

Les réactions redox dans les barrières ouvragées en béton, leur catalyse microbienne et l'impact sur la spéciation des radionucléides

Introduction et état de l'art

■ Achim ALBRECHT, ANDRA, Direction de Recherche et de Développement

Pour simuler le comportement des radionucléides (RN) dans les alvéoles de stockage dans le temps et dans l'espace, il faut connaître leur spéciation chimique. Le ^{14}C dans sa forme réduite (méthane, CH_4) n'a pas le même comportement que sous ses formes oxydées (i.e. bicarbonate, HCO_3^-). De même, le tritium sous forme réduite gazeuse, HT, ne se comporte pas de la même façon que l'eau, sa forme oxydée (HTO). Pour les autres RN tels que l'U, Se, Tc, Np, Pu,... l'impact est moins frappant car le changement de l'état redox n'implique pas forcément un changement de phase, mais un changement au niveau de la solubilité et/ou de la sorption, donc de la mobilité [1, 2]. En règle générale la forme oxydée est plus mobile que la forme réduite. L'impact du potentiel redox peut également être indirect par le biais d'éléments majeurs tels que le Fe ou le Mn dont le comportement change progressivement lors des transitions redox.

Les alvéoles de stockage de déchets radioactifs de faible et de moyenne activité sont caractérisées par la présence de béton et d'acier (colis et barrière ouvragée). La matière organique est également présente en tant que déchet (i.e. résine échangeuse, cellulose), sous forme de matrice de stabilisation (i.e.

bitume) et comme adjuvant en quantité non négligeable. Les aciers présents dans le ferrailage des bétons et constituant l'enveloppe de certains colis de déchets peuvent également servir d'agents réducteurs au même titre que le Fe(0) ou que certains oxydes de Fer (magnétite et rouille verte notamment). Le gaz d'hydrogène peut se former par radiolyse [3] ou par corrosion anaérobie [4]. Il y a donc deux donneurs d'électron en présence massive qui peuvent participer aux réactions redox dans un environnement à pH alcalin tamponné par la présence de ciment. L'oxygène, présent lors de la phase d'exploitation, est consommé rapidement après fermeture et ne diffuse plus de manière significative vers les alvéoles de stockage [5] ; les nitrates ou le Mn(IV) ne sont présents en quantité significative que dans les cas spécifiques. Le Fe(III), les sulfates, les carbonates et l'eau sont donc susceptibles de devenir les accepteurs d'électrons (oxydants) principaux, présents dans les déchets, les bétons et armatures ou la roche hôte, pour contrôler *in fine* le potentiel redox global de l'alvéole de stockage. Il est de plus en plus évident que les transferts d'électrons entre les accepteurs et les donneurs d'électrons disponibles dans les alvéoles de déchet (sauf couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$) sont catalysés par un

métabolisme microbien [6]. Le besoin de mieux comprendre le rôle catalytique d'une activité microbienne sur les réactions redox est également lié aux questions de dégradation microbienne de la matière organique complexe (*i.e.* polymères, cellulose) [7]. La quantification des réactions redox se déroulant dans les systèmes alcalins des alvéoles impliquant le Fe^0 (*i.e.* les aciers), l' H_2 et la matière organique comme donneur d'électrons et les nitrates/sulfates (si présents) ainsi que les carbonates et l'eau, doit prendre en considération de manière explicite ce rôle catalytique d'une activité métabolique microbienne. Il y a pléthore d'analogues naturels pour tester notre compréhension phénoménologique et valider les outils de simulation, mais peu pour les systèmes à pH alcalin. Avec de l' H_2 presque omniprésent comme source d'énergie, des composants nutritifs essentiels et des traces présents dans l'alvéole (*i.e.* déchet et/ou ciment), de l'eau et de l'espace à

disposition, ce sera essentiellement le pH élevé du milieu béton qui deviendra le paramètre clef pour évaluer une activité microbienne. La disponibilité de l'eau et de l'espace sont fonction de la profondeur, de l'architecture et du degré de resaturation.

Cet article passe en revue l'impact des oxyanions sur l'état redox du champ proche d'une alvéole de déchet en prenant en compte des aciers et produits de corrosion ainsi que la matière organique comme donneurs d'électron. Une considération particulière sera donnée à la connaissance d'activité microbienne dit alcaliphile, présent à pH élevé. Quelques cas d'étude seront développés pour des RN sensibles au changement de redox en situation de stockage profond et de surface. Ces informations sont les données d'entrée d'études expérimentales en cours sur la réactivité des nitrates avec la matière organique et/ou l' H_2 dans les alvéoles de stockage pour les déchets bitumineux [8].

1. Les réactions redox dans les milieux naturels et anthropiques et l'origine des oxyanions

1.1 Concepts théoriques et applications

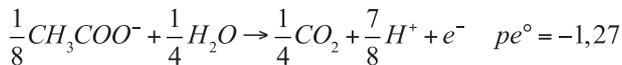
Toute vie terrestre tire l'énergie nécessaire à son maintien (anabolisme) et sa croissance (métabolisme) des réactions redox, impliquant des échanges d'électrons. Ces réactions sont toujours composées d'un couple de réactifs dont le premier, l'accepteur d'électron ou oxydant (Ox) reçoit des électrons d'un donneur d'électrons ou réducteur (Red). Citons le couple oxygène et sucre, qui

représente l'un des mieux connus car il donne de l'énergie à la vie des mammifères. Se basant sur les accepteurs d'électrons-clés (Ox1) ainsi que sur quelques concepts de base thermodynamiques, il est possible de structurer notre connaissance des réactions redox et de s'en servir comme outil de quantification. Ce dernier est basé sur le concept d'activité d'électron ($pe^\circ = -\log[e^-]$ en conditions standard) ; en relation linéaire avec celui du potentiel redox ($Eh^\circ (V) = 0,059 pe^\circ$) ; ces valeurs sont répertoriées dans la littérature pour les demi-réactions $Ox1 + ne^- = Red1$ [9, 10]. Plus le pe est élevé, plus "l'activité des électrons" est faible. Nous sommes dans un système oxydant à dominance d'accepteurs d'électrons (Tableau 1).

Ox1	+ Red2	=	Red1	+ Ox2	pe°	$Eh^\circ (V)$
O_2	+ CH_3COO^-	=	H_2O	+ CO_2	20,75	1,22
NO_3^-			N_2		21,05	1,24
$Fe(III)$			$Fe(II)$		13,0	0,767
SO_4^{2-}			H_2S		5,13	0,303
CO_2			CH_4		2,86	0,168

Tableau 1 - La cascade d'accepteurs d'électrons (Ox1) avec valeurs du potentiel d'électron (pe°) et de redox (Eh) pour les demi-réactions en situation standard avec transfert d'un électron et un produit de réduction spécifié (Red1) ; informations permettant la quantification des réactions avec l'acétate CH_3COO^- comme donneur d'électron exemplaire (Red2), lui-même oxydé en CO_2 (Ox2).

Pour avoir une réaction complète, une deuxième demi-réaction doit être choisie, *i.e.* $Ox_2 + ne^- = Red_2$; cette dernière sera inversée avec un changement de signe pour la valeur du pe :



Sans devoir écrire toutes les équations stœchiométriques de façon explicite, il est possible de calculer l'énergie libre de Gibbs (ΔG) pour chaque accepteur d'électron (Ox_1) réagissant avec l'acétate (Red_2), qui sera oxydée en CO_2 (Ox_2) : $\Delta G/n=2,3RT(pe^\circ_2-pe^\circ_1)$, avec R la constante universelle de gaz, $0,008314 \text{ kJ.mol}^{-1}.K^{-1}$, T la température absolue en K et n le nombre d'électrons de la réaction. La différence en activité d'électron entre les deux demi-réactions est donc directement proportionnelle à l'énergie libre de la réaction. La forme réduite de certains accepteurs (*i.e.* les oxyanions nitrates, sulfates, carbonates) peut varier, une forme probable est indiquée dans le Tableau 1 (Red_1). Choisissons à titre d'exemple la réduction des nitrates en azote (N_2 , $pe^\circ=21,05$) par oxydation de l'acétate en CO_2 ($pe^\circ=-1,27$). L'énergie libre de $-127,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ par électron est disponible pour le métabolisme microbien, sachant que 50 kJ sont nécessaires pour synthétiser sur la base de phosphate et d'ADP une mole d'ATP, l'énergie de base des cellules biologiques [11]. Cette énergie diminue en descendant la cascade indiquée dans le Tableau 1 avec une valeur de $-23,5 \text{ kJ/mol}$ quand le CO_2 sert d'accepteur d'électrons. L'oxydation de la matière organique, ainsi que de l' H_2 sur la base de nitrates fournit donc aux microorganismes plus d'énergie que sur la base de carbonates, expliquant l'avantage de l'utilisation des nitrates en cas de sa présence. De manière plus générale, les microorganismes utilisent de préférence l'accepteur d'électron qui est le plus haut dans la cascade ; ceci expliquant les séquences de redox qu'on trouve dans une multitude de situations naturelles [12].

Dans le Tableau 1 est également indiqué le potentiel redox Eh , pour les conditions standard. Les valeurs pour une eau naturelle à pH neutre sont désormais plus pratiques et mieux connues. Elles sont indiquées dans la Fig. 1 pour les demi-réactions majeures, ainsi que pour trois éléments d'intérêt particulier. Les trois radionucléides associés, le Se-79, Tc-99 et U-238 existent sous formes redox différentes, avec les formes oxydées plus solubles et/ou moins sorbées que les formes réduites.

Intégrant ces radionucléides dans la cascade des accepteurs d'électrons et se servant de la même logique que pour les majeurs, il est possible de

démontrer que le Se(VI), le Tc(VII) et l'U(VI) sont les états redox les plus stables en présence d'accepteurs d'électrons plus haut dans la cascade, tels que l' O_2 , les nitrates ou le Mn(IV). Le premier est présent lors de l'exploitation d'un stockage mais sera vite réduit et le dernier n'est pas présent dans les déchets en quantité significative. Ce sont donc les nitrates qui vont contrôler l'état redox, le cas échéant, suivis des sulfates et des carbonates après réduction du Fe(III), d'où l'importance des oxyanions.

1.2 Les oxyanions dans l'industrie nucléaire et leur réactivité

Les oxyanions, en particulier les nitrates, sulfates et phosphates sont largement utilisés dans l'industrie nucléaire, de la préparation des pastilles de combustible au retraitement des combustibles usés, ainsi que lors du traitement des eaux d'effluents. Lors de la préparation du combustible, l'uranium est initialement présent sous forme de solution de nitrate d'uranyle. Une variété de substances organiques telles que les amines et l'urée sont utilisées pour produire les sphères de gel de carburant, avec une solution résiduelle riche en ammonium, nitrates et amine [13]. Une étape importante du processus de recyclage des combustibles usés, PUREX (Plutonium-Uranium Extraction) est la dissolution des barres dans l'acide nitrique chaud, suivie par une extraction par solvant sur la base de tributyl phosphate [14]. Le comportement électrochimique du nitrate permet de comprendre sa réduction (mécanisme et cinétique) en milieu chimique pur, avec une autocatalyse observée uniquement à température élevée [15] et une catalyse surfacique en présence d'acier noir [16] et inox [17], ainsi que leurs produits de corrosion. La catalyse à température ambiante a été étudiée de manière abondante et demande la présence de microorganismes nitrato-réducteurs et/ou la présence de phases réactives porteuses de fer [18, 19].

