# Étude de la spéciation de l'uranium d'origine anthropique dans un sol naturel par approche multitechnique

Simon Bayle

▶ **To cite this version:**

Simon Bayle. Étude de la spéciation de l'uranium d'origine anthropique dans un sol naturel par approche multitechnique. Chimie analytique. Université Côte d'Azur, 2022. Français. NNT : 2022COAZ4044 . tel-03901456

**HAL Id: tel-03901456**
**https://theses.hal.science/tel-03901456**

Submitted on 15 Dec 2022

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

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

UNIVERSITÉ CÔTE D'AZUR

ÉCOLE DOCTORALE
SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

# THÈSE DE DOCTORAT

# Étude de la spéciation de l'uranium d'origine anthropique dans un sol naturel par approche multitechnique


**Simon BAYLE**

Institut de Chimie de Nice
Synchrotron SOLEIL
CEA/DAM Ile de France


**Présentée en vue de l'obtention du grade de docteur en Chimie de l'Université Côte d'Azur**

**Dirigée par** :
Pr. Christophe DEN AUWER
Dr. Pier-Lorenzo SOLARI
Dr. Pierre CRANÇON

**Soutenue le** : 13/09/2022

**Devant le jury, composé de** :
Dr. Gilles MONTAVON, rapporteur
SUBATECH, université de Nantes

Dr. Thierry ALLARD, rapporteur
IMPMC, Sorbonne université

Dr. Delphine VANTELON, examinatrice
ligne LUCIA, synchrotron SOLEIL

Dr. Valérie BRIOIS, examinatrice
Ligne ROCK, synchrotron SOLEIL

cea

MARS BEAMLINE

Institut de Chimie de Nice

# Étude de la spéciation de l'uranium d'origine anthropique dans un sol naturel par approche multitechnique

***Jury :***

**Rapporteurs :**

Dr. Gilles MONTAVON, SUBATECH, Université de Nantes

Dr. Thierry ALLARD, IMPMC, Sorbonne Université

**Examinatrices :**

Dr. Delphine VANTELON, ligne LUCIA, synchrotron SOLEIL

Dr. Valérie BRIOIS, Ligne ROCK, synchrotron SOLEIL

**Encadrement de la thèse :**

Pr. Christophe DEN AUWER, ICN, Université Côte d'Azur

Dr. Pier-Lorenzo SOLARI, ligne MARS, synchrotron SOLEIL

Dr. Pierre CRANÇON, CEA/DAM-Ile de France

*Résumé :*

Les travaux de thèse présentés dans le présent manuscrit ont porté sur l'étude de la spéciation et du comportement de l'uranium d'origine anthropique ayant été dispersé sur un sol naturel. Une approche multitechnique groupant des techniques d'analyse réalisées au synchrotron SOLEIL tel que l'EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), le XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), la cartographie XRF (X-ray Fluorescence), ou plus conventionnelles telle que la SLRT (*Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle*) a permis de mettre en évidence l'évolution de la forme chimique de l'uranium au fur et à mesure de sa migration dans le sous-sol du site étudié. L'utilisation de la combinaison linéaire des spectres EXAFS obtenus sur des échantillons prélevés à différentes profondeurs s'est avérée être un outil puissant de traitement des données. Ainsi, une forte corrélation a pu être établie entre l'évolution de la spéciation de l'uranium, son profil de concentration, et la composition chimique et minéralogique du sol et du substrat du site, suggérant dès lors de la pertinence de l'approche analytique choisie.

En parallèle de l'étude du site, des expérimentations ont été réalisées en laboratoire afin d'améliorer nos connaissances sur le comportement dynamique de l'uranium. Pour ce faire, des colonnes modèles composées d'un terme source en uranium et d'une phase stationnaire ont été lixiviées durant plusieurs mois afin d'étudier la migration et l'évolution de la spéciation de l'uranium. Les résultats obtenus montrent l'impact des acides humiques sur le comportement de l'uranium. En effet, la présence de matière organique mène à de nouvelles observations. Lorsqu'elle est présente dans l'eau de lixiviation, celle-ci se sorbe et migre au cœur du terme source d'uranium utilisé. Lorsqu'elle est présente dans la matrice composant la colonne, des phénomènes de diffusion importants sont observés, corrélés avec une réduction de l'uranium.

Ces travaux auront également servi à développer la technique de cartographie de la fluorescence X sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, qui, au fur et à mesure des différentes sessions d'analyses et des essais/erreurs inhérents, a permis de rendre l'analyse routinière et fiable. De plus, certaines approches, notamment celle de la 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.

Mots-clés : Uranium, spéciation ; environnement ; EXAFS ; SLRT ; comportement ; sol ; craie

*Summary:*

The thesis work presented in this manuscript focuses on the study of the speciation and behaviour of anthropogenic uranium dispersed on a natural soil. A multi-technique approach combining analytical techniques carried out at the SOLEIL synchrotron, such as EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), XRF (*X-ray Fluorescence*) mapping, or more conventional techniques such as TRLFS (*Time-Resolved Laser-induced Fluorescence Spectroscopy*), has made it possible to highlight the evolution of the chemical form of uranium as it migrates through the subsoil of the site studied. The use of the linear combination of EXAFS spectra obtained on samples taken at different depths has proven to be a powerful tool for data processing. Thus, a strong correlation was established between the evolution of uranium speciation, its concentration profile, and the chemical and mineralogical composition of the soil and substrate at the site, suggesting the relevance of the analytical approach chosen.

In parallel with the study of the site, experiments were carried out in the laboratory to improve our knowledge of the dynamic behavior of uranium. To do this, model columns composed of an uranium source term and a stationary phase were leached for several months in order to study the migration and evolution of the speciation of uranium. The results obtained show the impact of humic acids on the behavior of uranium. Indeed, the presence of organic matter leads to new observations. When it is present in the leaching water, it sorbs and migrates to the center of the uranium source term used. When it is present in the matrix that makes up the column, significant diffusion phenomena are observed, correlated with a reduction of the uranium.

This work was also used to develop the X-ray fluorescence mapping technique on the MARS beam line of the SOLEIL synchrotron, which, as the various analysis sessions and the inherent trials and errors were carried out, made the analysis routine and reliable. Moreover, some approaches, notably XANES mapping, open many possibilities of study, especially on systems presenting phase transitions and speciation changes at the interface between two media.

Keywords: Uranium, speciation; environment; EXAFS; SLRT; behavior; soil; chalk

# Remerciements

Ces trois ans (et quelques longs mois) ont été riches d'expériences, tant professionnelles que personnelles. Malgré les hauts et les bas qu'implique l'investigation immense d'une thèse, je tiens à vous remercier, mes trois chers directeurs de thèse, qui avez su me supporter tout au long de ces travaux de thèse. Bien que vos oreilles aient pu parfois siffler, je vous suis extrêmement reconnaissant de ce que vous m'avez apporté et transmis. Vous avez été pour moi une clairière où a pu pousser sereinement la petite graine qu'était ma thèse il y a près de quatre ans. Aujourd'hui, sans avoir la prétention d'être un chêne majestueux, elle a bien grandi, et moi avec.

J'émets une attention toute particulière à ma famille, mon père, ma mère, mon frère et ma sœur, mes cousins, mes cousines, mes oncles et mes tantes, et bien sûr à La Poule, sans qui, rien de tout ça n'aurait vu le jour, au sens propre comme figuré. Merci pour ce que vous êtes, à savoir un socle robuste sur lequel je me suis et me repose sans cesse et sans lequel je n'aurais pu mener un tel projet à terme. Merci pour tout ce que vous m'avez transmis et inculqué.

À mes amis, qui ont toujours eu ce savoir-faire insoupçonné de faire oublier le temps d'un instant, d'une heure, d'une soirée, d'un week-end, d'un café ou d'une bière, la difficulté psychologique que peut être une thèse dans ses moments les plus sombres. Merci pour ces souvenirs, ces brefs répits, ces bouffées d'air indispensables au second souffle nécessaire pour franchir l'arrivée de ce maratho-sprint qu'est la thèse.

Merci à Mon Amour, première à essuyer les balles perdues, à ramasser les pots brisés, toujours en première ligne pour supporter mes sautes. Tu as toujours été là pour me supporter, m'encourager, m'orienter, tu as toujours su quoi faire et quoi dire au moment opportun pour que je mène à bien ma petite barque sur ce long fleuve qui a été tout sauf paisible.

Je remercie également les équipes du CEA et de la ligne MARS, pour leur accueil toujours chaleureux, où l'on a pu travailler dans la bonne humeur générale. Merci pour ces nombreuses discussions, pour tous ces bons moments passés à vos côtés.

Enfin, je finirai ces remerciements en adressant toute ma gratitude à Gilles Montavon, Thierry Allard, Delphine Vantelon et Valérie Briois qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être dans le jury de ma thèse. Merci infiniment.

Pour le mot de la fin, j'aimerais écrire quelques lignes à la thèse elle-même. Quelle épreuve paradoxale tu es ! On te rencontre, nous jeunes doctorants, pleins de certitudes et de motivations, puis nous déchantons à notre première percée majeure qui s'avèrera n'être que le fruit de notre immense stupidité. Ah ! ce fameux mont, sur lequel on grimpe jusqu'à ce que la chute nous rattrape. Mais tu nous auras appris à nous relever, à persévérer, à encaisser et repartir. N'est-ce pas là une belle analogie de la vie ? Chacune des soutenances ne se conclut-elle pas par « j'étais un enfant, mais j'ai grandi » ? Prendre ta voie est loin de n'être qu'un diplôme universitaire de plus, emprunté ton chemin est un simple allé vers autre chose, que chacun d'entre nous abordera à sa manière, mais avec sérénité, car, après toi, tout devient possible.

*Table des Matières :*

**Avant-propos** **1**

Introduction : Étude de la spéciation de l'uranium d'origine anthropique dans un sol naturel par approche multitechnique (p.5)

**I. L'uranium d'origine anthropique : un problème environnemental** **6**
a) Quelques généralités sur l'uranium 6
b) Toxicité de l'uranium 7
c) Comprendre le devenir de l'uranium d'origine anthropique dans l'environnement 7

**II. Présentation du sujet de thèse** **11**

**III. Cheminement du manuscrit** **12**

Chapitre I : Outils de la spéciation de l'uranium (p.15)

**I. Structure électronique de l'atome d'uranium** **16**
a) Orbitale atomique de l'uranium 16
b) Interaction rayonnement-matière 19

**II. Techniques d'analyse basées sur l'absorption des rayons X** **22**
a) Principe général 22
b) Étude du seuil d'absorption de l'uranium : le XANES 23
c) Étude de l'environnement atomique de l'uranium : l'EXAFS 25
d) Instrumentation 30
*i. Le synchrotron SOLEIL 30*
*ii. La ligne MARS 31*
e) Développements et optimisations 34
*i. Le mode flyscan : un gain de temps 34*
*ii. Post-traitement avancé des signaux de fluorescence X (SBscripts) 35*
*iii. Space-Resolved XANES mapping et post-traitements associés. 36*
*iv. La normalisation des données en microfaisceau 38*

**III. La Spectroscopie Laser à Résolution Temporelle** **38**
a) Principe général 38
b) Montage 43
c) Acquisition et traitement de données 44

Chapitre II : Étude d'un sol marqué à l'uranium (p.47)

**I. Description du site étudié** **48**
a) Contexte général 48
b) Contexte hydrogéologique et géochimique 49
c) Propriétés du sol et du substrat du site 49
*i. Composition chimique du sol et du substrat 49*
*ii. Cortège minéral du sol et du substrat 50*
*iii. Autres caractéristiques physico-chimiques du sol et du substrat 51*

**II. Étude bibliographique spécifique aux conditions géochimiques du site** **54**
a) Altération de l'uranium métal 55
*i. Altération de l'U° en condition environnementale 55*
*ii. Altération de l'U° à haute température 56*

b) Altération des phases oxydées $U^{+VI}$ 59
*i. Solubilité des minéraux d'oxyhydroxydes d'uranyles* *59*
*ii. Spéciation de l'uranyle en phase aqueuse* *60*
c) L'interaction uranium-matière organique 62
*i. Présentation de la matière organique* *62*
*ii. Constantes thermodynamiques des complexes U-SH* *63*
*iii. Interaction uranyle-substances humiques : aspects structuraux* *64*
*iv. Comportement des complexes uranium-substances humiques* *66*
d) Interaction Uranium-Calcite 67
*i. Sorption de l'uranium sur la calcite* *67*
*ii. Structure chimique U-$CaCO_3$* *69*
e) Interaction uranium- phases secondaires présentes dans le sol et le substrat crayeux 71
*i. Interaction U-silicates/aluminosilicates/oxydes d'aluminium* *71*
*ii. Interaction U-oxy(-hydroxydes) de fer* *72*
f) Étude de systèmes dynamiques : la migration de l'uranium 73
*i. Études menées en laboratoire* *73*
*ii. Études menées sur le terrain* *74*
g) Synthèse et interprétation appliquée au site à l'étude 75

**III. Distribution verticale de l'uranium dans le profil de sol du site 78**

**IV. Étude EXAFS de la spéciation du dépôt initial 81**
a) Préparation, montage et paramétrage 81
b) Analyse de la spéciation du terme source 81

**V. Étude de la spéciation de l'uranium en fonction de la profondeur 87**
a) Spectres de références 87
*i. Spectres de références des complexes tricarbonatés d'uranyles* *87*
*ii. Spectre d'un complexe uranium-acides humiques (U-AH)* *90*
b) Étude de la spéciation de l'uranium en fonction de la profondeur 92
*i. Justification du seuil d'analyse* *92*
*ii. Approche comparative des seuils d'absorption* *93*
*iii. Approche comparative des spectres EXAFS* *94*
*iv. Comparaison entre les spectres de référence et les échantillons de sol* *95*
c) Utilisation de la combinaison linéaire pour l'ajustement des données EXAFS 98
*i. Mise en place de l'ajustement par combinaison linéaire* *98*
*ii. Résultat de l'ajustement par combinaison linéaire* *99*
*iii. Discussion des $\chi^2_{réduits}$ obtenue par combinaison linéaire* *100*
*iv. Interprétation des résultats de l'ajustement par combinaison linéaire* *102*

**VI. Étude SLRT de la spéciation de l'uranium présent sur le site 108**
a) Analyse SLRT de composés de références 108
*i. Analyse SLRT des composés U-carb et U-carb-Ca* *108*
*ii. Analyse SLRT d'échantillons de sorption de l'uranium sur différentes phases* *109*
b) Spectres SLRT des échantillons du sol et du substrat du site étudié 113
c) Approche comparative 118

**VII. Conclusion sur l'analyse de la spéciation de l'uranium en fonction de la profondeur 121**

## Chapitre III : Études du comportement de l'uranium en milieux modèles mis en place en laboratoire (p.125)


**I. Étude d'un système dynamique : mise en place des expérimentations en colonne 126**

a) Approche générale 126
b) Description détaillée des colonnes 130
*i. Préparation des échantillons pour l'analyse synchrotron 130*
*ii. Préparation des échantillons pour l'analyse MEB 132*
*iii. Préparation des échantillons pour l'analyse ICP-MS 132*
c) Caractérisation hydrodynamique des colonnes 132
d) Caractérisation des termes sources d'uranium 133
*i. Synthèse de la métaschoepite 133*
*ii. Caractérisation DRX de la métaschoepite 133*
*iii. Caractérisation EXAFS de la métaschoepite 134*
*iv. Caractérisation de l'uranium métal 135*
*v. Caractérisation des matrices 137*

**II. Lixiviation de l'uranium métal dans une colonne de calcite 138**

a) Analyse du lixiviat 138
b) Analyse de la spéciation de l'uranium dans la matrice solide 139

**III. Lixiviation de la métaschoepite dans une colonne de calcite 143**

a) Étude du lixiviat 143
b) Analyses par cartographie de la fluorescence X et EXAFS 144
*i. Imagerie des colonnes Cal-E 144*
*ii. Étude de la spéciation de l'uranium dans les colonnes Cal-E 146*
*iii. Étude de la colonne Sub-E 147*

**IV. Influence des conditions géochimiques sur la spéciation et le transport de l'uranium : vers une complexification du modèle 149**

a) Influence des acides humiques ajoutés dans la solution lixiviante 149
b) Analyse SLRT des échantillons issus des colonnes de calcite et de substrat 156

**V. Lixiviation d'une pastille de métaschoepite dans des colonnes composées de sol naturel 162**

a) Analyse optique des colonnes Sol-E 162
b) Imageries MEB des échantillons des colonnes Sol-E 164
c) Analyses MEB et EDX de la colonne Sol-E-b lixiviée 6 semaines 168
*i. Analyse EDX de l'interface métaschoepite-matrice 168*
*ii. Analyse MEB et EDX de certaines zones d'intérêts de l'échantillon Sol-E-b 170*
d) Analyses MEB et EDX de la colonne Sol-E-c lixiviée 10 semaines 174
*i. Analyse EDX de l'interface métaschoepite-matrice 174*
*ii. Analyse MEB et EDX de certaines zones d'intérêts de l'échantillon Sol-E-c 176*
*iii. Les grains d'oxydes de fer présent dans la matrice peuvent-ils être un marqueur précoce de la migration de l'uranium ? 179*
e) Analyses MEB et EDX de la colonne A2-d lixiviée 24 semaines 182
*i. Analyse de la fluorescence de points d'intérêts situés au niveau du terme source 183*
*ii. Analyse MEB et EDX de certaines zones d'intérêts de l'échantillon A2-d 185*
f) Analyse synchrotron des colonnes de sol 191
*i. Étude du seuil d'absorption des zones d'intérêt de la colonne Sol-E-d 193*
*ii. Analyse EXAFS de l'uranium dans la colonne Sol-E-d 195*
*iii. Ajustement des données EXAFS de l'uranium dans les colonnes de sol 198*
g) Analyse au seuil K du fer de la colonne Sol-E-c 203

h) Colonne de sol stérilisée 206

**VI. Conclusion générale de l'étude de la spéciation de l'uranium dans des colonnes lixiviées 208**

Conclusion et perspectives (p.213)

**I. Conclusion générale 214**
a) Comportement de l'uranium d'origine anthropique d'un site d'intérêt 214
b) Études du comportement de l'uranium menées en laboratoire 217
c) Conclusion des travaux menés dans le cadre de cette thèse 219

**II. Perspectives 220**

Bibliographie 225

Annexes 245

**I. Annexe 1 : données relatives à la composition chimique et au cortège minéral du site d'intérêt en fonction de la profondeur. 246**

**II. Annexe 2 : Base de données EXAFS de différentes formes chimiques de l'uranium. 248**

**III. Annexe 3 : Base de données SLRT de différentes formes chimiques de l'uranium 251**

**IV. Annexe 4 : Présentation des expériences de sorption réalisées dans le cadre de cette thèse 253**
a) Expérience de sorption de l'uranium sur différentes matrices 253
*i. Mises en place des tests de sorption 253*
*ii. Résultats des tests de sorption 254*

**V. Annexe 5 : analyse d'une colonne composée essentiellement de matière organique 258**

**VI. Annexe 6 : mise en évidence d'un biais de préparation dans les colonnes Cal-E-1 et Cal-E-2 259**
a) Étude de la cartographie de la fluorescence X des colonnes Cal-E-1 et Cal-E-2 259
b) Étude de la spéciation des points chauds observés 261

## *Liste des figures :*

*Figure 1 : Schéma représentatif du cycle comportemental de l'uranium dans l'environnement. ..... 8*

*Figure 2: Représentation schématique des différentes échelles d'analyse nécessaires à la compréhension du comportement de l'uranium dans l'environnement. Les encadrés rouges et bleus présentent respectivement les comportements géochimiques et biochimiques. ..... 10*

*Figure 3 : Tableau périodique des éléments avec les couches électroniques mises en couleurs. Le bleu correspond aux blocs s, le vert aux p, le jaune aux d, et enfin le rouge pour les orbitales f. En couleur accentuée est représentée la configuration électronique de l'uranium. À droite est schématisée à titre d'exemple la géométrie d'une orbitale pour chaque catégorie. ..... 16*

*Figure 4 : Orbitales atomiques et couches associées de l'uranium $U^{+VI}$. Données tirées du programme HEPHAESTUS de la suite DEMETER[24] ..... 18*

*Figure 5 : Présentation des trois couches électroniques les plus étudiées de l'uranium avec les relaxations associées (flèches noires dont l'épaisseur est proportionnelle au rendement de fluorescence). L'énergie du photon de fluorescence relatif à la désexcitation est notée en bleu. ..... 21*

*Figure 6 : Principe de l'EXAFS et du XANES : En haut est représenté un spectre de fluorescence avec trois étapes successives : (1) avant l'énergie du seuil $L_{II}$ de l'uranium (20 948 eV), (2) d'énergie proche de celle du seuil (3) et supérieure au seuil. À titre d'exemple, d'autres fluorescences ont été ajoutées : celles du fer (en vert) et de l'uranium au seuil $L_{III}$ (fluorescences $L_{a1}$ et $L_{b2\,en}$ bleu, qui ont un rendement de fluorescence respectif d'environ 0,7 et 0,2) qui sont toujours excitées à cette énergie. ..... 23*

*Figure 7 : Présentation du XANES réalisé au seuil $L_{III}$ de l'uranium à trois degrés d'oxydation différents : $U^0$ (en vert), $U^{+IV}$ (en noir) ; et $U^{+VI}$ (en rouge). ..... 24*

*Figure 8 : Spectre d'absorption réalisé au seuil $L_{II}$ de l'uranium sur trois minéraux d'uranium : la liebigite ($Ca_2(UO_2)(CO_3)_3 \cdot 11(H_2O)$, en bleu), la métaschoepite ($UO3 \cdot 2(H_2O)$, en vert), et la tobernite ($Cu[(UO_2)(PO_4)]_2 \cdot 12(H_2O)$, en gris). L'encadré orange est un focus sur la partie oscillatoire du spectre du coefficient d'absorption. . 25*

*Figure 9 : Présentation des différentes étapes d'extraction du spectre EXAFS (exemple tiré de l'analyse EXAFS de la liebigite [$Ca_2(UO_2)(CO_3)_3$]). ..... 27*

*Figure 10 : Transformée de Fourier et ajustement (en noir et rouge respectivement) du spectre EXAFS de la liebigite ($Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$) acquis au seuil $L_{II}$ de l'uranium. Est également représentée la partie réelle des différentes contributions utilisées lors de l'ajustement. En bas sont illustrées les différentes interactions entre l'uranium et son environnement chimique associées aux contributions. ..... 29*

*Figure 11 : Représentation schématique du synchrotron SOLEIL. En gris est représenté le parcours des électrons. Le rayonnement synchrotron est présenté sous forme de halo dont le centre est de couleur bleue et la périphérie en rouge. ..... 30*

*Figure 12 : Plan de la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL. En bleu est représenté le parcours du faisceau de photons. ..... 32*

*Figure 13 : Photographies de la cabane expérience avec les principaux montages expérimentaux utilisés au cours de cette thèse. ..... 33*

*Figure 14 : Schéma représentatif du fonctionnement des différents programmes python que j'ai mis en place au cours de cette thèse. Les cadres verts sont relatifs aux analyses de la fluorescence et du spectre de l'absorption, les cadres jaunes aux cartographies, et les bleus aux différents fichiers créés par les programmes. Les flèches pleines indiquent la création d'un ou de plusieurs fichiers, et les flèches en pointillés indiquent l'utilisation d'un ou de plusieurs fichiers par le programme python en question. ..... 37*

*Figure 15 : Graphique représentant l'intensité de fluorescence de deux espèces hypothétiques (l'espèce verte, peu fluorescente, et ayant un temps de vie de fluorescence de 30 µs, et l'espèce bleue, très fluorescente, et ayant un temps de vie de 5 µs). Le trait rouge représente la somme des deux fluorescences. En jouant sur les paramètres d'ouvertures et de délais, il est possible d'isoler certaines fluorescences. ..... 39*

*Figure 16 : Schéma représentant les niveaux électroniques et vibrationnels à l'origine de la fluorescence de l'uranium. On y observe les 6 longueurs d'onde de fluorescence..... 40*

*Figure 17 : Spectre de fluorescence d'une solution d'uranium à $2.10^{-6}$mol.$L^{-1}$ à un pH de 4,3. Paramètres d'acquisition : temps de retard 1,35 µs, temps d'ouverture 1 µs ; pas de temps : 1 µs. Variation de l'intensité de fluorescence du même échantillon au cours du temps. ..... 41*

*Figure 18 : Schéma représentatif du montage général d'une SLRT ..... 43*

*Figure 19 : Spectre SLRT de l'ion uranyle libre en solution, déconvolué par 5 gaussiennes. ..... 44*

*Figure 20 : Distribution massique des principaux composants présents dans le sol et substrat du site étudié. L'échantillon « craie » est considéré comme représentatif du substrat du site. Les composants regroupés dans le graphique sont le calcaire total ($CaCO_3$, en bleu), la matière organique (en marron), et l'aluminium, le fer et le silicium en vert, gris et mauve respectivement. ..... 50*

*Figure 21 : Évolution des cortèges minéralogiques estimés dans les sols et roches du site étudié en fonction de la profondeur. ..... 51*

*Figure 22 : Représentation schématique du comportement chronologique de l'uranium dans un environnement complexe. ..... 54*

*Figure 23 : Schéma modifié d'après Handley-Sidhu et al.[47] représentant un modèle conceptuel des principaux mécanismes d'oxydation de pénétrateurs à l'uranium métallique appauvri selon les conditions environnementales..... 56*

*Figure 24 : Exemple de structure d'un acide humique d'après Jones et al.[82] ..... 63*

*Figure 25 : Représentation schématique des principaux modes de coordination de l'uranyle et substances humiques (tiré et modifié de Denecke et al.[89,90])..... 65*

*Figure 26 : Différents modes de sorption de l'uranyle sur la calcite (directement tiré de Doudou et al.[122]). ..... 70*

*Figure 27 : Photographie du profil de sol réalisé pour le prélèvement des échantillons (à gauche), avec le profil de concentration massique en uranium associé (échelle logarithmique). La ligne en pointillé bleu représente la teneur en uranium naturel mesurée dans le fond géochimique représentatif du substrat géologique crayeux (valeur constante proche de 1 ppm observée entre 5 et 30 m de profondeur[38]). ..... 78*

*Figure 28 : Profil de concentration de l'uranium (échelle classique). Les droites représentent la régression linéaire [U] = f(prof) entre 20 et 70 cm (droite bleue) et entre 80 et 200 cm de profondeur (droite verte). ..... 79*

*Figure 29 : Distribution massique du calcaire total (en bleu), de la matière organique (en marron), et de l'uranium (en rouge) en fonction de la profondeur..... 80*

*Figure 30 : Spectres XAFS (gauche) et EXAFS (droite) associés. En noir est présenté le spectre obtenu par l'utilisation du programme python SIMONintegrate (ajustement de la gaussienne $L_{b2}$ puis normalisation par la fluorescence $L_{\alpha 1}$ de l'U). En rouge, le spectre obtenu par intégration d'une région d'intérêt (ROI) normalisé par l'intensité du faisceau incident..... 82*

*Figure 31 : Spectres EXAFS (haut) et transformée de Fourier (centre) de deux pépites prélevées sur site. En rouge est présenté l'ajustement des données, et en coloré la partie réelle des différentes contributions. La fenêtre d'intégration de la transformée de Fourier (en bleu) est de type Hanning et est comprise entre k = 3 et k = 12,5. Les spectres, l'ajustement, et les différentes contributions de la partie réelle sont regroupés en bas. L'ajustement a été opéré dans l'espace réel, sur une fenêtre allant jusqu'à R = 4. ..... 84*

*Figure 32 : Haut : Comparaison des spectres de fluorescence du terme source obtenue par SLRT à différent temps de vie (gauche), et comparaison avec le spectre de fluorescence de la métaschoepite (droite). Milieu : Ajustement des spectres de fluorescence. Bas : Temps de vie de mesuré pour les deux spectres ayant pu être discriminés. ..... 86*

*Figure 33 : Partie haute : Spectre EXAFS (gauche) et sa transformées de Fourier (droite) d'un complexe solide tricarbonaté calcique d'uranyle (liebigite Ca2[UO2(CO3)3]). Partie basse : Spectre EXAFS (gauche) et sa transformées de Fourier (droite) d'un complexe aqueux d'uranyle tricarbonaté (UO2(CO3)34-). Les contributions utilisées sont présentées en partie réelle de la TF sur le graphique de droite..... 88*

