

## Modélisation géochimique des processus de solubilité, de rétention et de transport de l'uranium dans le milieu souterrain

Simon BAYLE<sup>1,2,3</sup>, Maria Rosa BECCIA<sup>1</sup>, Christophe MOULIN<sup>3,4</sup>, Pier Lorenzo SOLARI<sup>2</sup>,  
Christophe DEN AUWER<sup>1</sup>, Pierre CRANÇON<sup>3\*</sup>

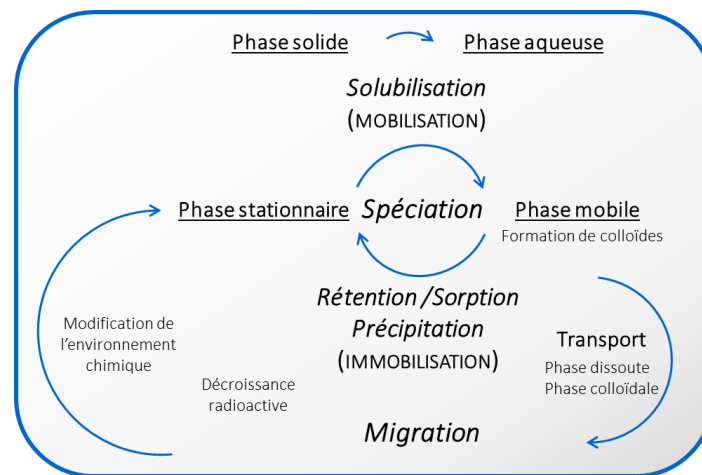
<sup>1</sup> Université Côte d'Azur, CNRS, Institut de Chimie de Nice, 06108 Nice, France

<sup>2</sup> Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Départementale 128, F-91190, Saint-Aubin, France

<sup>3\*</sup> CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France. [pierre.crancon@cea.fr](mailto:pierre.crancon@cea.fr)

<sup>4</sup> Secrétariat Général à la Défense et Sécurité Nationale, F-75007, Paris, France

La compréhension des transferts des radionucléides dans le milieu souterrain nécessite la connaissance des mécanismes géochimiques décrivant les interactions entre l'eau souterraine, le substrat géologique, et le radionucléide considéré. Dans ce contexte, la connaissance de la spéciation du radionucléide dans cet environnement est primordiale car elle permet d'identifier et de dimensionner les mécanismes qui régissent les interactions entre le radionucléide et les composants du milieu (Figure 1).



**Figure 1. Schéma de principe décrivant les principaux mécanismes contrôlant la migration d'un radionucléide dans un environnement naturel.**

Parmi ces mécanismes, on s'intéressera ici en particulier à :

- La solubilisation d'une phase solide minérale, qui détermine les modalités de mobilisation du radionucléide dans le milieu aqueux, et donc dans la phase mobile ;
- La spéciation dans le milieu aqueux, en tenant compte de la présence de ligands fort colloïdaux, qui va déterminer la réactivité du radionucléide dans l'environnement considéré ;
- La rétention du radionucléide dans la phase stationnaire du substrat géologique (qu'elle soit minérale ou organique), qui permet de limiter la migration du radionucléide.

Tous ces mécanismes sont liés entre eux. De plus, la rapidité (cinétique des réactions) et degré d'aboutissement (état d'équilibre) de ces mécanismes sont le plus souvent dépendants des conditions locales du milieu, lesquelles peuvent varier dans le temps et l'espace.