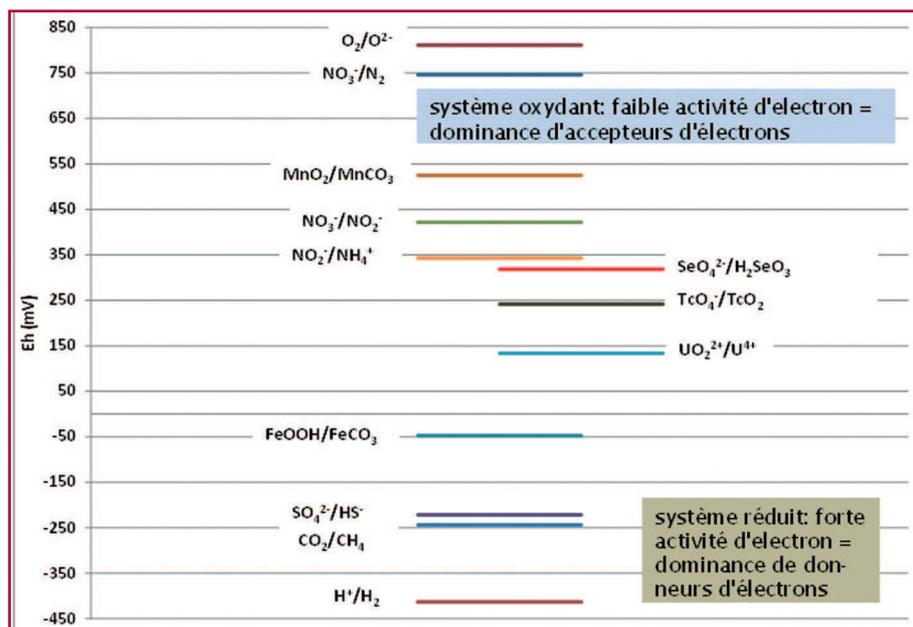


Fig. 1 - Potentiel redox pour les demi-réactions majeures ainsi que trois métaux de traces (les valeurs sont pour une situation standard avec une eau à pH neutre et un électron transféré [9, p. 464]).

La réactivité des sulfates en présence d' H_2 à température supérieure de $200^\circ C$ est un bon exemple d'illustration du besoin de catalyse de la réduction des oxyanions (*i.e.* sulfates, [20]). L'application de la loi d'Arrhenius permet d'estimer les cinétiques de réaction à basse température, avec une demi-vie à $25^\circ C$, à titre d'exemple, de $2,7 \times 10^9$ ans ; la liaison S-O est particulièrement forte et explique le manque de réactivité des sulfates. Hormis ces réactions thermocinétiques et autres situations de catalyses particulières, on admet en général qu'en-dessous de 100 à $120^\circ C$, la réduction des sulfates nécessite une réduction microbienne [21]. Elle a été observée à pH neutre en situation naturelle [22] ainsi qu'en stockage *in situ* [23].

La réduction des carbonates, *i.e.* la formation d'hydrocarbures, existe en tant que processus chimique, industriel (Fischer-Tropsch), mais à des températures élevées entre $150^\circ C$ et $300^\circ C$ et en présence de catalyseurs particuliers. Les alcanes ($C_nH_{(2n+2)}$) sont les produits de cette réaction avec le méthane ($n=1$) le plus léger, présent sous forme de gaz. On sait que ces réactions existent également en milieu naturel, mais uniquement dans certains systèmes hydrothermaux (*e.g.* réaction de serpentinisation au niveau des dorsales médio-océaniques et le manteau [24]). La voie la plus importante de formation de méthane reste la réaction catalysée par des enzymes microbiennes, stimulée entre autres par la présence de H_2 [25] et appelée fixation autotrophe de carbone. Deux produits principaux, le méthane (méthanogénèse) et l'acétate (acétogénèse) sont synthétisés par l'activité microbienne sur la base de CO_2 (HCO_3^-). La production de méthane semble néanmoins la voie la plus importante : celle-ci se déroule uniquement en anaérobiose en dehors de la présence de sulfate [26].

Lors du traitement des effluents de déchets, une variété de ces oxyanions est ajoutée, en particulier des sulfates et des nitrates sous forme d'acide et de sels, afin de coprecipiter les radionucléides. Pour donner quelques exemples, l'addition de $Ti(SO_4)_2$ ou de $Ba(NO_3)_2$ provoque la précipitation de titane ($Ti(OH)_4$) et de baryum ($BaSO_4$), avec coprecipitation respectivement de Sb pour le premier et Sr pour le second ; l'ajout de $CoSO_4$ induit la précipitation de cobalt (CoS) ainsi que de Ruthénium [27]. Dans tous les cas, des effluents et des précipités contenant des nitrates, des sulfates et une variété de substances organiques, sont formés. Le traitement de déchets contenant des nitrates et de la matière organique est difficile [13] ; la réduction électrochimique des nitrates (et nitrites) en gaz d'azote a été testée, mais la réaction provoque une consommation significative d'énergie [28]. Les mélanges de sels de nitrate et de sulfate ont été stabilisés en Belgique, au Japon et en France dans une matrice de bitume [29-33]. Les oxyanions dans ce type de matrice de stabilisation coexistent donc avec une variété de substances organiques, ce qui les rend d'un point de vue biochimique relativement complexes. Ils sont considérés ici comme un bon exemple pour discuter la biogéochimie des réactions redox au sein d'une alvéole de stockage. Cette situation applicable pour les déchets moyenne activité vie longue sera discutée ensemble à la lumière d'exemples de moindre complexité (*cf.* déchets faible et moyenne activité vie courte).

2. L'architecture d'une alvéole de déchet, composants et probabilité d'une activité microbienne : exemple d'une alvéole Moyenne Activité Vie Longue (MAVL)

2.1 Béton, acier, matière organique, oxyanions et gaz d'hydrogène ; les composants redox clef

La Fig. 2 donne une appréciation qualitative des volumes des composants présents dans une alvéole de déchets bitumineux [34]. L'alvéole de stockage est située au sein des argilites du Callovo-Oxfordien (Jurassique) d'une épaisseur de 140 m à 500 m de profondeur. Les composants redox majeurs dans la roche sont les formes oxydées du Fe (Fe^{III} , Fe^{II}), la matière organique [35, 36] ainsi que les sulfates et sulfures présents dans la célestine et la pyrite [37] ; ces phases contenant du S contrôlent actuellement le potentiel redox (pe) avec une valeur à l'équilibre proche de -3 [38].

Le déchet bituminé est un mélange de sels inorganiques et d'enrobés bitumineux contenu dans un fût métallique. Un colis de stockage en béton armé (Fig. 2, encart) regroupe 4 de ces fûts. Le colis contient donc différents métaux, des matières organiques (bitume) et des oxyanions nitrates/sulfates. Ces derniers sont des composants jouant sur le redox sur toute probabilités. Une grande partie de l'alvéole de plus de 100 m sera constituée de béton (partie grisée de la Fig. 2) ne renfermant que peu de composants actifs d'un point de vue redox à l'exception du Fe^{III} dans les hydrogrenats, du Fe^{II} ou du S^{-I} dans la pyrite ou la matière organique (*i.e.* adjuvants), le cas échéant. Cette masse de béton imposera par contre des conditions alcalines à l'alvéole ($pH > 12$) hors des situations d'hétérogénéité et des zones d'interface avec les colis de déchets et la roche hôte.

L'alvéole est aussi composée d'un treillis métallique et de boulons en acier noir à l'interface entre le béton et la roche hôte. Ce sera à cette interface que perturbation oxydante (liée à la période d'exploitation du stockage) aura un impact sur les minéraux présents dans le COx. Le taux d'oxydation du S^{-I} et du Fe^{II} est fonction de la longueur de la période d'exploitation. Les produits (S^{VI} et Fe^{III}) augmentent la présence d'accepteurs d'électrons. Le gaz d'hydrogène sera très rapidement présent dans les colis de stockage à cause de la radiolyse de la matière organique. Après fermeture de l'alvéole et la disparition de l' O_2 libre, l' H_2 sera produit par corrosion anaérobique, un processus dans lequel H^+ de l'eau sert d'accepteur d'électron lors de l'oxydation du Fe^0 et d'autres métaux présents dans les aciers. L'impact que peuvent avoir les bactéries lors de la corrosion anaérobique est connu [4] sans pour autant avoir une compréhension détaillée des processus impliqués. La ventilation de l'alvéole en période d'exploitation va désaturer le béton et une partie de la roche hôte. La lente resaturation, après fermeture de l'alvéole, laissera les colis et la barrière ouvragée dans un état partiellement désaturé pendant une période étendue. La zone altérée dans la roche hôte à proximité de l'interface avec les bétons est à la fois caractérisée par une augmentation de la porosité et de la perméabilité en conséquence des travaux d'ouverture du tunnel (excavation damaged zone, EDZ) et par des processus chimiques tels que l'oxydation (chemically disturbed zone, CDZ). On