*Figure 34 : Spectre EXAFS (gauche) et sa transformée de Fourier (droite) d'un complexe d'uranium-acides humiques. En noir est tracé le spectre expérimental, et en rouge l'ajustement des données. À titre indicatif, la partie réelle des différentes contributions est présentée sous la TF. ..... 90*

*Figure 35 : Représentation des différentes structures moléculaires des complexes de référence utilisés dans le cadre de l'analyse de la spéciation de l'uranium présent sur le site étudié (réalisée par le logiciel MERCURY). .. 91*

*Figure 36 : Spectre de fluorescence de l'échantillon T2-10. Sont mis en évidence : les raies de fluorescence du seuil K du strontium (en vert) ; la raie principale du seuil $L_{III}$ de l'uranium ($L_{\alpha 1}$, en bleu) ; la raie principale du seuil $L_{II}$ de l'U ($L_{\beta 1}$, en rouge) ; le faisceau diffusé élastique (en gris). Le spectre a été réalisé avec une énergie incidente de 21 120 eV..... 92*

*Figure 37 : Spectres XANES réalisés au seuil $L_{II}$ de l'uranium des échantillons prélevés sur le site étudié présentés en fonction de la profondeur..... 93*

*Figure 38 : Spectres EXAFS et transformées de Fourier associées des échantillons du site prélevés en surface et jusqu'à 180 cm de profondeur. Le cadre rouge indique les contributions liées à la première sphère de coordination équatoriale. Le cadre bleu se rapporte aux contributions plus lointaines que la première sphère de coordination, notamment à 3.8 Å (cadre vert). ..... 94*

*Figure 39 : Comparaison de spectres EXAFS d'échantillons du site (en noir, avec la profondeur indiquée à droite) et de composés de référence (en vert : terme source, marron : complexe uranium- acide humique, en bleu : les deux composés d'uranium tricarbonaté bidente). ..... 96*

*Figure 40 : transformée de Fourier (gauche) et partie réelle (droite) des échantillons du site en comparaison aux spectres de références. L'encadré bleu présent sur la TF délimite la partie réelle de la TF sur le graphique de droite. Les trois lignes en pointillés colorées représentent le maximum des oscillations observé sur les spectres de référence de même couleur.* ..... *97*

*Figure 41 : Spectres EXAFS (gauche) et transformée de Fourier (droite) des échantillons du sol et du substrat (dégradé marron). L'ajustement par combinaison linéaire est présenté en rouge avec les trois références utilisées (terme source, complexe U-AH, complexe tricarbonaté U-$(CO_3)_3$, respectivement en vert, marron et bleu).* ..... *100*

*Figure 42 : Gauche : valeur des $\chi^2_{réduit}$ obtenus entre k = 3,5 et k = 10,5 en utilisant une, deux ou trois composantes (respectivement : rond, triangle, étoile) pour ajuster les spectres EXAFS des échantillons du site. Droite : Normalisation des valeurs des $\chi^2_{réduit}$ entre 0 et 100.* ..... *102*

*Figure 43 : Distribution des spectres de références obtenue par combinaison linéaire. Deux représentations ont été utilisées : en haut en pointant les valeurs où est également tracée la concentration en uranium mesuré (croix rouge, échelle logarithmique). En bas : diagramme présentant la distribution cumulée de chaque référence. En vert correspond la part du terme source (U-pépite), en marron celle du complexe U-AH, et en bleu celle de U-carb.* ..... *104*

*Figure 44 : Imagerie MEB des échantillons de surface (haut), à 10 et 20 cm de profondeur (milieu et bas respectivement). Les images ont été réalisées soit en électron rétrodiffusé (noir et blanc) soit en fluorescence X (superposé en couleur : jaune pour l'uranium, violet pour le calcium, et vert pour le silicium). À titre d'exemple, un spectre de fluorescence X d'une particule d'uranium est présenté en bas à droite.* ..... *106*

*Figure 45 : Spectre de référence du composé $Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$ (liebigite, à gauche), et du complexe aqueux $UO_2(CO_3)_3^{4-}$.* ..... *108*

*Figure 46 : Spectres SLRT des tests de sorption de l'uranium (5 ou 10 ppm) réalisés sur différentes phases (en noir). L'ajustement des données a été réalisé par combinaison linéaire de 5 gaussiennes.* ..... *111*

*Figure 47 : Haut : Spectres SLRT des tests de sorption réalisés sur le sol (gauche) et sur le substrat (droite). Les concentrations vont de 1 à 1000 ppm. Bas : intensité de fluorescence (intégration du pic le plus intense 519 ± 5 nm) des échantillons provenant des tests de sorption réalisés sur la matrice « sol » en fonction de la concentration en uranium.* ..... *112*

*Figure 48 : Spectres SLRT des échantillons du site en fonction de la profondeur. Gauche : spectre brut avec la fluorescence du sol, et du substrat (en gris). Droite : Spectres des échantillons soustraits de la fluorescence de la matrice environnante. Bas : Intensité de fluorescence du pic le plus intense (519, intégré sur ± 5 nm) en fonction de la concentration en uranium. L'ensemble des spectres on était acquis avec un retard de 5 µs et une ouverture de 20 µs.* ..... *115*

*Figure 49 : Spectres SLRT des échantillons du site d'intérêt prélevés à 40, 60, 80 et 100 cm de profondeur. Ils sont ajustés en utilisant deux jeux de paramètres (largeur à mi-hauteur et position sont fixées, l'intensité est laissée libre). En bleu est représenté le spectre correspondant à l'uranium sorbé sur la calcite, et en vert l'uranium incorporé. À titre de comparaison, les spectres SLRT issue de Elzinga [115] sont présentés en haut de la figure.* ..... *116*

*Figure 50 : Comparaison entre l'intensité de fluorescence des échantillons du site, et la teneur en U-carb (en ppm) calculée par LCF ..... 117*
*Figure 51 : Comparaison des spectres SLRT provenant de la liebigite (bleu), des tests de sorption réalisés sur le substrat (gris) et sur le sol (mauve) et du site. La comparaison est réalisée sur des échantillons ayant le même ordre de grandeur de concentration en uranium. ..... 119*
*Figure 52 : Schéma regroupant les principaux mécanismes régissant le comportement de l'uranium dans le sol et le substrat du site étudié ..... 122*
*Figure 53 : Représentation schématique d'une colonne lixiviée en laboratoire avec les différentes analogies faites avec le système réel du site étudié. ..... 127*
*Figure 54 : Gauche : photographie de l'étape intermédiaire du placement du terme source (ici pastille de métaschoepite). Droite : photographie du montage final où les différentes colonnes sont lixiviées (ici premières séries composées de calcite et lixiviées à l'eau distillée). ..... 129*
*Figure 55 : Représentation schématique et photos des étapes successives de la préparation des échantillons issus des colonnes en vue des analyses EXAFS et cartographique réalisées sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL. ..... 131*
*Figure 56 : Spectre DRX (intensité de diffraction en fonction de la distance en Å) de la métaschoepite synthétisée (en noir) comparé aux valeurs de référence décrite par Weller et al.[148] ..... 134*
*Figure 57 : En haut : spectre XAFS au seuil $L_{II}$ de l'uranium de la métaschoepite synthétisée. En bas : spectre EXAFS (en noir) et son ajustement (en rouge) à gauche. À droite : transformée de Fourier associée avec les principales contributions présentées en partie réelle. ..... 135*
*Figure 58 : Spectre EXAFS (en noir) et son ajustement (en rouge). À droite : transformée de Fourier associée avec les principales contributions présentées en partie réelle. ..... 136*
*Figure 59 : Concentration en uranium en sortie de colonne (en noir) et de la quantité totale cumulée (en rouge) en fonction du rapport du volume de la phase aqueuse sur le volume poral de la colonne. ..... 138*
*Figure 60 : À gauche : photo prise à la loupe binoculaire de la colonne 3 après ponçage fin. À droite : cartographie de la fluorescence X réalisée par intégration de la raie $L_{\alpha 1}$ (17 166 eV) de l'uranium montrant la distribution de cet élément dans la matrice après environ 1 an de lixiviation en colonne. Cartographie réalisée par pas de 50µm selon les deux axes. ..... 140*
*Figure 61 : Haut : cartographie XANES résolu dans l'espace avec le repère de l'axe préférentiel choisi. En bas, à gauche : XANES ponctuel d'intérêt comparé à des références de $U^{+IV}$ (rouge) $U^{+VI}$ (vert) et $U^{0}$ (bleu). Au milieu : dérivées premières associées. À droite : XANES réalisé sous le terme source. ..... 141*
*Figure 62 : Concentration en uranium en sortie de la colonne Cal-E-2 (en noir) et de la quantité totale cumulée (en rouge) en fonction du rapport du volume de la phase aqueuse sur le volume poral de la colonne. ..... 144*
*Figure 63 : Photographies et cartographies de la fluorescence X (raie $L_{\beta 1}$ de l'uranium) des échantillons des colonnes Cal-E-a (haut) et Cal-E-b (bas). Les cartographies de droite sont tracées en échelle logarithmique. .. 145*
*Figure 64 : Spectres EXAFS réalisés au seuil $L_{III}$ de l'U (à gauche) et transformées de Fourier associées (à droite) des échantillons de colonnes de calcite réalisés soit sur des bulks (prélevé 3 cm sous la pastille de métaschoepite) soit directement sur l'échantillon de la colonne (nommé par « fond diffus »). ..... 147*

*Figure 65 : Photographie (à gauche) et imagerie par fluorescence X (à droite) de la colonne Sub-E, dont la phase stationnaire est composée du substrat crayeux du site, et qui a été lixiviée 8 mois. La cartographie de la fluorescence X au centre est tracée à échelle linéaire, et celle de droite à échelle logarithmique. ..... 148*

*Figure 66 : Comparaison du spectre EXAFS réalisé au seuil $L_{II}$ de l'U (à gauche) et transformées de Fourier associées (à droite) de l'échantillon brut de la colonne Sub-E avec les spectres de la métaschoepite (en vert), de la liebigite (en bleu) et de l'échantillon « Brut Cal-E-1 5cm » (en trait fin noir). ..... 149*

*Figure 67 : Photographies et cartographie de la fluorescence X (raie $L_{\beta 1}$ de l'uranium) des échantillons des colonnes Cal-AH (en haut) et Sub-AH (en bas), lixiviées avec de l'eau distillée enrichie en acides humiques. À droite est représentée la cartographie de la fluorescence X à l'échelle logarithmique pour sursaturer les coups afin de faire ressortir le halo autour des pastilles de métaschoepite..... 151*

*Figure 68 : Étude EXAFS de la colonne Cal-AH lixiviée pendant 6 mois avec l'eau enrichie en acides humiques. Sont représentés en haut le repère des points d'intérêts analysés et les spectres EXAFS réalisés au seuil $L_{II}$ de l'U (en comparaison des spectres de référence). En bas sont représentées les transformées de Fourier associées, et les parties réelles..... 153*

*Figure 69 : XANES résolue dans l'espace d'une partie de l'échantillon de la colonne Cal-AH. À gauche sont représentés les résultats issus de l'intégration de la raie $L_{\beta 1}$ de l'uranium, mettant en relief la teneur en uranium. À droite sont présentées les données normalisées par la raie de fluorescence $L_{\alpha 1}$ de l'uranium. Cette normalisation permet une meilleure visualisation de la raie blanche de l'uranium, qui permet d'apprécier l'état d'oxydation de l'uranium. Horizontalement chaque graphique correspond aux XANES obtenus à partir des cinq axes verticaux de la cartographie, avec en haut les spectres issus de l'axe le plus à gauche (donc à l'extérieur du terme source) et en bas les spectres issus de l'axe le plus à droite (donc le plus interne). L'encadré rouge de la photographie présente dans la Figure 68 localise la zone où ont été réalisées les cartographies XANES. ..... 155*

*Figure 70 : Spectres SLRT des échantillons de colonnes prélevés sous le terme source avec une ouverture de 20 µs et un retard de 5 µs. Les spectres sont comparés aux échantillons des tests de sorption (réalisés sur la calcite et le substrat) ainsi qu'à celui prélevé à 40 cm de profondeur du site étudié. ..... 157*

*Figure 71 : Spectres SLRT des échantillons « Brut Sub-E » et « Brut Cal-E-2 » prélevés à 5 cm sous la pastille de métaschoepite. Les spectres ont été acquis avec un retard de 5 µs et une ouverture de 20µs pour l'échantillon Brut Sub-E 5cm, et un retard de 50µs et une ouverture de 100µs pour l'échantillon Brut Cal-E-2 5cm..... 158*

*Figure 72 : Spectres SLRT des échantillons « Brut Cal-E » à 5, 9, et 13 cm de sous la pastille de métaschoepite. Les spectres ont été acquis avec un retard de 1 µs et une ouverture de 2 µs. Ils ont été ajustés en fixant les longueurs d'onde et la largeur à mi-hauteur (seule l'intensité est laissée libre) déterminées à partir des spectres présentés en Figure 71. ..... 160*

*Figure 73 : Photographies réalisées à la loupe binoculaires des colonnes Sol-E-a à Sol-E-d (de gauche à droite). En bas est présenté un focus sur la pastille de métaschoepite. ..... 163*

*Figure 74 : Images MEB des échantillons des colonnes Sol-E-a à Sol-E-d (de haut en bas). Les images ont été acquises en mode électron rétrodiffusé permettant un contraste élevé selon la densité électronique. Ainsi, les atomes lourds apparaissent en clair, et les légers en foncé. Les images de droites sont un grossissement des*

*pastilles de métaschoepite, où le contraste a été adapté à la densité élevée du terme source. Les encadrés localisent les grossissements présentés en Figure 75. ..... 165*

*Figure 75 : Grossissement de l'imagerie MEB réalisé sur la partie du halo situé au-dessus de la pastille de métaschoepite des trois échantillons des colonnes Sol-E-b-c-d. La localisation du grossissement est reportée sur la Figure 74 par un encadré de même couleur. ..... 167*

*Figure 76 : Image MEB de l'échantillon Sol-E-b avec les repères des points d'intérêts ayant fait l'objet d'investigations approfondies. ..... 168*

*Figure 77 : Image MEB et analyses EDX d'élément d'intérêts localisé à l'interface du terme source de métaschoepite et de la matrice de l'échantillon Sol-E-b. Sont représentés en EDX la fluorescence de l'uranium, du calcium, du fer et du carbone en jaune vert bleu et marron respectivement. ..... 170*

*Figure 78 : Imagerie MEB (en haut) et cartographies EDX de différentes fluorescences d'intérêts. Les éléments analysés sont l'uranium, le silicium, le fer, et le calcium (respectivement en jaune, rouge, bleu et vert). Le manganèse (en gris clair) est seulement observé dans la zone encadrée en vert. ..... 172*

*Figure 79 : Images MEB réalisées à différents grossissements de la zone B (encadré rouge de la Figure 78). ... 173*

*Figure 80 : Image MEB de l'échantillon Sol-E-c (lixivié 10 semaines) avec les repères des points d'intérêts ayant fait l'objet d'investigations approfondies. ..... 174*

*Figure 81 : Images MEB et analyses EDX d'élément d'intérêts localisé à l'interface du terme source de métaschoepite et de la matrice (zone A de la Figure 80). La fluorescence de l'uranium, du calcium, du fer et du carbone est respectivement tracée en jaune, vert, bleu et marron. ..... 175*

*Figure 82 : Images MEB (en haut) et cartographies EDX de différentes fluorescences d'intérêts provenant de l'échantillon Cal-E-c. Les éléments analysés sont l'uranium, le silicium, le fer, et le calcium (respectivement en jaune, rouge, bleu et vert). ..... 177*

*Figure 83 : Spectre de fluorescence de différentes zones d'intérêts. Les fluorescences colorées en rouge, jaune, vert et bleu sont respectivement celle du silicium, de l'uranium, du calcium, et du fer. L'encadré gris regroupe les fluorescences du carbone et de l'oxygène (respectivement à gauche et à droite). ..... 178*

*Figure 84 : Analyse de la fluorescence de grains riches en fer localisés dans l'échantillon de la colonne Sol-E-c. La cartographie MEB présente à gauche localise par des encadrés blancs la position de ces grains. ..... 181*

*Figure 85 : Image MEB de l'échantillon Sol-E-d (lixivié 6 mois) avec les repères des points d'intérêts ayant fait l'objet d'investigations approfondies. ..... 182*

*Figure 86 : Image MEB de la zone A de la Figure 85 (en haut) où sont localisées les cinq zones analysées par EDX (A1-A5) présent en bas de figure. L'encadré jaune focalise la fluorescence de l'uranium (seuil M) et l'encadré gris celles de l'du carbone et de l'oxygène (seuil K). ..... 184*

*Figure 87 : Image MEB (en haut) et cartographies EDX de différentes fluorescences d'intérêts provenant de l'échantillon Sol-E-d. Les éléments analysés sont l'uranium, le silicium, le fer, et le calcium (respectivement en jaune, rouge, bleu et vert). La localisation des 3 zones B, C, et D est présentées dans la Figure 85. ..... 187*

*Figure 88 : Imageries MEB réalisées à différents grossissements sur des zones (zone C et E) sans spécificité du halo diffusif de la colonne Sol-E-d. ..... 188*

*Figure 89 : Cartographie de la fluorescence X réalisée au seuil $L_{II}$ de l'uranium des colonnes Sol-E b,c et d (respectivement de haut en bas) en échelles linéaire (à gauche) et logarithmique (à droite).* ..... *192*

*Figure 90 : Photographie de la colonne Sol-E-d avec le repère des différentes zones d'intérêts (à gauche). Le rectangle bleu présent sur la photographie localise les XANES résolus dans l'espace reportés dans la Figure 91. Au centre sont représentés les XANES réalisés au seuil $L_{II}$ de l'uranium des cinq zones comparées à une référence de $U^{+IV}$ (en bleu) et de $U^{+VI}$ (en rouge). À droite est tracée la première dérivée de ces spectres.* ..... *193*

*Figure 91 : XANES résolu dans l'espace (pas de 50µm par spectre) réalisé au seuil $L_{II}$ de l'uranium par intégration de sa raie $L_{\beta 1}$ (en haut, à gauche) et normalisé par sa raie $L_{\alpha 1}$ (en haut à droite. En bas sont représentés en orange les spectres XANES et leurs premières dérivées de la phase de transition entre les zones 2,3 et 4 (transition $U^{+VI} \rightarrow U^{+IV}$). En rouge sont tracés les spectres XANES chaque 500 µm.*..... *194*

*Figure 92 : En haut : Spectres EXAFS réalisés au seuil $L_{II}$ de l'uranium des 5 zones d'intérêts (en noir) comparait aux spectres de référence de la métaschoepite, du complexe U-AH, de la liebigite (U-Carb-Ca), du complexe aqueux $UO_2(CO_3)_3^{4-}$(U-Carb), et de $U^{+IV}O_2$ (en vert, marron, bleu clair, bleu foncé, et bleu marine respectivement). En bas : transformée de Fourier associée à chacun des spectres. À droite est tracée la partie réelle des trois premières zones afin de mettre en évidence l'évolution de la première sphère de coordination équatoriale de l'uranyle.* ..... *197*

*Figure 93 : Haut : Spectre EXAFS des zones 1 (gauche) et 2 (droite) en noir avec l'ajustement associé (cercle rouge). Bas : Représentation de la partie réelle de la transformée de Fourier ainsi que les contributions principales.* ..... *198*

*Figure 94 : Gauche : Spectre EXAFS de la zone 4 (gauche) et 2 (droite) en noir avec le fit Artémis associé (cercle rouge). Droite : Représentation de la partie réelle de la transformée de Fourier ainsi que les contributions principales. Bas : tableau regroupant les paramètres de fit obtenus à partir du logiciel Artémis.* ..... *200*

*Figure 95 : Cartographie réalisée au seuil K du fer de la raie de fluorescence $K_{\alpha 1}$ (en haut) de l'échantillon de colonne Sol-E-c. À titre de comparaison, son également présentées la photographie optique de la pastille de métaschoepite la fluorescence $M_{\alpha 1}$ du l'uranium, et la $K_{\alpha 1}$ du calcium. Le tracé noir délimite la zone 2. En bas sont tracés les spectres EXAFS du fer des 8 points d'intérêts (à gauche), et comparé avec des spectres de références de certains composés de fer.* ..... *205*

*Figure 96 : Photographie optique et cartographie de la fluorescence X réalisée au seuil LII de l'uranium de la colonne de sol stérilisée (en haut). En bas sont présentés les spectres XANES et sa dérivée première des 6 points analysés.*..... *207*

*Figure 97 : En haut est présentée une photographie du profil où ont été prélevés les échantillons avec au premier plan le profil de concentration de l'uranium dans le sol. À droite sont présentés les résultats issus de la combinaison des spectres EXAFS montrant l'évolution de la spéciation de l'uranium au fur et à mesure de sa migration. En bas est représenté un schéma regroupant les principaux mécanismes régissant le comportement de l'uranium dans le sol et le substrat du site étudié.* ..... *216*

*Figure 98 : présentation des isothermes de sorption réalisées sur les différentes matrices. Respectivement, la calcique, le substrat, et le sol du site sont colorés en bleu, gris et marron. Le graphique est tracé selon la*

*concentration en uranium dans la phase solide (en mg(U).kg$^{-1}$(matrice)) en fonction de sa teneur en solution (en mg(U).L$^{-1}$(solution))..... 255*

*Figure 99 : Comparaison des isothermes de sorption réalisées dans le cadre de ces travaux de thèses (en transparent), à ceux réalisés par différentes équipes : Dong et al. (2006)[74], Elzinga et al. (2004)[115],Geipel et al. (1997)[114], Niu et al. (2019)[113], Savenko et al. (2000)..... 257*

*Figure 100 : Colonne composée d'humus prélevé sur le site de Rophin et où une pastille de métaschoepite a été lixiviée à l'eau distillée. À gauche est présenté une photographie réalisée à la loupe binoculaire, au centre la cartographie de la fluorescence X obtenus par intégration de la raie Lb1 de l'uranium, et à droite les spectres XANES de quelques points d'intérêts..... 258*

*Figure 101 : Photographie prise à la loupe binoculaire (à gauche) de l'échantillon de la colonne 1. Au centre : cartographie de la fluorescence X réalisée par intégration de la raie $L_{\alpha 1}$ de l'uranium avec des pas de 50*50 µm (faisceau microfocalisé). À droite : cartographie XRF réalisée avec des pas de 250*150 µm (faisceau focalisé sans l'utilisation des miroirs KB)..... 259*

*Figure 102 : analyse XANES réalisée sur trois points chauds (en rouge) présents dans les échantillons des colonnes Cal-E-1 et Cal-E-2. Les spectres ont été acquis au seuil $L_{III}$ de l'uranium et sont comparés aux spectres de référence de la métaschoepite ($UO_3.2H_2O$, en vert) et la liebigite ($Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$, en bleu). À droite est présentée la dérivée première des spectres XANES. ..... 262*

*Figure 103 : Imagerie MEB réalisée sur l'échantillon de la colonne Cal-E-2 (lixiviée 12 mois). L'image a été acquise en mode électron rétrodiffusé permettant un contraste élevé selon la densité électronique. Ainsi, les atomes lourds apparaissent en clair, et les légers en foncé..... 263*

*Figure 104 : Photographies et cartographie de la fluorescence X (raie $L_{\beta 1}$ de l'uranium) des échantillons des colonnes Cal-E-a (gauche) et Cal-E-b (droite)..... 264*

## *Liste des tableaux :*

*Tableau 1 : Récapitulatif des principales informations relatives aux propriétés chimiques du site ..... 53*

*Tableau 2 : Constantes de solubilité (à 25°C) de différents composés solides d'oxyhydroxyde d'uranyle (constantes présentées dans le sens de la solubilisation du composé solide). ..... 59*

*Tableau 3 : Constantes de complexation de certaines espèces aqueuses d'uranyles (d'après Jang et al.[71]). Les constantes sont exprimées dans le sens de la formation du complexe. ..... 61*

*Tableau 4 : Constantes de complexation de différents composés impliquant les substances humiques. Constantes données à 25°C, à force ionique nulle, dans le sens de la formation du complexe. ..... 64*

*Tableau 5 : Paramètres utilisés lors de l'ajustement des spectres EXAFS des deux pépites prélevées sur le site étudié. À titre de comparaison, les données provenant de l'analyse de la DRX [148] ont été ajoutées au tableau.. 85*

*Tableau 6 : Paramètre de l'ajustement des spectres EXAFS des références des composés U-carb et U-carb-Ca, en comparaison les distances obtenues par DRX. Les valeurs présentant un astérisque sont fixées lors de l'ajustement. ..... 89*

*Tableau 7 : Paramètres utilisés lors de l'ajustement des spectres EXAFS de la référence U-AH. Les valeurs présentant un astérisque sont fixées lors de l'ajustement. ..... 91*

*Tableau 8 : Données de fluorescence relative aux principaux composés d'uranyle en regard des ligands inorganiques carbonatés et hydroxylés. Entre parenthèses sous la valeur des pics de fluorescence est indiqué la largeur à mi-hauteur des gaussiennes utilisées lors de l'ajustement des données. ..... 120*

*Tableau 9 : Présentation des colonnes lixiviées en laboratoire avec les différents paramètres les caractérisant. ..... 130*

*Tableau 10 : Paramètres d'ajustement du spectre EXAFS de la métaschoepite synthétisée. En bas sont présentées les valeurs de référence. ..... 135*

*Tableau 11 : Paramètres d'ajustement du spectre EXAFS de l'uranium métal. ..... 136*

*Tableau 12 : Tableau regroupant les compositions chimiques des différentes matrices utilisées dans les expériences de lixiviation. ..... 137*

*Tableau 13 : Tableau regroupant les données SLRT relatives à l'interaction U-carbonate de calcium. Entre parenthèses est indiquée la largeur à mi-hauteur des raies de fluorescence. ..... 159*

*Tableau 14 : Paramètres d'ajustements utilisés sur les zones 1 et 2 (respectivement en haut et en bas)..... 199*

*Tableau 15 : Paramètres d'ajustements utilisés sur les zones 4 et 5 (respectivement en haut et en bas)..... 201*

*Tableau 16 : tableau regroupant les données de la distribution élémentaire des échantillons du site ..... 246*

*Tableau 17 : cortège minéral du site obtenu par calcul du bilan de masse ..... 247*

*Tableau 18 : Tableau récapitulatif des ajustements des données ..... 248*

*Tableau 19 : Tableau récapitulatif des expériences de sorption réalisées sur différentes matrices ..... 254*

Étude de la spéciation de l'uranium d'origine anthropique dans un sol naturel par approche multitechnique

# Avant-propos

La découverte de l'uranium est attribuée au chimiste prussien Martin Heinrich Klaproth qui, en 1789, extrait un minerai uranifère oxydé d'un échantillon de roche provenant d'une mine proche de Saint Joachimsthal (République-Tchèque). Ce n'est qu'un an après, en 1790, que le terme « uranium » (initialement appelé « urane ») est définitivement adopté en référence à la découverte de la planète Uranus par William Herschel en 1781.

Cependant, l'uranium entre dans la classification périodique des éléments une cinquantaine d'années plus tard, lorsque le français Eugène-Melchior Péligot obtint, par la réduction du tétrachlorure d'uranium par du potassium, une phase pure de l'élément : l'uranium métallique $U^0$. Initialement utilisé en verrerie pour sa pigmentation jaune-vert ainsi que sa fluorescence sous rayonnement ultra-violet, il faut attendre la découverte de la radioactivité par Henry Becquerel pour que l'uranium ait un intérêt scientifique bien particulier.

Cette découverte résulte du développement accidentel d'un film photographique ayant été au contact d'un minerai uranifère. La découverte de la radioactivité naturelle vaudra à Henry Becquerel le prix Nobel de physique de 1903, qu'il partagera avec le couple Curie.

