi que le Tableau D-1 se rapportent aux expériences de dissolution de la beidellite entre pH 1 et 3 en milieu H₂SO₄ (conditions expérimentales, analyses des eaux en sortie de réacteur).

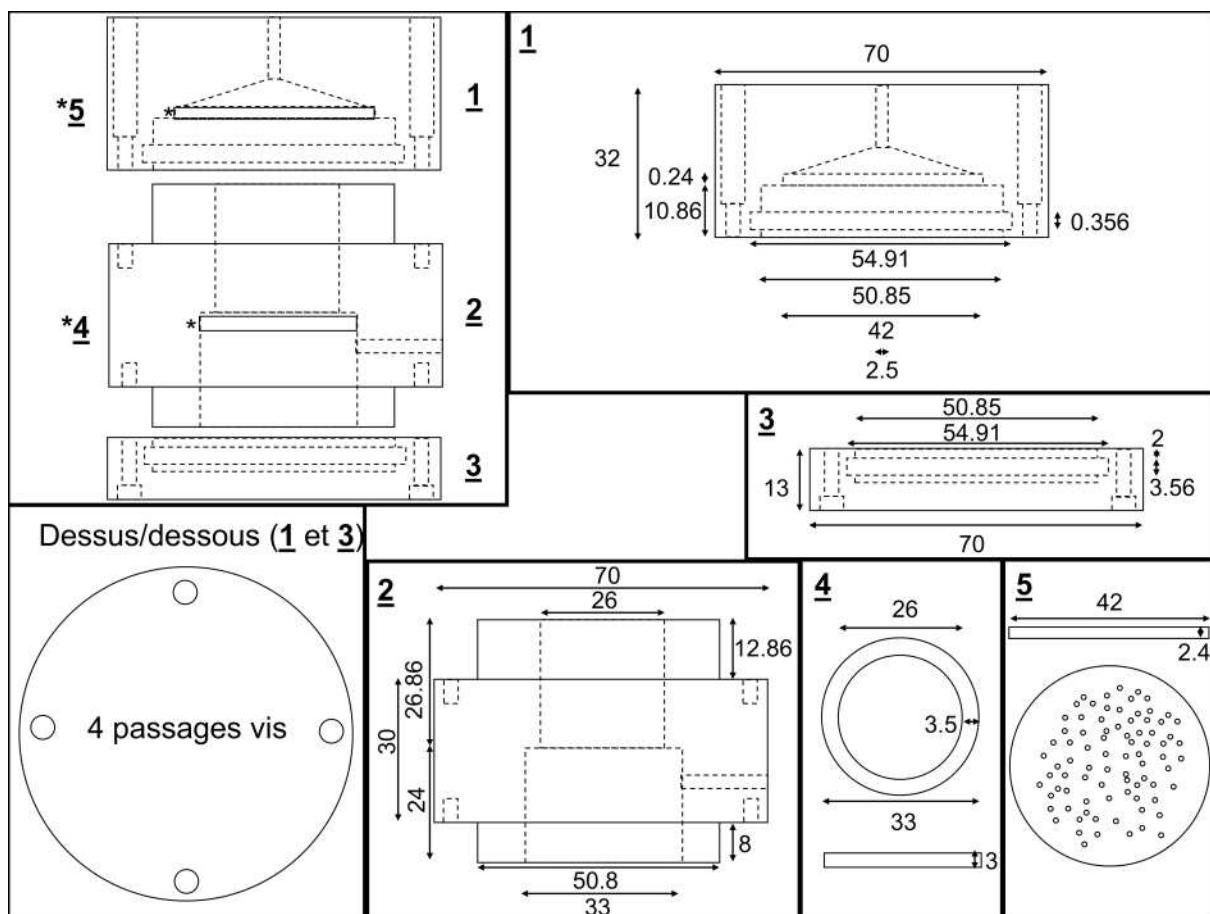


Figure D-1. Plan détaillé de la cellule en polycarbonate utilisée pour les expériences de dissolution de la smectite. Toutes les cotes sont données en mm.

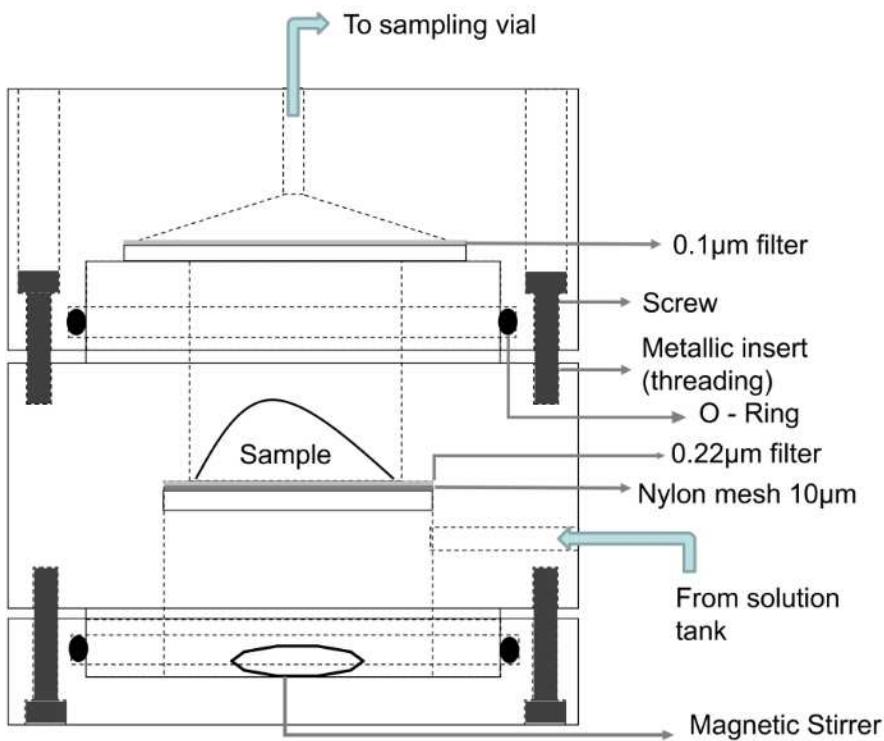


Figure D-2. Schéma simplifié montrant le montage des cellules pour les expériences de dissolution des smectites. Pour certaines expériences, le filtre à 0,22 µm et la toile nylon à 10 µm ont été retirés (Voir explications Section IV.1.1)