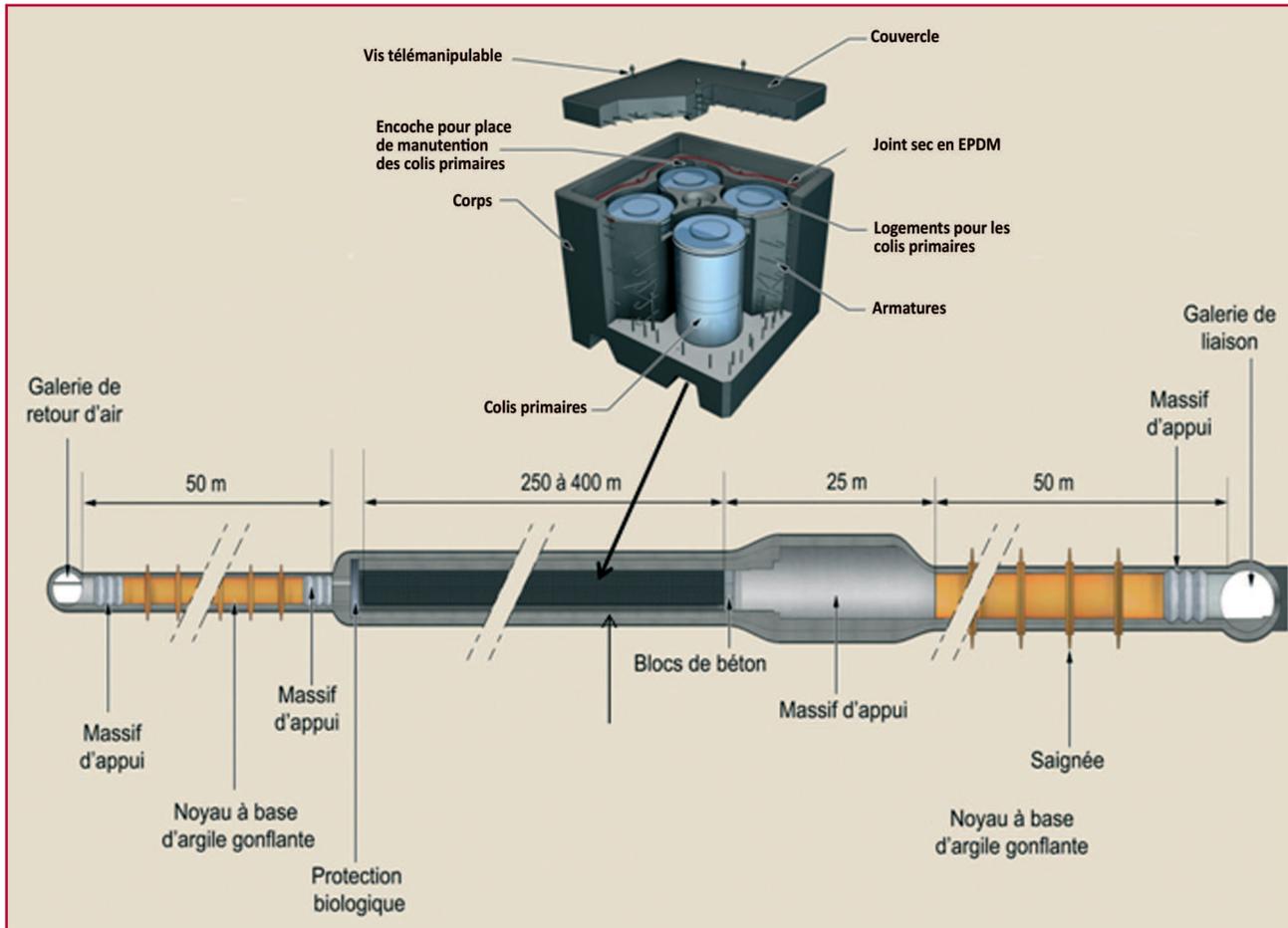


Fig. 2 - Illustration d'une alvéole pour les déchets radioactifs bitumineux à moyenne activité et à vie longue avec les composants principaux de l'alvéole (en bas), ainsi que le colis de stockage regroupant 4 colis primaires (en haut)

verra plus tard que cette zone sera un lieu préférentiel de réactions oxydo-réductrices. *A contrario*, la roche hôte non perturbée reste caractérisée par une très faible porosité et perméabilités [39] limitant les interfaces réactionnelles.

2.2 Activité microbienne dans une alvéole de déchets : probabilité et impact

La forte alcalinité et la faible présence d'eau libre (faible activité d'eau) sont les paramètres les plus probables pouvant contrôler l'activité microbienne dans une alvéole de déchets de faible et moyenne activité. L'espace libre disponible aux bactéries joue également un rôle prédominant surtout dans les argiles et argilites compactées [40]. La caractérisation des *Archæa* [41], ainsi que les travaux sur les extrémophiles associés à ce groupe [42] a permis une meilleure compréhension d'une activité microbienne dans un domaine beaucoup plus vaste. La présence de bactéries dans les zones de fracture saturées à plusieurs kilomètres de profondeur en Afrique du Sud [43] est d'un intérêt particulier, car il montre que leur métabolisme reste actif dans un système avec une forte limitation en eau et nutriments et avec un échange écologique hautement restreint. La source principale d'énergie est le gaz d'hydrogène, produit par la radiolyse de l'eau induite par la radioactivité naturelle. C'est également par le biais de l'étude des extrémophiles qu'on a pu découvrir que la résistance de ces bactéries aux très fortes doses est liée

à un gène leur permettant de s'adapter aux fortes pressions de succion en condition de sécheresse [44].

Le pH élevé, susceptible de modérer une activité microbienne, n'est pas non plus complètement limitant. De récentes études montrent de plus en plus d'évidence que, même au-delà de pH 12, une activité est encore possible [45]. La protection cellulaire et les processus de transfert actifs à travers les membranes demandent des ressources supplémentaires en énergie pour ces bactéries alcalophiles ; leur métabolisme est donc fortement réduit par rapport aux bactéries vivant en condition de pH neutre [46]. Ces résultats ont été confirmés dans une étude de catalyse par les bactéries neutrophiles et alcalophiles de la réduction des nitrates en situation de stockage [8].

Les questions de l'espace, de l'activité de l'eau et de la diffusion des nutriments ont été discutées dans le cadre des analyses de sûreté canadiennes [47] et suédoises [48, 49]. Dans les deux cas, il a été démontré que certaines souches peuvent survivre en situation de stress liée à une suppression et un manque d'eau, mais que ces bactéries ne peuvent que difficilement se reproduire. Ceci permet une diminution significative de biocatalyse. Dans ce cas une baisse des cinétiques de réduction des sulfates a été observée. Le manque de cohérence dans la littérature est probablement lié à la variété de bentonites utilisées, du type de compaction appliquée, des pressions de gonflement lors de la resaturation et de la présence de souches

bactériennes présentes par hasard dans les milieux [i.e. 50]. Quand on regarde l'évolution dans le temps des roches argileuses compactées telles que l'argilite du Callovo-Oxfordien ou l'argile Opaline en Suisse, la situation se complexifie car la porosité peut évoluer selon les processus diagénétiques, tels que les dissolutions de minéraux ou l'évolution de la matière organique. Il est néanmoins reconnu que, lors de la diagenèse, un degré de compaction est atteint et cela ne permet plus un développement bactérien significatif à cause d'un manque d'espace, d'eau libre ou de nutriments. L'évolution géochimique des sulfates et sulfures donne des indications fortes pour cette hypothèse [51]. On ne peut que difficilement donner une valeur seuil pour l'activité de l'eau permettant le bon fonctionnement du métabolisme microbien en conditions extrêmes. Une valeur de 0,7 peut servir comme indicateur originel. Il est pourtant intéressant de constater que les espèces capables de vivre dans une situation de stress liée à un manque d'eau sont également celles ayant la capacité de survivre à de fortes doses de radiation [44].

Un programme de recherche en cours dans le laboratoire profond du Mont Terri en Suisse est destiné à répondre à la question de l'origine autochtone ou allochtone des micro-organismes rencontrés dans les expériences *in situ* [23]. Pour cette raison, une carotte a été échantillonnée de la manière la plus stérile possible. Après enlèvement des zones extérieures éventuellement contaminées par des microorganismes allochtones, la carotte a été sectionnée et envoyée à plusieurs laboratoires afin de vérifier, avec les méthodes les plus modernes (i.e. enrichissement et extraction d'ADN), une présence microbienne ou non. "So far no metabolic activity has been observed in undisturbed clay rocks" [52].

On dispose également d'observations plus directes pour confirmer l'hypothèse d'une activité microbienne limitée au sein de roches argileuses. Une séquence crétacée d'alternance argilite - grès du nord-ouest du Nouveau Mexique en est un bon exemple [53]. Dans les roches argileuses avec des tailles de pores (pore-throat) inférieures à 0,2 µm, aucune activité métabolique (i.e. minéralisation d'acétate ou de glucose marqués au C-14 ; réduction de SO₄²⁻ marqué par S-35) a été constatée. Ce seuil peut être interprété comme la taille des bactéries les plus connues. Il est pourtant intéressant de noter que l'activité bactérienne dans les grès n'est pas très élevée non plus dans ce cas particulier, faute de nutriments. C'est aux interfaces que l'activité la plus importante a été observée, lieu ayant des tailles de pores suffisamment grandes et à l'arrivée de nutriments depuis les roches argileuses par diffusion [54].

Ce type d'analyse n'a pas été réalisé pour les domaines cimentaires compactés. Mais la présence d'espace ouvert au sein et entre les conteneurs ainsi qu'aux interfaces (Fig. 2) ne nécessite pas une considération explicite de l'argument espace dans les contextes de stockage profond ou de surface. Il est pourtant possible de limiter le domaine d'activité des microorganismes aux champs proches et à la zone endommagée de la roche hôte. Plus loin dans la roche où aucune fracturation ne permet la formation de perméabilité supplémentaire et où l'augmentation de

porosité liée au déconfinement reste très faible, l'activité microbienne devient insignifiante. Dans une esquisse d'une alvéole de déchets MAVL (Fig. 3), caractérisée par la matière organique, les lieux de forte probabilité sont ceux où le pH alcalin des ciments est partiellement réduit, soit par la matière organique des déchets, soit par la roche hôte.

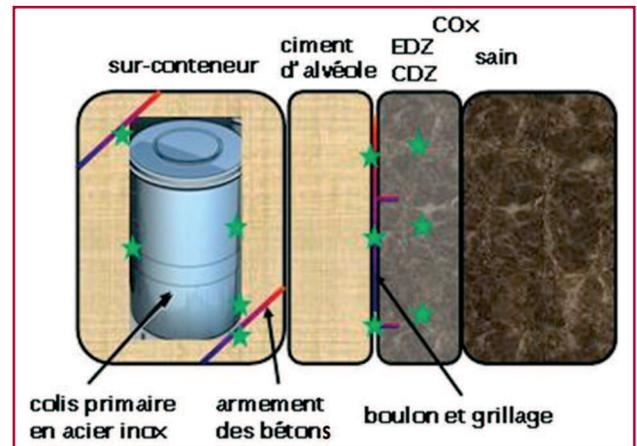


Fig. 3 - Représentation modèle simplifiée d'une alvéole de stockage MAVL, de son champ proche ainsi que la roche hôte non perturbée avec la localisation des zones d'activité microbienne les plus probables (étoiles vertes).

Les conséquences possibles d'une colonisation microbienne, en particulier dans le contexte du stockage profond de déchets radioactifs, a été considéré depuis au moins trente ans [55], sachant que les bactéries ne peuvent pas aller contre la thermodynamique et qu'elles contrôlent "simplement" le temps nécessaire pour arriver aux équilibres. Ces derniers étaient de toute manière utilisés pour pronostiquer la (géo-) chimie de l'environnement du stockage. A l'exception des microbes mobiles pouvant servir de vecteur de transport supplémentaire ou des biofilms, moyen supplémentaire de retardation, aucun impact n'était considéré, hormis la biocorrosion (non considérée ici). Les effets sur les réactions, qui ne peuvent pas se dérouler sans catalyse microbienne, n'étaient que peu discutés. La production de méthane et le relâchement associé de C-14 et de tritium en situation de stockage en sub-surface en est un exemple [56]. Dans des articles plus récents [7], l'impact positif d'une activité microbienne a été discuté sur la base de l'exemple de la biotransformation de la matière organique complexante, considérée récalcitrante (discuté plus bas). Les effets sur la catalyse de réactions redox clefs impliquant des composants importants mentionnés plus haut (oxyanions, H₂, CO₂, CH₄,...) étaient connus mais pas explicitement considéré dans l'évolution phénoménologique de la chimie d'une alvéole de déchets.