La radioactivité, qui résulte de l'instabilité du noyau atomique, sera dans un premier temps exploitée par les géologues. En effet, dès (ou peu de temps après) sa découverte, l'idée d'utiliser cette propriété de certains atomes pour la datation émerge dans le monde scientifique. Ernest Rhutherford (prix Nobel de chimie de 1908, découvreur du rayonnement $\alpha$ et $\beta$) exposa dès 1908 le raisonnement suivant : si la présence d'un élément chimique au sein d'un minerai est due à la radioactivité, et que nous connaissons son taux de production, nous sommes capables de quantifier cet élément, et donc de calculer l'âge de ce minerai. Il est dès lors possible de donner un âge aux différentes couches géologiques, et ainsi de passer d'une datation relative, qui repose sur la juxtaposition des couches, à une datation absolue qui elle, est basée sur la concentration relative d'éléments chimiques provenant de la décroissance radioactive. C'est en 1956 que Clair Cameron Patterson, géochimiste américain, estime l'âge aujourd'hui admis de la Terre (environ 4,5 milliards d'années). C'est grâce à la datation uranium-plomb qu'il a lui-même développée qu'il pourra calculer l'âge d'une météorite contemporaine à la formation du système solaire à 4,55 milliards d'années.

L'uranium est devenu un élément stratégique lorsque les scientifiques comprirent qu'ils pourraient avoir accès à l'énergie nucléaire, c'est-à-dire l'énergie renfermée dans le noyau des atomes.

L'uranium trouva d'autres utilisations par le biais de ses propriétés physiques, notamment de sa densité particulièrement importante. Lorsqu'il est sous forme métallique, l'uranium a une densité de 19,1 $kg.L^{-1}$. Cette propriété a été utilisée dans des projectiles antichars, qui sont caractérisés par une énergie cinétique considérable. Ils ont été largement utilisés dans certains conflits militaires de ces dernières décennies (Kosovo et Irak entre autre). C'est ainsi que de l'uranium a été dispersé localement dans l'environnement, entrainant dès lors un marquage des zones où il a été utilisé.

*Introduction au sujet de thèse :*

# Étude de la spéciation de l'uranium d'origine anthropique dans un sol naturel par approche multitechnique

*L'intérêt premier de cette partie est de mettre en avant la diversité comportementale que peut avoir l'uranium dans l'environnement. Un accent particulier sera mis sur l'importance du point de vue choisi, selon l'échelle à laquelle est observé le processus. Un phénomène visible à une échelle géologique (tant temporelle que spatiale) peut être explicable par l'émergence de processus chimiques opérant à l'échelle (sub-)micrométrique. A contrario, la seule étude des interactions atomiques et moléculaires peut faire perdre de vue l'incidence macroscopique de ces processus. Il est donc nécessaire d'avoir plusieurs grilles de lecture lorsque le but est de comprendre le comportement de l'uranium d'origine anthropique dans un environnement donné. En fin de chapitre, la méthodologie mise en place pour étudier l'uranium d'origine anthropique ayant été dispersé dans la nature sera abordée avant de conclure par la présentation du plan de ce manuscrit de thèse.*

# I. L'uranium d'origine anthropique : un problème environnemental

## a) Quelques généralités sur l'uranium

L'uranium est un radioélément de la famille des actinides. Son noyau atomique est composé de 92 protons et de 146 neutrons pour son isotope majoritaire, l'uranium 238, dont la demi-vie est de 4,46 milliards d'années. Naturellement, l'uranium est présent sous trois formes isotopiques : le 238 qui représente 99,2742 % de l'uranium total, puis l'uranium 235 (0,7202 %), et enfin le 234 (0,0055 %). Sur Terre, cet élément est relativement présent. Selon le *Handbook of Chemistry and Physics* de 2014[1], il aurait une teneur moyenne dans la croûte terrestre de 2,7 ppm (partie par million) et de 0,5 ppm dans la croûte océanique. Cependant, sa concentration est particulièrement hétérogène. Elle peut être de plusieurs centaines de kilogrammes par tonne de roche, comme dans le cas des mines du Mc Arthur River ou du Cigar Lake (Canada)[2]. Cette hétérogénéité est en partie expliquée par les propriétés chimiques de l'uranium. Dans l'environnement, il est stable aux degrés d'oxydation +IV et +VI.

Au degré d'oxydation +IV, l'uranium est essentiellement présent sous forme d'uraninite $UO_2$. Il n'est pas soluble dans l'eau, et en condition oxique, il va s'oxyder pour former de l'$U^{+VI}$. À ce degré d'oxydation, il est toujours sous forme d'ion uranyle (dioxo) $U^{+VI}O_2^{2+}$ [(3)] où il forme deux triples liaisons avec des oxygènes en position trans. Sous cette forme chimique, l'uranium est présent en tant qu'élément structural dans près de 5 % des minéraux connus à ce jour[4]. De plus, l'ion uranyle est soluble en phase aqueuse, peut être hydrolysé et former des espèces polynucléaires si sa concentration est suffisante. Il forme également des complexes avec la plupart des ligands anioniques présents dans la nature, comme les carbonates ($CO_3^{2-}$), les phosphates ($PO_4^{3-}$), les chlorures ($Cl^-$), ou encore la matière organique[5]. Outre la complexation, l'uranyle peut être impliqué dans d'autres types de réactions physico-chimiques, telles que la sorption. Ce mécanisme correspond essentiellement à l'interaction entre un adsorbat (l'actinide) et une surface (l'adsorbant). Dans la nature, l'ion uranyle peut interagir avec la surface de la plupart des oxydes métalliques et des minéraux constitutifs des roches présentes dans la nature [6–11]. Ces processus peuvent être plus ou moins favorisés selon la nature de l'adsorbant et les conditions chimiques du milieu.

### b) Toxicité de l'uranium

Les deux isotopes principaux de l'uranium présentent chacun une chaine de désintégration radioactive qui correspond à une succession de désintégration de noyaux atomiques instables jusqu'à ce qu'un noyau stable soit formé. Ainsi, un minerai uranifère accumule la radioactivité de l'uranium et de l'ensemble de ses noyaux fils. Cependant, une fois purifié, l'uranium a une radioactivité massique faible du fait de sa demi-vie particulièrement longue, qui est de 4,47 milliards d'années pour l'$^{238}$U, et de 0,7 milliard d'années pour l'$^{235}$U. Cette faible radioactivité fait que l'uranium, dans son isotopie naturelle, est peu radiotoxique. Cependant, il reste un élément toxique, comme peuvent l'être d'autres métaux lourds tels que le plomb, le cadmium ou le mercure[12].

La chimiotoxicité de l'uranium n'est généralement pas problématique, car la concentration naturelle de l'élément est, dans la plupart des cas, inférieure aux limites recommandées par l'Organisation Mondiale de la Santé[13]. Cependant, la dispersion locale d'uranium dans l'environnement peut augmenter à plus ou moins long terme sa teneur dans les différents compartiments de la chaine alimentaire. Selon l'IRSN, quatre sources principales d'activité industrielle sont à l'origine de l'enrichissement en uranium dans la biosphère : le cycle du combustible (de l'extraction de l'uranium aux traitements des déchets issus des centrales nucléaires), l'utilisation militaire (notamment en tant que missiles anti-blindés), la combustion du charbon (qui contient naturellement de l'uranium), et l'utilisation d'engrais phosphatés. Les sites marqués peuvent être caractérisés par des teneurs qui peuvent être localement très importantes. Le suivi et la gestion de ces sites à court, moyen et long termes sont un enjeu capital, pour la protection de l'environnement.

### c) Comprendre le devenir de l'uranium d'origine anthropique dans l'environnement

De l'uranium provenant d'activité militaire a été dispersé sur plusieurs sites à travers le monde durant la fin du XX$^{e}$ et le début du XXI$^{e}$ siècle, entrainant dès lors un marquage environnemental. L'utilisation de l'uranium métallique en tant qu'obus-flèche (munition anti-blindée et antichar) dans les zones de conflit armé est à l'origine de plusieurs marquages de sols, tels qu'en Irak (guerre du Golfe de 1990 à 1991 [14,15]), ou au Kosovo (1998-1999 [16–21]). Ces obus ont également été testés dans des sites d'expérimentations militaires, notamment celui de Dundrennan au Royaume-Uni [22,23].

Une fois dispersé dans l'environnement, l'uranium métallique va être altéré et va subir des cycles d'oxydation, de solubilisation, de lixiviation, va pouvoir migrer et changer

d'environnement physico-chimique, être sorbé ou précipité. Ces différents mécanismes vont entrainer des changements de spéciation de l'uranium (correspondant à sa forme chimique), qui dépendent de différents paramètres tels que son environnement chimique, le pH, sa concentration, la présence de ligands organiques ou inorganiques, de la pluviométrie locale, ou encore de la structure du sol en question. La Figure 1 présente un schéma simplifié du cycle comportemental de l'uranium dans l'environnement.

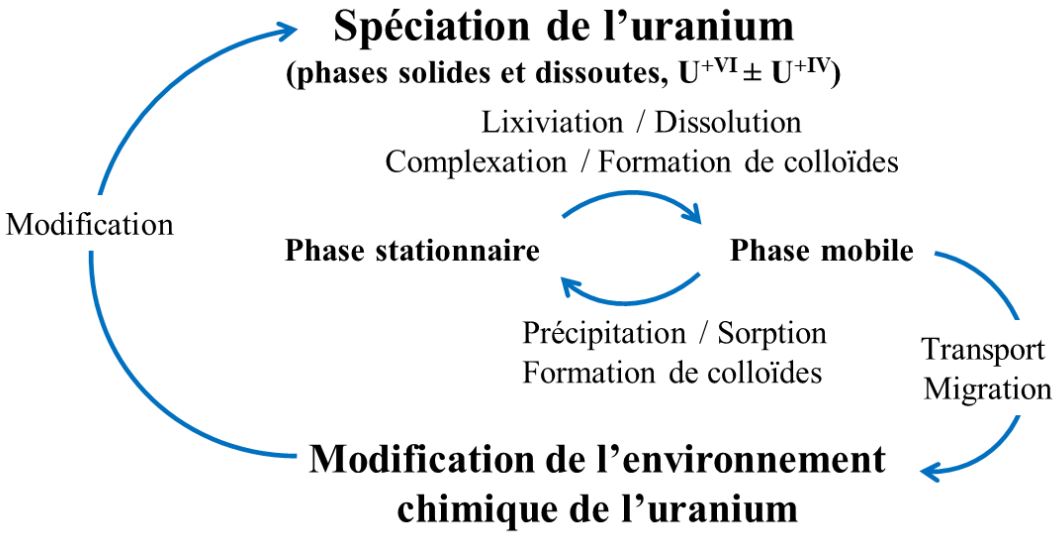



*Figure 1 : Schéma représentatif du cycle comportemental de l'uranium dans l'environnement.*

Afin de prévoir le devenir de l'uranium d'origine anthropique dans l'environnement, il est nécessaire d'avoir une compréhension fine des mécanismes sous-jacents. Dans ce but, plusieurs approches méthodologiques doivent être développées :

1) **Étude du site** : qui correspond à un état des lieux de l'uranium d'origine anthropique. Cet état des lieux regroupe la répartition de l'uranium (dispersion, migration, infiltration) et sa spéciation (degré d'oxydation, forme et environnement chimique proche) qui, en comparaison avec l'état de la source (qui est initialement sous forme métallique), donnera un aperçu de l'évolution chimique de l'uranium dans cet environnement. Cela nécessite une connaissance profonde de l'ensemble des réactions chimiques que peut subir l'uranium dans les conditions hydrogéochimiques du lieu d'intérêt.
2) **Études en laboratoire** : Les études réalisées en laboratoire permettent, dans des conditions contrôlées, de comprendre les mécanismes impliqués. Dans le cadre de l'étude d'un site marqué, ce sont les expérimentations menées en laboratoire qui

permettront d'expliquer l'évolution de la migration et de la spéciation de l'uranium observées dans l'environnement.

La Figure 2 présente, à différentes échelles, le comportement de l'uranium dans l'environnement. Sur cette figure, la partie haute représente le comportement de l'uranium en grande échelle, où il va subir les intempéries, être transporté, s'infiltrer dans les sols. À l'échelle du site (encadré vert), ce sont les concentrations dans le sous-sol et la bioaccumulation qui vont pouvoir être analysées. À l'échelle millimétrique à micrométrique, ce sont les renseignements sur la structure et le cortège minéralogique de la matrice (encadré rouge) et l'environnement biologique qui pourront être étudiés. L'environnement chimique local de l'uranium est quant à lui subnanométrique.

Il est nécessaire de comprendre les mécanismes réactionnels se produisant à petite échelle pour interpréter les observations menées à l'échelle du site. A contrario, la seule étude des mécanismes peut difficilement être extrapolable sans études à grande échelle. C'est par une compréhension globale du comportement de l'uranium d'origine anthropique qu'il est possible de prévoir son devenir.

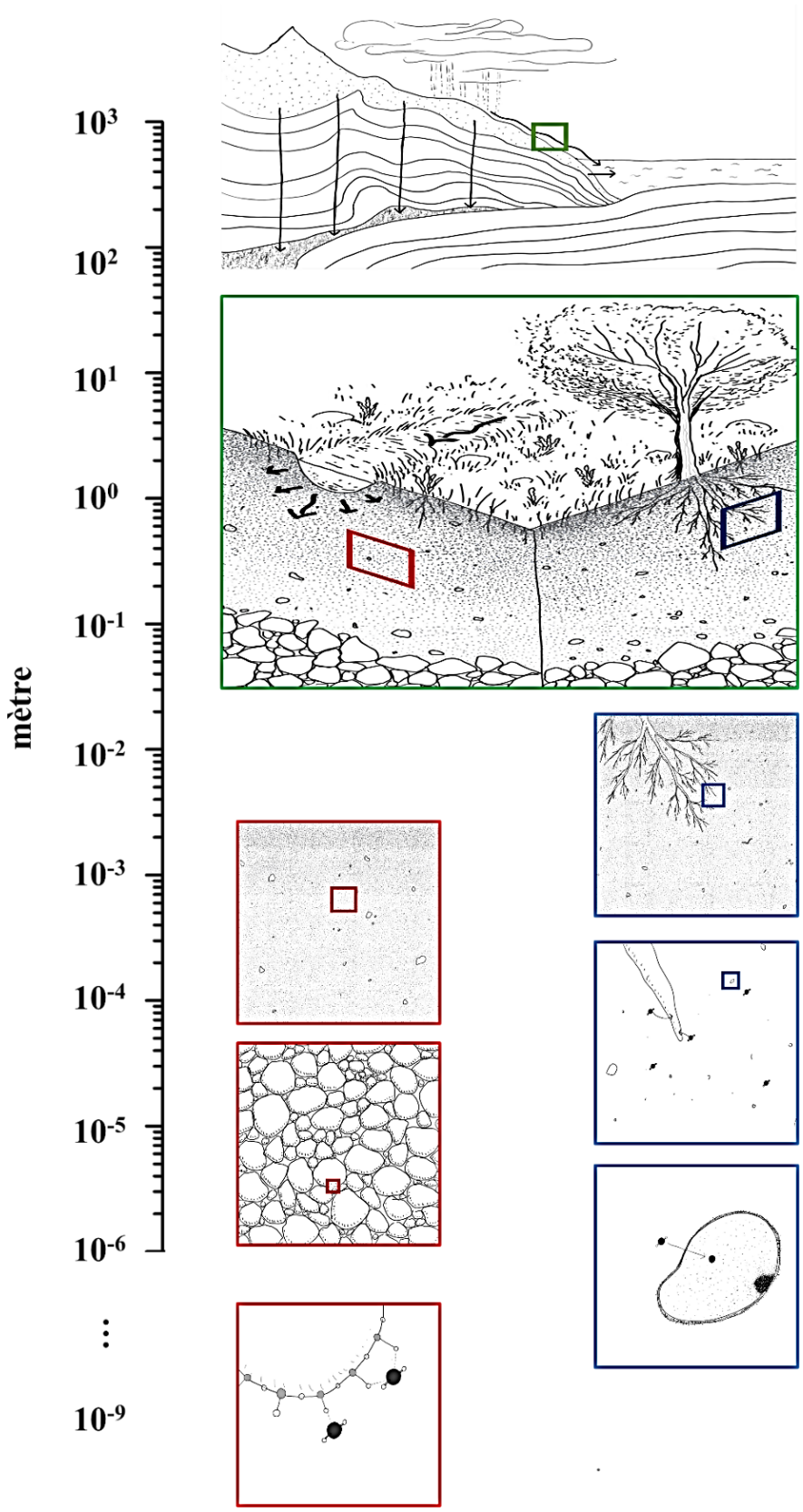



*Figure 2: Représentation schématique des différentes échelles d'analyse nécessaires à la compréhension du comportement de l'uranium dans l'environnement. Les encadrés rouges et bleus présentent respectivement les comportements géochimiques et biochimiques.*

# II. Présentation du sujet de thèse

Ce sujet de thèse porte sur l'étude de la migration et des mécanismes régissant la migration de l'uranium et l'évolution de sa spéciation dans l'environnement. Bien que de précédentes études aient été menées sur la distribution spatiale de l'uranium, notamment sur sa teneur en fonction de la profondeur résultant de sa migration et de son infiltration dans le sous-sol du site, les mécanismes régissant l'évolution de sa spéciation n'ont jusqu'à présent jamais fait l'objet d'investigations poussées. Dans ce contexte, l'objectif principal de cette thèse a été, dans un premier temps, de faire un état des lieux des différentes formes chimiques de l'uranium présentes sur le site. Cet aspect se divise en deux approches principales :

1) Déterminer la spéciation du dépôt initial situé en surface du sol, après plusieurs décennies d'altération dans les conditions environnementales du site.
2) Déterminer la spéciation de l'uranium en fonction de sa profondeur de migration en subsurface.

Dans un deuxième temps, des expérimentations en laboratoire ont été réalisées afin de comprendre, autant du point de vue de la migration que de la spéciation, les mécanismes régissant le comportement de l'uranium dans un environnement spécifique. Ces expériences ont essentiellement porté sur :

1) Une approche statique, qui a permis de définir la spéciation de l'uranium à l'équilibre dans des conditions chimiques proches des conditions environnementales du site étudié.
2) Une approche dynamique, qui a consisté à mettre en place des colonnes modèles contenant un terme source d'uranium analogue à celui observé in situ. Ces colonnes ont par la suite été lixiviées afin d'observer de manière dynamique le comportement de l'actinide au sein de différentes matrices, de complexité croissante pour s'approcher des conditions environnementales.

Afin de réaliser ces différentes études, il a été nécessaire d'utiliser des outils analytiques permettant de caractériser la spéciation de l'uranium. Ces outils utilisent le rayonnement synchrotron, comme l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) et le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) qui permettent d'analyser l'environnement atomique proche d'un élément chimique. Les cartographies en fluorescence des rayons X permettent de localiser l'élément d'intérêt dans un échantillon, et ainsi de mieux définir ses mécanismes de migration.

## III. Cheminement du manuscrit

Avant de présenter les recherches menées sur des échantillons de sol provenant du site d'intérêt et celles réalisées en laboratoire, **le premier chapitre** est dédié aux outils permettant d'étudier la spéciation de l'uranium. Cette partie est essentielle à la bonne compréhension des études menées tout au long de ces recherches. Dans un premier temps, les prérequis théoriques de l'interaction rayonnement-matière seront exposés afin d'introduire les techniques d'analyse employées dans le cadre de cette thèse. Un approfondissement sera accordé à l'utilisation du rayonnement synchrotron comme outil de détermination de la spéciation de l'uranium. Cette partie sera conclue par la présentation des développements techniques réalisés durant cette thèse.

**Le second chapitre** reposera sur un état des lieux du site ayant été marqué par l'uranium, qui sera mis en relation avec son contexte géochimique. À la vue de la diversité et de la complexité des interactions liant l'uranium et son environnement, une revue bibliographique abordera le comportement et les différentes étapes d'altération de l'uranium dans le cadre du site étudié. Le sol et le substrat présent sur place étant essentiellement constitués de craie, cette étude se focalisera notamment sur l'interaction uranium-carbonate, de l'influence de la matière organique, et du lien entre la composition du sol et de la spéciation de l'uranium.

**Le troisième chapitre** présentera les expériences réalisées en laboratoire. Y sera décrite la mise en place de colonnes modèles permettant l'étude de l'évolution spatiale et temporelle de l'uranium dans une matrice donnée. D'autres recherches ont également été menées, portant entre autres sur la sorption de l'actinide sur des phases solides, allant de la calcite pure au sol naturel directement prélevé sur le site d'études.

La mise en commun et l'interprétation des différents résultats obtenus dans ces deux parties viendront **conclure** ce manuscrit.

# Chapitre I

# Outils de la spéciation de l'uranium

*Où seront abordés les prérequis théoriques nécessaires à la bonne compréhension de ce manuscrit de thèse. Y seront détaillées les techniques d'analyse de la spéciation de l'uranium, où une attention particulière sera apportée à celles développées en synchrotron. Une brève présentation de la ligne MARS sera faite, avec un exposé des développements et optimisations de cette ligne de lumière réalisés dans le cadre de cette thèse.*

# I. Structure électronique de l'atome d'uranium

## a) Orbitale atomique de l'uranium

Lorsqu'il est sous forme atomique, l'uranium possède 92 électrons lui conférant une charge électrique globale nulle. Ces 92 électrons ont une configuration générale $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^6\ 7s^2\ 5f^3\ 6d^1$. La Figure 3 présente le tableau de Mendeleïev avec les différents blocs : le bloc s en bleu, p en vert, d en jaune et f en rouge.

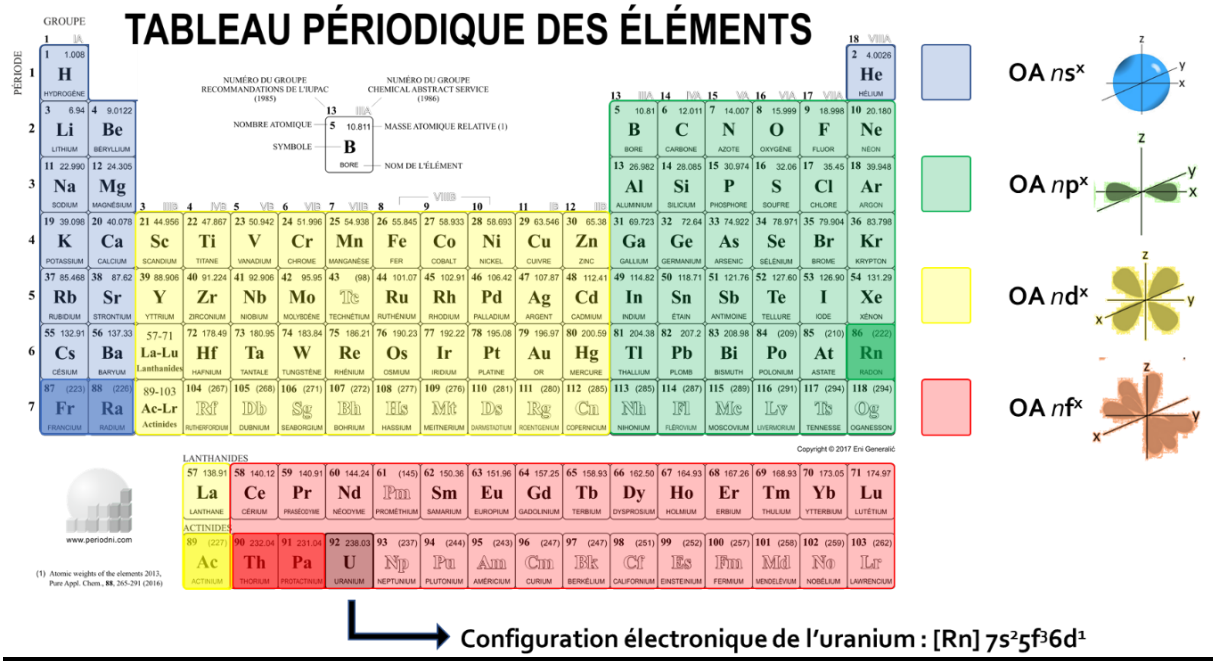



*Figure 3 : Tableau périodique des éléments avec les couches électroniques mises en couleurs. Le bleu correspond aux blocs s, le vert aux p, le jaune aux d, et enfin le rouge pour les orbitales f. En couleur accentuée est représentée la configuration électronique de l'uranium. À droite est schématisée à titre d'exemple la géométrie d'une orbitale pour chaque catégorie.*

La stabilité de l'uranium lorsqu'il est au degré d'oxydation +VI s'explique par sa structure électronique qui est équivalente à celle du radon. Les électrons de l'uranium sont répartis en cinq couches électroniques, nommées par la communauté des spectroscopistes par les lettres K, L, M, N, O et P, correspondant au nombre quantique principal *n* (0 pour K, 1 pour L, 2 pour M, etc.). Ces couches électroniques sont elles-mêmes subdivisées en sous-couches selon l'énergie des électrons qui la compose. Par exemple, la couche L est subdivisée en trois sous-couches, $L_I$, $L_{II}$ et $L_{III}$, correspondant respectivement aux électrons 2s, $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Il y a donc deux systèmes de notation des électrons, celui en couche électronique employé par la communauté

de la spectroscopie, et le système de notation des orbitales atomiques. La différenciation en énergie des orbitales p (de même pour les orbitales d et f) s'explique par la levée de dégénérescence des niveaux électroniques due aux interactions spin-orbite. Ce dédoublement en énergie est qualifié par le nombre quantique de couplage $j$ (défini par : $|l–s| \leq j \leq l+s$ avec $l$ le nombre quantique secondaire, lui-même défini par la relation : $0 \leq \ell \leq n - 1$, et s le nombre quantique de spin, valant 1/2 dans le cas de l'électron), dont la valeur est reportée en indice après la lettre désignant l'orbitale atomique. La Figure 4 regroupe l'ensemble des électrons de l'uranium au degré d'oxydation +VI selon leurs énergies, regroupées par couche, et où sont rapportées les équivalences entre les orbitales atomiques et les sous-couches électroniques. Il est à préciser que ces deux nomenclatures (orbitales atomiques/couches électroniques) sont équivalentes, mais ne sont pas utilisées par les mêmes communautés scientifiques.

L'énergie de chacune des orbitales atomiques est propre à un élément donné, et donc caractéristique de celui-ci.