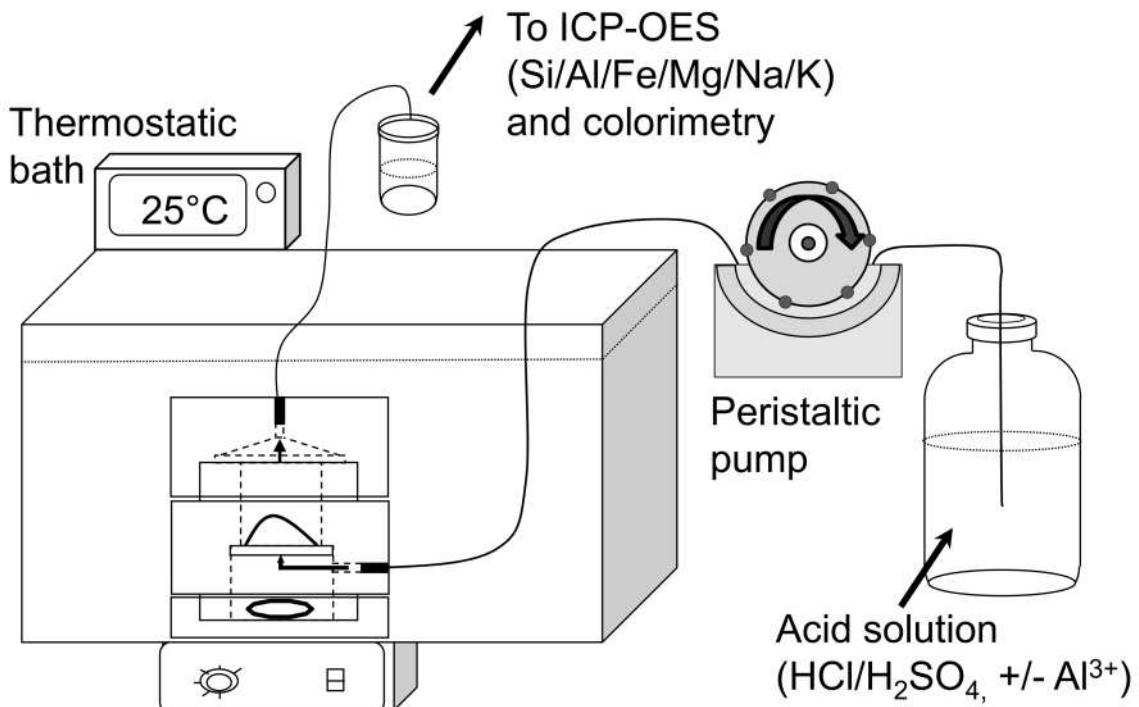


Figure D-3. Représentation schématique du banc expérimental utilisé pour les expériences de dissolution des smectites.

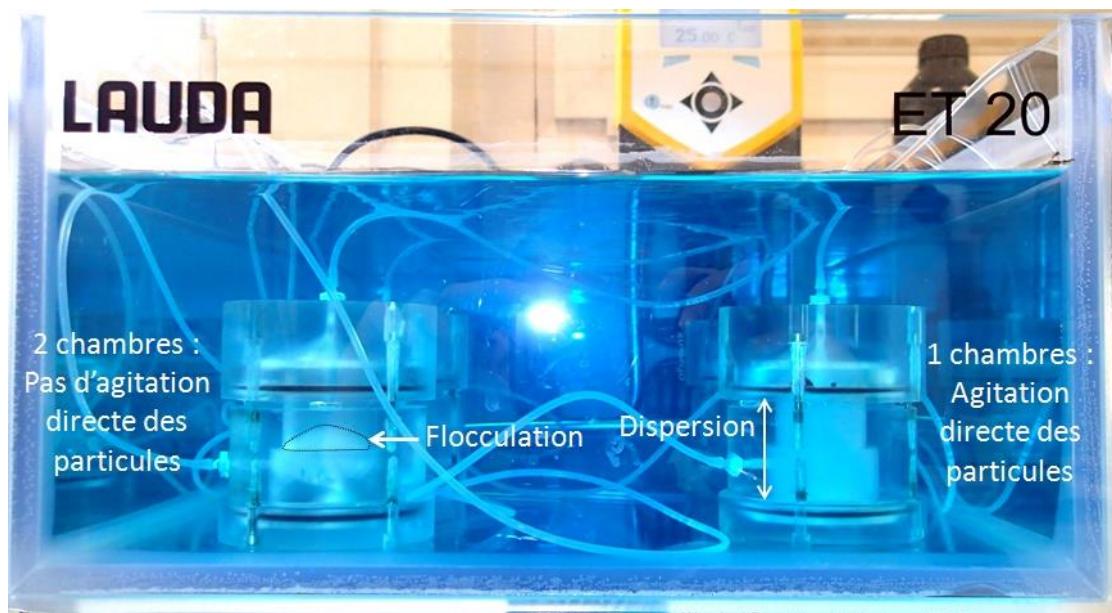


Figure D-4. Photo de deux cellules utilisées pour la dissolution des smectites et différents par la présence (à gauche) ou non (à droite) d'un filtre $0,22\text{ }\mu\text{m}$ séparant le cœur de la cellule. Ceci permet l'agitation directe (à droite) ou non (à gauche) des particules argileuses par le barreau aimanté. On peut constater à l'œil la différence dans le degré de dispersion des particules entre les deux cas.

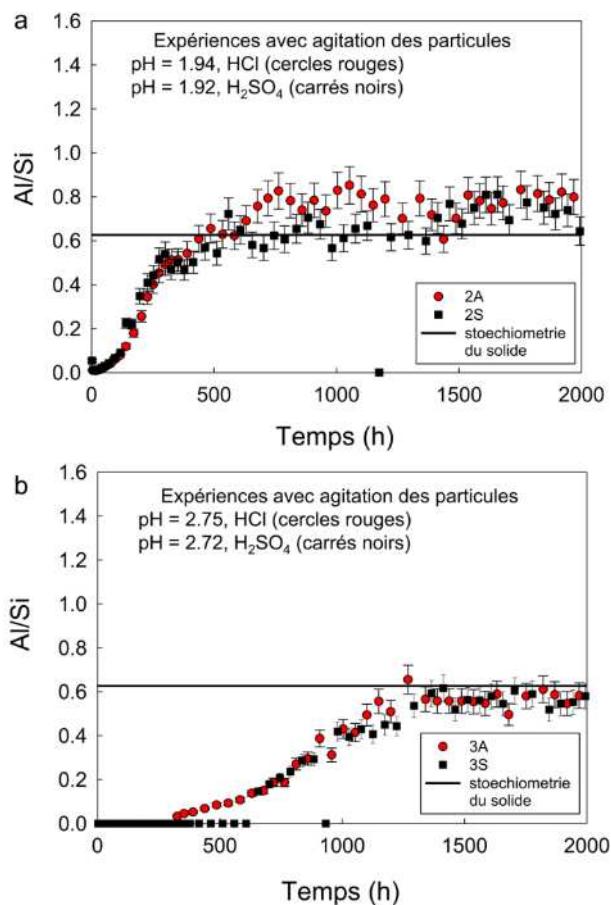


Figure D-5. Evolution des ratios Al/Si mesurés dans les solutions de sortie de réacteurs en fonction du temps pour les expériences de dissolution de la beidellite menées à des pH proches de 2 (a) et 3 (b). Les expériences menées en milieu HCl sont représentées par des cercles rouges et celles en milieu H_2SO_4 par des carrés noirs.