3. Analogues et applications

Dans cette partie seront considérés d'une part les déchets MAVL destinés à un stockage profond et d'autre part, les déchets de faible et moyenne activité (FMA) stockés en surface. Une recherche bibliographique a été réalisée sur les analogues naturels, mais aucun cas avec

une phénoménologie comparable à celle d'une alvéole en béton en contact avec son environnement naturel n'a été trouvé. Les eaux hyperalcalines de Maqarin en Jordanie en sont une exception [57]. Le site avec des eaux à $\text{pH} > 12$ a été étudié en tant qu'analogie naturel pour les interactions ciment/argile [58], pour la migration de certains RN, tels que le Re [59] et pour la microbiologie [45]. Le pH des eaux de ces sources échantillonnées à différentes périodes variait entre 12,1 et 12,7 ; deux sources de pH neutre ont été analysées pour comparaison. Dans toutes les sources – à une exception près – un nombre variable entre $2,5 \times 10^3$ et $1,3 \times 10^5$ cellules non attachées par ml a été détecté, des valeurs de 1 à 3 ordres de grandeur inférieurs aux eaux à pH neutre mais significatives. Ces bactéries peuvent être cultivées en milieu aérobie et anaérobie sur la base de différentes sources de carbone, mais leur métabolisme et leur croissance sont particulièrement lents. Malheureusement, aucune étude intégrée n'a été réalisée pour comprendre les interactions entre les cinétiques réactionnelles catalysées par les microorganismes, les dynamiques redox, la chimie alcaline de l'environnement et la mobilité des métaux.

3.1 C-14

Les conséquences de la catalyse microbienne peuvent être surprenantes dans le cas du carbone (*i.e.* C-14), qui peut être solide (C^0 du graphite), sous forme gazeuse (C^{14}O_2 , C^{14}H_4) ou bien présent dans une variété de substances organiques solides ou dissoutes. Beaucoup de ces formes ont un comportement chimique fortement variable dans les différentes barrières ouvragées et naturelles. Si le C-14 est présent sous forme inorganique (CO_2 , HCO_3^-) il s'échangera de manière isotopique avec les carbonates lors de la carbonatation du ciment. Ceci explique son manque de mobilité [60]. Si le potentiel redox baisse de manière significative, les carbonates peuvent devenir des accepteurs d'électrons (Fig. 1) ; en présence de bactéries méthanogènes [61], le C-14 peut être converti en CH_4 avec un gain considérable de mobilité [56].

3.2 Tritium en situation de stockage en surface

La situation pour le tritium est comparable à celle du C-14. Le tritium peut également être mobilisé sous forme de méthane [56], mais cette voie est moins probable, parce que le tritium est uniquement pertinent en situation de stockage de surface, à cause de sa courte période de désintégration de 12,5 ans. Proche de la surface, les conditions de redox sont peu propices à méthanogenèse. Un scénario plus probable est l'oxydation du gaz hydrogène contenant du tritium (HT), relâché par les colis de déchets et transporté sous forme gazeux ou dissous (di-phasique). Comme le gaz est nettement moins susceptible d'entrer dans la chaîne alimentaire par rapport à l'eau ou la matière organique tritiée [62], il doit d'abord être oxydé, une réaction qui, à température ambiante, demande également une catalyse microbienne. Il est peu probable que cette réaction aura lieu au sein de l'ouvrage en béton à cause du pH élevé et le faible degré de saturation, mais de préférence dans la zone d'interface entre l'ouvrage et la géosphère sous-jacente : la zone dite vadose, caractérisée par des fluctuations du niveau piézométrique. Une variété de bactéries capables d'oxyder l'hydrogène est connue pour son activité méta-

bolique dans cette zone [63]. Les efforts de recherche se sont essentiellement focalisés sur les transferts ascendants depuis un aquifère contaminé [64], peu d'information est disponible concernant les mouvements descendants. Dans tous les cas, aucune prise en compte explicite de la catalyse microbienne des changements de phases d'hydrogène n'est évoquée.

3.3 Radionucléides métalliques

L'impact significatif que peut avoir le potentiel d'oxydo-réduction sur la spéciation et la mobilité d'un grand nombre de RN métallique a déjà été mentionné. Il peut être par voie directe pour les éléments avec différents états d'oxydation naturels ou indirecte par le biais d'éléments majeurs tel que le Fe ou le Mn [65] dont le comportement change brusquement lors des changements d'état redox (*i.e.* transitions redox). A titre d'exemple, ces deux métaux Fe et Mn, ayant une plus forte solubilité dans un système réduit sous leur forme Fe^{II} et Mn^{II} , précipitent sous forme de (hydr-) oxydes dans les systèmes oxygénés (Fe^{III} , Mn^{IV}). Ces (hydr-) oxydes sont connus pour adsorber efficacement un grand nombre de RN [65, 69].

L'image de la cascade d'accepteurs d'électrons (Fig. 1) permet de discuter d'avantage le rôle du potentiel redox pour la spéciation et la mobilité des RN et celui que jouent les bactéries dans la catalyse des réactions impliquées. En présence d' O_2 , le système choisira de préférence cet accepteur d'électron ; les nitrates ne seront réduits que marginalement. Le système est caractérisé par un potentiel redox élevé, donc une faible activité d'électrons. Les RN sensibles au potentiel redox, tels que le Se-79, restent dans leur état oxydé : Se(VI)O_4^{2-} (ou seront oxydées par la réduction de l' O_2). Dans un système dominé par les substances réduites telles que les métaux à l'état élémentaire, la matière organique ou le gaz d'hydrogène présents dans une alvéole de stockage après sa fermeture, les radionucléides seront de préférence dans leur état réduit (Fig. 1) pour le cas du sélénium, Se(IV) , Se(0) ou Se(-II) [70]. Les réducteurs sont en quantités suffisantes pour réduire dans un premier temps la totalité de l'oxygène. Après disparition de l'oxygène (*i.e.* atteinte d'un seuil de basse concentration), ce sont les nitrates qui deviennent les accepteurs d'électrons dominants qui réagiront avec les donneurs d'électrons encore présents [66-68] ; les nitrates seront suivis par le Fe(III), les sulfates et *in fine* les carbonates (*i.e.* le CO_2 en équilibre). L'alvéole passera donc, dans le temps, d'une transition à l'autre pour arriver à un équilibre qui dépend des masses d'accepteurs et de donneurs d'électrons initialement présents dans le système. Le Se fera donc la même transition depuis sa forme oxydée Se(VI) jusqu'aux formes plus réduites. Une telle évolution est possible et a été démontrée dans un milieu naturel à pH neutre [71, 72]. L'impact des nitrates sur l'état redox du Se est également bien connu en milieu naturel. L'influence des nitrates sur le Se est attestée par la corrélation positive entre les deux ; elle s'explique par la stabilité du Se(VI) , plus mobile que la forme réduite Se(IV) , en présence de nitrates (*i.e.* à 0,7 mM [73]). Des études plus récentes ont indiqué que les nitrates peuvent avoir un impact sur la spéciation du Se à des concentrations encore plus basses (Fig. 4).

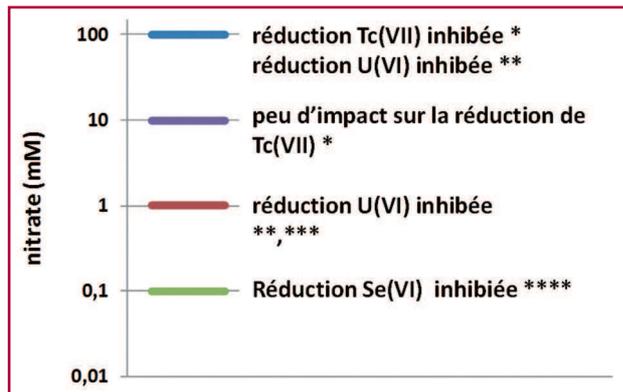


Fig. 4 - Impact des nitrates sur la spéciation du Tc [74]*, de l'U [75, 76]**,*** et du Se [77]****.

Dans la Fig. 4 sont indiquées quelques valeurs seuils supplémentaires pour lesquelles les nitrates peuvent avoir un impact sur la spéciation de l'U et du Tc. D'autres études confirment cet impact pour le Tc [74, 78-81] et pour l'U [82, 83].

La situation en milieu alcalin ou hyperalcalin est moins bien connue. Dans le cadre des études de l'analogue naturel de Maqarin, des informations sur le comportement de Re (analogue naturel du Tc) indiquent que le Re a été relâché par les minéraux cimentaires et capturé par des phases secondaires, mais sans observation de changement de redox [59].

Des travaux plus récents focalisent sur des zones contaminées par des eaux alcalines industrielles. Une activité microbienne capable de catalyser des réactions redox y a été décrite (*i.e.* nitrates [84]). Son impact est documenté pour des métaux tels que le Cr [85, 86].

Une question particulière reste le besoin de catalyse pour la réduction des RN. Comme discuté pour les sulfates et les nitrates, la réduction des RN oxyanions, tels que le Se et le Tc nécessite une catalyse. Il n'est pas formellement connu si cette catalyse doit être biotique ou si une catalyse abiotique peut être prise en compte. Pour la réduction des sélénates [87-90] et pertechnétates [91-93], l'importance de la catalyse microbienne est bien documentée. Des informations sur la catalyse abiotique ont également été publiées [71, 94] mais la présence de solides spécifiques telle que la rouille verte est indispensable [95-98]. En domaine naturel, il n'est pas simple d'exclure la présence microbienne et l'implication des microorganismes dans les processus redox. La plupart de ces informations vient des systèmes naturels, à pH neutre. L'impact d'une réduction des RN catalysés par l'activité microbienne à pH hyperalcalin reste donc difficile à quantifier en situation de stockage profond ou en surface. Une des rares études sur la réduction de pertechnétate à pH 10 en présence de bactéries alcaliphiles montre bien la réduction en anaérobie et un manque de réactivité en absence de catalyse microbienne [99].

Concernant l'implication de la catalyse microbienne de manière directe ou indirecte sur autres RN, tels que le Np(V) [100] ou le Pu(IV) [2], un rôle important semble

présent, mais trop peu d'information est disponible pour être conclusif, surtout à pH alcalin et en présence d'autres oxyanions (*i.e.* nitrates).