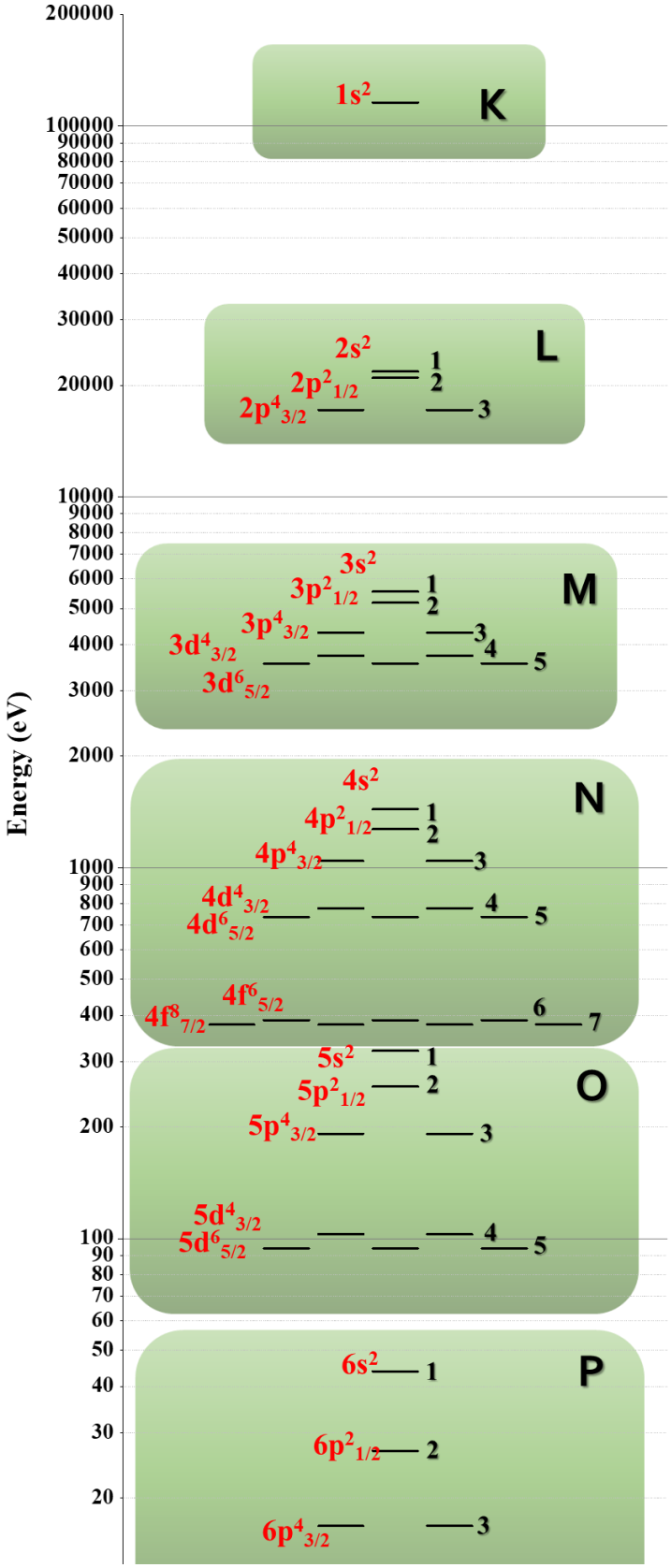



*Figure 4 : Orbitales atomiques et couches associées de l'uranium $U^{+VI}$. Données tirées du programme HEPHAESTUS de la suite* DEMETER[24]

### b) Interaction rayonnement-matière

Lorsqu'un rayonnement de type électromagnétique interagit avec de la matière, plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu dont :

1) **Le phénomène d'absorption électronique** : Le phénomène d'absorption électronique se produit lorsqu'un rayonnement entre en contact avec la matière. Le phénomène d'absorption n'aura lieu que si l'énergie du rayonnement est proche et supérieure à l'énergie d'un des électrons constitutifs de la matière. Si cette condition est respectée, alors l'énergie incidente peut être absorbée par un électron. Cependant, d'autres paramètres sont à considérer, comme la section efficace qui est directement reliée à la probabilité d'interaction entre le rayonnement et la matière. D'un point de vue macroscopique, ce phénomène est décrit par la loi de Beer-Lambert qui établit un lien de proportionnalité entre l'absorbance d'un échantillon d'une part, sa concentration (en atomes par volume) et la longueur parcourue par le rayonnement incident dans le milieu considéré. Le coefficient de proportionnalité (ε, coefficient d'atténuation molaire, ou d'absorption molaire) est quant à lui directement relié à l'atome absorbeur, et dépend donc intrinsèquement des propriétés électroniques de l'élément chimique.

2) **Le phénomène de fluorescence** : Le phénomène de fluorescence est consécutif au phénomène d'absorption. Une fois que l'énergie d'un rayonnement est absorbée par un électron, celui-ci est éjecté de son orbitale. Il peut dès lors sortir de l'atome et se retrouver dans le continuum si l'énergie incidente est suffisante, ou transiter vers une orbitale atomique vacante de plus basse énergie (si certaines conditions de transition électronique sont respectées). Le trou ainsi créé dans la structure de l'atome va être comblé par relaxation du cortège électronique. Le phénomène de fluorescence apparait de manière synchrone à la désexcitation d'un électron d'une orbitale atomique vers le trou vacant. L'énergie du photon de fluorescence est donc exactement égale à la différence d'énergie entre les deux orbitales atomiques mises en jeu. Néanmoins, pour un électron arraché à son orbitale, plusieurs électrons peuvent combler ce trou, avec des probabilités propres qui entrainent un rendement de fluorescence caractéristique de chacun des photons issus de ces différentes relaxations. Afin de différentier chacune de ces raies de fluorescence, une nomenclature spécifique a été mise en place. Celle-ci est composée d'une lettre capitale désignant la couche relaxée après désexcitation, et en indice une lettre grecque et un chiffre désignant une transition spécifique.

Chaque orbitale atomique de chaque élément a une valeur propre qui lui est caractéristique. Ainsi, l'uranium peut être discriminé par la caractérisation d'un de ses seuils d'absorption (terminologie employée par la communauté de la spectroscopie désignant la couche électronique sondée), ou l'une des fluorescences issues d'une relaxation de son cortège électronique. La Figure 5 présente les deux seuils de l'uranium utilisés pour son analyse dans le cadre de cette thèse, ainsi que les transitions électroniques et les fluorescences associées (en bleu sur les graphiques). L'épaisseur de la flèche représentant la relaxation électronique est proportionnelle à la probabilité de transition, et donc du rendement de fluorescence du photon en question.

Outre l'aspect purement élémentaire des analyses de l'absorption et de la fluorescence, il est possible, par l'intermédiaire de techniques et d'instrumentations particulières, d'étudier la spéciation d'un élément chimique. Les techniques d'analyse basées sur l'absorption des rayons X (rayonnement électromagnétique dont l'énergie est comprise entre $10^2$ et $10^5$ eV, permettant donc de sonder les électrons) sont regroupées sous le terme générique de XAFS (pour *X-ray Absorption Fine Structure*), qui comprend entre autres le XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) et l'EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). La SLRT (pour Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle) est basée sur l'excitation des électrons de valence dont la fluorescence induite se trouve dans les longueurs d'onde du visible.

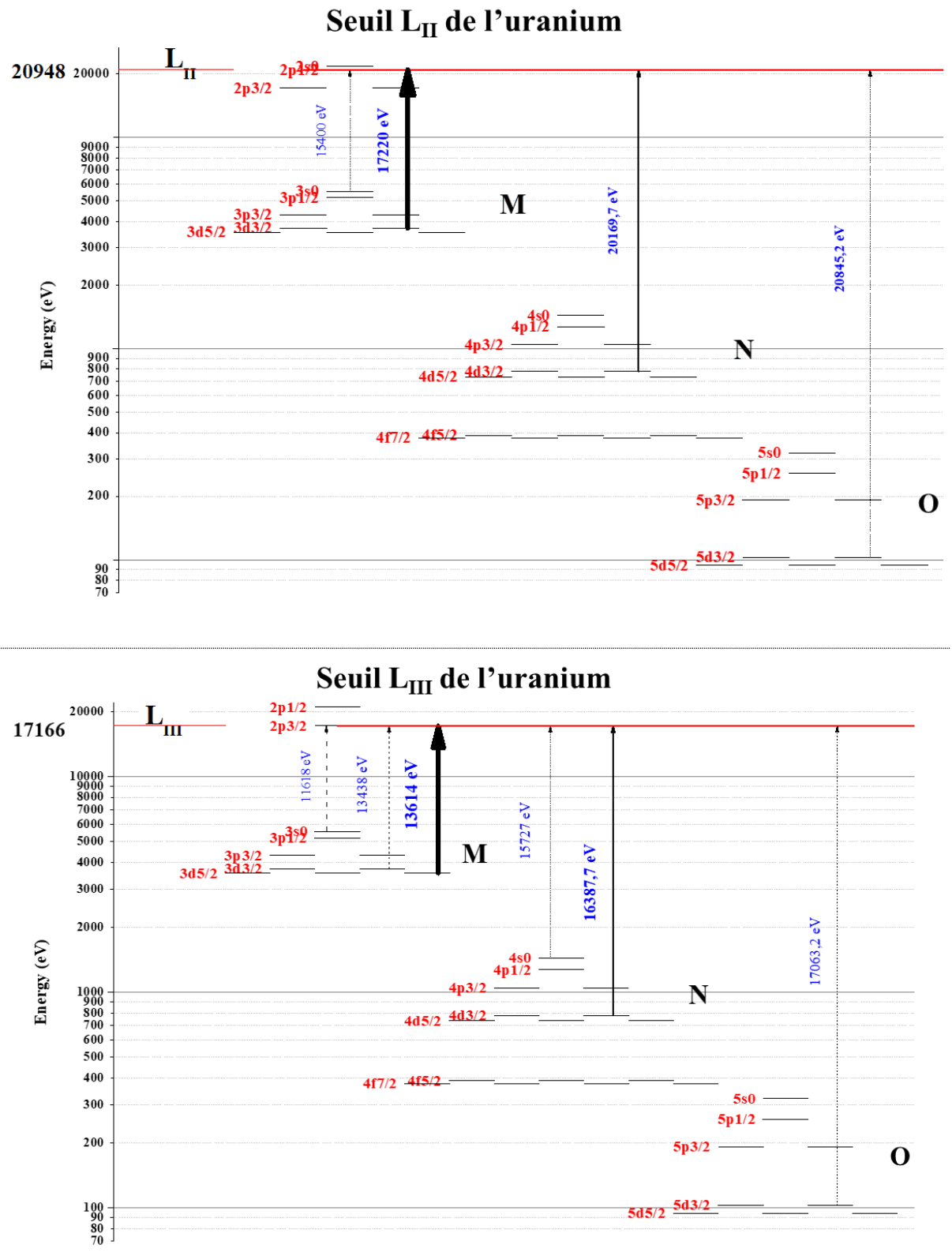



*Figure 5 : Présentation des trois couches électroniques les plus étudiées de l'uranium avec les relaxations associées (flèches noires dont l'épaisseur est proportionnelle au rendement de fluorescence). L'énergie du photon de fluorescence relatif à la désexcitation est notée en bleu.*

# II. Techniques d'analyse basées sur l'absorption des rayons X

## a) Principe général

Le principe du XANES et de l'EXAFS repose sur la mesure des modulations du coefficient d'absorption autour d'un seuil d'absorption, en fonction de l'énergie incidente. Cela implique de pouvoir contrôler l'énergie du rayonnement initial (des photons X dans le cas présent). Concrètement, selon l'énergie du faisceau incident, trois zones différentes sont observées :

- Lorsque l'énergie incidente est inférieure à l'énergie du seuil analysé, le rayonnement n'est pas absorbé par l'électron. Il n'y a donc pas (ou peu) de variation de l'intensité du faisceau transmis ni de fluorescence liée au seuil. Cependant, le coefficient d'absorption a tendance à diminuer selon l'inverse du cube de l'énergie.
- Lorsque l'énergie du faisceau est suffisante pour arracher l'électron de l'orbitale atomique analysée, il va être en partie absorbé et donc son intensité transmise diminue. La relaxation électronique s'accompagne de photons de fluorescence qui vont être mesurables. Le XANES correspond à quelques centaines d'eV autour de l'énergie de référence du seuil étudié.
- Lorsque l'énergie du faisceau incident est supérieure au seuil d'ionisation, l'électron est éjecté de son orbitale atomique avec une énergie cinétique dont la valeur est égale à la différence d'énergie entre le faisceau incident et le seuil d'absorption. Cet électron, appelé photoélectron, va interagir avec les potentiels des atomes voisins et ainsi apporter des renseignements sur son environnement proche. L'analyse de ces interactions est le domaine de l'EXAFS.

La Figure 6 est une représentation schématique des principes du XANES et de l'EXAFS, en mode détection de fluorescence. L'exemple choisi est celui du seuil $L_{II}$ de l'uranium (20 948 eV). Lorsque l'énergie est inférieure à celle du seuil (étape 1), l'électron de l'orbitale n'est pas excité, et il n'y a pas de fluorescence associée. Lorsque l'énergie est égale ou supérieure à celle du seuil (étape 2), les électrons de l'orbitale atomique donnée (ici $2p_{1/2}$) absorbent les photons incidents, et la valeur du coefficient d'absorption $\mu$ augmente. La raie de fluorescence principale associée ($L_{\beta 1}$) est alors émise (ainsi que les autres raies du seuil $L_{II}$, mais non représentées sur la figure). Dans cet exemple, l'intensité de fluorescence (et donc $\mu$) est maximale pour la transition $2p_{1/2} \rightarrow 6d_{1/2}$, qui est communément appelée la raie blanche.

Au-delà de cette valeur énergétique, l'électron est éjecté dans le continuum et va interagir avec son environnement atomique (étape 3).

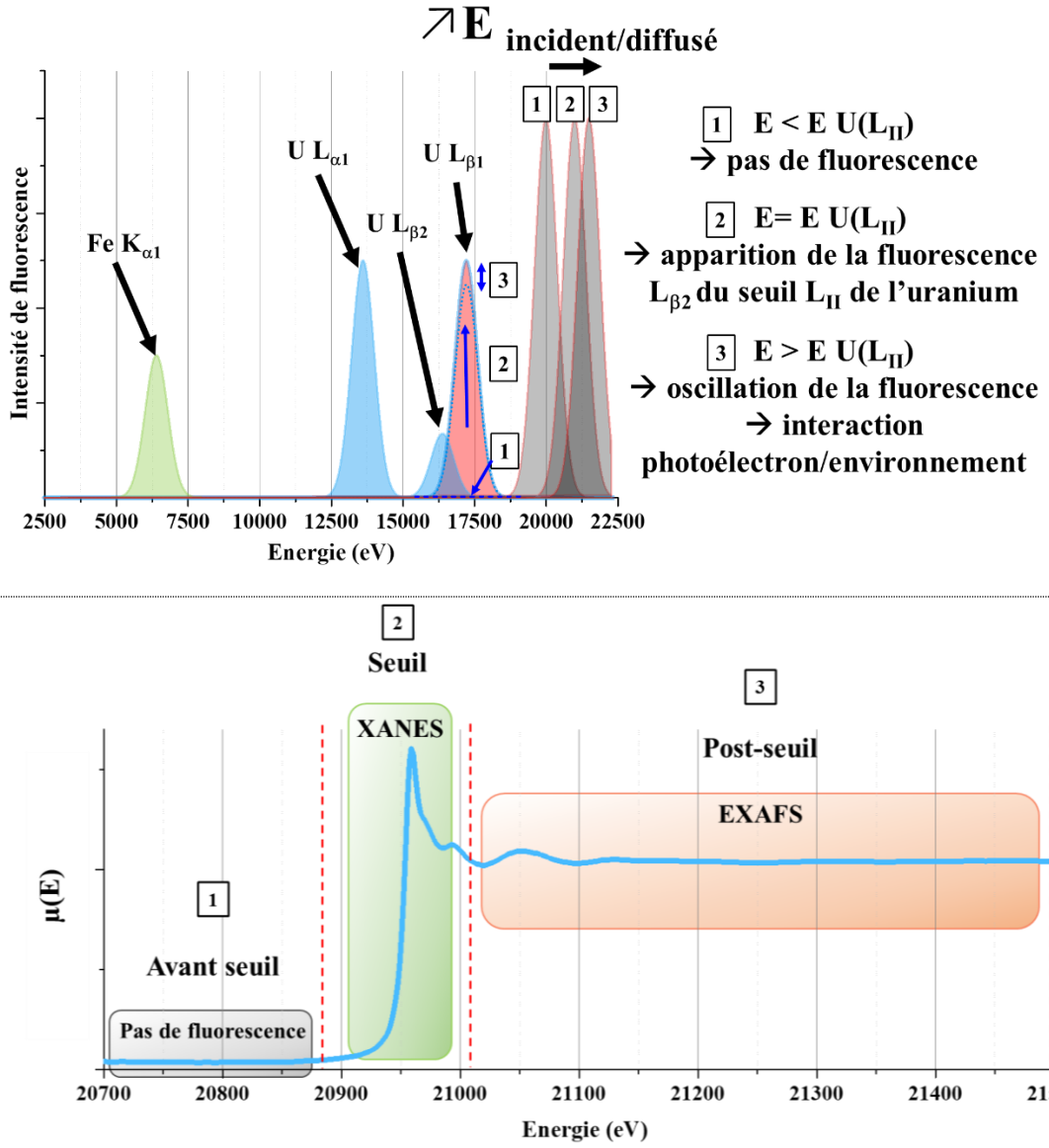



*Figure 6 : Principe de l'EXAFS et du XANES : En haut est représenté un spectre de fluorescence avec trois étapes successives : (1) avant l'énergie du seuil $L_{II}$ de l'uranium (20 948 eV), (2) d'énergie proche de celle du seuil (3) et supérieure au seuil. À titre d'exemple, d'autres fluorescences ont été ajoutées : celles du fer (en vert) et de l'uranium au seuil $L_{III}$ (fluorescences $L_{a1}$ et $L_{b2\ en}$ bleu, qui ont un rendement de fluorescence respectif d'environ 0,7 et 0,2) qui sont toujours excitées à cette énergie.*

### b) Étude du seuil d'absorption de l'uranium : le XANES

Dans le cadre de l'étude de la spéciation de l'uranium, l'analyse XANES permet essentiellement de déterminer son degré d'oxydation. En effet, lorsque l'uranium est au degré d'oxydation 0 ($U^0$), +IV ($U^{+IV}$) ou +VI ($UO_2^{2+}$), la modification de son cortège électronique

modifie l'énergie de ses orbitales atomiques, ce qui se traduit par un décalage du seuil d'absorption observable sur un spectre XANES. La Figure 7 compare 3 spectres XANES au seuil $L_{III}$ des références de $U^0$ (en vert), de $U^{+IV}$ (en noir), et de $U^{+VI}$ (en rouge), ainsi que les dérivées premières associées. Outre le décalage mis en évidence sur le maximum de la dérivée, les seuils présentent un aspect différent, qui peut également aider à la détermination du degré d'oxydation. Ainsi, l'uranium métal ($U^0$) présente une raie blanche peu marquée, contrairement à l'$U^{+IV}$. $U^{+VI}O_2^{2+}$ est quant à lui caractérisé par un chevauchement observable juste après le pic d'absorption (vers 17 190 eV) qui provient des atomes d'oxygène axiaux de la forme trans dioxo de l'ion uranyle $UO_2^{2+}$.

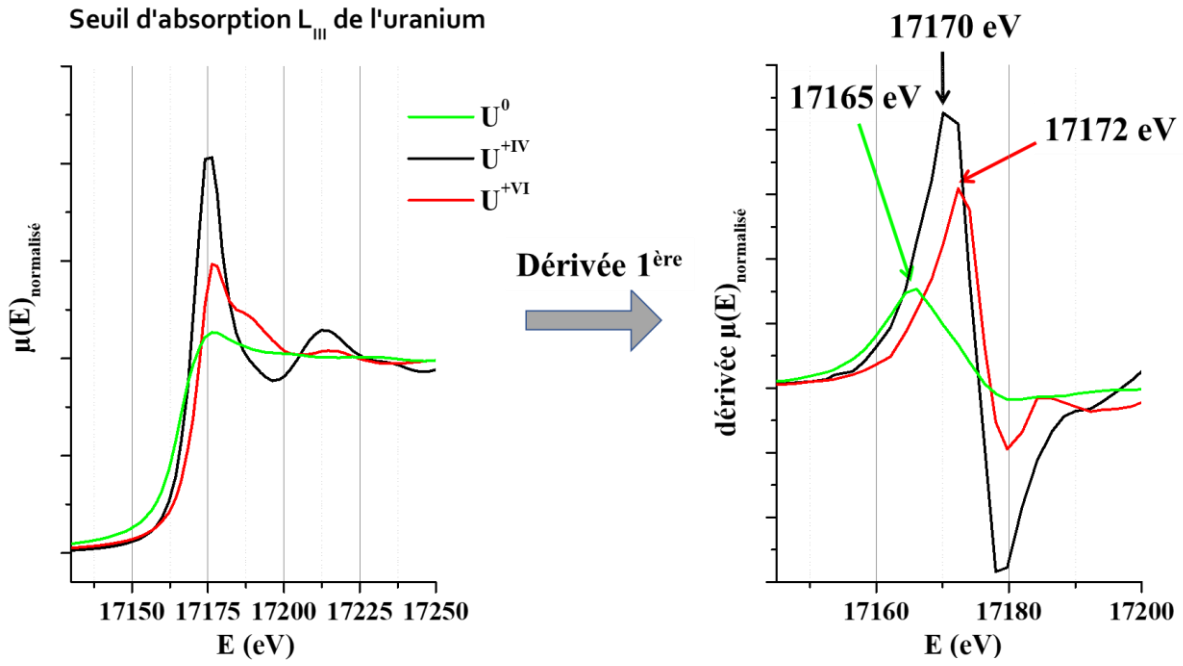



*Figure 7 : Présentation du XANES réalisé au seuil $L_{III}$ de l'uranium à trois degrés d'oxydation différents : $U^0$ (en vert), $U^{+IV}$ (en noir) ; et $U^{+VI}$ (en rouge).*

### c) Étude de l'environnement atomique de l'uranium : l'EXAFS

Lorsque l'énergie est supérieure au seuil d'absorption, le photoélectron est éjecté dans le continuum et va interagir avec les potentiels environnants. Ces interactions vont se traduire par des oscillations observables sur le spectre du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie, et qui dépendent donc de l'environnement atomique de l'uranium. Ces oscillations sont l'image de l'environnement chimique proche de l'atome absorbeur (U). La nature, le nombre et la distance de chaque atome proche vont influencer le libre parcours du photoélectron. La Figure 8 compare la partie EXAFS du spectre d'absorption de trois minéraux d'uranium, la liebigite ($Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$, en bleu) la métaschoepite ($UO_3{,}2H_2O$, en vert) et la torbernite ($Cu[(UO_2)_2(PO_4)_2]{,}12\ H_2O$, en gris). Les légères variations observables dans l'encadré orange, notamment entre 21 100 et 21 200 eV, proviennent ainsi des différences de l'environnement chimique proche de l'uranium dans ces trois composés.

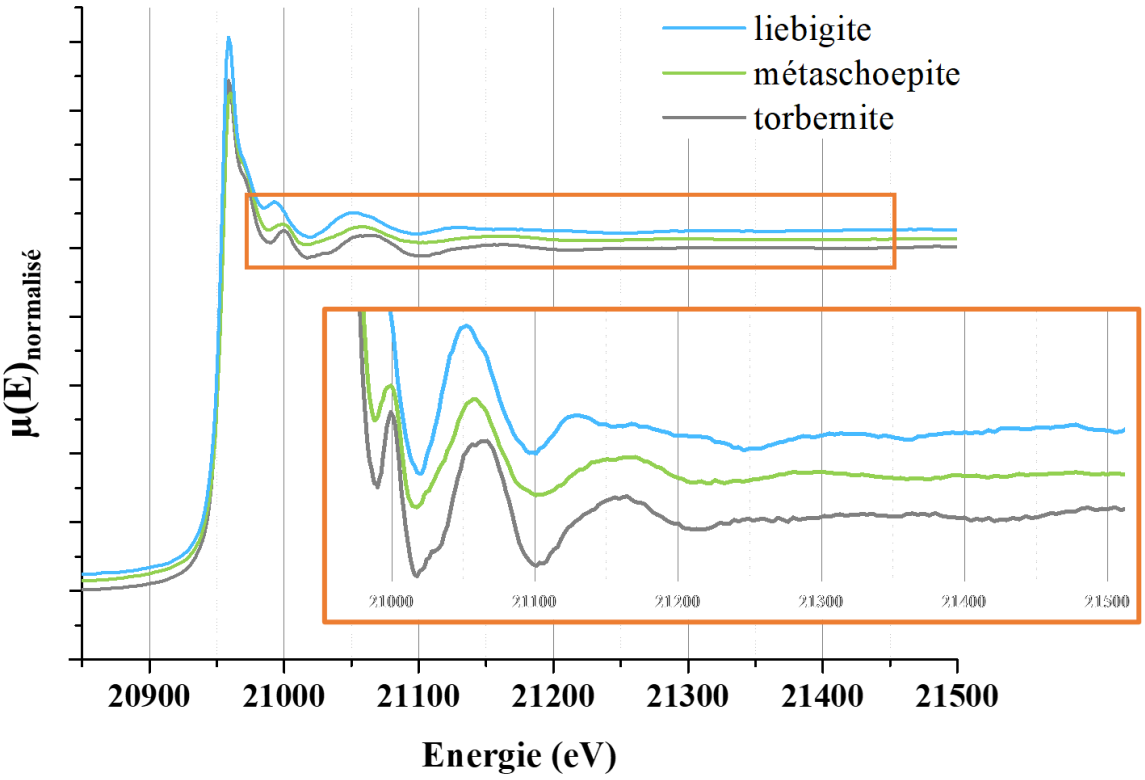



*Figure 8 : Spectre d'absorption réalisé au seuil $L_{II}$ de l'uranium sur trois minéraux d'uranium : la liebigite ($Ca_2(UO_2)(CO_3)_3{\cdot}11(H_2O)$, en bleu), la métaschoepite ($UO3{\cdot}2(H_2O)$, en vert), et la tobernite ($Cu[(UO_2)(PO_4)]_2{\cdot}12(H_2O)$, en gris). L'encadré orange est un focus sur la partie oscillatoire du spectre du coefficient d'absorption.*

Cependant, ces oscillations nécessitent un traitement mathématique du signal pour être correctement analysées. Ce traitement implique trois étapes majeures qui sont présentées en Figure 9 :

A) La normalisation du spectre d'absorption afin que le saut au seuil (la partie avant seuil et après seuil) soit égal à 1. Une seconde fonction est soustraite au coefficient d'absorption afin d'extraire les oscillations. On obtient dès lors un spectre en $\chi(E)$ (graphique 2 de la Figure 9).

B) Le spectre EXAFS en tant que tel est obtenu en appliquant un changement de variable au spectre $\chi(E)$. Cette conversion s'effectue en appliquant la formule : $\boldsymbol{k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(E - E_0)}}$ où : k est exprimé dans un premier temps en $m^{-1}$ puis converti en $Å^{-1}$, ħ est la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi \approx 1{,}05.10^{-34}$ J.s), $m_e$ est la masse de l'électron au repos ($\approx 9{,}11.10^{-31}$kg), E est l'énergie du photon incident (en J) et $E_0$ l'énergie du seuil étudié (également en J) (graphique 3 sur la Figure 9).

C) La transformée de Fourier du spectre EXAFS permet de visualiser la distribution des ondes du photoélectron dans l'espace réciproque de $\chi(k)$, donc dans l'espace réel (en Å). Cette distribution est directement reliée aux atomes proches de l'atome absorbeur (graphique 4 sur la Figure 9).

Selon les analyses réalisées, il peut être intéressant de pondérer $\chi(k)$ par k, $k^2$ ou $k^3$ afin de donner plus d'importance aux oscillations aux k élevés.

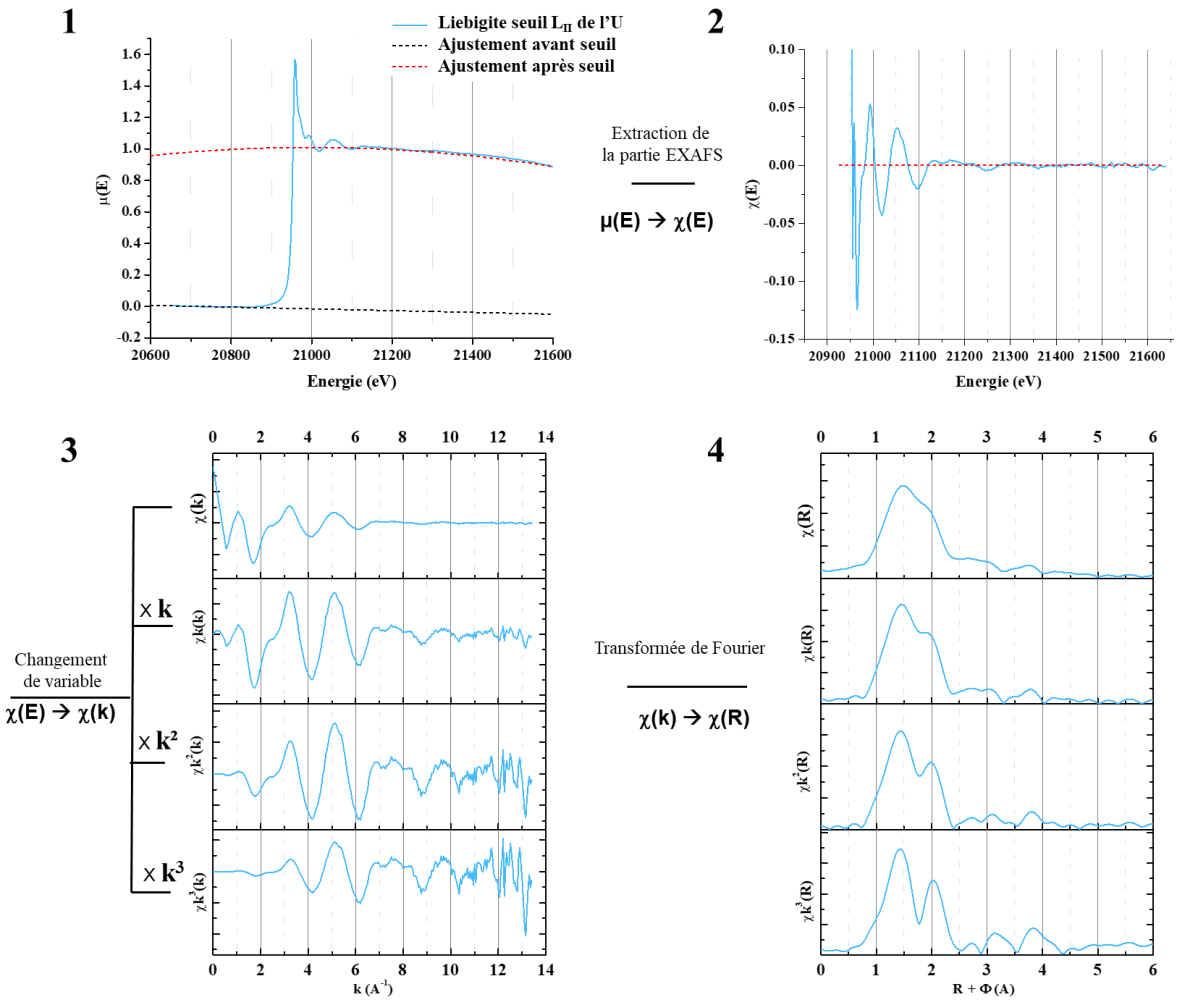



*Figure 9 : Présentation des différentes étapes d'extraction du spectre EXAFS (exemple tiré de l'analyse EXAFS de la liebigite [$Ca_2(UO_2)(CO_3)_3$]).*

Le spectre EXAFS ainsi extrait correspond à la somme des oscillations provenant des interactions du photoélectron avec les potentiels des atomes voisins de l'uranium. La formule simplifiée de l'EXAFS s'exprime selon la formule mathématique (selon l'approximation dipolaire électrique et en diffusion simple) :

$$\chi(k) = \frac{1}{k}\sum_j S_0^2 N_j \times \left|f_j(\pi,k)\right| \times e^{-2\sigma_j^2 k^2} \times e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}} \times \frac{\sin\left(2\vec{k}.\overrightarrow{R_j} + \Phi_j(k)\right)}{R_j^2}$$

Où :

- $S_0^2$ est le facteur de réduction d'amplitude, permettant de rendre compte des interactions multiélectroniques.