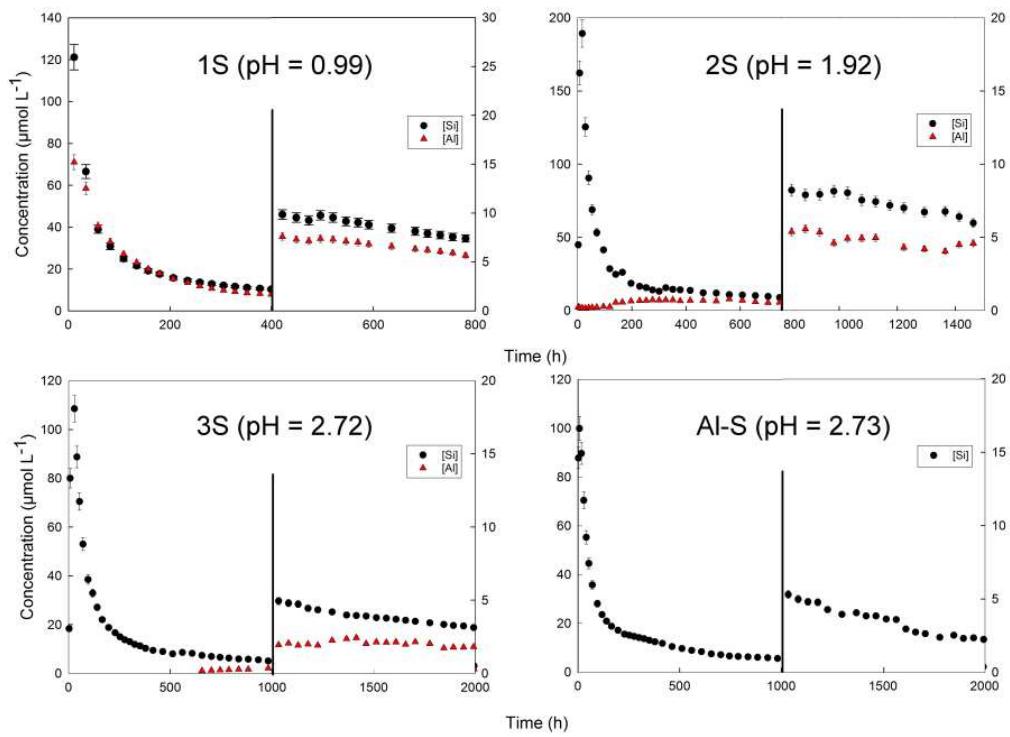


Figure D-6. Evolution des concentrations en Si et Al ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) mesurées dans les solutions de sortie des réacteurs en fonction du temps pour les expériences réalisées en milieu « sulfates ».

Tableau D-1. Conditions expérimentales (masse, pH initial de la solution, débit), pH et concentrations en Si et Al aqueux mesurées en sortie de réacteur à l'état stationnaire ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) et vitesses de dissolution ($\text{mol.g}^{-1}\text{s}^{-1}$) relatives aux expériences réalisées en milieu H_2SO_4 .

Experiment	Input pH	Initial mass (g)	Flow rate (mL min^{-1})	Steady state (h)	Output solution			log rate		$\Delta R(\%)$	
					pH	[Si] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	[Al] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Al/Si	Si ($\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Al ($\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Si
H₂SO₄											
1S	0.99	0.1500	0.046	500		9.77	7.38	0.75	-11.15	-11.07	± 5.0
2S	1.92	0.1500	0.042	1400	1.92	6.40	4.50	0.70	-11.37	-11.31	± 5.1
3S	2.72	0.1507	0.043	1700	2.68	3.56	2.15	0.60	-11.62	-11.63	± 5.1
[Al] 10^{-2} M											
Al-S	2.73	0.1504	0.0411	2000	2.65	2.42	-	-	-11.83	-	± 5.1

Annexe E : Logs sédimentaires et diagraphiques des forages étudiés, description des échantillons analysés

L'échantillonnage en milieu ayant subi la circulation de fluides acides pendant plusieurs années s'est fait par la réalisation de 3 forages au sein de cellules exploitées. Les 3 forages sont les forages 9594-A (proche puits producteur), 9594-B (proche puits injecteur), et 3158 (proche puits injecteur). Afin de réaliser des comparaisons à partir de sables non acidifiés, des échantillons provenant de 3 forages dits de « référence » ont été analysés. Ces forages sont les forages 2853 (minéralisé réduit) puis 3162 et 9594-C (aval réduit).

Les descriptions macroscopiques des échantillons provenant de formations lixivierées sont reportées dans le Tableau E-1. Celles concernant les échantillons des forages de référence sont reportées dans le Tableau E-2. Les cotes des échantillons des forages 3162 et 3158 sont les cotes « foreur », non corrigées. Les cotes concernant les échantillons des forages 9594-A, B, C et 2853 sont les valeurs corrigées à l'aide des données de diagraphe (résistivité).

Les logs diagraphique et sédimentaires des forages étudiés sont aussi reportés :

Forages au sein de cellules en exploitation :

- 9594 A (TS_KD_2443-1), zone minéralisée lixiviée, proche puits de production (Fig. E-1);
- 9594 B (TS_KD_2458-1), zone minéralisée lixiviée, proche puits d'injection (Fig. E-2);
- 3158, zone minéralisée lixiviée, proche puits d'injection (Fig. E-3).

Forages dits de « référence » :

- 9594 C (TS_KD_2440-1), zone aval « réduite », non impactée (Fig. E-4) ;
- 3162 zone aval « réduite », non impactée (Fig. E-5) ;
- 2853 zone « minéralisée», non impactée (Fig. E-6).

Tableau E-1. Liste et caractéristiques des échantillons provenant de forages réalisés dans des formations acidifiées.

Acidifié	Prof. haut (m)	Prof. bas (m)	N°	description
9594B Injecteur	276,1	276,2	2	Silt gris-bleu
	280,3	280,45	5	Grossier - Micro-conglomératique
	282,75	282,85	7	Sable moyen
	283,85	284,05	8	Sable moyen
	290,1	290,25	15	Sable moyen – muscovite ++ (Ms)
	294,5	294,6	20	Sable moyen
	294,7	294,8	21	Encroûtements jaunes sur sable
	297,4	297,6	26	Sable fin peu consolidé
	300	300,2	30	Sable fin peu consolidé – Ms ++
	303,55	303,75	35	Argiles – gris clair
9594A Producteur	311,3	311,4	39	Argiles rouges, oranges et blanches
	273,6	273,7	4	Sable moyen
	276	276,2	5	Sable fin homogène
	279,3	279,6	10	Sable grossier
	280,9	281,1	11	Sable moyen – Ms ++
	289,1	289,3	16	Sable fin
	297,1	297,3	22E	Carbonates + sable moyen
	297,6	298	23	Argiles grises et orange
3158 Injecteur	298,5	298,7	24	Argiles grises
	300,7	300,8	2	Sable grossier – gris foncé
	278,8	278,85	7	Sable fin et argiles
	288	288,08	10	Sable grossier
	301	301,2	14	Sable grossier