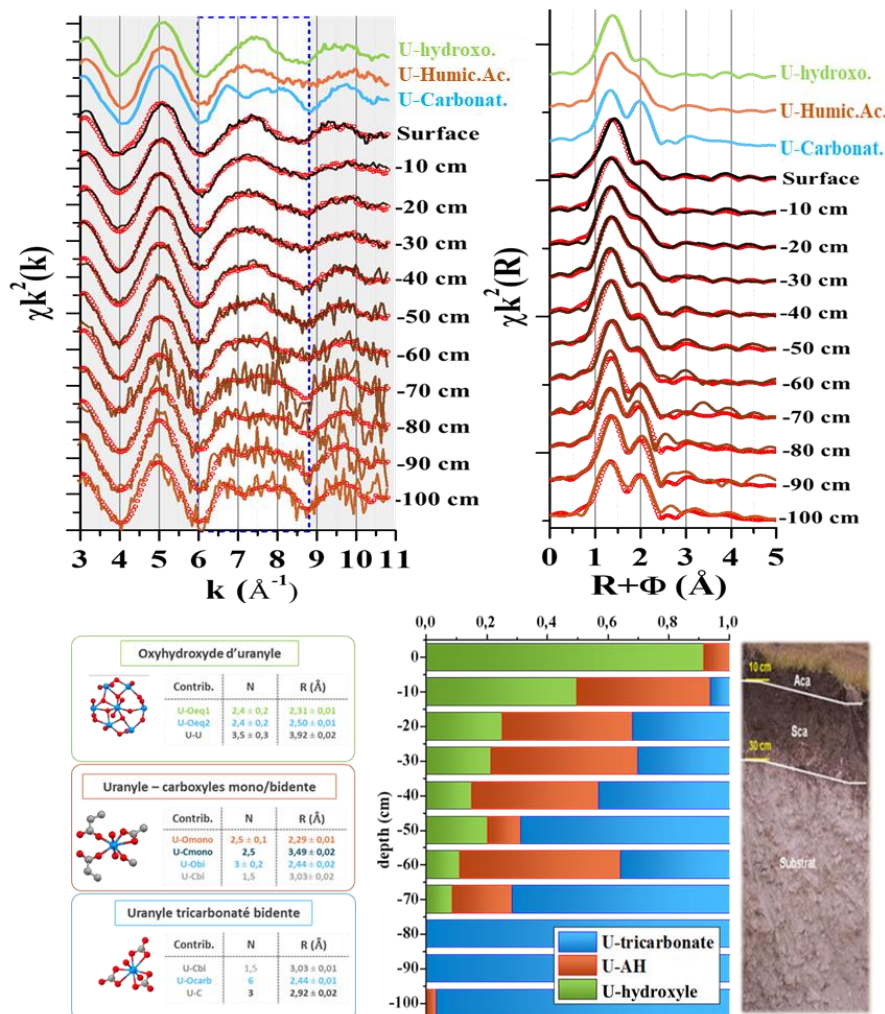
Dans ce contexte, la modélisation de la migration d'un radionucléide doit donc tenir compte à la fois des processus propres au transport dans le milieu souterrain (physique des écoulements et transferts de masse en milieu poreux ou fracturé) et des processus géochimiques (réactions de solubilité, de spéciation, de sorption...).

En termes de modélisation, cette approche globale ne peut être réalisée que par couplage entre géochimie et transport. Parmi la vingtaine de codes de simulation couplée existant actuellement au monde, le CEA/DAM utilise le code couplé HYTEC, développé depuis 1993 au sein d'un consortium appelé « Pôle Géochimie-transport » regroupant de 4 à 8 partenaires (dont le CEA, EDF, l'INERIS, l'IRSN, Lafarge, Orano...), et piloté par l'Ecole des Mines ParisTech.

Notre étude s'est portée sur la spéciation de l'uranium dans un sol carbonaté naturel. Les objectifs étaient : i) d'étudier la cinétique de solubilisation des phases solides d'uranium présentes dans le sol, ii) de déterminer la spéciation de l'uranium dans le sol, en particulier au niveau de la phase sorbée, et iii) de modéliser, par le biais d'un modèle géochimique explicite, les mécanismes qui contrôlent la sorption et la migration de l'U(VI) en subsurface.