- $N_j$ est la multiplicité des chemins de diffusion identiques. Il permet de déterminer le nombre d'atomes voisins identiques si $S_0^2$ est connu.
- $\left|f_j(\pi,k)\right|$ est l'amplitude de la fonction de rétrodiffusion du photoélectron.
- $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$ est le terme relatif au désordre. $\sigma^2$ est le facteur de Debye-Waller, qui contient deux contributions, une thermique et une structurale : $\sigma^2 = \sigma^2_{thermique} + \sigma^2_{structurale}$. Ce facteur peut donc être diminué en abaissant la température de l'échantillon (ce qui diminue le désordre lié à la température). L'exponentielle décroit fortement lorsque k augmente (qui explique la diminution des oscillations lorsque l'énergie augmente).
- $e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}}$ est lié à la perte d'énergie inélastique due au libre parcours moyen du photoélectron. $R_j$ est la distance atome absorbeur-atome diffuseur j, $\lambda(k)$ le libre parcours moyen.
- $\frac{\sin(2kR_j+\Phi_j(k))}{R_j^2}$ représente la phase du photoélectron, où $\Phi_j(K)$ représente le déphasage total. La distance $R_j$ joue sur la fréquence, la distance et l'amplitude des oscillations.

De plus, il existe différentes natures de diffusion du photoélectron dans le continuum :

- La diffusion simple, où le photoélectron fait un aller-retour schématiquement.
- La diffusion multiple, où le photoélectron passe schématiquement par plusieurs atomes avant de revenir à l'atome absorbeur.

L'utilisation de cette formule permet d'ajuster des données expérimentales à partir d'un modèle, généralement issu de données cristallographiques. Il suffit de connaitre les positions relatives des atomes autour de l'atome absorbeur pour ainsi calculer son spectre EXAFS théorique. Il est donc possible, à partir d'un spectre EXAFS, de connaitre le nombre, la nature, et la position des atomes proches de l'élément analysé. Lorsque la transformée de Fourier est appliquée au spectre EXAFS (du passage de l'espace réciproque à l'espace réel) le spectre obtenu peut être interprété comme étant l'image des distances interatomiques, avec cependant une correction de phase, notée Φ. La Figure 10 présente la transformée de Fourier (TF) du spectre EXAFS de la liebigite (en noir), avec son ajustement (rond rouge) réalisé à partir du logiciel ARTÉMIS (lui-même basé sur le code FEFF, qui permet de modéliser des spectres EXAFS à partir d'un modèle moléculaire, représenté en haut à droite). La partie réelle de la TF des différentes contributions utilisées lors de l'ajustement est présentée en couleur, et où l'interaction interatomique est représentée en bas de la figure.

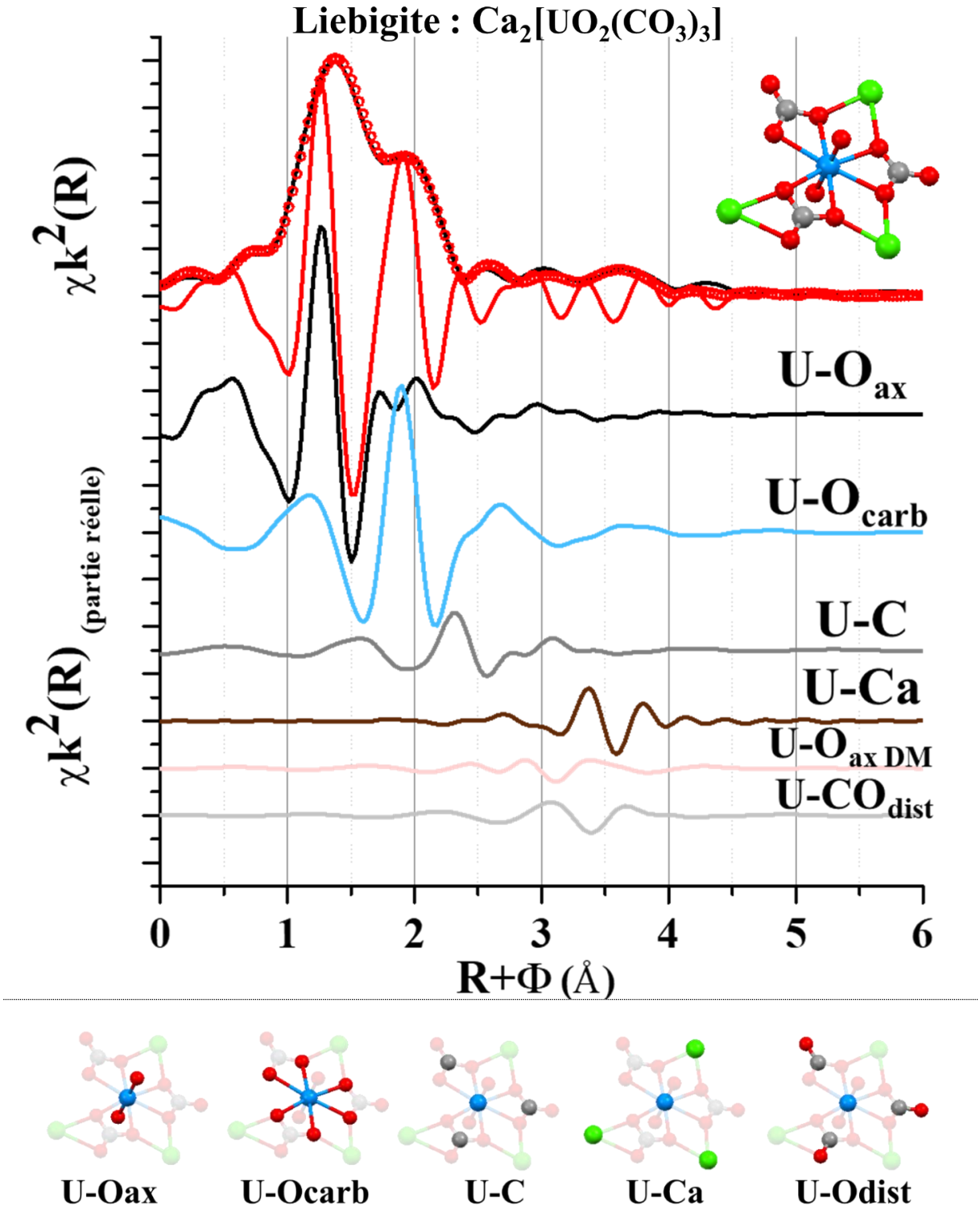



*Figure 10 : Transformée de Fourier et ajustement (en noir et rouge respectivement) du spectre EXAFS de la liebigite ($Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$) acquis au seuil $L_{II}$ de l'uranium. Est également représentée la partie réelle des différentes contributions utilisées lors de l'ajustement. En bas sont illustrées les différentes interactions entre l'uranium et son environnement chimique associées aux contributions.*

## d) Instrumentation

### *i. Le synchrotron SOLEIL*

Le synchrotron SOLEIL (pour ***S**ource **O**ptimisée de **L**umière d'**É**nergie **I**ntermédiaire du **L**URE*) est le synchrotron français inauguré en 2006. Au synchrotron SOLEIL, les électrons sont produits par un canon à électrons puis injectés dans un premier accélérateur linéaire jusqu'à ce qu'ils aient une énergie de 100 MeV, puis dans un second accélérateur qui est circulaire (le booster). Une fois que les électrons ont atteint leurs énergies nominales d'utilisation de 2,75 GeV, ils sont injectés dans l'anneau de stockage de 354 mètres de circonférence où ils seront utilisés pour produire des photons (voir représentation schématique du synchrotron en Figure 11). À l'intérieur de l'anneau, les électrons sont généralement stockés avec une intensité électrique de 450 ou 500 mA. Une injection toutes les trois minutes permet de pallier la perte du nombre d'électrons au cours du temps.

SOLEIL comprend 29 lignes de lumières. Selon leurs besoins, ces lignes de lumières utilisent des plages énergétiques allant de l'infrarouge lointain ($10^{-3}$ eV) aux rayons X durs ($10^{5}$ eV).

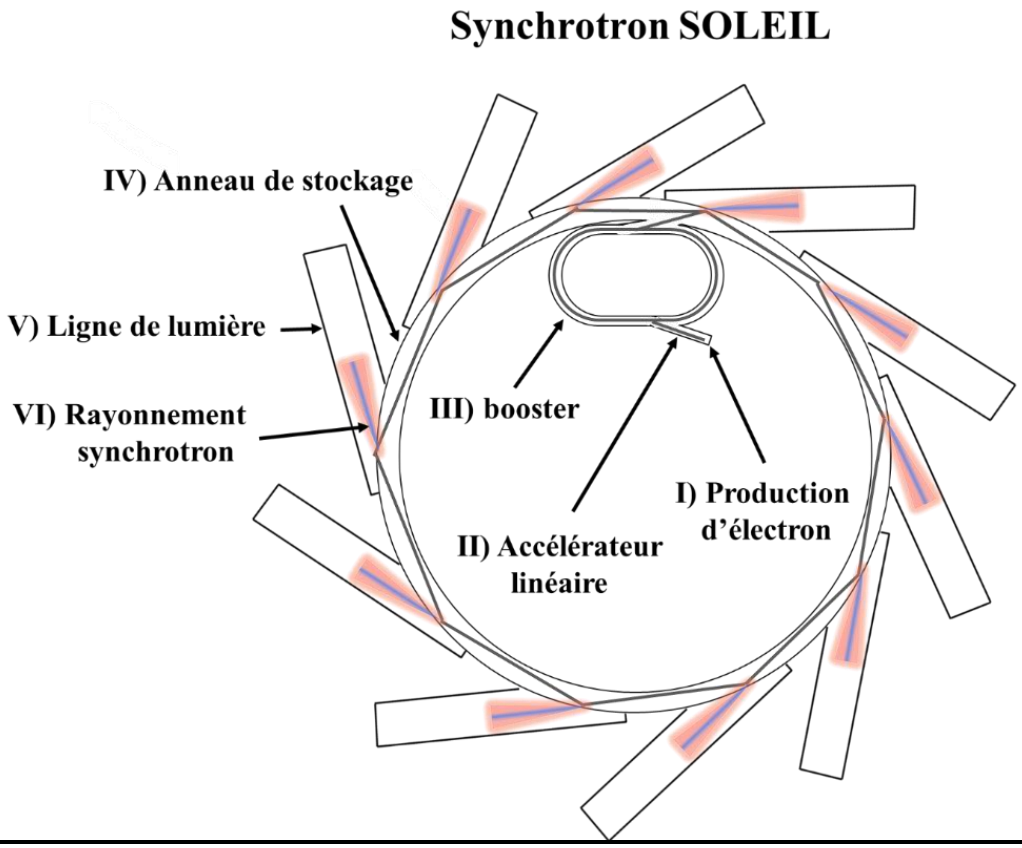



*Figure 11 : Représentation schématique du synchrotron SOLEIL. En gris est représenté le parcours des électrons. Le rayonnement synchrotron est présenté sous forme de halo dont le centre est de couleur bleue et la périphérie en rouge.*

### *ii. La ligne MARS*

#### *Présentation*

La ligne MARS (pour *Multi Analysis on Radioactive Samples*) est la seule ligne de lumière de SOLEIL dédiée à l'analyse d'échantillons radioactifs dont l'activité totale ne doit pas dépasser les $1{,}85.10^{11}$ Bq[25–27]. Cette spécificité nécessite que l'ensemble des échantillons radioactifs analysés soient doublement confinés avant leur arrivée au synchrotron. La ligne MARS est une ligne polyvalente, où de nombreuses techniques d'analyse sont disponibles (XANES, EXAFS, DRX, SAXS, cartographie XRF, etc.) dans la gamme des rayons X durs (entre 3,5 keV et 35 keV). Elle est essentiellement composée de 4 parties distinctes (voir Figure 12) :

- La cabane optique, qui comprend un miroir collimateur, d'un monochromateur et un bender, et d'un second miroir focalisant, qui permettent la mise en forme du faisceau.
- La cabane expérience où sont réalisées les analyses, qui est entièrement blindée pour recevoir les échantillons radioactifs. Elle comprend deux postes d'analyse (CX2 et CX3) où sont réalisés différents types d'analyses. De plus, des miroirs de type KB (Kirckpatrick-Baez) positionnés entre les postes d'analyses permettent la microfocalisation du faisceau (par l'intermédiaire de deux miroirs en rhodium et positionnés dans une boite sous vide) servant, entre autres, à cartographier des échantillons à l'échelle de quelques dizaines de micromètres.
- Une partie entreposage, contrôle et possible reconditionnement des échantillons (qui comprend également un sas d'entrée).
- La cabane de pilotage servant à piloter et contrôler à distance l'ensemble des moteurs électriques de position et d'acquisition.

Sur la figure n'est pas représentée la salle de pilotage principale, qui se situe à l'extrémité droite du schéma.

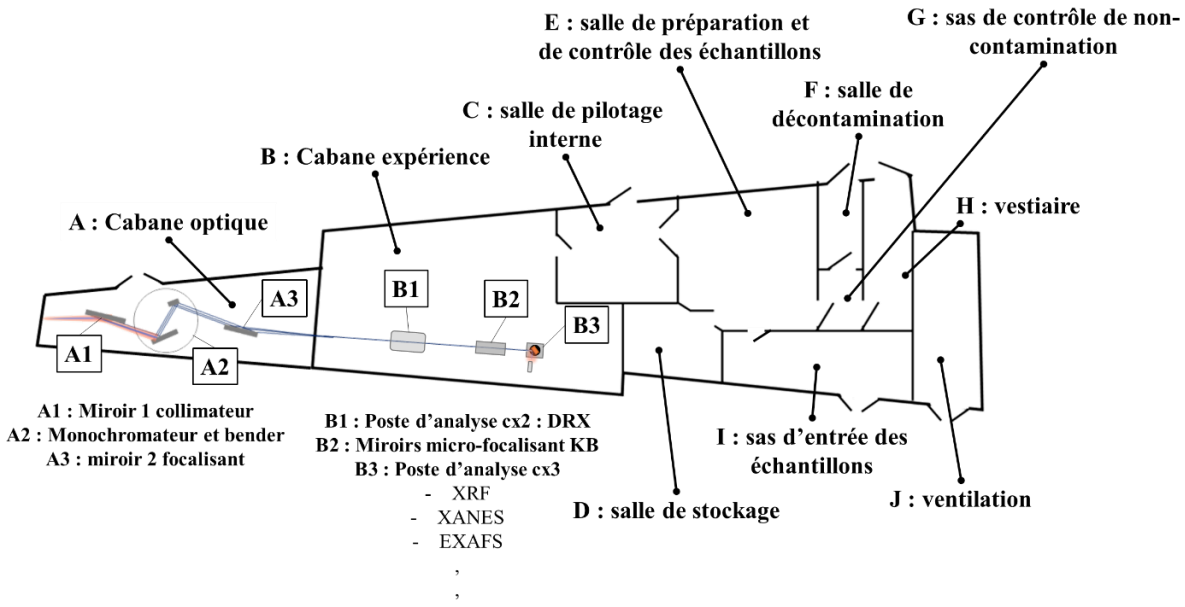



*Figure 12 : Plan de la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL. En bleu est représenté le parcours du faisceau de photons.*

### Détails des montages expérimentaux utilisés sur la ligne MARS

Les analyses réalisées sur la ligne MARS au cours de ce travail de thèse se sont focalisées sur la spéciation de l'uranium (XANES/EXAFS) et sur sa migration (cartographie XRF). Pour cela, deux montages ont principalement été utilisés sur le poste CX3 (voir Figure 13). Dans les deux cas, le signal du faisceau X incident était mesuré via deux moniteurs d'intensité (montage avec des photodiodes au silicium) positionnés le long de l'axe faisceau, tandis que le signal de fluorescence émis par l'échantillon est mesuré généralement par un détecteur multiéléments au germanium de haute pureté (HPGe) positionné à 90 ° (ce qui permet de minimiser la détection de la diffusion des rayons X provenant de l'échantillon) et refroidi à l'azote liquide[27].

- Dans le cas des analyses EXAFS et XANES en macrofaisceau (porte-échantillons « bulk »), les échantillons doublement confinés sont positionnés sur une platine motorisée (PEC2) permettant des mouvements de faibles précisions (≈ 100µm), mais de grandes envergures, de l'ordre de la dizaine de cm en vertical et en horizontal, de manière à pouvoir passer d'un échantillon à l'autre. Cette platine est elle-même fixée sur un goniomètre motorisé présentant entre autres une rotation, Rz, autour de l'axe vertical. Ainsi pour les analyses, le porte-échantillons (PE) est positionné à 45 ° par rapport au faisceau incident et au détecteur pour la fluorescence X. Le faisceau incident est généralement défocalisé afin de maximiser la zone d'analyse ce qui permet de

réduire des possibles distorsions du signal dues à des inhomogénéités locales de l'échantillon. Selon les besoins, les seuils $L_{II}$ et $L_{III}$ de l'uranium ont été sondés.

- Dans le cas des analyses XRF, XANES et EXAFS en microfaisceau, un porte-échantillon spécifique (« cryostat ») a été utilisé afin d'analyser des échantillons à basse température, et de maintenir une « chaine du froid » depuis leur préparation en laboratoire (voir Chap.III). Ce PE est généralement positionné sur un second type de platine motorisée (multiaxes) permettant des mouvements micrométriques, mais dont le mouvement est réduit à la dizaine de millimètres. La partie basse restant inchangée, le PE est aussi dans ce cas généralement orienté à 45 ° par rapport au faisceau incident et au détecteur pour la fluorescence X.

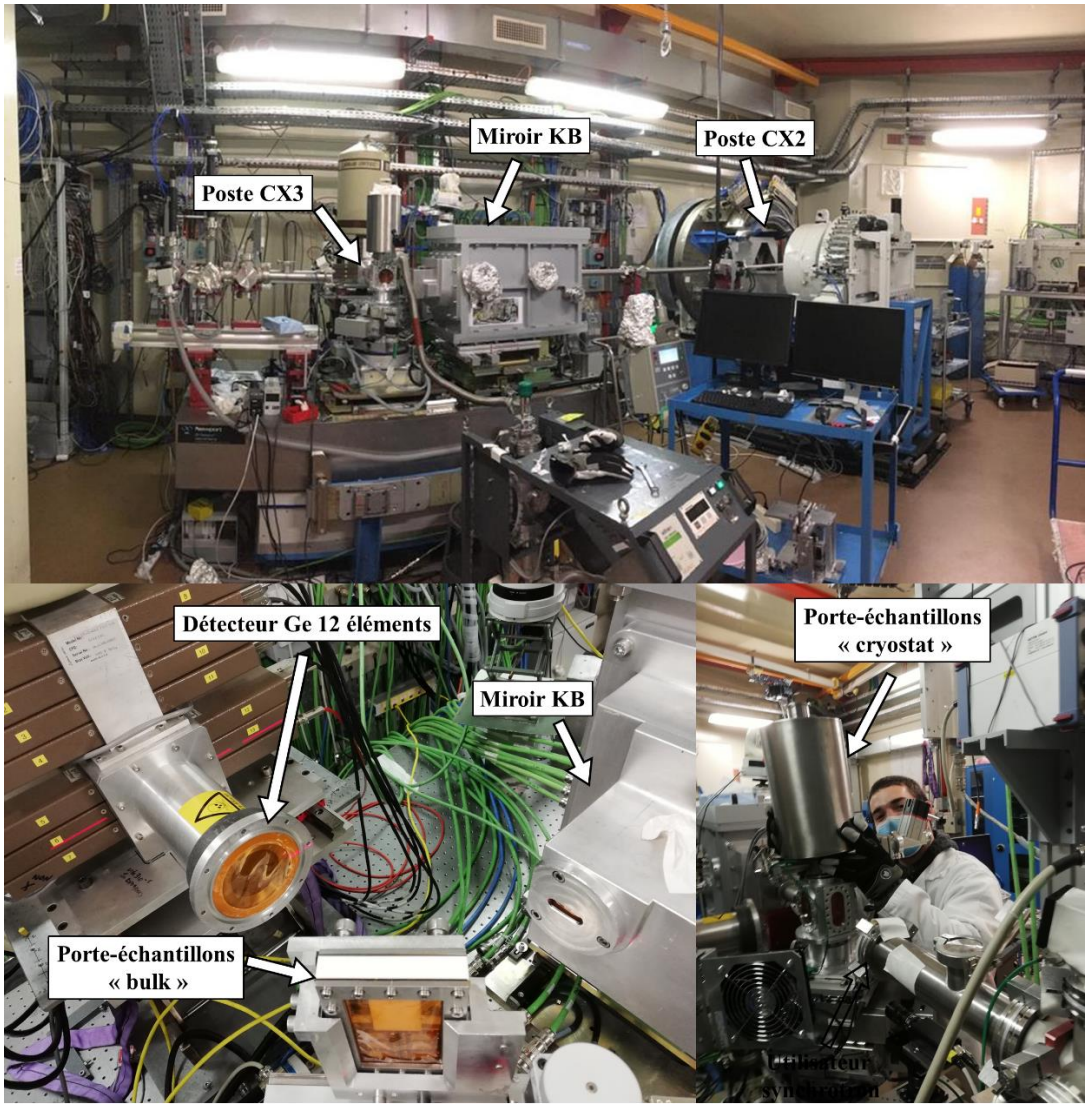



*Figure 13 : Photographies de la cabane expérience avec les principaux montages expérimentaux utilisés au cours de cette thèse.*

Le faisceau est microfocalisé grâce aux miroirs KB. Dans le cadre de nos analyses, nous avons utilisé ce dispositif dans deux configurations optiques différentes :

- Avec un premier réglage, qui est le réglage nominal, le faisceau en sortie de la cabane optique est focalisé à environ 2 m en amont du KB au niveau du poste CX2 et il est ensuite refocalisé sur le poste CX3 à la sortie du KB au niveau de la position échantillon. Par construction géométrique, ce réglage permet de minimiser la taille et de maximiser l'intensité du faisceau. Un jeu de fentes positionné au niveau de la focalisation principale (fentes expérience n.4) permet de « nettoyer » et réduire ultérieurement la taille du faisceau. Cette configuration permet donc un gain en photons, mais elle est plus sensible aux variations de position du faisceau en amont, notamment aux variations dues à de possibles effets thermiques (dilatation des fentes …) ou aux faibles déplacements lorsque l'énergie incidente est modifiée.
- Avec un second réglage, le faisceau en sortie de cabane est focalisé un peu plus en aval, plus proche des miroirs KB. Puisque le faisceau est défocalisé au niveau du foyer principal, ce réglage permet une stabilité accrue du faisceau au cours du temps et en fonction de l'énergie. Cependant, le flux de photons est moins important, ce qui peut être problématique dans le cas d'échantillons dilués et la taille du faisceau refocalisé par le KB est plus grande.

### e) Développements et optimisations

#### *i. Le mode flyscan : un gain de temps*

Le développement principal qui a eu lieu pendant ce travail de thèse concerne le déploiement d'un nouveau mode de balayage et d'acquisition des données appliqué aux cartographies XRF. Ce mode d'acquisition, appelé *flyscan*, déjà mis en place sur d'autres lignes à SOLEIL, est basé sur une synchronisation entre le temps d'intégration de plusieurs détecteurs (dans notre cas le détecteur de fluorescence et les moniteurs d'intensité) et un mouvement continu des moteurs, autrement dit, l'acquisition se fait de manière continue[28,29]. Avant la mise en place du *flyscan* sur MARS, les cartographies étaient réalisées en mode pas à pas, impliquant dès lors un temps mort important (mais constant pour un nombre de pas équivalent) provenant du déplacement pas-à-pas des moteurs. Le mode *flyscan* a permis de supprimer en grande partie ces temps morts, et donc de diminuer considérablement le temps total d'analyse. En effet, dans le mode

classique de cartographie, diminuer le temps d'intégration du signal de fluorescence réduit peu le gain de temps. Si l'on considère une cartographie de 1 cm² avec des pas de 50 µm en x et en z, diminuer le temps d'intégration d'un facteur 4 (de 1 seconde à 250 ms par exemple) fait passer la durée totale d'analyse de 19 h à 10 h 30 en mode normal (gain d'un facteur 1,8), et de 11 h 20 à 3 h en mode *flyscan* (gain d'un facteur 3,8). Pour un temps d'acquisition identique, la durée d'analyse totale est donc diminuée de plusieurs heures.

#### *ii. Post-traitement avancé des signaux de fluorescence X (SBscripts)*

Nous avons vu précédemment que les données issues des acquisitions de fluorescence X (qu'il s'agisse de cartographies ou de balayages en énergie pour le XAFS) ne sont fournies à SOLEIL de manière étendue que dans un format binaire spécifique et sans aucun post-traitement. Même si quelques logiciels existent permettant de post-traiter les fichiers NeXus (notamment PyMCA[30]), ils ne permettent pas de traiter aisément un grand nombre de spectres tels que ceux générés par nos manipulations. En effet, il n'existe pas (à notre connaissance) de logiciel permettant de traiter simultanément des centaines de fichiers NeXus.

Un des principaux biais dans le post-traitement des données de fluorescence est d'intégrer les pics de fluorescence d'intérêt sur une zone définie par des bornes fixes (voir Figure 6). En effet :

- L'intégration selon des bornes fixes peut entrainer l'acquisition de fluorescence parasite ou non désirée dans le signal final.
- L'intégration selon des bornes fixes ne prend pas en compte l'élargissement de la base de la gaussienne du pic de fluorescence. Ce point implique (1) une intégration accrue du bruit de fond si les bornes sont plus larges que le pic ; (2) une diminution des données d'intérêt si les bornes sont plus petites que la gaussienne.
- Cette méthode intègre généralement un pic de fluorescence, mais pas l'ensemble de celles résultant de l'ionisation d'une même couche électronique.

Le développement de programmes Python a permis de pallier ces biais. Le principe général repose sur deux programmes, le premier permettant la conversion du spectre MCA en énergie, et le second d'intégrer les fluorescences d'intérêt.