3.4 Matière organique

La matière organique est à la fois une source de carbone, d'énergie et d'électrons pour un métabolisme microbien. On peut faire une distinction entre matières organiques facilement bio-disponibles et récalcitrantes avec les acides humiques et fulviques comme exemples naturels de ces dernières. Comme elles sont solubles ou présentes sous forme colloïdale portant des groupes fonctionnels permettant de complexer les RN, elles ont été soupçonnées de servir de vecteur de transport des RN normalement fortement retardés par sorption sur la matière solide [101-103]. Pour les argilites compactées qui servent de roches hôtes avec des faibles porosités et perméabilités [39], un impact des acides humiques et fulviques n'est pas considéré comme significatif à cause de leur taille relativement grande. Les produits de décomposition de déchets organiques celluloseux, telle que l'acide isosaccharinique (ISA) avec une taille inférieure, peuvent par contre promouvoir la mobilité de certains RN (*i.e.* Pu [7]). De toutes les façons, une décomposition (oxydation) des acides humiques et fulviques, ainsi que de l'ISA peut être catalysée par les microorganismes. Dans le cas des substances humiques, les bactéries et les champignons peuvent casser les structures aliphatiques soit à proximité des parties périphériques aliphatiques soit aux groupes éther. Comme cette action demande de l'énergie, elle a été observée uniquement en situation de manque de carbone ou d'azote [104, 105]. Des microorganismes capables de dégrader l'ISA ont été découverts même dans les sites à pH alcalin [7]. Il n'est pas clair si la réaction d'oxydation sera complète ou si des molécules intermédiaires, encore complexantes, persistent. Une meilleure compréhension de ces phénomènes sera utile pour toutes les situations de stockage profond ou en surface.

4. Retour d'expérience et approche de modélisation

Il n'est pas nécessaire de pronostiquer l'évolution dans l'espace et le temps des différentes espèces microbiennes capables d'influer sur les processus clés qui se produiront dans les systèmes de stockage. Différentes situations peuvent être analysées sur base de paramètres globaux, tels que les cinétiques des réactions redox. Deux approches scientifiques sont proposées. Un exercice de modélisation de transfert et de réactivité "biogéochimique" (1) aidera à quantifier les concentrations des accepteurs d'électrons clefs (*i.e.* les oxyanions et le Fe^{III}) avec évaluation d'un potentiel redox. Une approche de bilan massique (2) permet de connaître une situation finale possible, celle basée sur une réactivité complète de tous les composants redox clef. Les deux approches sont applicables pour une situation de stockage de déchets MAVL bitumineux avec relâchement de nitrate et présence de Fe^{III} et de sulfates dans les bétons et la roche hôte, respectivement. Les exemples sont décrits à titre illustratif avec l'objectif de synthétiser et de conclure un sujet qui est en pleine évaluation scientifique.

4.1 Calcul de transfert et de spéciation

Une illustration d'un retour d'expérience peut être réalisée par le biais d'une modélisation de transfert et de réactivité simplifiée. Nous utilisons pour cet exercice le modèle SAMM [106], un modèle permettant la considération des flux advectifs et diffusifs, ainsi qu'une réactivité de premier ordre. La zone depuis le colis de stockage à la roche hôte non-perturbée est discrétisée en 15 compartiments de 0,05 m d'épaisseur avec à la source le colis de déchets permettant de stabiliser une concentration de nitrates à 0,1 M pendant 10 000 ans et une baisse linéaire pour arriver à zéro en 5 000 ans. Les pertes en nitrates sont liées soit à leur transfert par diffusion, soit à la réaction chimique (*i.e.* dénitrification par oxydation de matière organique ou de H₂, considérés non limitant dans le système). Les cinétiques dans le ciment et dans le COx non perturbé sont très lentes (T_{1/2}=1 000 ans) avec une réactivité plus rapide dans les deux zones d'interfaces entre colis/ciment et ciment/COx : T_{1/2}=100 ans (Fig. 3). Pour une telle situation, la concentration des nitrates dans les argilites non perturbées du COx à 1,5 m des colis est de 7mM (Fig. 5, partie principale). Pour une situation d'augmentation de la réactivité par un facteur 10, la concentration des nitrates baisse considérablement à 0,25mM au sein du COx (Fig. 5, encart). Une telle concentration peut encore avoir un impact sur la spéciation du Se, mais pas sur l'U ou le Tc (Fig. 4). La présence de nitrates dans l'alvéole ne reste significative que quelques centaines d'années après la fin du relâchement depuis les

déchets. Déjà 500 ans après l'épuisement de la source (t=15 500 ans), la concentration dans le COx à 1,5 m n'est plus que de 0,02 mM.

Sur la base des concentrations modélisées, il est possible de calculer le potentiel redox. Il est élevé (~700 mV) en cas de présence de nitrates supérieure à la valeur seuil, mais il retombe à sa valeur naturelle, ~50 mV, contrôlée par le couple Fe(III)/Fe(II) dans les ciments et -300 mV par le couple S(VI)/S(-I) dans le COx (Fig. 6).

4.2 Approche par bilan de masse

Une approche plus simple est d'effectuer des calculs de bilan de masse en supposant une catalyse microbienne pour toutes les réactions possibles. Nous allons à nouveau utiliser l'exemple d'une alvéole de stockage de déchets bitumeux, considérant par simplicité que la réduction des nitrates en azote gazeux :



et la réduction des sulfates en sulfure d'hydrogène



Dans les deux cas, le gaz hydrogène est utilisé comme donneur d'électrons, formé par la réaction de corrosion anaérobie classique

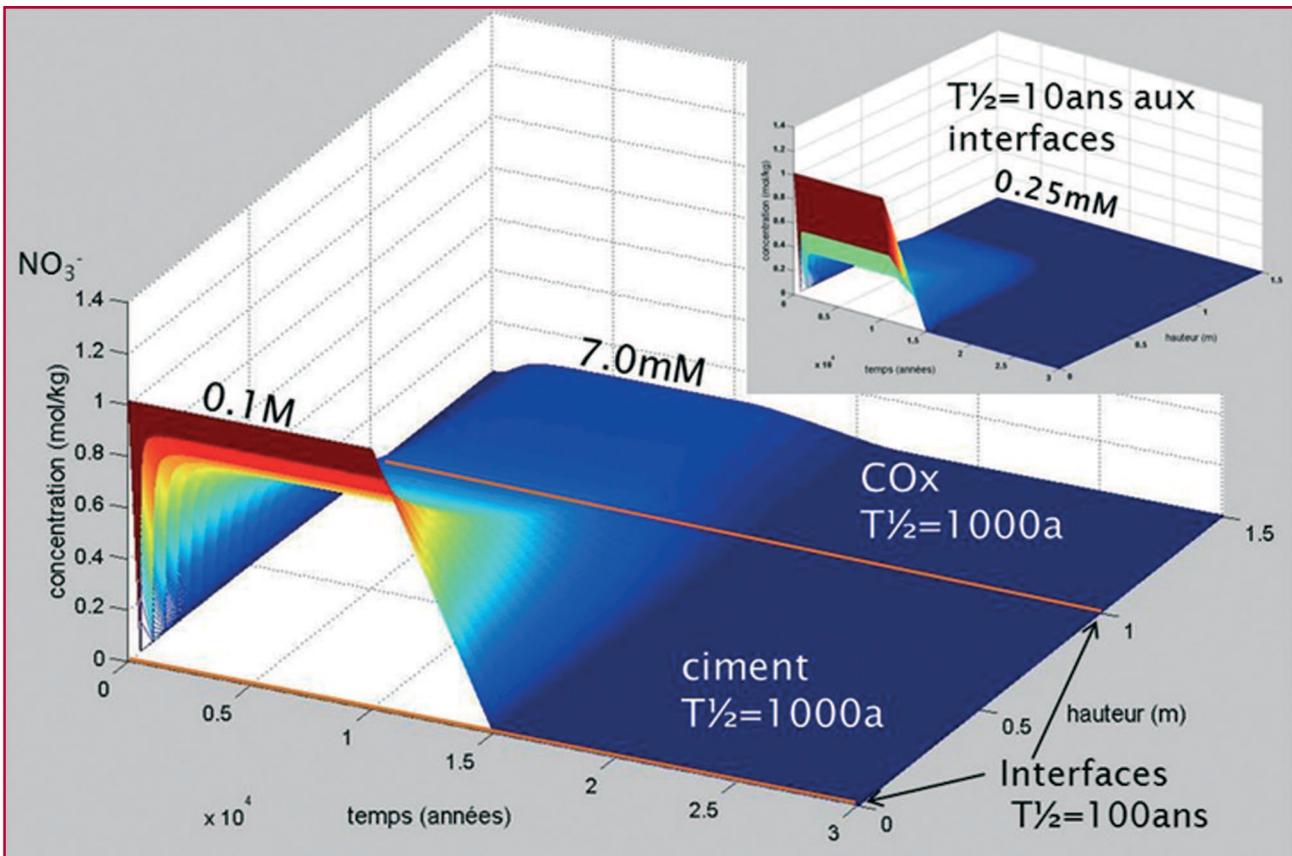
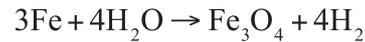


Fig. 5 - Evolution de la concentration des nitrates (constante à proximité du colis de stockage pendant 10 000 ans, puis allant à zéro de manière linéaire en 5 000 ans) dans une alvéole de stockage à composante cimentaire et argileuse pour le cas d'une réactivité de nitrate lente (figure principale) et 10 fois plus rapide (encart).

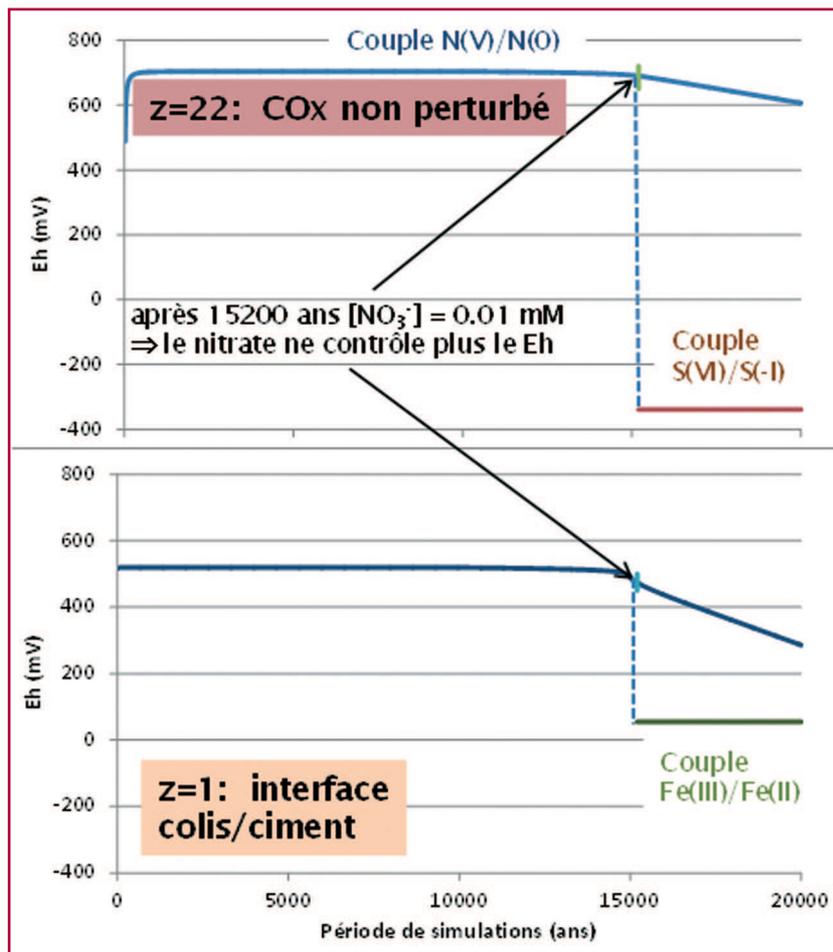


Fig. 6 - Modélisation du potentiel redox dans une alvéole de déchets bitumineux (cf. Fig. 2 et Fig. 3) en fonction du temps, à l'interface colis/ciment (bas) et dans le COx non perturbé (haut) en prenant en compte le couple N(V)/N(O) jusqu'à une valeur seuil de 0,01 mM.