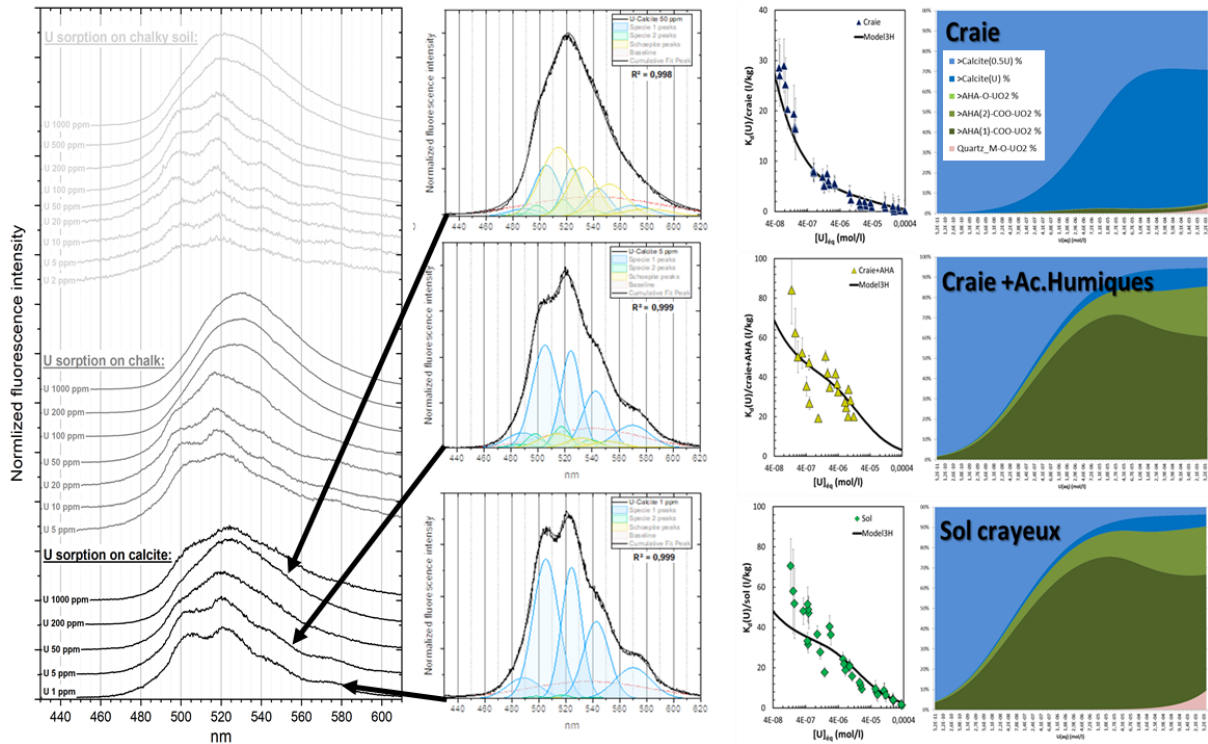
Dans ce but, la solubilité des phases primaires a été étudiée au laboratoire, puis simulée numériquement en tenant compte des aspects cinétiques. La sorption de l'U(VI) dans la matrice stationnaire a été étudiée d'une part à partir d'isothermes de sorption expérimentales, et d'autre part in situ dans un profil de sol sur le terrain. La spéciation de l'uranium dans la phase solide du sol a été déterminée par une approche multitechnique groupant des techniques d'analyse réalisée au synchrotron SOLEIL telles que l'EXAFS (Extended X-raies Absorption Fine Structure), le XANES (X-raies Absorption Near Edge Structure), la cartographie XRF (X-Raie Fluorescence) ; ainsi que d'autres techniques plus conventionnelles telles que la SLRT (Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle).

L'utilisation de la combinaison linéaire de spectres EXAFS, ainsi que la décomposition des spectres de fluorescence laser, ont permis de mettre en évidence une spéciation multiple pour l'U(VI) dans le sol, de quantifier les proportions des différents composés et leur évolution le long d'un profil vertical (Figure 2).