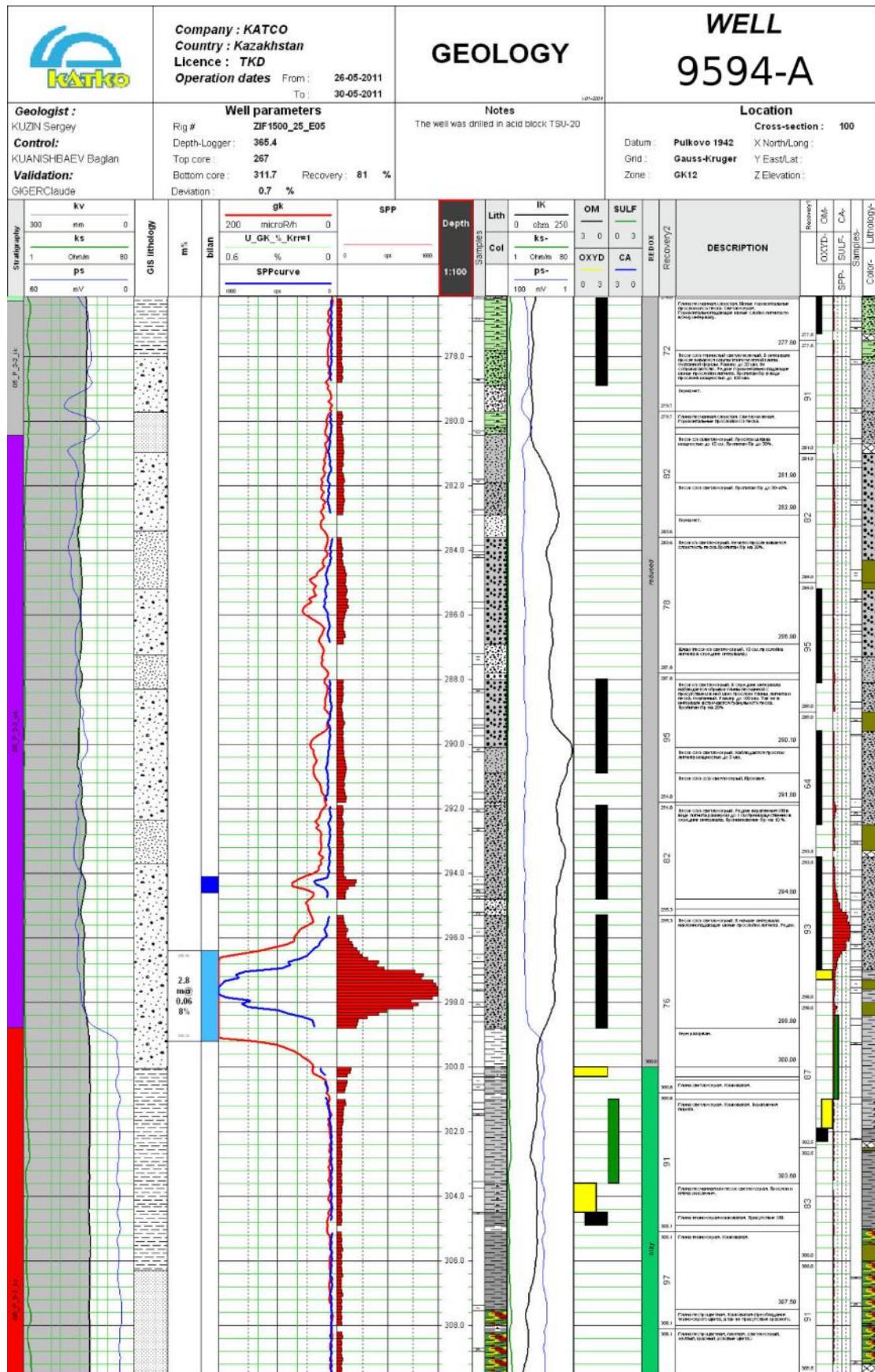


Figure E-1. Logs diagraphiques et sédimentaire pour le forage 9594-A (acidifié-proche injecteur)

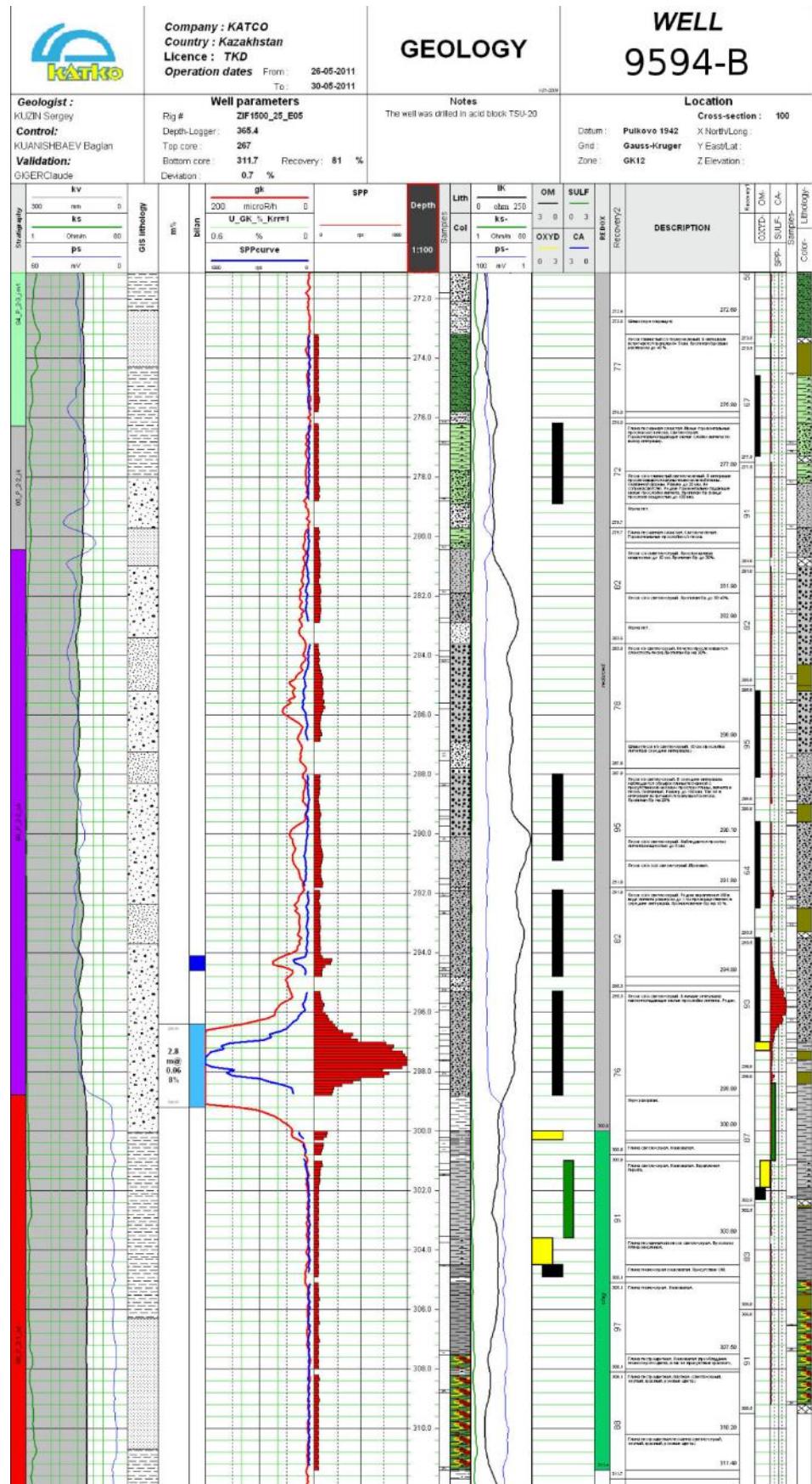


Figure E-2. Logs diagraphiques et séquentiel pour le forage 9594-B (acidifié-proche producteur)