Le premier programme, *SBconvert*, permet de convertir les canaux en énergie soit en se basant sur des raies de fluorescence connues, soit sur le pic du diffusé du faisceau incident diffusé dont l'énergie est égale à celle au monochromateur. Pour le moment, ce programme fait une conversion linéaire, ce qui n'est pas en toute rigueur exact, mais qui est une bonne approximation lorsque les énergies sont proches. De plus, ce programme permet d'extraire la

résolution en énergie du détecteur utilisé en ajustant l'écart-type (paramètre σ) de la gaussienne du pic de fluorescence d'une référence. En effet, la largeur d'un pic de fluorescence est directement reliée à la résolution du détecteur et sera la même, quelle que soit la fluorescence mesurée. Ce premier programme extrait donc un taux de conversion (en eV par canal) et un paramètre de résolution (en eV) qui seront directement récupérés par le second programme.

À partir d'une base de données regroupant à la fois l'énergie et le rendement de l'ensemble des fluorescences des éléments chimiques, et des paramètres extraits par le premier programme, le second programme, *SBintegrate*, va ajuster directement le spectre MCA avec les fluorescences. Cette approche permet de :

- Déconvoluer des pics de fluorescence proches non discriminés et donc intégrer seulement les données d'intérêt ;
- Moduler les bornes d'intégrations selon l'intensité de fluorescence et donc optimiser l'acquisition des données réelles (hors bruit de fond) ;
- Mieux interpréter le spectre de fluorescence en attribuant l'ensemble des pics aux éléments dont ils sont issus ;
- D'intégrer l'ensemble des fluorescences provenant d'un même seuil d'absorption (raie $L_{\alpha 1}$ et $L_{\beta 2}$ pour le seuil $L_{III}$ de l'uranium par exemple).

Ce second programme permet donc de produire des fichiers .csv, directement utilisables par des logiciels de traitement du spectre EXAFS comme ATHÉNA.

#### *iii. Space-Resolved XANES mapping et post-traitements associés.*

Le principe général de cette méthode est d'acquérir un spectre XANES sur chaque pixel d'une cartographie. Expérimentalement, cela consiste à acquérir plusieurs fois la même cartographie en modifiant l'énergie du faisceau X incident. Dès lors, il est possible de reconstituer le spectre XANES en intégrant le pic de fluorescence d'intérêt acquis sur chaque pixel. L'intérêt principal de ce développement méthodologique est de pouvoir observer des variations du seuil analysé (notamment du degré d'oxydation) le long d'une ligne au sein d'un échantillon où s'opèrent des réactions d'oxydoréductions. Ainsi, il possible d'acquérir le XANES de chaque pixel d'une cartographie, dans un temps beaucoup plus court que dans l'approche inverse (faire un XANES pour chacune des positions de la cartographie).

L'analyse des données résultant de cette technique a nécessité le développement de scripts pythons supplémentaires permettant le traitement de centaines de fichiers NeXus.

Le premier programme, *SB_map_extract*, permet d'extraire des données brutes la fluorescence d'intérêt seule, et de créer un nouveau fichier au format .csv de type XYZ, où XY sont les coordonnées de la cartographie, et Z la valeur de l'intégration du pic de fluorescence. Ce premier programme est une extension du programme *SBintegrate*, qui permet d'intégrer la fluorescence d'intérêt de chacun de pixels d'une cartographie.

Un second programme, *SB_XANES_map*, permet de reconstituer le spectre XANES en récupérant la valeur Z de la position XY de chaque fichier .csv. Une fois ces étapes réalisées, il est possible d'analyser l'évolution des XANES dans l'espace.

La Figure 15 présente un schéma général des différents programmes développés au cours de cette thèse.

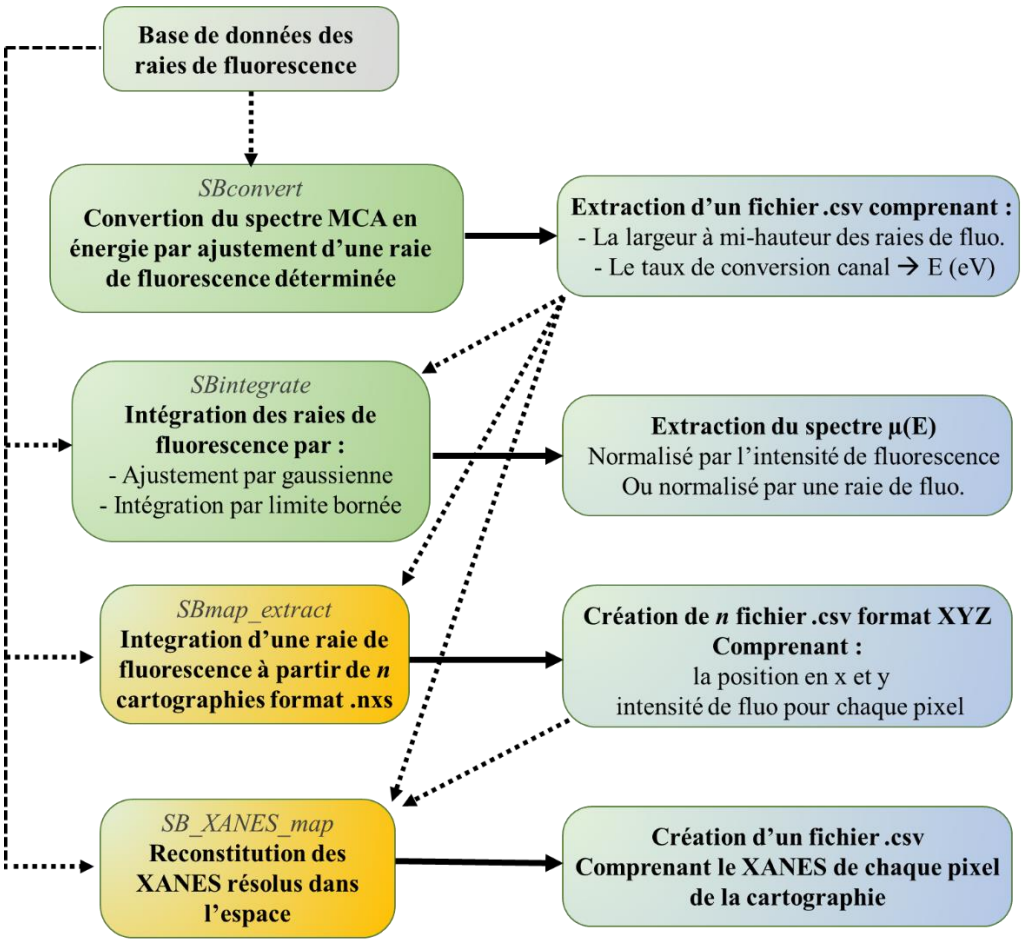



*Figure 14 : Schéma représentatif du fonctionnement des différents programmes python que j'ai mis en place au cours de cette thèse. Les cadres verts sont relatifs aux analyses de la fluorescence et du spectre de l'absorption, les cadres jaunes aux cartographies, et les bleus aux différents fichiers créés par les programmes. Les flèches pleines indiquent la création d'un ou de plusieurs fichiers, et les flèches en pointillés indiquent l'utilisation d'un ou de plusieurs fichiers par le programme python en question.*

#### *iv. La normalisation des données en microfaisceau*

Une petite optimisation méthodologique que nous avons pu mettre en place concerne la normalisation des données de fluorescence en microfaisceau (à la fois pour les cartographies et surtout pour les analyses EXAFS et XANES).

Comme nous l'avons indiqué précédemment, lors de l'acquisition d'un spectre XAFS en fluorescence, il est nécessaire de normaliser l'intensité de fluorescence par celle du flux de photon incident. Or sur la ligne MARS, les moniteurs d'intensité sont tous en amont des miroirs KB car il n'y a physiquement pas de place pour en positionner un en entre la sortie du KB et le porte-échantillon (un projet pour mettre en place un moniteur d'intensité et de position compact est prévu). Il n'est donc pas possible lors des manipulations en microfaisceau de normaliser le signal au plus près de l'échantillon. Ce point a pu être corrigé de manière spécifique dans le cas des analyses au seuil $L_{II}$ de l'uranium (énergie incidente aux alentours des 20 keV) en normalisant la raie de fluorescence $L\beta_1$ issue du seuil $L_{II}$ de l'uranium par la raie de fluorescence $L\alpha_1$ qui est issue du seuil $L_{III}$ (car celui-ci, dans le domaine des 20 keV, ne dépend plus que de l'intensité du faisceau incident). Cette approche a permis de corriger des pics inexpliqués (semblables à des pics des diffractions) dans le spectre $\mu(E)$.

## III. La Spectroscopie Laser à Résolution Temporelle

### a) Principe général

La Spectroscopie Laser à Résolution Temporelle (SLRT, TRLFS en anglais, pour Time-Resolved Laser-induced Fluorescence Spectroscopy) est une technique d'analyse basée sur la mesure au cours du temps de la fluorescence émise par un échantillon dans les longueurs d'onde du visible. Le principe est d'exciter par un laser les couches électroniques de valence d'un élément fluorescent, liquide ou solide, et d'acquérir la fluorescence induite durant un temps *t* avec un décalage *d* par rapport au pulse du laser. Il est alors possible, en jouant sur ces deux paramètres, d'isoler des fluorescences ayant des temps de vie différents et de les relier à la spéciation de l'élément fluorescent de l'échantillon (Figure 15). En effet, les longueurs d'onde de fluorescence et les temps de vie associés sont caractéristiques d'un environnement chimique donné.

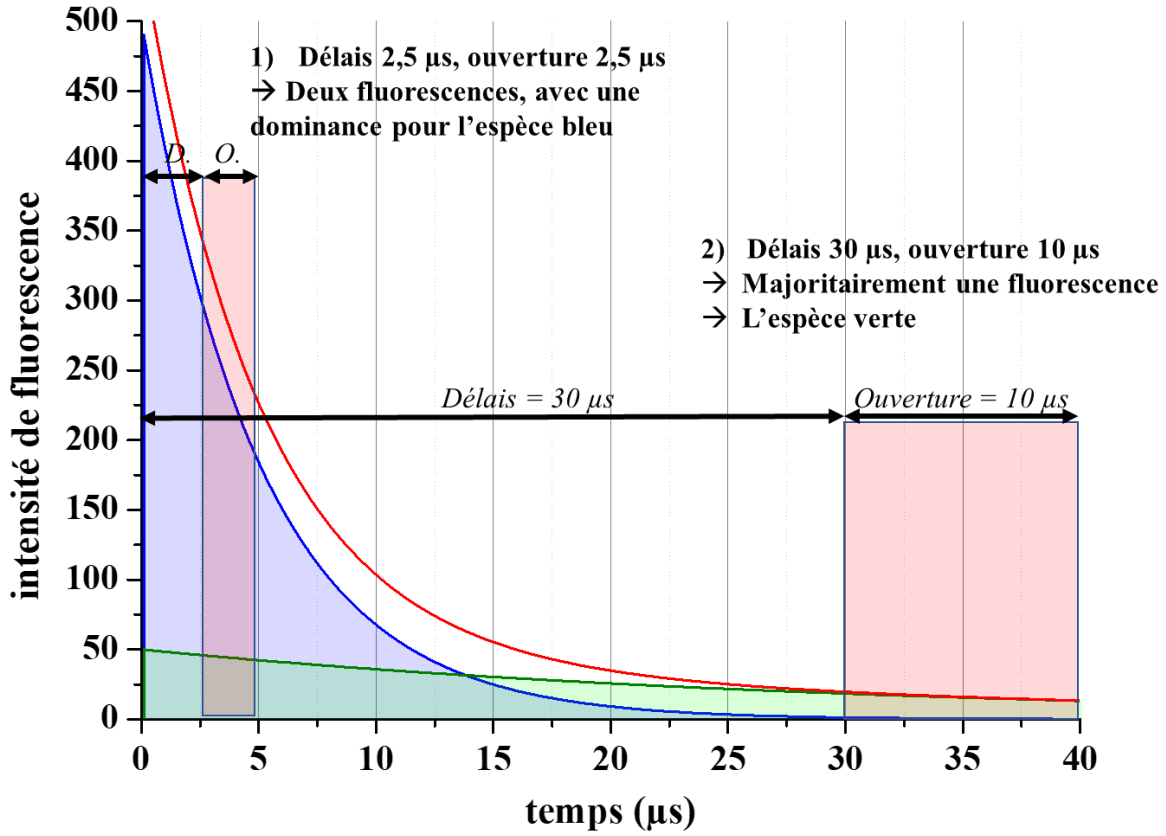



*Figure 15 : Graphique représentant l'intensité de fluorescence de deux espèces hypothétiques (l'espèce verte, peu fluorescente, et ayant un temps de vie de fluorescence de 30 µs, et l'espèce bleue, très fluorescente, et ayant un temps de vie de 5 µs). Le trait rouge représente la somme des deux fluorescences. En jouant sur les paramètres d'ouvertures et de délais, il est possible d'isoler certaines fluorescences.*

Dans le cas spécifique de l'uranium, cet élément peut fluorescer lorsqu'il est au degré d'oxydation +VI, et donc sous forme d'ion uranyle $UO_2^{2+}$. Sa fluorescence provient de la relaxation vibrationnelle des deux triples liaisons U≡O induite par l'excitation d'un électron de valence. Deux transitions sont observées, pour quatre niveaux vibrationnels, ce qui engendre une fluorescence caractérisée par 5 à 6 pics de fluorescence (voir la Figure 16). L'environnement chimique de l'uranium va influencer l'écart en énergie entre les deux niveaux électroniques, ce qui engendre un déplacement des raies du spectre de fluorescence, ainsi qu'une modification du temps de vie de fluorescence.

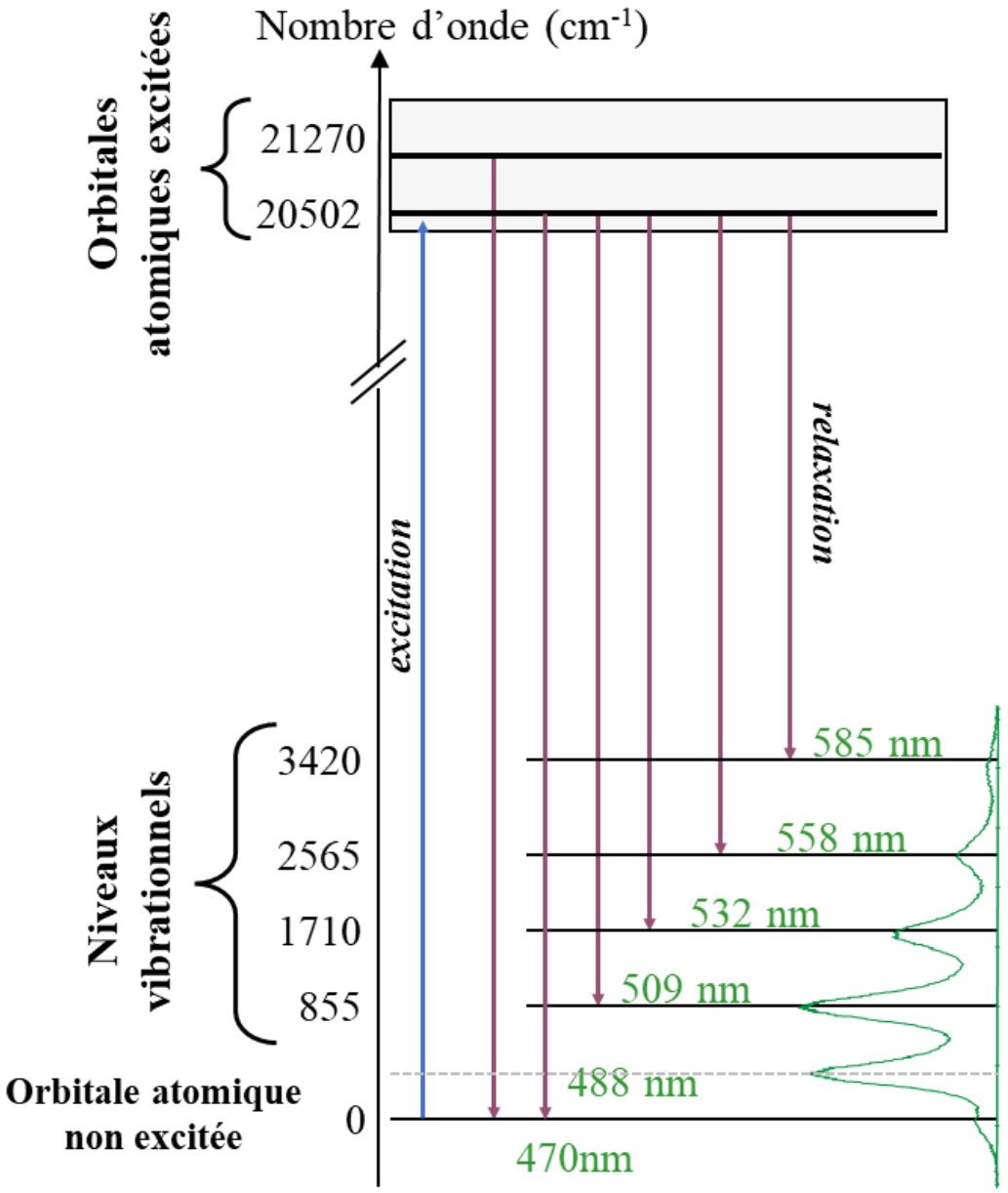



*Figure 16 : Schéma représentant les niveaux électroniques et vibrationnels à l'origine de la fluorescence de l'uranium. On y observe les 6 longueurs d'onde de fluorescence.*

À titre d'exemple, la Figure 17 présente le spectre de fluorescence de l'ion uranyle libre en solution avec la décroissance de fluorescence associée.

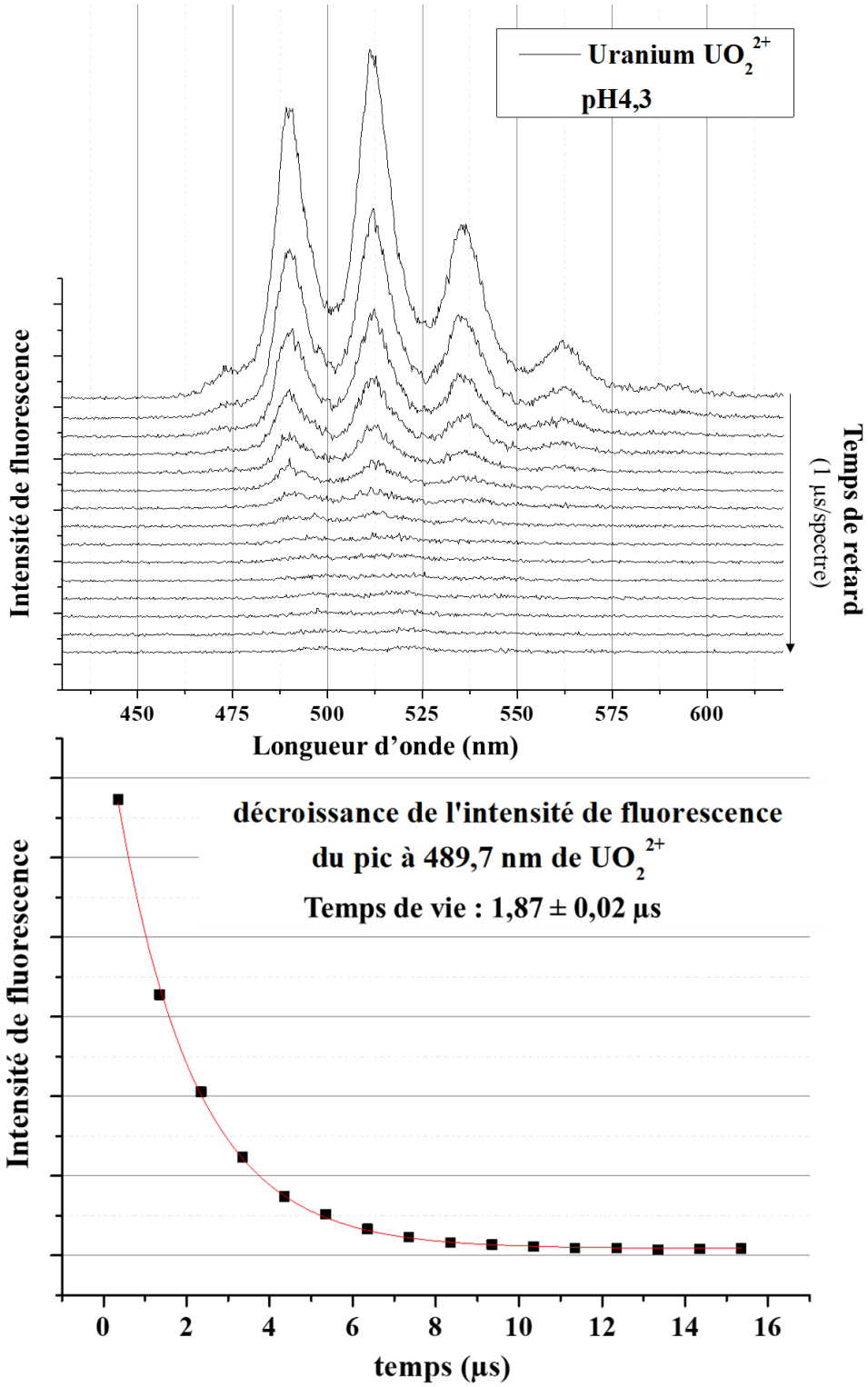



*Figure 17 : Spectre de fluorescence d'une solution d'uranium à $2.10^{-6}$mol.$L^{-1}$ à un pH de 4,3. Paramètres d'acquisition : temps de retard 1,35 µs, temps d'ouverture 1 µs ; pas de temps : 1 µs. Variation de l'intensité de fluorescence du même échantillon au cours du temps.*

Il n'existe cependant pas de modèle prédictif, qui, à partir d'une spéciation déterminée, permettrait de modéliser le spectre et le temps de vie de fluorescence. L'étude de la spéciation de l'uranium par SLRT s'effectue donc par comparaison, entre des spectres expérimentaux et des spectres de référence[31–33]. En Annexe est présentée une base de données répertoriant une cinquantaine de spectres SLRT de références issues de la littérature. Il y a cependant quelques précisions à apporter :

- Il existe des formes chimiques de l'uranyle qui ne fluorescent pas, ou qui ont des rendements de fluorescence trop faibles pour être détectés.
- La SLRT est qualitative et non quantitative. Les rendements de fluorescence peuvent différer de plusieurs ordres de grandeur entre différentes espèces. Par conséquent, l'étude d'échantillons polymorphes peut être complexe, car une espèce minoritaire peut présenter une fluorescence plus importante que l'espèce majoritaire. Il peut s'avérer nécessaire de coupler cette technique avec d'autres analyses qualitatives ou quantitatives.
- Le phénomène de quenching (extinction) peut entrainer des biais d'interprétation. Ce phénomène, engendré par des variations physico-chimiques du milieu (pH, température, présence de fluorophores telle que la matière organique[34]) modifie les rendements de fluorescence des éléments étudiés.

L'apport majeur de la SLRT est qu'elle permet de différencier des environnements chimiques de l'uranium qui peuvent être structurellement très proches. En d'autres termes, l'analyse SLRT peut différencier des espèces présentant des spectres EXAFS similaires.

### b) Montage

La SLRT utilisée dans le cadre de ces travaux de recherche (Figure 18) est composée d'un laser (modèle Surelite Quantel, délivrant environ 10 mJ d'énergie dans une impulsion de 10 ns avec une fréquence de répétition de 10 Hz) de type Nd-YAG (pour Yttrium Aluminium Garnet, ou grenat d'yttrium et d'aluminium en français) dont la longueur d'onde d'émission est de 1064 nm (soit environ 1,2 eV). Afin d'exciter les couches externes de l'uranium, un module optique sélectionne spécifiquement la troisième harmonique de ce laser, qui émet donc à environ 355 nm (≈ 3,5 eV). Un jeu de miroirs dévie ensuite les photons sur l'échantillon. Deux porte-échantillons ont été utilisés, l'un spécifique à l'étude des solides où l'échantillon est placé dans une cuve orientée à 45 ° selon l'axe optique, mais également à 45 ° selon son plan afin de dévier le faisceau direct des détecteurs. Le second porte-échantillons est dédié à l'étude des liquides et permet une régulation de température. Deux détecteurs sont disponibles pour ce montage, un photomultiplicateur utile à l'analyse des temps de vie de fluorescence, et une caméra iCCD (*intensified charge coupled device*, spectrofluomètre *FP920* commercialisé par la société *Edinburgh Instruments*) pour l'acquisition du spectre de fluorescence. La caméra est refroidie à -20 °C par effet Peltier pour minimiser le bruit de fond. Un boitier BNC permet de synchroniser l'ensemble de l'appareillage, des pulses du laser à l'acquisition de la caméra. La Figure 18 représente schématiquement le montage de principe d'une SLRT (non spécifique à celle utilisée).

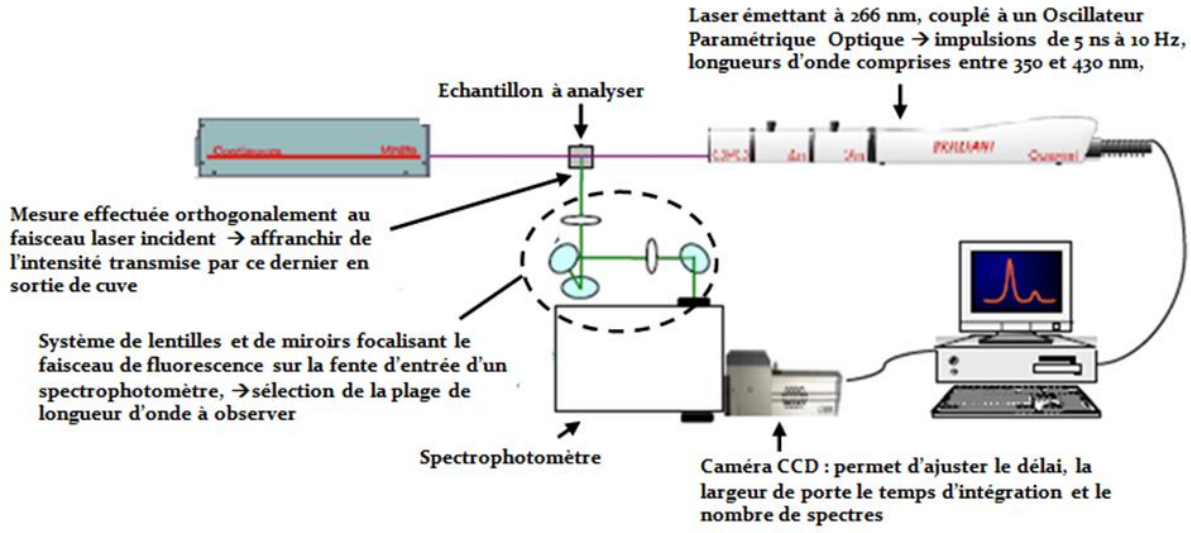



*Figure 18 : Schéma représentatif du montage général d'une SLRT*

### c) Acquisition et traitement de données

L'acquisition des données se fait par l'intermédiaire du logiciel F900 (*Edinburgh Instruments).* Pour l'ensemble des échantillons analysés, une première investigation est réalisée afin de déterminer la présence de plusieurs fluorescences. Dans ce cadre, les durées d'acquisition allant de la dizaine de nanosecondes à quelques centaines de microsecondes et les délais par rapport à l'excitation (du même ordre de grandeur que l'acquisition) sont explorés afin d'optimiser l'extraction du spectre de fluorescence d'une forme chimique (voir Figure 15).

Les données sont par la suite déconvoluées par une somme de gaussiennes, réalisée par le logiciel ORIGIN™. Les temps de vie de fluorescence sont calculés par l'ajustement d'une ou plusieurs exponentielles décroissantes de formule générale $I = \sum A_0 e^{-\frac{x}{t}}$ où $I$ est l'intensité de fluorescence, $A_0$ le facteur près exponentiel, $x$ le temps (par rapport au pulse du laser), et $t$ le temps de vie de fluorescence. La Figure 19 présente l'exemple de déconvolution du spectre SLRT de $UO_2^{2+}$ libre en solution acide. Les spectres présentés tout au long de ce manuscrit ont été ajustés à partir des 5 raies de fluorescence principales de l'uranyle, car l'émission à environ 580 nm n'est généralement pas suffisamment intense pour être déconvoluée.