Toutes les masses utilisées dans l'exercice du bilan de masse sont basées sur les composants présents dans une alvéole de déchets de 250 m de long [107] avec un inventaire des déchets bitumineux associé [108]. Corroder la masse totale de l'acier (estimée à $1,1 \times 10^6$ kg de Fe ou de $2,0 \times 10^7$ moles) fournirait $2,6 \times 10^7$ moles de H_2 . La réduction des $1,2 \times 10^5$ kg de nitrate ($2,0 \times 10^6$ mol) nécessite $5,0 \times 10^6$ moles de H_2 . Pour les $2,6 \times 10^5$ kg de sulfate ($2,70 \times 10^6$ moles) $1,1 \times 10^7$ moles H_2 sont nécessaires. Par rapport à la quantité initiale d' H_2 ($2,6 \times 10^7$ - $5,0 \times 10^6$ - $1,1 \times 10^7$ ⇒), $1,0 \times 10^7$ mol restent et sont alors susceptibles d'être utilisés par des bactéries autotrophes, qui produiront du méthane ou de l'acétate par la réduction des carbonates (methanogenèse ou acétogenèse).

Le système pourra donc parcourir toute la cascade des accepteurs d'électrons indiquée dans la Fig. 1 et le Tableau 1. La masse de O_2 présent dans l'alvéole de déchets après la fermeture et le Fe^{III} initialement présent et produit au cours de la corrosion ont été omis dans le calcul du bilan de masse par simplicité, mais ils sont peu susceptibles de changer la conclusion générale, en particulier parce que les masses de matière organique, deuxième donneur d'électrons principal, n'ont pas plus été pris en compte.

Sachant que les bactéries contrôlent la plupart, voire la totalité des réactions mentionnées ci-dessus et compte tenu que la plupart des stockages de déchets à faible et moyenne activité, vie courte et vie longue sont caractérisés par la présence massive de béton, il sera important de renforcer la recherche de l'activité microbienne et leur impact sur la réactivité des composants redox clef dans ces conditions à pH alcalin [8, 103, 109].

Remerciements

La compréhension du sujet développé dans ce manuscrit a profité des multiples échanges avec les partenaires français de l'Andra comme le BRGM Orléans (H. Pauwels), le CEA Cadarache (M. Libert), les Universités de Toulouse (A. Bertron, B. Erable, G. Berger), de Bordeaux (C. Sergeant) et de Nancy (L. Truche), avec les collègues de l'expérience "Bitumen - Nitrate - Clay Interaction" en cours au Mont Terri (<http://www.mont-terri.ch/>), avec les membres du consortium britannique "Biogeochemical Gradients and Radionuclide Transport" (<http://www.bigradnrc.com/>) et avec les collègues du Service Transferts d'Andra. Je les remercie sincèrement.

Références

- [1] Koch-Steindl, H. et G. Pröhl, *Considerations on the behaviour of long-lived radionuclides in the soil*. Radiation and environmental biophysics, 2001. **40**(2): p. 93-104.
- [2] Lloyd, J.R., *Microbial reduction of metals and radionuclides*. FEMS Microbiology Reviews, 2003. **27**: p. 411-425.
- [3] Mouazen, M., A. Poulesquen, F. Bart, et B. Vergnes, *Effect of γ irradiation on nuclear bituminized waste products (BWP): X-ray microtomography and rheological characterization*. Journal of Nuclear Materials, 2011. **419**(1-3): p. 24-31.
- [4] Dinh, H.T., J. Kuever, M. Mussmann, A.W. Hassel, M. Stratmann, et F. Widdel, *Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms*. Nature, 2004. **427**: p. 829 - 832.
- [5] Sidborn, M., B. Sandström, E.-L. Tullborg, J. Salas, F. Maia, A. Delos, J. Molinero, L. Hallbeck, et K. Pedersen, *SR-Site: Oxygen ingress in the rock at Forsmark during a glacial cycle*. 2010, SKB, TR-10-57: Stockholm.
- [6] Lovley, D.R., *Dissimilatory Metal Reduction*. Annu. Rev. Microbiol., 1993. **47**: p. 263-290.
- [7] Askarieh, M.M., A.V. Chambers, F.B.D. Daniel, P.L. FitzGerald, G.J. Holtom, N.J. Pilkington, et J.H. Reesb, *The chemical and microbial degradation of cellulose in the near field of a repository for radioactive wastes*. Waste Management, 2000. **20**(1): p. 93-106.

- [8] Bertron, A., B. Erable, M. Alquier, N. Jacquemet, C. Kassim, C. Sablayrolles, C. Albasi, R. Basseguy, P. Strehaiano, M. Vignoles, A. Albrecht, et G. Escadeillas, *Catalyse biotique et abiotique de la réduction des nitrates en milieu alcalin dans le contexte du stockage profond des déchets radioactif*. Matériaux & Techniques, 2013. **101**(104): p. 1-10.
- [9] Stumm, W. et J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry; Chemical equilibria and rates in natural waters*. 1996, New York: John Wiley & Sons. 1022.
- [10] Morel, F.M.M. et J.G. Hering, *Principles and applications of aquatic chemistry*. 1993, New York: John Wiley & Sons. 588.
- [11] Jin, Q. et C.M. Bethke, *A new rate law describing microbial respiration*. Applied and Environmental Microbiology, 2003. **69**: p. 2340-2348.
- [12] Turner, D.R., M. Whitfield, et A.G. Dickson, *The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and at 1 atm pressure*. Geochim. Cosmochim. Acta, 1981. **45**: p. 855.
- [13] Kumar, A., T.V.V. Rao, S.K.Mukerjee, et V.N. Vaidya, *Recycling of chemicals from alkaline waste generated during preparation of UO₃ microspheres by sol-gel process*. Journal of Nuclear Materials, 2006. **350**(3): p. 254-263.
- [14] Nikitenko, S.I., L. Venault, R. Pflieger, T. Chave, I. Bisel, et P. Moisy, *Potential applications of sonochemistry in spent nuclear fuel reprocessing: A short review*. Ultrasonics Sonochemistry, 2010. **17**(6): p. 1033-1040.
- [15] Balbaud, F., P. Fauvet, et R. Robin, *La corrosion en milieu nitrique concentré*, in *La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire*, D. Féron and C. Richet, Editors. 2010, CEA-DEN / Editions Le Moniteur: Saclay. p. 103-106.
- [16] Truche, L., G. Berger, A. Albrecht, et L. Domergue, *Abiotic nitrate reduction induced by carbon steel and hydrogen: Implications for environmental processes in waste repositories*. Appl.Geochem., 2013. **28**: p. 155-163.
- [17] Truche, L., G. Berger, A. Albrecht, et L. Domergue, *Engineered materials as potential geocatalysts in nuclear waste repositories: a case study of the stainless steel catalytic effect on nitrate reduction by hydrogen*. Appl. Geochem., 2013. **35**: p. 279-288.
- [18] Biradar, P.M., P.B. Dhamole, R.R. Nair, S.B. Roy, S.K. Satpati, S.F. D'Souza, S.S. Lele, et A.B. Pandit, *Long-term stability of biological denitrification process for high strength nitrate removal from wastewater of uranium industry*. Environmental Progress, 2008. **27**(3): p. 365-372.
- [19] Burgin, A.J. et S.K. Hamilton, *Have we overemphasized the role of denitrification in aquatic ecosystems? A review of nitrate removal pathways*. Frontiers in Ecology and the Environment, 2007. **5**(2): p. 89-96.
- [20] Truche, L., G. Berger, C. Destrigneville, A. Pages, D. Guillaume, E. Giffaut, et E. Jacquot, *Experimental reduction of aqueous sulphate by hydrogen under hydrothermal conditions: Implication for the nuclear waste storage*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009. **73**(16): p. 4824-4835.
- [21] Machel, H.G., *Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings - old and new insights*. Sedimentary Geology 2001. **140**(1-2): p. 143-175.
- [22] Bottrell, S., S.J. Moncaster, J.H. Tellam, J.W. Lloyd, Q.J. Fisher, et R.J. Newton, *Controls on bacterial sulphate reduction in a dual porosity aquifer system: the Lincolnshire Limestone aquifer, England*. Chemical Geology, 2000. **169**: p. 461-470.
- [23] Stroes-Gascoyne, S., C. Sergeant, A. Schippers, C.J. Hamon, S. Nèble, M.-H. Vesvres, V. Barsotti, S. Poulain, et C.L. Marrec, *Biogeochemical processes in a clay formation in situ experiment: Part D – Microbial analyses – Synthesis of results*. Applied Geochemistry, 2011. **26**(6): p. 980-989.
- [24] Scott, H.P., R.J. Hemley, H.-k. Mao, D.R. Herschbach, L.E. Fried, W.M. Howard, et S. Bastea, *Generation of methane in the Earth's mantle: In situ high pressure-temperature measurements of carbonate reduction*. Proc Natl Acad Sci USA, 2004. **28**(101(39)): p. 14023-14026.
- [25] Petersen, J.M., F.U. Zielinski, T. Pape, R. Seifert, C. Moraru, R. Amann, S. Hourdez, P.R. Girguis, S.D. Wankel, V. Barbe, E. Pelletier, D. Fink, C. Borowski, W. Bach, et N. Dubilier, *Hydrogen is an energy source for hydrothermal vent symbioses*. Nature, 2011. **476**: p. 176-180.
- [26] Konhauser, K., *Introduction to geomicrobiology*. 2007, Malden, MA: Blackwell Science.
- [27] K'Zhero, R., *Boues bitumineuses : Synthèse des connaissances sur la coprécipitation des radionucléides sur la coprécipitation des radionucléides au cours du traitement des effluents liquides*. 1997, Andra, C.RP.AMAT.97-084: Châtenay-Malabry.
- [28] Katsounaros, I., M. Dortsiou, et G. Kyriacou, *Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in simulated liquid nuclear wastes*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **171**: p. 323-327.
- [29] JNC, *Progress report on disposal concept for TRU waste in Japan*. 2000, Japan Nuclear Cycle Development Institute, JNC TY1400 2000-002: Tokai-Mura.
- [30] Kagawa, A., M. Fukumato, et K. Kawamura, *Influence of Chemical and Radiolytic Degradation of Bitumen on Its Performance for Disposal*. Journal of Nuclear Science and Technology, 2000. **37**(10): p. 934-937.
- [31] Gwinner, B., J. Sercombe, B. Simondi-Teisseire, I. Felines, C. Tiffreau, F. Adenot, et E. Favre, *Stockage en profondeur des déchets nucléaires bitumés : problématique et recherches*. Déchets, 2004. **36**: p. 13-18.
- [32] Valcke, E., A. Sneyers, et P.V. Iseghem, *Characterization and compatibility with the disposal medium of Eurochemic reprocessing waste forms – Radiolytic degradation of Eurobitum*. 2002, NIRAS/ONDRAF, SCK•CEN-R-3633: Brussels.
- [33] JAEA/FEPC, *Second Progress Report on Research and Development for TRU Waste Disposal in Japan - Repository Design, Safety Assessment and Means of Implementation in the Generic Phase*. 2007, Japan Atomic Energy Agency and The Federation of Electric Power Companies of Japan, FEPC TRU-TR2-2007-01: Tokai-Mura and Tokio.
- [34] Bauer, C. et L. Londe, *Conception, construction et fermeture d'alvéoles de stockage MAVL*. 2008, Andra, C.NSY.ASTE.08.0166: Châtenay-Malabry.
- [35] Courdouan, A., I. Christl, S. Meylan, P. Wersin, et R. Kretzschmar, *Isolation and characterization of dissolved organic matter from the Callovo-Oxfordian formation*. Applied Geochemistry, 2007. **22**(7): p. 1537-1548.