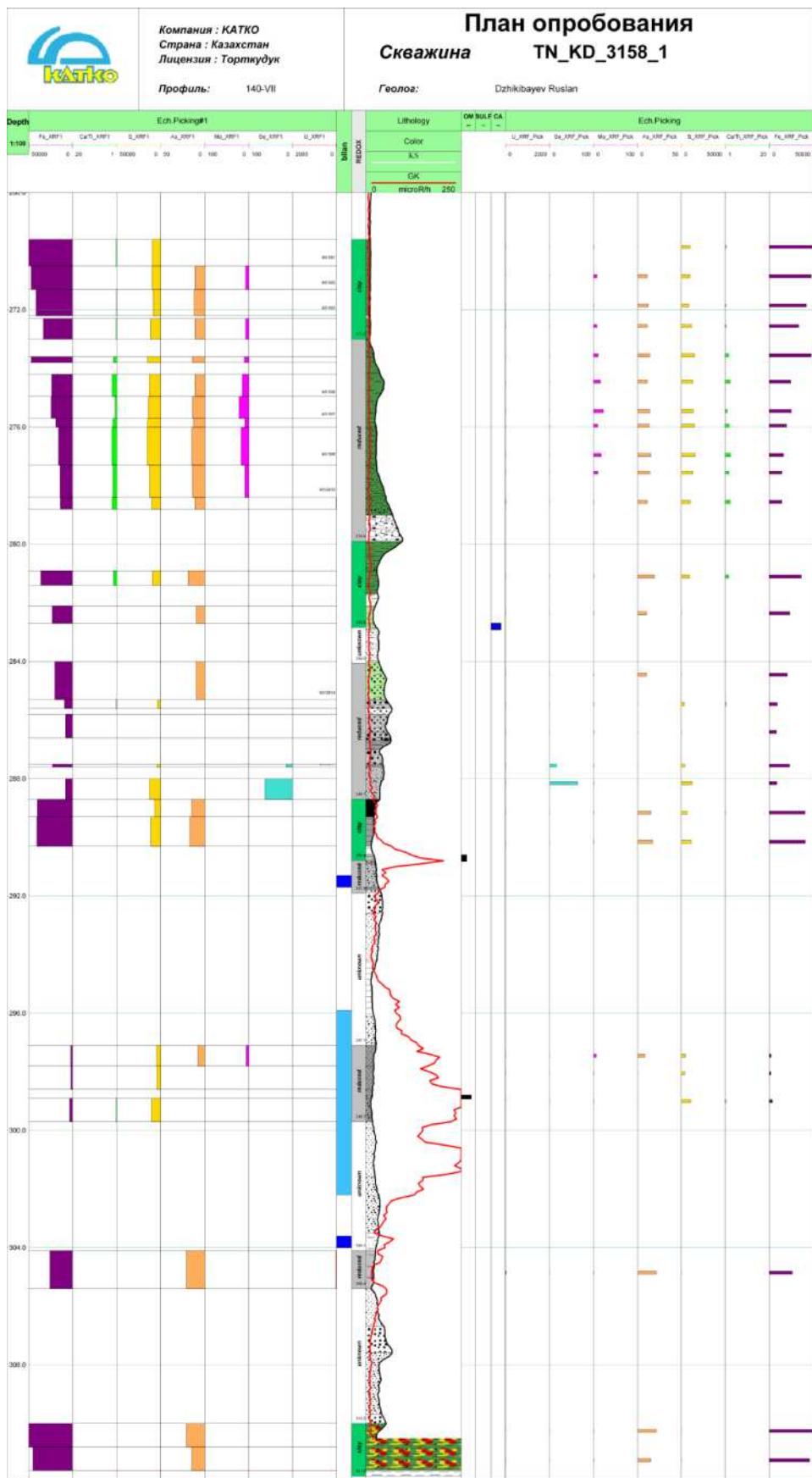


Figure E-3. Logs diagraphiques et sédimentaire pour le forage 3158 (acidifié-proche injecteur)

Tableau E-2. Liste et caractéristiques des échantillons provenant de forages réalisés dans des formations non acidifiées, en aval réduit et zone minéralisée, et considérés comme forages de « références ».

Références	Prof. haut (m)	Prof. bas (m)	N°	description
9594C Aval réduit	275,2	275,3	1	Argiles massives
	279,7	279,89	2	Sable moyen
	285,4	285,6	5	Sable fin gris-vert
	290,4	290,5	11	Sable moyen
	291,5	291,74	13	Silt + traces Fe oxy-hydroxydes
	292,2	292,4	14	Sable moyen
	293,75	293,85	15	Sable fin avant niveau oxydé
	296,1	296,25	19	Sable avec stratification moyen/grossier - oxydé
	296,25	296,4	20	Contact sable oxyde/Argiles
	296,4	296,5	21	Argiles massives grises
3162 Aval réduit	277,34	277,38	2	Sable fin – traces d'argiles
	279,34	279,40	4	Sable grossier, gris foncé
	282,37	282,50	5	Sable moyen
	285,35	285,95	6	Sable moyen
	294,90	295	7	Sable moyen
	284	284,20	M1	Sable moyen
2853 Minéralisé	258,70	258,76	2	Sable fin et argiles
	263,60	263,70	3	Sable grossier – contact argiles
	270,95	271,02	4	Sable fin
	273,15	273,20	5	Grossier - Micro-conglomératique
	275,15	275,20	6	Grossier - Micro-conglomératique
	281,10	281,16	7	Sable fin
	283,90	283,95	8	Sable fin oxydé