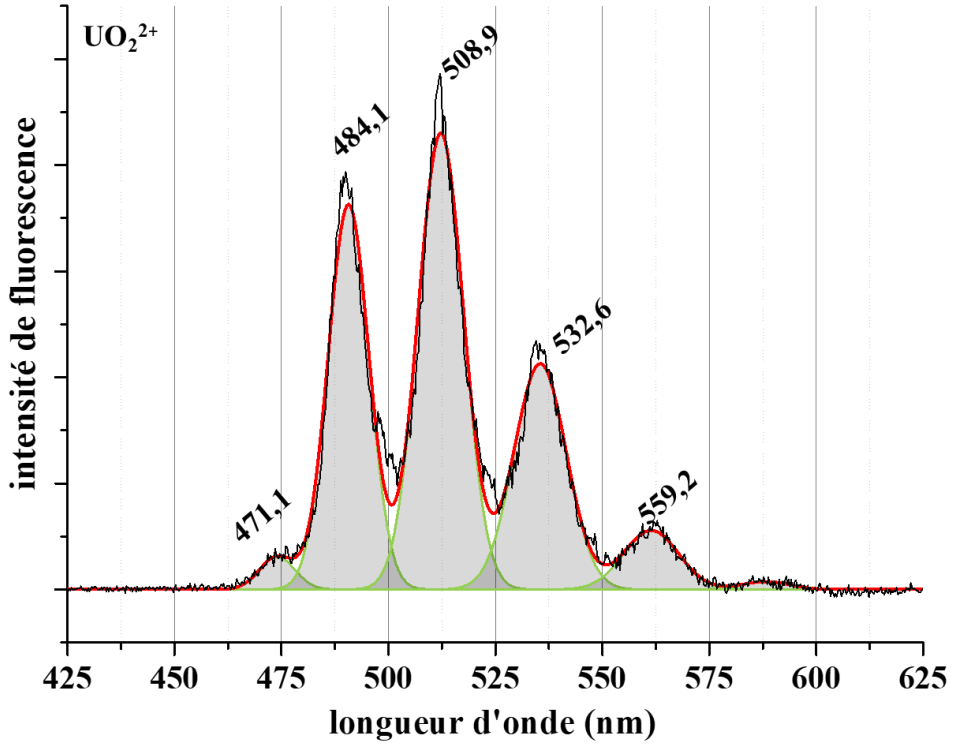



*Figure 19 : Spectre SLRT de l'ion uranyle libre en solution, déconvolué par 5 gaussiennes.*

# Chapitre II

# Étude d'un sol marqué à l'uranium

*Ce chapitre débutera par une description du contexte de l'étude. Une fois le contexte géochimique établi, une revue bibliographique du comportement de l'uranium dans ces conditions environnementales et expérimentales spécifiques sera réalisée. Une fois que le sujet de recherche sera cadré, les résultats portant sur la spéciation et la migration de l'uranium d'origine anthropique dispersé dans l'environnement seront présentés et discutés.*

# I. Description du site étudié

## a) Contexte général

Cette étude s'intéresse aux mécanismes de migration de l'uranium dans un environnement carbonaté. Les roches sédimentaires composant le substratum sont essentiellement crayeuses et se sont formées durant le crétacé supérieur (≈ -100 à -65 millions d'années). La nature crayeuse de la roche mère provient d'une sédimentation en milieu marin peu profond qui s'est opérée durant des dizaines de millions d'années. Les sols développés sur le substrat crayeux du site varient localement, mais sont principalement constitués de rendosols ou calcosols généralement caractérisés par un horizon de surface Aca (selon le référentiel pédologique de 2008[35]) peu épais, mesurant quelques dizaines de centimètres au plus, siège de l'humification, et qui correspond à la partie supérieure d'un sol carbonaté formé par une activité biologique limitée dans une matrice contenant plus de 50 % de $CaCO_3$. Ces deux types de sols se différencient par la présence d'un second horizon plus profond, noté Sca, qui résulte de l'altération chimique des minéraux primaires du substrat géologique (hydrolyse, oxydation, etc.), et qui est caractéristique des calcosols. La cryoturbation, la solifluxion et les activités humaines ont provoqué une très forte déstructuration de premières dizaines de centimètres du sol, allant parfois localement jusqu'à plusieurs mètres de profondeur s'accompagnant de teneurs en fer importantes au niveau des horizons de surface.

Le dépôt initial se présente sous forme d'éclats d'uranium solides et de poussières qui constituent le « terme source » du marquage environnemental.

Ce terme source a subi ensuite l'altération naturelle liée à l'exposition aux intempéries pendant plusieurs dizaines d'années. L'uranium a donc subi durant cette période tout un ensemble de réactions physico-chimiques dans des conditions très diverses, qui sera discuté dans la deuxième partie de ce chapitre. Avant d'aborder ce point, les éléments de contexte hydrogéologiques et géochimiques seront détaillés afin de cadrer la recherche bibliographique associée au comportement de l'uranium dans un environnement naturel.

### b) Contexte hydrogéologique et géochimique

Les investigations menées sur les caractéristiques géologiques des zones concernées par la problématique des sols marqués[37–43] montrent que le sol s'étend sur les 60 premiers centimètres de profondeur environ, et repose sur le substrat crayeux qui est cryoturbé (altération due au cycle de gel et de dégel durant les périodes glaciaires) sur environ 4 m de profondeur[38]. La roche mère du substrat géologique, principalement constituée par les craies campaniennes (environ 84 à 72 millions d'années), est présente sur plusieurs dizaines de mètres de profondeur[38]. La craie a une porosité matricielle d'environ 40 % et une porosité de fracturation de 1 à 2,5 %[39,40]. Les propriétés physico-chimiques de l'eau souterraine sont rapportées par Gillon *et al.*[40] et montre un pH moyen de 7,2 ± 0,3, une conductivité de 466 ± 147 µS.cm$^{-1}$, et un potentiel redox de 437 ± 61 mV. La composition chimique est de type bicarbonaté calcique, essentiellement dominée par les ions d'hydrogénocarbonate $HCO_3^-$ (3,8 ± 1,2.10$^{-3}$ mol.L$^{-1}$) et le calcium dissous $Ca^{2+}$ (2,2 ± 0,8.10$^{-3}$ mol.L$^{-1}$). Les autres anions et cations majeurs ont une teneur inférieure à 10$^{-3}$ mol.L$^{-1}$.

### c) Propriétés du sol et du substrat du site

Les analyses discutées ci-dessous proviennent d'échantillons prélevés dans un profil vertical réalisé dans un sol crayeux naturel marqué par de l'uranium. Dans un premier temps, seules les données relatives aux compositions chimiques et minéralogiques seront exposées, sans aborder les questions relatives à l'uranium. Ce point sera discuté lors de la présentation des résultats liés à l'analyse de sa spéciation.

#### *i. Composition chimique du sol et du substrat*

Les prélèvements ont été réalisés dans un sol carbonaté de type rendosol-calcosol. L'ensemble des données présentées ci-dessous sont issues des analyses réalisées par l'INRAE. L'analyse de la composition chimique en élément majeur a été réalisée tous les 10 cm, de la surface jusqu'à 100 cm de profondeur. Puis, des échantillons ont été prélevés à 200 cm, 500 cm. Ces prélèvements et analyses sont complétés par d'autres échantillons de matrice crayeuse représentatifs de la roche mère provenant d'une zone exempte de marquage. La Figure 20 regroupe les teneurs massiques en Fe, Al, Si, calcaire total et matière organique dans la matrice en fonction de la profondeur. Une diminution rapide de la teneur en matière organique en fonction de la profondeur est observée, alliée à une augmentation rapide de la teneur en calcaire totale, pour tendre vers près de 97% à 1 m de profondeur. La transition entre le sol et le substrat est comprise entre 40 et 70 cm. Au-delà, les différentes teneurs varient très peu, on peut donc

considérer, à partir de cette profondeur, que la matrice est constituée que du substrat calcaire. Un tableau regroupant l'ensemble des analyses élémentaires des échantillons du site est présenté en Annexe 1.

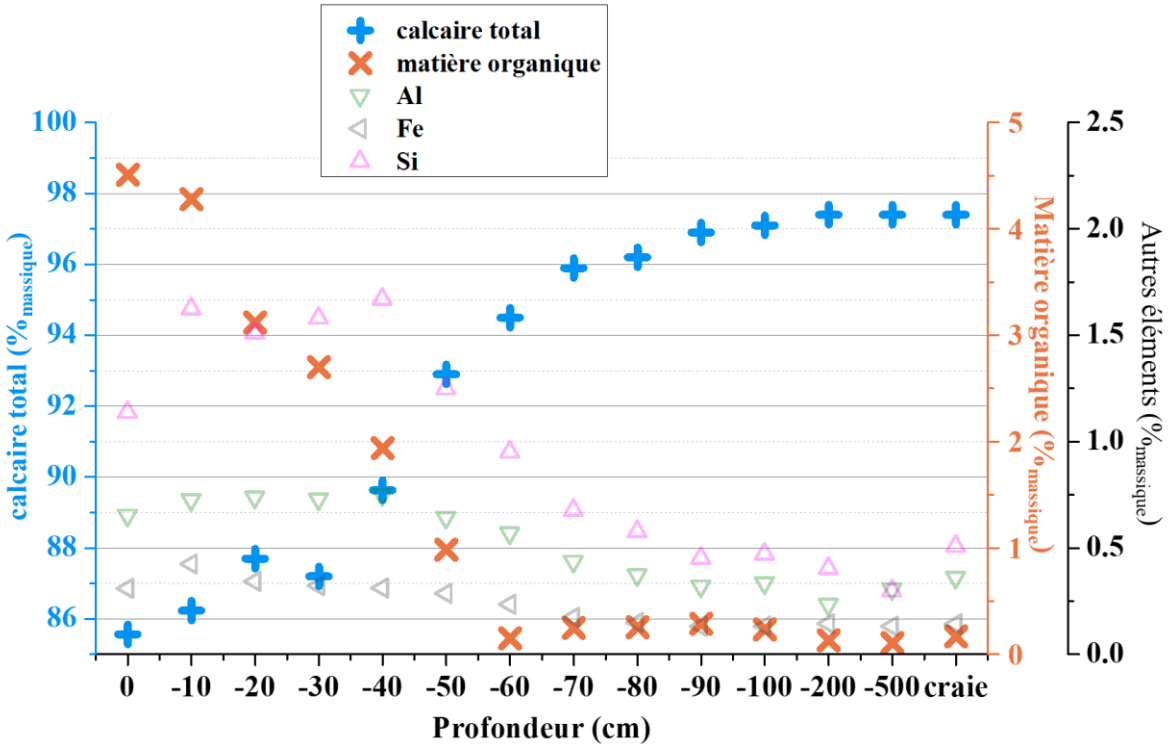



*Figure 20 : Distribution massique des principaux composants présents dans le sol et substrat du site étudié. L'échantillon « craie » est considéré comme représentatif du substrat du site. Les composants regroupés dans le graphique sont le calcaire total ($CaCO_3$, en bleu), la matière organique (en marron), et l'aluminium, le fer et le silicium en vert, gris et mauve respectivement.*

### *ii. Cortège minéral du sol et du substrat*

Le cortège minéral de chaque échantillon du site a été calculé à partir de l'analyse élémentaire sur laquelle a été appliqué un bilan de masse. Les phases minérales les plus courantes dans ce type d'environnement[40] ont été utilisées dans le calcul des masses, dont les résultats sont présentés sur la Figure 21. Afin d'alléger la représentation graphique, les différents composants de la matrice ont été regroupés en famille. Les carbonates sont essentiellement associés à la calcite ($CaCO_3$) et la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$), qui représente plus de 85 $\%_{mass.}$ du cortège minéral du sol, et jusqu'à 97 $\%_{mass.}$ en profondeur (en bleu sur la figure). En vert sont regroupés les silicates, aluminosilicates, et les oxydes d'aluminium, comprenant : i) les feldspaths et les micas (regroupant les microclines $KAlSi_3O_8$, les phlogopites $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$, les plagioclases $NaAlSi_3O_8$), ii) la kaolinite ($Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$), iii) la gibbsite ($Al(OH)_3$) et enfin

les oxy(-hydroxyde) de fer (en gris). Le Tableau 2 de l'Annexe 1 regroupe le détail des estimations de distribution de ces différents composés.

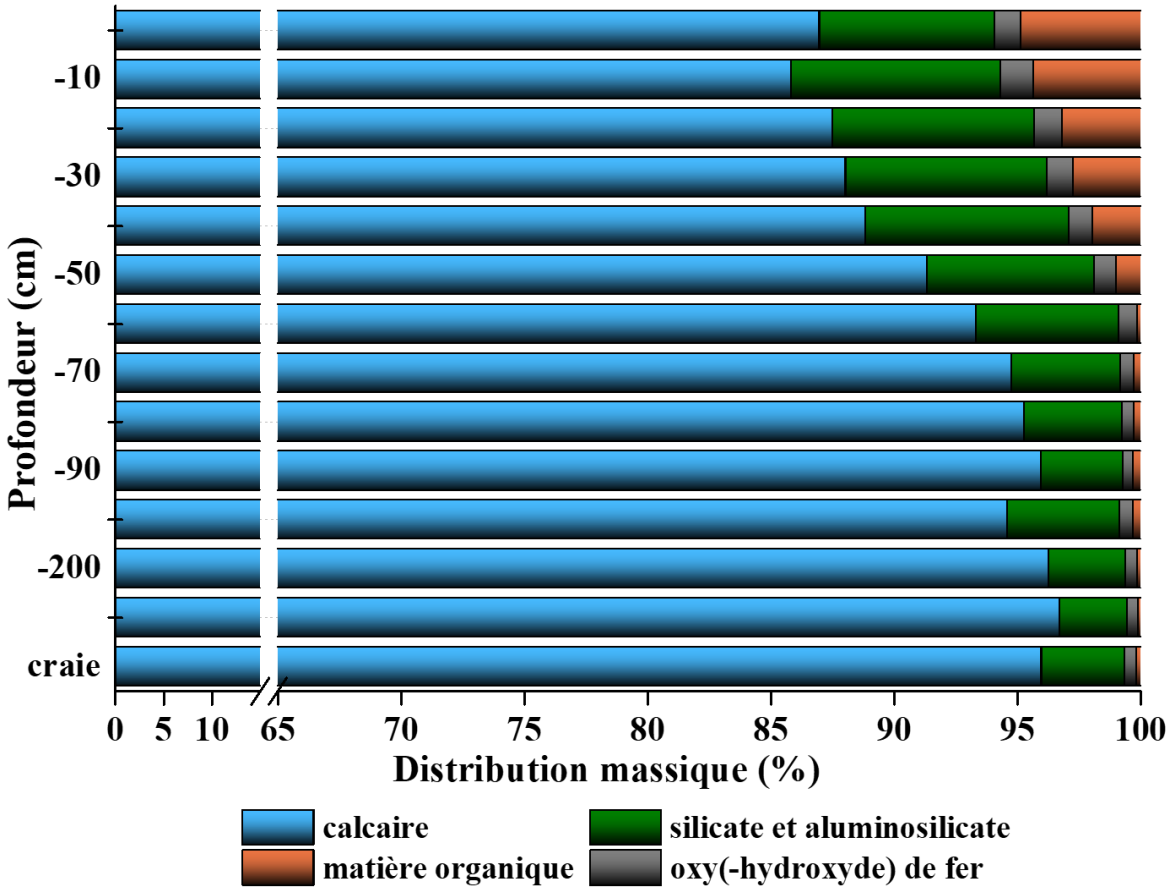



*Figure 21 : Évolution des cortèges minéralogiques estimés dans les sols et roches du site étudié en fonction de la profondeur.*

La phase carbonatée (essentiellement composée de calcite) est donc le constituant principal du cortège minéralogique dans les sols et les roches, quelle que soit la profondeur. La famille des silicates et aluminosilicates constitue environ 8-9 % de la masse totale de la partie superficielle du sol, et décroit jusqu'à 3-4 % en profondeur. Les oxy(-hydroxydes) de fer forment quant à eux 1 % du cortège minéral en surface, et environ 0,5 % en profondeur.

### *iii. Autres caractéristiques physico-chimiques du sol et du substrat*

La partie « sol » du substrat présente une capacité d'échange cationique effective ($CEC_{eff}$) d'environ $10^{-1}$ mol.kg$^{-1}$ qui décroit avec la profondeur jusqu'à atteindre la valeur de 1,5 $10^{-2}$ mol.kg$^{-1}$ au-delà de 80 cm de profondeur. Les valeurs hautes mesurées dans l'horizon Aca proviennent en grande partie de la matière organique qui a une $CEC_{eff}$ particulièrement élevée[45]. La granulométrie de cet horizon est de type argilolimoneux où 88 % des éléments du sol ont

une taille inférieure à 20 µm (41 % < à 2 µm, l'argile, et 47 % compris entre 2-20 µm, le limon). Les autres constituants du sol sont composés d'éléments de type limon grossier (6 %, 20-50 µm), sable fin (4 %, 50-200 µm) et sable grossier (2 %, 0,2-2 mm). Le substrat présente quant à lui une granulométrie légèrement différente, avec davantage d'éléments de la classe granulométrique des sables fins (11 %), et moins d'argiles (33 %), les autres valeurs étant identiques.

La surface et le sous-sol étudiés présentent deux zones distinctes ayant des compositions chimiques et minéralogiques différentes. La première zone, qui correspond à la partie superficielle du sol, et plus précisément à l'horizon Aca, est caractérisée par une granulométrie fine et une teneur en matière organique allant jusqu'à environ 5 % de la masse totale. Le cortège minéral est quant à lui constitué à plus de 85 % de carbonates, complété par des silicates et aluminosilicates et environ 1 % d'oxy(-hydroxyde) de fer. La seconde zone correspond au substrat crayeux faiblement altéré, de granulométrie moins fine et qui contient plus de 95 % de carbonate de calcium, et une teneur en matière organique environ 15 fois inférieure à celle mesurée en surface. Entre les deux milieux, une zone de transition progressive est observée entre 40 et 70 cm de profondeur. Le Tableau 1 résume les informations essentielles relatives à la composition minéralogique et aux propriétés physico-chimiques du sol et du substrat du site. Considérant les propriétés respectives du sol et du substrat crayeux, on peut s'attendre à ce que l'uranium ait un comportement et une spéciation différents dans chacun de ces deux milieux. Dans la prochaine partie est présentée une étude bibliographique relative à la chimie de l'uranium dans les conditions physico-chimiques spécifiques du site afin d'encadrer le domaine des travaux de recherche qui seront présentés par la suite.

*Tableau 1 : Récapitulatif des principales informations relatives aux propriétés chimiques du site*

| | **Calcaire** ($\%_{massique}$) | **Matière organique** ($\%_{massique}$) | **Silicate et aluminosilicate** ($\%_{massique}$) | **Oxyde de fer** ($\%_{massique}$) | **$CEC_{eff}$** ($mol.kg^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 87,1% | 4,8% | 7,0% | 1,0% | $9,9.10^{-2}$ |
| **-10** | 85,6% | 4,3% | 8,5% | 1,4% | $12,6.10^{-2}$ |
| **-20** | 87,3% | 3,2% | 8,2% | 1,1% | $11,3.10^{-2}$ |
| **-30** | 87,9% | 2,7% | 8,1% | 1,0% | $9,8.10^{-2}$ |
| **-40** | 88,6% | 1,9% | 8,3% | 1,0% | $9,0.10^{-2}$ |
| **-50** | 91,1% | 1,0% | 6,9% | 0,9% | $7,1.10^{-2}$ |
| **-60** | 93,2% | 0,2% | 5,8% | 0,8% | $4,3.10^{-2}$ |
| **-70** | 94,6% | 0,3% | 4,5% | 0,6% | $1,9.10^{-2}$ |
| **-80** | 95,1% | 0,3% | 4,0% | 0,5% | $1,5.10^{-2}$ |
| **-90** | 95,8% | 0,3% | 3,3% | 0,4% | $1,5.10^{-2}$ |
| **-100** | 94,4% | 0,3% | 4,7% | 0,6% | $1,5.10^{-2}$ |
| **-200** | 96,1% | 0,1% | 3,2% | 0,5% | $1,2.10^{-2}$ |
| **-500** | 96,6% | 0,1% | 2,8% | 0,4% | <1 |
| **craie** | 95,9% | 0,2% | 3,4% | 0,5% | <1 |

# II. Étude bibliographique spécifique aux conditions géochimiques du site

La structure de cette partie repose sur une approche chronologique de l'altération de l'uranium d'origine anthropique. Dans ce cadre, la revue bibliographique commence par l'oxydation de l'uranium métal, dans un premier temps durant une brève période sous haute température, puis dans les conditions de l'altération environnementale. Nous ne considérerons par la suite que les processus liés à l'altération au cours du temps de l'uranium en condition environnementale, notamment sa dissolution. Une fois l'uranium en phase aqueuse, nous aborderons son comportement géochimique, autant du point de vue de sa spéciation que de son transport. Nous discuterons enfin des interactions entre l'uranium et les phases majoritairement présentes dans le sol et le substrat, à savoir la calcite, la matière organique, les silicates et aluminosilicates, et les oxy(-hydroxydes) de fer. Nous terminerons cette revue par la présentation des recherches menées sur son comportement général, pour soient des études réalisées sur le terrain ou en laboratoire en milieu dynamique. La Figure 22 résume ces éléments dans un schéma conceptuel du comportement de l'uranium dans un environnement naturel complexe.

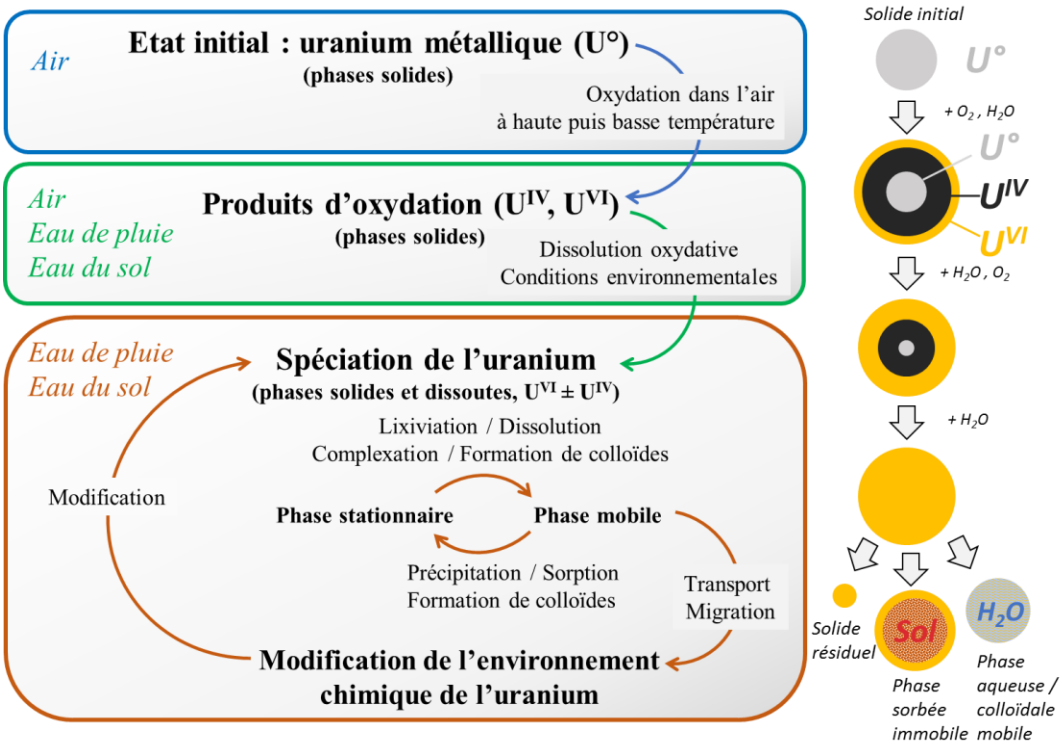



*Figure 22 : Représentation schématique du comportement chronologique de l'uranium dans un environnement complexe.*

## a) Altération de l'uranium métal

### *i. Altération de l'U⁰ en condition environnementale*

Dans les conditions de température et de pressions ambiantes, l'uranium est stable sous deux degrés d'oxydation, l'$U^{+IV}$ et l'$U^{+VI}$. Laue *et al.* rapportent dans leur publication de 2004[46] que l'uranium métallique s'oxyde à l'air libre à température ambiante et forme des couches de $UO_2$ qui craquellent lorsqu'elles atteignent une épaisseur de 75 nm. Selon cette étude, il n'y a donc pas de couche « efficace » de passivation de la surface de l'uranium métallique et l'oxydation de l'uranium se poursuit vers le centre du fragment. Quand les conditions d'oxydoréduction et de pH sont favorables, $UO_2$ s'oxyde à son tour pour former l'ion uranyle $U^{+VI}O_2^{2+}$. Les principales équations décrivant la dissolution oxydative de l'uranium sont présentées ci-dessous[47] :

$$U^{0}_{(s)} + 2H_2O \rightarrow U^{+IV}O_{2(s)} + 2H_2 \quad (1)$$

$$U^{0}_{(s)} + O_2 \rightarrow U^{+IV}O_{2(s)} \quad (2)$$

$$U^{+IV}O_{2(s)} + 2H^+ + ½\ O_2 \rightarrow U^{+VI}O_2^{2+}{}_{(aq)} + H_2O \quad (3)$$

$$U^{+IV}O_{2(s)} + ½\ O_2 + 2H_2O \rightarrow U^{+VI}O_3.2H_2O_{(s)} \quad (4)$$

$$U^{+VI}O_3.2H_2O_{(s)} + 2H^+ \rightarrow U^{+VI}O_2^{2+}{}_{(aq)} + 3H_2O \quad (5)$$

En laboratoire, des expériences menées sur l'oxydation de l'$U^0$ montrent qu'après 108 jours dans un environnement simulé (sable humide), l'uranium montre des zones de couleur jaune, caractéristiques de l'$U^{+VI}$, et d'autre noires, caractéristiques de l'$U^{+IV}$ [48]. Après 242 jours, l'$U^{+VI}$ présente une forme pulvérulente associée à la métaschoepite (schoepite déshydratée $(UO_2)_8O_2(OH)_{12}•10(H_2O)$).

Dans l'environnement de la géosphère externe, l'altération de l'uranium a pu être observée directement sur des pénétrateurs (munitions perforantes anti-blindages) qui ont été utilisés durant certains conflits armés (Irak, Kosovo). L'OTAN a estimé que 70 à 90 % des tirs de munition à l'uranium ont manqué leur cible durant la guerre du Kosovo[49]. Ces pénétrateurs se trouvent donc dans l'environnement sans avoir subi de cycle à haute température. Y. Wang *et al.*[50] ont pu étudier directement une munition à l'uranium appauvri tirée en Bosnie-Herzégovine et ayant séjourné dans un sol durant au moins 7 ans. Ils mettent en évidence la présence de métaschoepite associée à la studtite $(UO_2(O_2)_2(H_2O)_2.2H_2O)$ et à de la becquerelite $(Ca(UO_2)_6O_4(OH)_6·8(H_2O))$. Ils confirment dès lors la formation de phases oxyhydroxydes d'uranyle lors de l'altération de l'uranium. Ils notent également que leur estimation de la vitesse

de corrosion *in situ* (comprise entre 0,17 et 0,31 $g.cm^{-1}.an^{-1}$) est cohérente avec les expériences menées en laboratoire par Handley-Sidhu[48] et Schimmack[51].

Handley-Sidhu[47] propose un schéma général des mécanismes de corrosion de l'uranium pour plusieurs types de conditions environnementales allant de réductrices à oxiques. Ce schéma (modifié et présenté ici en Figure 23) regroupe trois conditions d'oxydation (oxique, suboxique, et anoxique) et y associe les principales réactions chimiques de corrosion de l'uranium. L'$U^{+VI}$ n'est formé qu'en surface ou en milieu oxique, par exemple à l'air libre. En condition anoxique, l'oxydation de l'uranium n'est que partielle, seul son degré d'oxydation +IV est formé.