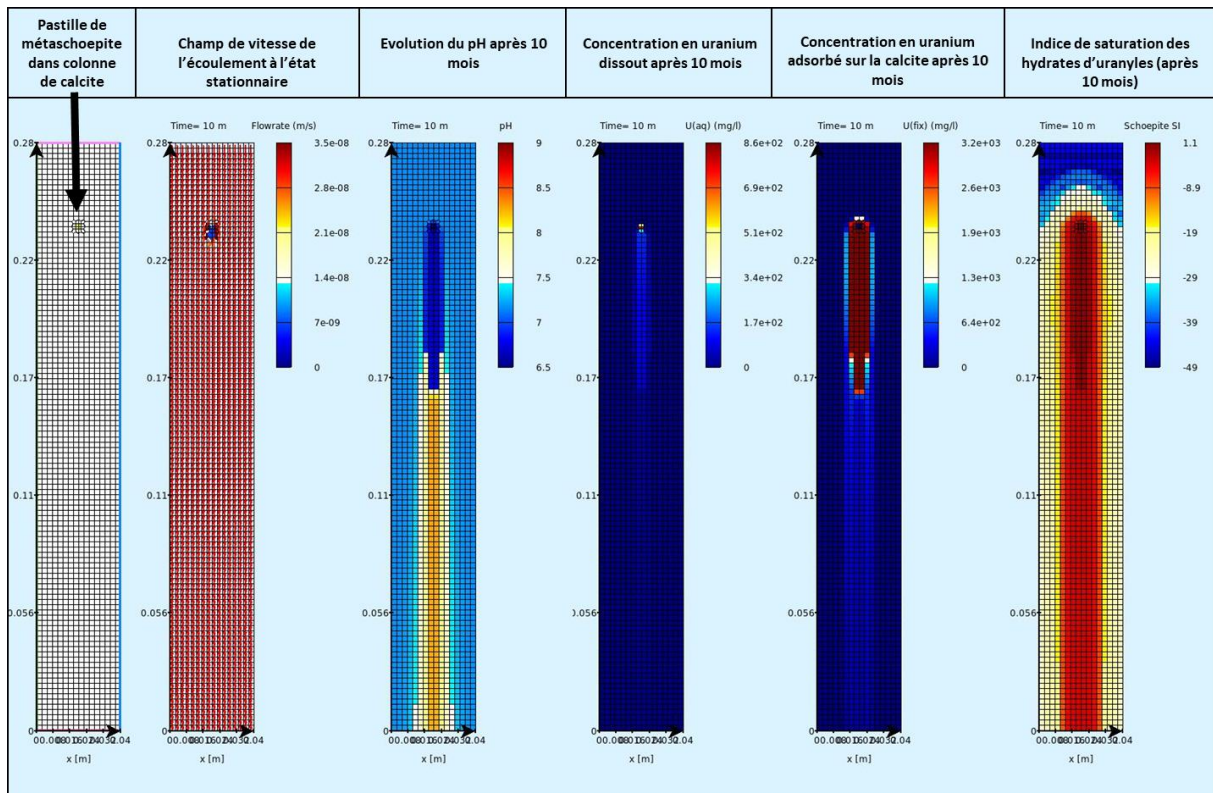


**Figure 2. Evolution verticale de la spéciation de l'uranium dans un sol carbonaté, déterminée par combinaison linéaire et spectroscopie d'absorption et de fluorescence X (EXAFS).**

La réalisation d'isothermes de sorption, associée à une détermination de l'évolution de la spéciation de l'uranium dans la matrice carbonatée lorsque la teneur en uranium augmente, ont permis la construction et le calage d'un modèle d'interaction entre l'uranyle et les carbonates, et montrent également le rôle majeur des acides humiques sur la complexation de l'uranium et son comportement migratoire (Figure 3).



**Figure 3. Isothermes de sorption sur les composants d'un sol crayeux (à gauche), spéciation de l'uranium sorbé déterminée par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (au centre) et modélisation explicite (thermodynamique) des isothermes de sorption et de la spéciation associée (à droite).**



**Figure 4. Exemple de modélisation couplée géochimie-transport (code HYTEC®) de la migration de l'uranium appliquée à la dissolution d'une pastille d'hydrate d'uranyle dans une colonne de calcite soumise à un champ d'écoulement vertical permanent. L'évolution du système chimique est simulée pendant 10 mois sous contrôle cinétique, et comparée aux résultats expérimentaux.**

L'intégration des processus de solubilisation, de spéciation et de rétention de l'uranyle dans un sol carbonaté a permis la construction de modèles couplés géochimie-transport appliqués avec succès au cas du transport de l'uranium dans des colonnes de sol (Figure 4), ce qui permet de confirmer la pertinence des modèles après comparaison aux résultats expérimentaux.

Ces travaux de transfert en colonne auront également servi à développer des techniques spécifiques de micro cartographie de fluorescence X sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL. Certains développements originaux, comme la micro cartographie XANES, ouvrent de nombreuses possibilités d'étude, notamment sur les systèmes présentant des transitions de phases et des changements de spéciation à l'interface entre deux milieux.

#### Références :

Bayle, S., Beccia, M.R., Moulin, C., Solari, P.-L., Den Auwer, C. et Crançon, P., 2023. Uranium speciation in a soil by combined XAFS and TRLFS analysis. Chemosphere, (submitted).