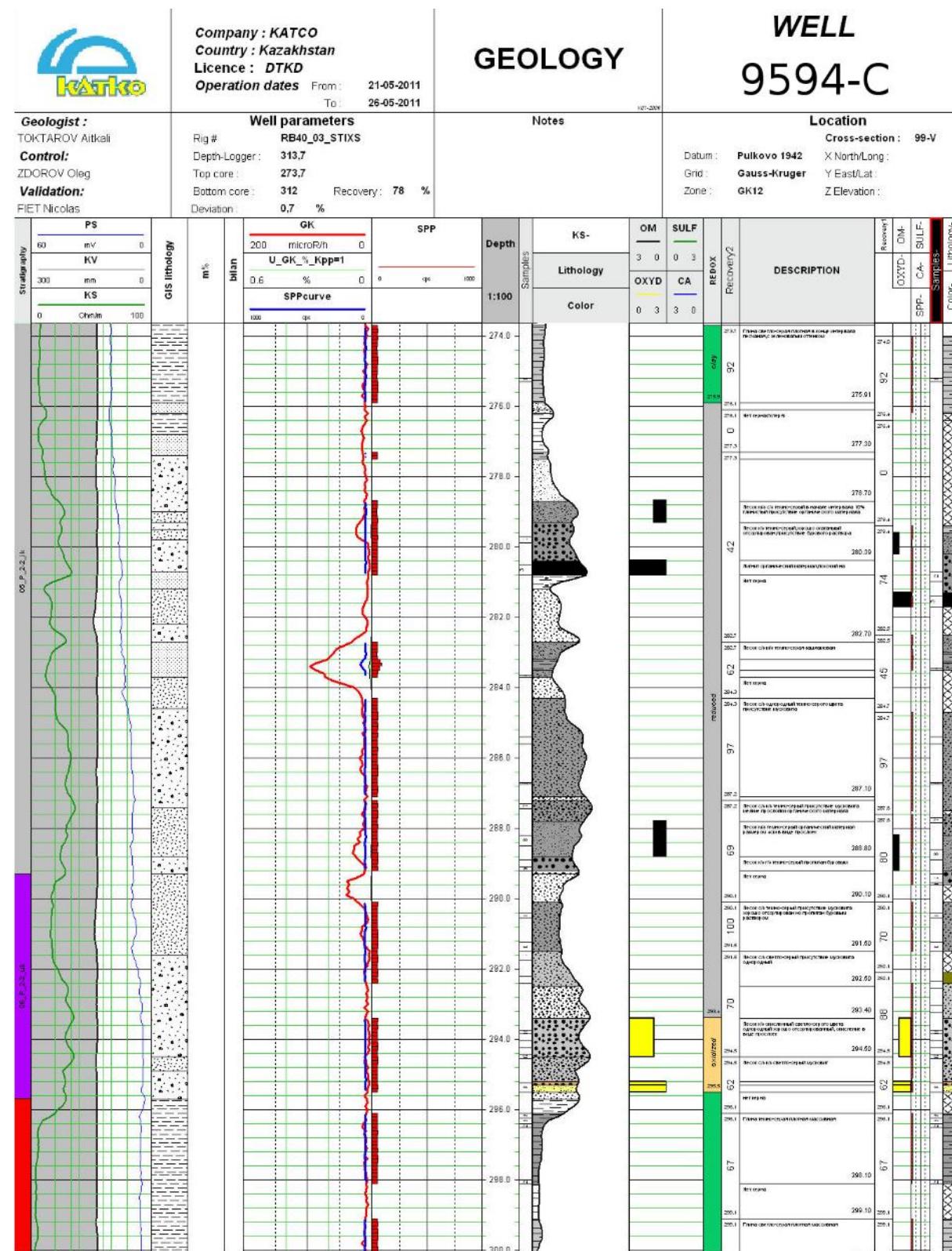


Figure E-4. Logs diagraphiques et sédimentaire pour le forage 9594-C (Aval réduit)

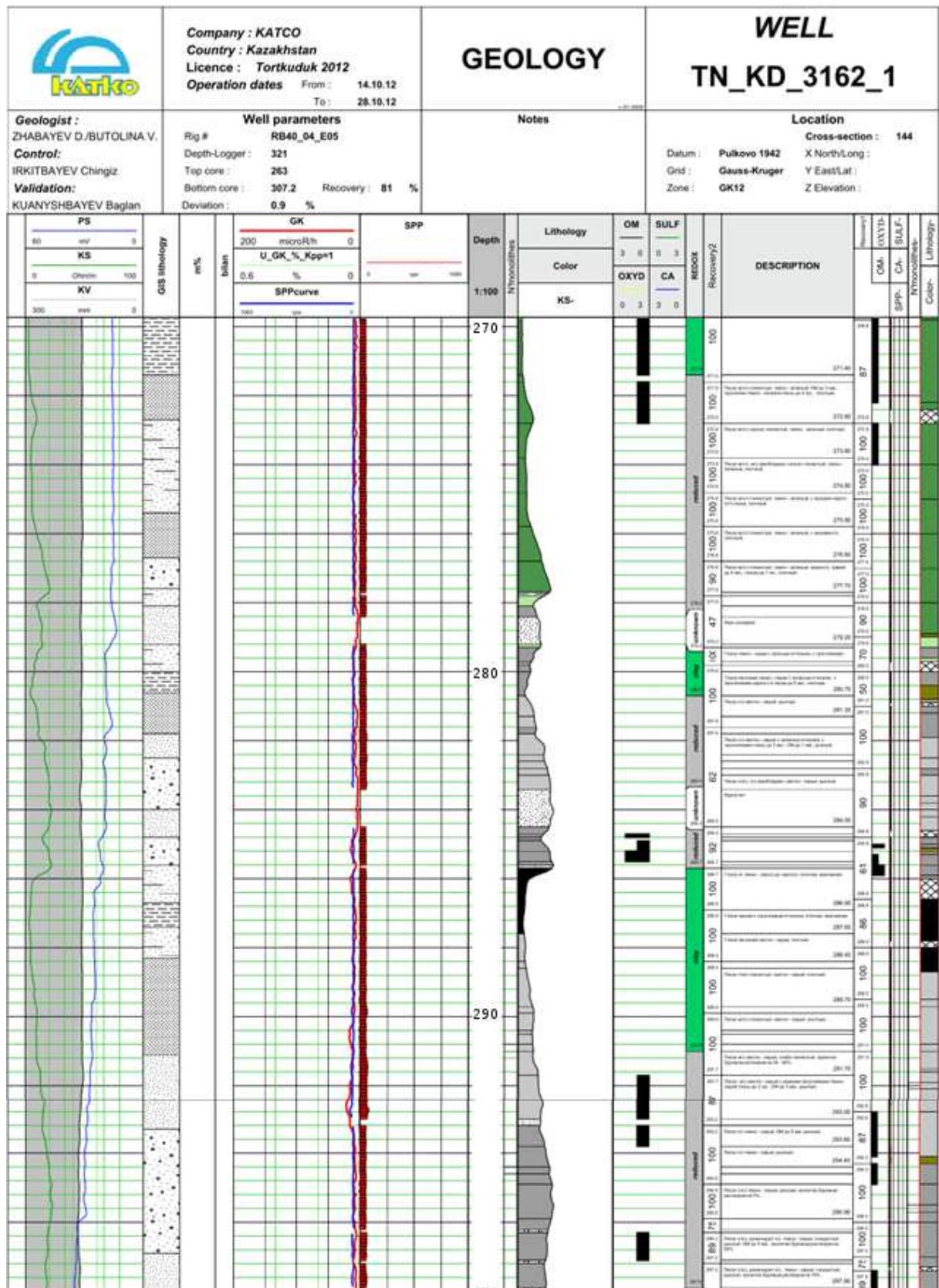


Figure E-5. Logs diagraphiques et sédimentaire pour le forage 3162 (Aval réduit)