- [36] Grasset, L., J. Brevet, T. Schäfer, F. Claret, E.C. Gaucher, A. Albrecht, et A. Amblès, *Sequential extraction and spectroscopic characterisation of organic matter from the Callovo-Oxfordian formation*. *Organic Geochemistry*, 2010. **41**(3): p. 221-233.
- [37] Gaucher, E.C., C. Tournassat, F.J. Pearson, P. Blanc, C. Crouzet, C. Lerouge, et S. Altmann, *A robust model for pore-water chemistry of clayrock*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009. **73**(21): p. 6470-6487.
- [38] Gaucher, E., P. Blanc, F. Bardot, G. Braibant, S. Buschaert, C. Crouzet, A. Gautier, J.-P. Girard, E. Jacquot, A. Lassin, G. Négrel, C. Tournassat, A. Vinsot, et S. Altmann, *Modelling the porewater chemistry of the Callovian-Oxfordian formation at a regional scale*. *Comptes Rendus Geosciences*, 2006. **29**: p. 55-77.
- [39] Robinet, J.-C., P. Sardini, D. Coelho, J.-C. Parneix, D. Prêt, S. Sammartino, E. Boller, et S. Altmann, *Effects of mineral distribution at mesoscopic scale on solute diffusion in a clay-rich rock: Example of the Callovo-Oxfordian mudstone (Bure, France)*. *Water Resources Research*, 2012. **48**(5).
- [40] Stroes-Gascoyne, S., C.J. Hamon, P. Maak, et S. Russell, *The effects of the physical properties of highly compacted smectitic clay (bentonite) on the culturability of indigenous microorganisms*. *Applied Clay Science*, 2010. **47**(1-2): p. 155-162.
- [41] Woese, C., O. Kandler, et M.L. Wheelis, *Towards a natural system of organisms: proposal for the domains Archaea, Bacteria and Eukarya*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1990. **87**: p. 4576-4579.
- [42] Horikoshi, K., ed. *Extremophile Handbook*. Vol. 63. 2011, Springer: Heidelberg.
- [43] Lin, L.-H., P.-L. Wang, D. Rumble, J. Lippmann-Pipke, E. Boice, L.M. Pratt, B.S. Lollar, E.L. Brodie, T.C. Hazen, G.L. Andersen, T.Z. DeSantis, D.P. Moser, D. Kershaw, et T.C. Onstott, *Long-Term Sustainability of a High-Energy, Low-Diversity Crustal Biome*. *Science*, 2006. **314**(5798): p. 479 - 482.
- [44] Rainey, F.A., K. Ray, M. Ferreira, B.Z. Gatz, M.F. Nobre, D. Bagaley, B.A. Rash, M.-J. Park, A.M. Earl, N.C. Shank, A.M. Small, M.C. Henk, J.R. Battista, P. Kämpfer, et M.S.d. Costa, *Extensive Diversity of Ionizing-Radiation-Resistant Bacteria Recovered from Sonoran Desert Soil and Description of Nine New Species of the Genus Deinococcus Obtained from a Single Soil Sample*. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005. **71**(9): p. 5225-5235.
- [45] Pedersen, K., E. Nilsson, J. Arlinger, L. Hallbeck, et A. O'Neill, *Distribution, diversity and activity of microorganisms in the hyper-alkaline spring waters of Maqarin in Jordan*. *Extremophiles*, 2004. **8**(2): p. 151-164.
- [46] Horikoshi, K., *Alkaliphiles: Some Applications of Their Products for Biotechnology*. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 1999. **63**(4): p. 735-750.
- [47] Stroes-Gascoyne, S., C.J. Hamon, P. Vilks, et P. Gierszewski, *Microbial, redox and organic characteristics of compacted clay-based buffer after 6.5 years of burial at AECL's underground research laboratory*. *Applied Geochem.*, 2002. **17**: p. 1287-1303.
- [48] Masurat, P., S. Eriksson, et K. Pedersen, *Evidence for indigenous sulphate-reducing bacteria in commercial Wyoming bentonite MX-80*. *Applied Clay Science*, 2010. **47**: p. 51-57.
- [49] Masurat, P., S. Eriksson, et K. Pedersen, *Microbial sulphide production in compacted Wyoming bentonite MX-80 under in situ conditions relevant to a repository for high-level radioactive waste*. *Applied Clay Science*, 2010. **47**: p. 58-57.
- [50] Perdrial, J.N., L.N. Warr, N. Perdrial, M.-C. Lett, et F. Elsass, *Interaction between smectite and bacteria: Implications for bentonite as backfill material in the disposal of nuclear waste*. *Chemical Geology*, 2009. **264**(1-4): p. 281-294.
- [51] Lerouge, C., S. Grangeon, E.C. Gaucher, C. Tournassat, P. Agrinier, C. Guerrot, D. Widory, C. Fléhoc, G. Willea, C. Ramboz, A. Vinsot, et S. Buschaert, *Mineralogical and isotopic record of biotic and abiotic diagenesis of the Callovian-Oxfordian clayey formation of Bure (France)*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011. **75**(10): p. 2633-2663.
- [52] Schwyn, B., O.X. Leupin, A. Bagnoud, et R. Bernier-Latmani, *Microbiologically mediated processes in a repository sited in a clay host rock. in Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*. 2012. Montpellier: Andra.
- [53] Fredrickson, J., J. McKinley, B. Bjornstad, P. Long, D. Ringelberg, D. White, L. Krumholz, J. Suflita, F. Colwell, R. Lehman, T. Phelps, et T. Onstott, *Pore-size constraints on the activity and survival of subsurface bacteria in a late Cretaceous shale-sandstone sequence, northwestern New Mexico*. *Geomicrobiology Journal*, 1997. **14**(3): p. 183-202.
- [54] Krumholz, L.R., J.P. McKinley, G.A. Ulrich, et J.M. Suflita, *Confined subsurface microbial communities in Cretaceous rock*. *Nature*, 1997. **386**: p. 64 - 66.
- [55] OECD - NEA. *The effects of natural organic compounds and of microorganisms on radionuclide transport. in NEA Workshop*. 1985. Paris: Radioactive Waste Management Committee.
- [56] Francis, A.J., S. Dobbs, et R.F. Doering, *Biogenesis of tritiated and carbon-14 methane from low-level radioactive waste*. *Nuclear and Chemical Waste Management*, 1980. **1**(2): p. 153-159.
- [57] Alexander, W., R. Dayal, K. Eagleson, J. Eikenberg, E. Hamilton, C. Linklater, I. McKinley, et C. Tweed, *A natural analogue of high pH cement pore waters from the Maqarin area of northern Jordan. II. Results of predictive geochemical calculations*. *J. Geochem. Explor.*, 1992. **46**: p. 133-146.
- [58] Gaucher, E.C. et P. Blanc, *Cement/clay interactions – A review: Experiments, natural analogues, and modeling*. *Waste Management*, 2006. **26**(7): p. 776-788.
- [59] Trotignon, L., J. Rose, H. Khoury, A. Milodowski, P. Bienvenu, O. Provitina, F. Mercier, et J. Susini, *Rhenium migration at the Maqarin natural analogue site (Jordan)*. *Radiochimica Acta*, 2006. **9-11**: p. 755-761.
- [60] Dayal, R. et E.J. Reardon, *Carbon-14 behaviour in a cement-dominated environment: Implications for spent candu resin waste disposal*. *Waste Management*, 1994. **14**(5): p. 457-466.