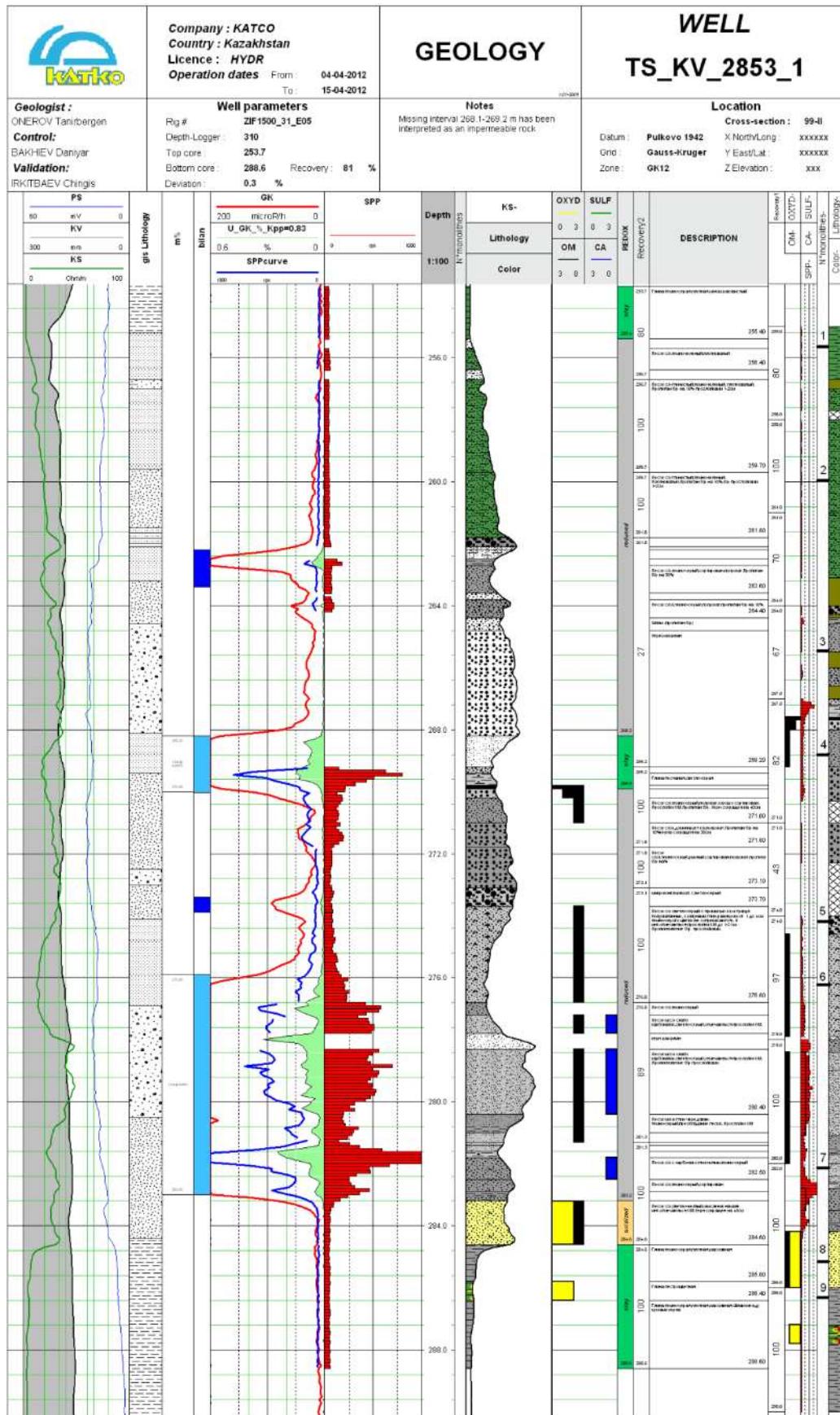


Figure E-6. Logs diagraphiques et sédimentaire pour le forage 2853 (minéralisé)

Annexe F : Synthèse à destination de l'exploitant.

Cadre de l'étude : Réhabilitation de sites exploités par In Situ Recovery (ISR)

Dans un contexte de réhabilitation (post production) de sites exploités par ISR acide (Licences de Tortkuduk et Muyumkum exploitées par KATCO, bassin du Chu-Saryssu, Kazakhstan), la capacité d'atténuation naturelle de l'aquifère vis-à-vis des pénalisants (pH, SO₄, U et ²²⁶Ra) repose en partie sur la réactivité des minéraux argileux (smectites). Afin de pouvoir correctement évaluer le rôle de ces minéraux argileux dans ce contexte, il est nécessaire tout d'abord de déterminer leur nature puis d'évaluer leurs propriétés physico-chimiques, telles les propriétés d'échange cationique (adsorption des pénalisants) et leur stabilité en conditions acides (conservation dans le temps des propriétés) représentatives des conditions d'exploitation.

Le projet était articulé autour de 4 axes

Etape 1 : Vérifier la présence de minéraux argileux localisés dans la porosité accessible des sables au sein des zones minéralisées et aval du front.

Etape 2 : Déterminer la réactivité des phases argileuses (Uyuk et base Uyuk) soumises à une attaque acide afin de comprendre les transformations minéralogiques ainsi que l'évolution des fluides.

- Quelle serait la contribution des minéraux argileux à la consommation d'acide et à la production de fer dans le milieu (approche minéralogique purement phénoménologique et non quantitative) ?
- Est-ce que la minéralogie présente en aval de la zone minéralisée peut piéger/tamponner le plume de contaminants ?

Etape 3 : Vérifier l'évolution des propriétés de rétention (=piégeage) de ces minéraux après attaque (dissolution).

Etape 4 : Vérifier l'évolution de la minéralogie (phases d'intérêt pour le piégeage de l'U, du Ra, du tampon pH et du SO₄ = principaux contaminants d'intérêt) en zones minéralisées ou aval soumises aux solutions de lixiviation.

Principaux résultats:

1- Nature des minéraux argileux sur le site et implications pour l'exploitation et la réhabilitation :

Les minéraux argileux des formations sableuses exploitées sont des smectites de type beidellite. Ces minéraux argileux gonflants présentent des capacités d'échange cationique pouvant jouer un rôle dans l'immobilisation des pénalisants par piégeage à

la surface des minéraux (adsorption). De plus, ils contiennent une part non négligeable de Fer(III) jouant un rôle important dans la mise en solution de l'uranium.

Ces minéraux se retrouvent en recouvrement des minéraux détritiques, formant un voile sur les parois des pores, et sont donc dans une position pétrographique leur permettant de jouer un rôle important dans les échanges avec la solution.

2-Propriétés d'échange cationique :

Peu de données étant disponibles dans la littérature concernant les propriétés de rétention des minéraux de type beidellite, des expériences en laboratoire ont été menées et un modèle d'échange impliquant le proton (H^+), des cations majeurs (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+) et un élément trace ($^{226}Ra^{2+}$) a été construit.

Durant cette étude, le rôle joué par la smectite dans la mobilité des cations à bas pH a donc été mis en avant :

a/ C'est un puits potentiel à protons pouvant être à l'origine du maintien de conditions acides à modérément acides de la nappe après exploitation (au niveau de la zone lixiviée)

b/ C'est un élément important dans l'immobilisation par adsorption de certains éléments traces tel le radium dans un contexte de remontée de pH vis-à-vis des autres substrats communs dans les environnements de surface (matière organique ou oxy-hydroxydes) et de la barytine.

3- Propriétés de dissolution :

La smectite peut donc jouer un rôle dans la mobilité des cations dans l'environnement en tant que puits à proton ou en adsorbant certains éléments à des pH descendant jusqu'à 1. Il est donc important d'étudier comment se comporte ce minéral (vitesse de dissolution et possibles évolutions des capacités d'échange) à des valeurs de pH si basses.

Des différences concernant les vitesses de dissolution entre les smectites étudiées sont apparues. Il se trouve que les minéraux de type beidellite se dissolvent moins vite que les autres types de smectites en milieu acide, telle que la montmorillonite. La bonne stabilité relative de la beidellite vis-à-vis des autres types de smectite indique que celle-ci est plus propice à persister dans des environnements exposés aux fluides acides utilisés lors de l'exploitation par ISR de sites miniers. De plus, il ne semble pas qu'il y ait d'évolution vis-à-vis de la capacité d'échange de ce minéral après une attaque acide à bas pH ($1 < pH < 3$) pendant plusieurs mois.

Ainsi, relativement aux autres types de smectite, la beidellite devrait continuer de participer aux réactions d'échange après l'attaque acide, et par conséquent continuer d'exercer un rôle majeur sur les transferts chimiques dans les formations géologiques impactées par le panache acide en condition post-exploitation (sur l'adsorption du proton notamment).

4- Evolution des propriétés des sables après exploitation par lixiviation acide sur site :

L'étude des échantillons du site minier montre que l'exploitation des gisements d'uranium par la méthode ISR ne semble pas avoir modifié la quantité de smectite de manière significative. A l'inverse, les observations pétrographiques faites au MEB indiquent que l'organisation des smectites dans le réseau poral de la roche a pu être modifiée par la lixiviation acide. Ces modifications sont accompagnées de nombreuses cristallisations de sulfates hydratés (Ca : gypse, Fe et K : jarosite, Al et NH₄ : tschermigite). Ces différents processus peuvent potentiellement mener à une modification de la réactivité de la roche vis-à-vis des solutions circulant dans le réseau de pores (passivation de surfaces, « clogging », etc). La méthode permettant de mesurer la porosité des sables non consolidés qui a été mise au point durant cette étude devrait permettre d'évaluer par la suite si la porosité de ces matériaux est impactée significativement par la lixiviation acide.

Quelles sont les données issues de ce travail alimentant les modélisations liées à la réhabilitation ou à la production ?

- Identification des phases à prendre en compte dans la modélisation.
- Elaboration d'une base de données thermodynamiques pour les échanges de cations majeurs et traces sur la smectite. Cette base de données permet :
 - o L'évaluation d'une consommation d'acide (H⁺) par adsorption sur les minéraux argileux lors d'une phase d'acidification
 - o L'estimation de la quantité d'éléments pénalisants (H⁺, Ra²⁺) qui seront adsorbés à la surface des argiles en aval du front.
- Caractérisation des vitesses de dissolution de la smectite en milieu acide permettant d'estimer un apport de Fe(III) par dissolution de la smectite, élément oxydant ayant un intérêt pour l'exploitation car favorisant la dissolution oxydative des phases uranifères réduites.

Effet de la cristallochimie des minéraux argileux gonflants sur les propriétés d'échange cationique et de dissolution.

Implications dans un contexte de réhabilitation de sites miniers acidifiés.

Les argiles gonflantes, et en particulier les smectites, sont présentes dans de nombreux environnements de surface et sub-surface au sein desquels elles jouent un rôle prépondérant dans la mobilité des cations, majeurs et traces, de part leurs capacités d'adsorption. En contexte de réhabilitation de sites miniers exploités par lixiviation acide, ces minéraux jouent un rôle dans la remontée du pH des eaux ainsi que dans l'immobilisation des éléments solubilisés. La nature des argiles présentes dans les sédiments sableux non consolidés d'un aquifère exploité a donc été étudiée. Les résultats indiquent la présence de smectites du type beidellite (di-octaédrique, charge tétraédrique). Cependant, peu d'études concernant les mécanismes d'échange cationique ou de dissolution sont disponibles sur la beidellite, la majorité des études portant sur la montmorillonite (di-octaédrique, charge octaédrique). Ainsi un modèle d'échange pour 5 cations majeurs des eaux naturelles (Na, K, Ca, Mg, H) et un élément trace (^{226}Ra) a été réalisé sur une beidellite de référence. Les vitesses de dissolution et les mécanismes à l'interface solide/solution en milieu acide ont ensuite été étudiés, validant l'application du modèle d'échange cationique à bas pH. Des effets dus à l'organisation des particules en suspension (texture/agrégation) sur les propriétés d'échange et les mécanismes associés à la dissolution ont aussi été mis en évidence. Lors de ces travaux, l'accent a été mis sur l'impact de la cristallochimie sur la réactivité des smectites, par comparaison entre les propriétés de la beidellite et celles des minéraux montmorillonitiques. Les résultats indiquent que la cristallochimie des smectites a un impact significatif sur leur comportement, et que ce paramètre pourrait être utilisé afin d'alimenter les modèles de transport réactif prenant en compte les propriétés des smectites.

Effect of the crystal chemistry of swelling clay minerals on their cationic exchange and dissolution properties.

Implications in a context of remediation of acid mining environment.

Swelling clay minerals, in particular smectites, are present in many surface and subsurface environments in which they have a major impact on the mobility of major cations and trace elements due to their adsorption capacity. In context of remediation of mining environments operated by acid leaching, these smectites can act as pH buffer and play a role in the immobilization of soluble elements. The type of clay minerals present in the poorly consolidated sands of a leached aquifer was studied. The presence of beidellite type smectites (di-octahedral, tetrahedral charge) was evidenced. However, few studies exist on the ion exchange properties or the dissolution of beidellite, as most of them deal with montmorillonite properties (di-octahedral, octahedral charge). Then, an ion-exchange model involving 5 major cations of natural waters (Na, K, Ca, Mg, H) and one trace element (^{226}Ra) was proposed for a reference beidellite. Dissolution rates and interfacial mechanisms in acidic solutions were investigated in order to check for the validity the ion-exchange model at low pH. Moreover, effects due to the texture/aggregation of particles in suspension were evidenced on the ion-exchange and dissolution properties. This study was focused on the impact of the crystal chemistry on reactive property of the smectites, by comparison of the properties of beidellite with those of montmorillonitic minerals. Results indicate that smectites crystal chemistry has a significant impact on their properties, and such parameter could be considered in reactive transport models when they take into account cation exchange and dissolution properties of smectites.