- [61] Kotelnikova, S., *Microbial production and oxidation of methane in deep subsurface*. Earth-Science Reviews, 2002. **58**(3-4): p. 367-395.
- [62] Diabaté, S. et S. Strack, *Organically Bound Tritium*. Health Physics, 1993. **65**(6): p. 698-712.
- [63] Lechner, S. et R. Conrad, *Detection in soil of aerobic hydrogen-oxidizing bacteria related to *Alcaligenes eutrophus* by PCR and hybridization assays targeting the gene of the membrane-bound (NiFe) hydrogenase*. FEMS Microbiology Ecology, 1997. **22**(3): p. 193-206.
- [64] Belot, Y., B.M. Watkins, O. Edlund, D. Galeriu, G. Guinois, A.V. Golubev, C. Meurville, W. Raskob, M. Täschner, et H. Yamazawa, *Upward movement of tritium from contaminated groundwaters: a numerical analysis*. Journal of Environmental Radioactivity, 2005. **84**: p. 259-270.
- [65] Lovley, D.R., *Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction*. Microbiol Mol Biol Rev., 1991. **55**(2): p. 259-287.
- [66] Weber, K.A., J. Pollock, K.A. Cole, S.M. O'Connor, L.A. Achenbach, et J.D. Coates, *Anaerobic Nitrate-Dependent Iron(II) Bio-Oxidation by a Novel Lithoautotrophic Betaproteobacterium, Strain 2002*. Applied and Environmental Microbiology, 2006. **72**(1): p. 686-694.
- [67] Thorpe, C.L., G.T.W. Law, C. Boothman, J.R. Lloyd, I.T. Burke, et K. Morris, *The Synergistic Effects of High Nitrate Concentrations on Sediment Bioreduction*. Geomicrobiology Journal 2012. **29**(5): p. 484-493.
- [68] Thorpe, C.L., J.R. Lloyd, G.T.W. Law, I.T. Burke, S. Shaw, N.D. Bryan, et K. Morris, *Strontium sorption and precipitation behaviour during bioreduction in nitrate impacted sediments*. Chemical Geology, 2012. **306-307**: p. 114-122.
- [69] Means, J.L., D.A. Crerar, M.P. Borcsik, et J.O. Duguid, *Radionuclide Absorption by Manganese Oxides and Implications for Radioactive Waste Disposal*. Nature, 1978. **274**: p. 44-47.
- [70] De Cannière, P., A. Maes, S. Williams, C. Bruggeman, T. Beauwens, N. Maes, et M. Cowper, *Behaviour of Selenium in Boom Clay. State-of-the-art report*. 2010, SCK•CEN, ER-120: Mol, Belgium. p. 328.
- [71] Myneni, S.C.B., T.K. Tokunaga, et G.E. Brown Jr., *Abiotic selenium redox transformations in the presence of iron(II,III) oxides*. Science, 1997. **278**: p. 1106-1109.
- [72] Séby, F., M. Potin-Gautier, E. Giffaut, et O.F.X. Donard, *Assessing the speciation and biogeochemical processes affecting the mobility of selenium from a geological repository of radioactive waste to the biosphere*. Analysis, 1998. **26**: p. 193-198.
- [73] Wright, W.G., *Oxidation and Mobilization of Selenium by Nitrate in Irrigation Drainage*. J Environ Qual, 1999. **28**: p. 1182-1187.
- [74] Li, X. et L.R. Krumholz, *Influence of Nitrate on Microbial Reduction of Pertchnetate*. Environ. Sci. Technol., 2008. **42**(6): p. 1910-1915.
- [75] Istok, J.D., J.M. Senko, L.R. Krumholz, D. Watson, M.A. Bogle, A. Peacock, Y.-J. Chang, et D.C. White, *In Situ Bioreduction of Technetium and Uranium in a Nitrate-Contaminated Aquifer*. Environ. Sci. Technol., 2004. **38**(2): p. 468-475.
- [76] Senko, J.M., J.D. Istok, J.M. Suflita, et L.R. Krumholz, *In-Situ Evidence for Uranium Immobilization and Remobilization*. Environ. Sci. Technol., 2002. **36**(7): p. 1491-1496.
- [77] Oremland, R.S., J.S. Blum, A.B. Bindi, P.R. Dowdle, M. Herbel, et J.F. Stolz, *Simultaneous Reduction of Nitrate and Selenate by Cell Suspensions of Selenium-Respiring Bacteria*. Appl. Environ. Microbiol., 1999. **65**: p. 4385-4392.
- [78] Burke, I.T., C. Boothman, J.R. Lloyd, F.R. Livens, J.M. Charnock, J.M. McBeth, R.J.G. Mortimer, et K. Morris, *Redox behaviour of technetium, iron and sulfur in estuarine sediments*. Environmental Science and Technology, 2006. **40**: p. 3529 - 3535.
- [79] Burke, I.T., C. Boothman, J.R. Lloyd, R.J.G. Mortimer, F.R. Livens, et K. Morris, *Effects of Progressive Anoxia on the Solubility of Technetium in Sediments*. Environ. Sci. Technol., 2005. **39**(11): p. 4109-4116.
- [80] Burke, I.T., C. Boothman, J.R. Lloyd, R.J.G. Mortimer, et K. Morris, *Technetium solubility during the onset of progressive anoxia*. Environmental Science and Technology, 2005. **39**: p. 4109 - 4116.
- [81] Law, G.T.W., A. Geissler, C. Boothman, I.T. Burke, F.R. Livens, J.R. Lloyd, et K. Morris, *Role of Nitrate in Conditioning Aquifer Sediments for Technetium Bioreduction*. Environ. Sci. Technol., 2010. **44**(1): p. 150-155.
- [82] Senko, J.M., Y. Mohamed, T.A. Dewers, et L.R. Krumholz, *Role for Fe(III) Minerals in Nitrate-Dependent Microbial U(IV) Oxidation*. Env. Sci. Tech., 2005. **39**(8): p. 2529-2536.
- [83] Senko, J.M., J.M. Suflita, et L.R. Krumholz, *Geochemical Controls on Microbial Nitrate-Dependent U(IV) Oxidation*. Geomicrobiology Journal, 2005. **22**: p. 371-378.
- [84] Burke, I.T., R.J.G. Mortimer, S. Palani, R.A. Whittleston, C.L. Lockwood, D.J. Ashley, et D.I. Stewart, *Biogeochemical reduction processes in a hyper-alkaline affected leachate soil profile*. Geomicrobiology Journal 2012. in press.
- [85] Stewart, D.I., I.T. Burke, D.V. Hughes-Berry, et R.A. Whittleston, *Microbially mediated chromate reduction in soil contaminated by highly alkaline leachate from chromium containing waste*. Ecological Engineering, 2010. **36**(2): p. 211-221.
- [86] Whittleston, R.A., D.I. Stewart, R.J.G. Mortimer, et I.T. Burke, *Enhancing microbial iron reduction in hyperalkaline, chromium contaminated sediments by pH amendment*. Applied Geochemistry, 2013. **28**: p. 135-144.
- [87] Astratinei, V., E.v. Hullebusch, et P. Lens, *Bioconversion of Selenate in Methanogenic Anaerobic Granular Sludge*. J Environ Qual, 2006. **35**: p. 1873-1883.
- [88] Narasingarao, P. et M.M. Häggblom, *Identification of Anaerobic Selenate-Respiring Bacteria from Aquatic Sediments*. Applied and Environmental Microbiology, 2007. **73**(11): p. 3519-3527.
- [89] Oremland, R.S., M.J. Herbel, J.S. Blum, S. Langley, T.J. Beveridge, P.M. Ajayan, T. Sutto, A.V. Ellis, et S. Curran, *Structural and Spectral Features of Selenium Nanospheres Produced by Se-Respiring Bacteria*. Appl. Environ. Microbiol., 2004. **70**: p. 52-60.

- [90] Stolz, J.F. et R.S. Oremland, *Bacterial respiration of arsenic and selenium*. FEMS Microbiology Reviews, 1999. **23**(5): p. 615.
- [91] Chernyh, N.A., S.N. Gavrilov, V.V. Sorokin, K.E. German, C. Sergeant, M. Simonoff, F. Robb, et A.I. Slobodkin, *Characterization of technetium(VII) reduction by cell suspensions of thermophilic bacteria and archaea*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2007. **76**(2): p. 467-472.
- [92] Fredrickson, J.K., H.M. Kostandarites, S.W. Li, A.E. Plymale, et M.J. Daly, *Reduction of Fe(III), Cr(VI), U(VI), and Tc(VII) by Deinococcus radiodurans R1*. Applied and Environmental Microbiology, 2000. **66**(5): p. 2006-2011.
- [93] Lloyd, J.R., V.A. Sole, C.V.G. Van Praagh, et D.R. Lovley, *Direct and Fe(II)-mediated reduction of Technetium by Fe(III)-reducing bacteria*. Appl Environ Microbiol, 2000. **66**(9): p. 3743-3749.
- [94] Refait, P., L. Simon, et J.-M.R. Génin, *Reduction of SeO_4^{2-} anions and anoxic formation of iron(II)-iron(III) hydroxy selenate green rust*. Environmental Science & Technology, 2000. **34**(5): p. 819-825.
- [95] Morris, K., F.R. Livens, J.M. Charnock, I.T. Burke, J.M. McBeth, J.D.C. Begg, C. Boothman, et J.R. Lloyd, *An X-ray absorption study of the fate of technetium in reduced and reoxidised sediments and mineral phases*. Applied Geochemistry, 2008. **23**: p. 603-617.
- [96] Zachara, J.M., S.M. Heald, B.-H. Jeon, R.K. Kukkadapu, C. Liu, J.P. McKinley, A.C. Dohnalkova, et D.A. Moore, *Reduction of pertechnetate [Tc(VII)] by aqueous Fe(II) and the nature of solid phase redox products*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007. **71**(9): p. 2137-2157.
- [97] Peretyazhko, T., J.M. Zachara, S.M. Heald, B.-H. Jeon, R.K. Kukkadapu, C. Liu, D. Moore, et C.T. Resch, *Heterogeneous reduction of Tc(VII) by Fe(II) at the solid-water interface*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008. **72**(6): p. 1521-1539.
- [98] Peretyazhko, T.S., J.M. Zachara, R.K. Kukkadapu, S.M. Heald, I.V. Kutnyakov, C.T. Resch, B.W. Arey, C.M. Wang, L. Kovarik, J.L. Phillips, et D.A. Moore, *Pertechnetate (TcO_4^-) reduction by reactive ferrous iron forms in naturally anoxic, redox transition zone sediments from the Hanford Site, USA*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012. **92**: p. 48-66.
- [99] Khijniak, T., M. Simonoff, C. Sergeant, G. Simonoff, et N.N. Medvedeva-Lyalikova, *Microbial reduction of ^{99}Tc (as TcO_4^-) in anaerobic alkaline conditions* Czechoslovak Journal of Physics, 2003. **53**(1): p. A113-A117.
- [100] Law, G.T.W., A. Geissler, J.R. Lloyd, F.R. Livens, C. Boothman, J.D.C. Begg, M.A. Denecke, J.R. Rothe, K. Dardenne, I.T. Burke, J.M. Charnock, et K. Morris, *Geomicrobiological Redox Cycling of the Transuranic Element Neptunium*. Environ. Sci. Technol., 2010. **44**(23): p. 8924-8929.
- [101] Artinger, R., B. Krenzler, W. Schüssler, et J.I. Kim, *Effects of humic substances on the migration in a sandy aquifer: column experiments with Gorleben groundwater/sediment systems*. J. Contam. Hydrol., 1998. **35**: p. 261-275.
- [102] Kersting, A.B., D.W. Efurud, D.L. Finnegan, D.J. Rokop, D.K. Smith, et J.L. Thompson, *Migration of plutonium in groundwater at the Nevada Test Site*. Nature, 1999. **397**: p. 56-59.
- [103] Stockdale, A. et N.D. Bryan, *The influence of natural organic matter on radionuclide mobility under conditions relevant to cementitious disposal of radioactive wastes: A review of direct evidence*. Earth-Science Reviews, 2013. **121**: p. 1-17.
- [104] Coates, J.D., D.J. Ellis, E.L. Blunt-Harris, C.V. Gaw, E.E. Roden, et D.R. Lovley, *Recovery of Humic-Reducing Bacteria from a Diversity of Environments*. Appl Environ Microbiol, 1998. **64**(4): p. 1504-1509.
- [105] Filip, Z., H. Claus, et G. Dippell, *Abbau von Huminstoffen durch Bodenmikroorganismen - eine Übersicht*. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 1998. **161**: p. 605-612.
- [106] Miquel, S., *Rédaction d'une note technique de démonstration et de vérification des fonctionnalités du modèle SAMM (SCM-Andra modèle multicouche) - maintenance évolutive et corrective*. 2012, Société de Calcul Mathématique, S.A., CRPFSTR120037: Paris.
- [107] Andra, *Dossier 2005 Argile - Tome Architecture et Gestion du stockage géologique*. 2005, Andra, C.RP.ADP.04.0001B: Châtenay-Malabry.
- [108] Andra, *Modèle d'Inventaire de Dimensionnement (MID) - Données descriptives du colis type B2*. 2005, Andra, C.NT.AHVL.02.0114B: Châtenay-Malabry.
- [109] Rizoulis, A., H.M. Steele, K. Morris, et J.R. Lloyd, *The potential impact of anaerobic microbial metabolism during the geological disposal of intermediate-level waste*. Mineralogical Magazine, 2012. **76**(8): p. 3261-3270.