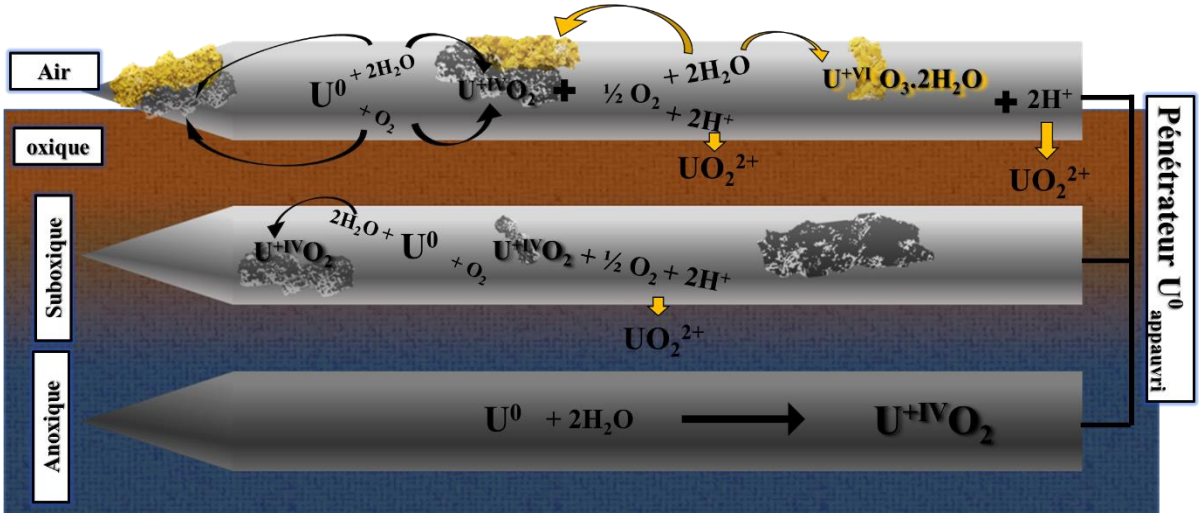



*Figure 23 : Schéma modifié d'après Handley-Sidhu et al.[47] représentant un modèle conceptuel des principaux mécanismes d'oxydation de pénétrateurs à l'uranium métallique appauvri selon les conditions environnementales.*

### *ii. Altération de l'U⁰ à haute température*

Les études menées sur l'influence de la température sur l'altération de l'uranium montrent que celle-ci a un impact majeur sur les cinétiques d'oxydation. Erikson *et al.*[52] rapportent une cinétique sous atmosphère sèche multipliée par un facteur $10^6$ lorsque la température passe de 35 à 350 °C. De plus, McGillivray[53] a montré que la présence de vapeur d'eau accélère les réactions d'oxydation de l'uranium. Les différents mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation de l'uranium sont décrits et rapportés par Hilton *et al.*[54]. Ces mécanismes impliquent la formation d'ions $O^{2-}$ et $OH^-$ à la surface du métal, qui vont par la suite migrer et oxyder l'uranium par couches successives. Outre les expériences menées en laboratoire, plusieurs accidents ont permis d'étudier la spéciation de l'uranium métal après qu'il ait subi une phase de haute température. Deux cas généraux ont été documentés. Le premier concerne les

pénétrateurs ayant touché une cible dure (résultant dès lors d'une phase de haute température et de forte pression). Le second cas concerne des incendies qui ont eu lieu dans des entrepôts de stockage de munitions à l'uranium.

Dans le cas d'une munition ayant subi un impact lourd, l'uranium s'enflamme dans l'air en raison de ses propriétés pyrophoriques[55]. Une partie du pénétrateur est dispersée sous forme d'aérosols (10 à 35 % avec un maximum de 70 % selon l'angle, la vitesse et la dureté de la cible[49,56]), dont la taille est de l'ordre du micromètre ou inférieure[17]. Salbu *et al.* ont montré par analyse XANES que ces particules, dans les conditions physico-chimiques qu'elles ont subies durant la guerre du Kosovo, sont sous forme de $UO_2$ et de $U_3O_8$ (oxyde mixte de $U^{+V}$ et $U^{+VI}$)[20]. Papastefanou rapporte également la forme entièrement oxydée de l'uranium, $UO_3$, sur des échantillons provenant également de la guerre du Kosovo [57]. Dans le cadre de l'incendie d'un site de stockage de munition d'uranium appauvri à al-Doha au Koweït en 1991, les études montrent des tailles de particules plus importantes (jusqu'à 1,5 mm, avec une médiane à 44 µm) et de degré d'oxydation +V ou +VI [58]. Cependant, Lloyd *et al.*[59] ont mis en évidence la présence des trois formes $UO_2$, $UO_3$ et $U_3O_8$ dans des particules provenant de la combustion de déchets d'uranium appauvri métallique. Ces trois exemples appuient l'importance des conditions initiales d'oxydation sur l'état originel du marquage : dans les trois cas, l'uranium est sous forme de particules micrométriques de formule générique $UO_{2+x}$ avec x compris entre 0 et 1. A. B. Hanson *et al.* (2021)[60] ont travaillé sur le vieillissement en laboratoire de la forme chimique $U_3O_8$. Ils ont montré que 15 à 20 $\%_{mass.}$ étaient sous forme de métaschoepite ($U^{+VI}O_3$, $2H_2O$) et de ianthinite ($U^{+IV}O_2(U^{+VI}O_3)_5$, $10H_2O$) au bout de 54 jours, dans des conditions d'altérations analogues aux conditions environnementales. Ils mettent ainsi en évidence la dismutation de l'$U^{+V}$ en $U^{+VI}$ et $U^{+IV}$.

Dans les conditions physico-chimiques moyennes relevées dans l'environnement du site d'étude, et d'après les éléments historiques relatifs aux conditions d'altération de l'uranium présent dans le site, plusieurs formes chimiques de l'uranium peuvent être attendues dans le dépôt formant le terme source initial dans les sols. Le cycle de haute température qu'a potentiellement subi l'uranium métallique a vraisemblablement entrainé la formation d'oxydes mixtes d'uranium ($U^{+IV}$, $U^{+V}$ et $U^{+VI}$) sous forme d'aérosols et de particules de tailles plus importantes (allant jusqu'à des pépites de tailles centimétriques, dont l'analyse sera exposée après la revue bibliographique). L'altération de l'uranium à l'air libre et au cours du temps devrait tendre vers une forme entièrement oxydée de l'uranium qui devrait dès lors être majoritairement au degré d'oxydation +VI. Les différentes études menées en laboratoire et les

observations réalisées sur le terrain permettent de prévoir, pour le terme source résiduel de marquage des sols, une forme chimique appartenant majoritairement à la famille des oxyhydroxydes d'uranyle.

## b) Altération des phases oxydées $U^{+VI}$

### *i. Solubilité des minéraux d'oxyhydroxydes d'uranyles*

De nombreuses études ont été réalisées sur la solubilité de l'uranium selon sa spéciation initiale et en fonction de différents paramètres physico-chimiques tels que le pH, l'alcalinité, ou encore la température. Au vu des résultats présentés dans la bibliographie relative à l'oxydation de l'$U^0$, nous nous focaliserons sur la solubilisation des formes oxyhydroxydes de l'uranyle. Le Tableau 2 regroupe différentes données relatives à leurs constantes de solubilité issues de la literrature[61–71] et rapporté par Gorman-Lewis[72].

*Tableau 2 : Constantes de solubilité (à 25°C) de différents composés solides d'oxyhydroxyde d'uranyle (constantes présentées dans le sens de la solubilisation du composé solide).*

| | minéral | Réaction | Log(K) | Err | I | $P(CO_2)$ | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Oxyhydroxyde d'uranyle | Metaschoepite | $2H^+ + UO_3(H_2O)_2 = (UO_2)^{2+} + 3H_2O$ | **5,52** | -0,04 / 0,02 | 0 | | 26 |
| | | $2H^+ + UO_3(H_2O)_{2(amorphous)} = (UO_2)^{2+} + 3H_2O$ | **6,59** | 0,14 | 0 | | 27 |
| | | $2H^+ + UO_3(H_2O)_{2(crystalline)} = (UO_2)^{2+} + 3H_2O$ | **6,23** | 0,14 | 0 | | 27 |
| | | $2H^+ + UO_3(H_2O)_{2(amorphous)} = (UO2)^{2+} + 3H_2O$ | **6,3** | 0,1 | 0 | | 28 |
| | | $2H^+ + UO_3(H_2O)_{2(crystalline)} = (UO_2)^{2+} + 3H_2O$ | **5,9** | 0,1 | 0 | | 28 |
| | | $2H^+ + UO_3(H_2O)_2 = (UO_2)^{2+} + 3H_2O$ | **5,14** | 0,05 | 0 | 0,03 | 29 |
| | | $2H^+ + UO_3(H_2O)_2 = (UO_2)^{2+} + 3H_2O$ | **4,68** | 0,14 | 0 | 0,3 | 29 |
| | | $2H^+ + UO_3(H_2O)_2 = (UO_2)^{2+} + 3H_2O$ | **5,72** | 0,19 | 0,1 | 0,03/0,98 | 29 |
| | | $2H^+ + UO_3(H_2O)_2 = (UO_2)^{2+} + 3H_2O$ | **5,79** | 0,19 | 0,1 | | 30 |
| | schoepite | $2H^+ + UO_2(OH)_2(H_2O) = (UO_2)^{2+} + 3H_2O$ | **5,39** | | | | 36 |
| | | $2H^+ + UO_2(OH)_2(H_2O) = (UO_2)^{2+} + 3H_2O$ | **5,99** | | | | 36 |
| | Becquerelite | $14H^+ + Ca(UO_2)_6O_4(OH)_6(H_2O)_8 = Ca^{2+} + 6(UO_2)^{2+} + 18H_2O$ | **41,2** | 0,52 | 0 | | 31 |
| | | $14H^+ + Ca(UO_2)_6O_4(OH)_6(H_2O)_8 = Ca^{2+} + 6(UO_2)^{2+} + 18H_2O$ | **43,2** | | - | | 32 |
| | | $14H^+ + Ca(UO_2)_6O_4(OH)_6(H_2O)_8 = Ca^{2+} + 6(UO_2)^{2+} + 18H_2O$ | **29** | 1 | 0 | | 33 |
| | | $14H^+ + Ca(UO_2)_6O_4(OH)_6(H_2O)_8 = Ca^{2+} + 6(UO_2)^{2+} + 18H_2O$ | **41,89** | 0,52 | 0 | | 34 |
| | | $14H^+ + Ca(UO_2)_6O_4(OH)_6(H_2O)_8 = Ca^{2+} + 6(UO_2)^{2+} + 18H_2O$ | **43,7** | 0,47 | 0 | | 34 |
| | Compreignacite | $14H^+ + K_2(UO_2)_6O_4(OH)_6(H_2O)_7 = 2K^+ + 6(UO_2)^{2+} + 17H_2O$ | **36,82** | 0,32 | 0 | | 34 |
| | | $14H^+ + K_2(UO_2)_6O_4(OH)_6(H_2O)_7 = 2K^+ + 6(UO_2)^{2+} + 17H_2O$ | **39,16** | 0,31 | 0 | | 34 |
| | clarkeite-like | $3H^+ + Na(UO_2)O(OH) = Na^+ + (UO_2)^{2+} + 2\ H_2O$ | **8,81** | | 0 | | 35 |
| | | $3H^+ + Na(UO_2)O(OH) = Na^+ + (UO_2)^{2+} + 2\ H_2O$ | **9,02** | | 0 | | 35 |

Si l'on considère une eau de pluie moyenne ayant un pH de 5 et une concentration en $Ca^{2+}_{dissous}$ de $5.10^{-4}$ mol.$L^{-1}$ (équivalent à environ 20 mg.$L^{-1}$), la concentration en uranium en phase

aqueuse serait d'environ $1{,}5.10^{-6}$ mol.L $^{-1}$ (soit environ 0,36 mg.L$^{-1}$) à l'équilibre dans le cas de la solubilisation de la métaschoepite et de la schoepite. Cette valeur serait de $4{,}1.10^{-3}$ mol.L$^{-1}$ (soit environ 980 mg.L$^{-1}$) dans le cas de becquerelite. De plus, les recherches menées par Meinrath et kimura[64] montrent que la pression partielle en $CO_2$ augmente la solubilité de la métaschoepite.

Les phases totalement oxydées du terme source peuvent donc être progressivement solubilisées au cours du temps par les intempéries. Une fois en solution, l'uranyle est disponible pour la complexation par les ligands inorganiques ou organiques présents en phase aqueuse. Il va également pouvoir migrer et changer d'environnement chimique. Toutefois, le mécanisme de solubilisation est réversible et les périodes de sécheresse peuvent entrainer la reprécipitation de l'uranium.

### *ii. Spéciation de l'uranyle en phase aqueuse*

Dans l'eau pure, la spéciation de l'uranium est régie par le pH de la solution et sa concentration. Bruno et Sandino[62] proposent une équation de réaction synthétique pour l'hydrolyse de l'ion uranyle :

$$\mathbf{p\ UO_2^{2+} + q\ H_2O \rightarrow (UO_2)_p(OH)_q^{2p-q} + q\ H^+} \qquad \mathbf{(6)}$$

Les complexes hydroxyles ainsi formés montrent à la fois des formes cationiques et anioniques (selon si 2p-q est inférieur ou supérieur à 0) et polynucléaires (si p > 1). Les valeurs des constantes de complexation et les équations de réactions associées sont regroupées et discutées par Jang *et al.*[71] (voir le Tableau 3). Les constantes de complexation présentes dans le Tableau 3 sont données à 25°C à force ionique nulle, dans le sens de la formation du complexe ($n\mathrm{UO_2^{2+}} + m\mathrm{L}^{x-} \rightarrow [(\mathrm{UO_2})_n + (\mathrm{L})_m]^{2m-mx}$, avec potentiellement un contre-ion). Cependant, en présence de $CO_2$ dissous, comme dans le cas de l'eau de pluie enrichie en dioxyde de carbone, la spéciation de l'uranium en phase aqueuse est largement modifiée. Waite *et al.*[73] montrent dans leur article qu'en présence de $CO_2$ atmosphérique, l'uranium peut former des complexes carbonatés ($UO_2(CO_3)_2^{2-}$, ou encore $UO_2(CO_3)_3^{4-}$), mais également des complexes ternaires ($(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$). Dong et Brooks[74] montrent que la présence de $Ca^{2+}$ en phase aqueuse stabilise les complexes tricarbonatés d'uranyles. Dans leur revue portant sur la spéciation des actinides dans l'environnement, Maher *et al.*[75] modélisent les espèces aqueuses dominantes à pression en $CO_2$ atmosphérique et prédisent les formes tricarbonatées calciques $CaUO_2(CO_3)_3^{-2}$ et $Ca_2UO_2(CO_3)_3$ comme dominantes à pH 8,5 et une teneur en uranium de $1.10^{-5}$ mol.L $^{-1}$.

*Tableau 3 : Constantes de complexation de certaines espèces aqueuses d'uranyles (d'après Jang et al.[71]). Les constantes sont exprimées dans le sens de la formation du complexe.*

| Référence | Langmuir (1978) | Grenthe et al, (1992) | Fuger et al, (1992) | NIST (1998) | Waite et al, (1994) | Baes and Mesmer (1976) | Dong et Brooks (2006) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Espèces aqueuses** | **log *β0** | | | | | | |
| $UO_2OH^+$ | −5,78 | −5,20 | −5,76 | −5,90 | −5,2 | −5,8 | — |
| $UO_2(OH)_2$ | — | ⩽−10,30 | −13,00 | — | −12,0 | — | — |
| $UO_2(OH)_3^-$ | — | −19,20 | — | — | −20,0 | — | — |
| $UO_2(OH)_4^{-2}$ | — | −33,00 | — | — | −33,0 | — | — |
| $(UO_2)_2OH^{3+}$ | — | — | −4,06 | — | — | — | — |
| $(UO_2)_2(OH)_3^+$ | — | −2,70 | — | — | −2,8 | — | — |
| $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ | −5,62 | −5,62 | −5,54 | −5,57 | −5,63 | −5,62 | — |
| $(UO_2)_3(OH)_4^{2+}$ | — | −11,90 | — | −11,79 | −11,9 | -11,75 | — |
| $(UO_2)_3(OH)_5^{+}$ | −15,63 | −15,55 | −15,44 | −15,59 | −15,56 | −15,63 | — |
| $(UO_2)_3(OH)_7^-$ | — | −31,00 | — | — | −31,0 | — | — |
| $(UO_2)_4(OH)_6^{+2}$ | — | — | — | −20,48 (I=0,5M) | — | — | — |
| $(UO_2)_4(OH)_7^+$ | — | −21,90 | — | −24,28 (I=0,1M) | −21,9 | — | — |
| $UO_2(CO_3)^0$ | 10,06 | 9,68 | 10,0 | 9,6 | 9,7 | — | — |
| $UO_2(CO_3)_2^{-2}$ | 16,98 | 16,94 | 17,0 | 16,9 | 17,0 | — | — |
| $UO_2(CO_3)_3^{-4}$ | 21,40 | 21,60 | 21,6 | 21,6 | 21,63 | — | — |
| $(UO_2)_3(CO_3)_6^{-6}$ | — | 54,00 | 53,4 | 54,0 | — | — | — |
| $(UO_2)_2(OH)_3CO_3^{-1}$ | — | −0,94 | — | −0,9 | −1,18 | — | — |
| $(UO_2)_3(OH)_3CO_3^{+1}$ | — | 0,57 | — | 0,7 | — | — | — |
| $(UO_2)_{11}(OH)_{12}(CO_3)_6^{-2}$ | — | 35,92 | — | 34,0 | — | — | — |
| $CaUO_2(CO_3)_3^{-2}$ | — | — | — | — | — | — | 27,18 |
| $Ca_2UO_2(CO_3)_3$ | | | | | | | 30,70 |

Lors de sa solubilisation, le pH légèrement acide de l'eau de pluie devrait dans un premier temps imposer une spéciation dominée par des complexes de type oxyhydroxyde. Une fois l'eau à l'équilibre avec le sol, l'augmentation du pH et la présence de $CO_2$ dissous et de carbonates (provenant respectivement de l'activité bactérienne dans les sols et de la dissolution de la craie) devraient entrainer la formation de complexes tricarbonatés, électriquement compensés par des ions $Ca^{2+}$ si leur teneur est suffisante. Cependant, cette approche ne prend pas en compte la solubilisation de la matière organique, qui est présente dans le sol.

## c) L'interaction uranium-matière organique

### *i. Présentation de la matière organique*

La matière organique est généralement définie comme étant l'ensemble de la biomasse vivante et morte. Elle compose autant les tissus des organismes vivants (végétaux, animaux, etc.) que le charbon et le pétrole. Une attention particulière sera apportée ici aux substances humiques (SH), qui correspondent à une fraction organique importante du sol, à savoir la part inerte de la matière organique issue de la décomposition animale et végétale. Les SH sont généralement classées selon leur solubilité. Il y a tout d'abord l'humus, qui représente la partie insoluble des SH. Viennent ensuite les acides humiques (AH), insolubles à pH acide, et enfin, les acides fulviques (AF), solubles, quel que soit le pH. L'avantage de cette classification est qu'elle présente un lien étroit entre la solubilité et la masse des molécules qui composent chacune de ces catégories. En effet, les acides fulviques ont une masse inférieure à 5000 $g.mol^{-1}$ alors que celle des acides humiques va de $10^4$ à $10^6$ $g.mol^{-1}$. De même, l'humus affiche une masse molaire supérieure à $10^6$ $g.mol^{-1}$. Il est nécessaire de considérer ces valeurs le long d'un continuum où les différentes familles présentent les mêmes généralités comportementales.

Les substances humiques sont des molécules essentiellement composées de carbone et d'oxygène[76] dont la structure générale est polyaromatique et où sont greffés des groupements fonctionnels[77] (voir Figure 24). Parmi eux, les plus courants sont les carboxyles (R-COOH), les hydroxyles et phénoliques (R-OH), et les cétones et aldéhydes (R=O). Bien qu'il n'y ait pas de motifs répétitifs (au sens de monomère) dans la structure de ces acides, leur grand nombre d'atomes (allant de quelques centaines à plusieurs dizaines de milliers) associé à une répartition plus ou moins régulière de leurs groupements fonctionnels leur confère des propriétés chimiques similaires. Dans la gamme de pH neutre à alcalin, les carboxyles sont déprotonés (pKa autour de 4[78,79]) ce qui les rend particulièrement aptes à complexer les métaux[35, 36]. De plus, les substances humiques sont connues pour former des agrégats colloïdaux [82]. Ces colloïdes, étant chargés négativement, vont fortement interagir avec les cations disponibles dans l'environnement. Ces structures ont un impact direct sur le comportement des métaux lourds dans la nature [39].

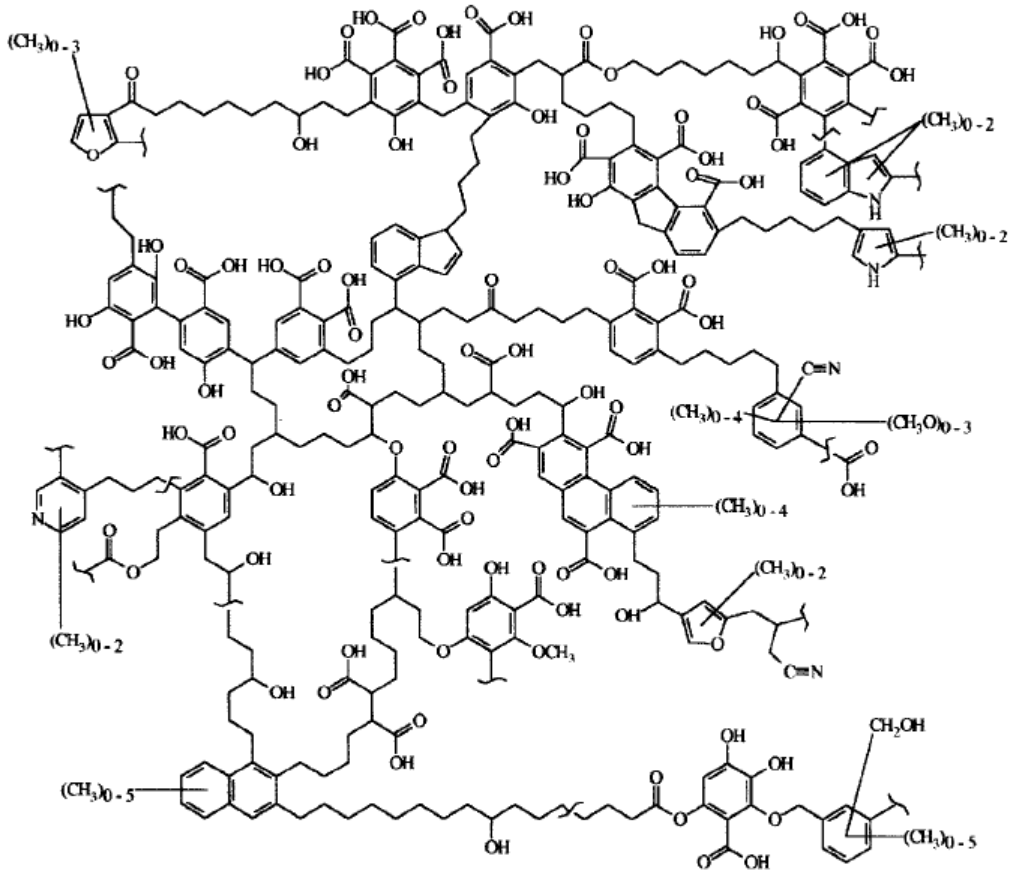


*Figure 24 : Exemple de structure d'un acide humique d'après Jones et al.*[82]

### *ii. Constantes thermodynamiques des complexes U-SH*

Dans sa revue relative à la mobilité de l'uranium dans un milieu riche en matières organiques, S.A. Cumberland et son équipe[84] ont rassemblé les constantes de complexation de différentes structures U-MO. L'article reprend les données de Lenhart[85] qui montrent des complexes de type 1:1 ou 1:2 en présence d'acides humiques ou fulviques, l'encombrement stérique bloquant un plus grand nombre de ligands autour de l'uranium. Il est toutefois nécessaire de préciser qu'il peut y avoir plusieurs atomes d'U par molécule organique. Les constantes de complexation rapportées dans le Tableau 4 (données à 25°C, à force ionique nulle est dans le sens de la formation du complexe : $nUO_2^{2+} + mL^{x-} \rightarrow [(UO_2)_n + (L)_m]^{2m-mx}$) mettent en avant deux points :

1) à pH équivalent, elles sont plus élevées pour les acides humiques que pour les fulviques. Ce point est également vrai pour les complexes 1:2 ;

2) à nature et concentration de ligands équivalents, les constantes de complexations sont plus importantes lorsque le pH augmente.

Ce second point est confirmé par Warwich *et al.*[86] qui ont mené une étude complète sur la complexation de l'uranium par les substances humiques en fonction du pH (Tableau 4). L'augmentation des constantes de complexation est corrélée à la déprotonation successive de groupements réactionnels tels que les hydroxyles ou les phénols, ce qui fait évoluer la nature des réactions de complexation (et donc la constante associée) lorsque le pH augmente. Steudtner et son équipe[87] proposent quant à eux d'autres types de structures, où la sphère de coordination de l'uranyle est complétée soit par des carbonates ($UO_2(CO_3)_2AH$) soit par des groupements hydroxyles ($UO_2(OH)AH$). La modélisation qu'ils présentent montre que la spéciation de l'uranium est dominée par le complexe ternaire $UO_2(CO_3)_2AH$ à partir de pH 6,5-7 (en considérant une $P_{CO2} = 10^{-3,5}$, [U] = $10^{-3}$ mol.L$^{-1}$, et [AH] = 1 g.L$^{-1}$). Ils précisent que ce complexe devient significatif à partir d'une concentration en acide humique de $2.10^{-3}$ g.L$^{-1}$. En dessous de cette concentration, ce sont les complexes tricarbonatés qui dominent la spéciation de l'uranium.

*Tableau 4 : Constantes de complexation de différents composés impliquant les substances humiques. Constantes données à 25°C, à force ionique nulle, dans le sens de la formation du complexe.*

| composé | constante | pH | ref |
|---|---|---|---|
| $U^{+VI}O_2^{2+}$-AH | 4,75 ± 0,08 | 4 | Lenhart (2000) |
| | 5,38 ± 0,08 | 5 | Lenhart (2000) |
| | 4,42 ± 0,26 | 5,9 | Warwich (2005) |
| | 5,49 ± 0,13 | 7 | Warwich (2005) |
| | 7,93 ± 0,46 | 8,1 | Warwich (2005) |
| | 6,7 ± 0,25 | 2-10 | Steudtner (2011) |
| $U^{+VI}O_2^{2+}$-AF | 4,23 ± 0,04 | 4 | Lenhart (2000) |
| | 4,45 ± 0,06 | 5 | Lenhart (2000) |
| $U^{+VI}O_2^{2+}$-$AH_2$ | 8,39 ± 0,08 | 4 | Lenhart (2000) |
| $U^{+VI}O_2^{2+}$-$AF_2$ | 7,31 ± 0,06 | 4 | Lenhart (2000) |
| $U^{+VI}O_2^{2+}(CO_3)_2$-AH | 24,47 ± 0,7 | 2-10 | Steudtner (2011) |
| $U^{+VI}O_2^{2+}$(OH)-AH | 15,14 ± 0,25 | 2-10 | Steudtner (2011) |

### *iii. Interaction uranyle-substances humiques : aspects structuraux*

Il est communément admis que les SH ne sont pas structurées comme des macromolécules, mais plutôt comme des assemblages de plus petites unités réunies pas des liaisons faibles (non covalentes) et formant des structures supramoléculaires[88]. La structure des acides humiques et fulviques permet d'envisager deux types de coordinations : les complexations monodentes (un oxygène d'un carboxyle, ou un hydroxyle) et bidentes (deux oxygènes d'un même carboxyle). Denecke *et al.*[89] discutent dans leur article de la distance des oxygènes équatoriaux ($O_{eq}$) autour

de l'ion uranyle complexé par des analogues de substances humiques. Leurs études montrent que les $O_{eq}$ provenant des groupements carboxyles et liés de manières bidente sont localisés à environ 2,45 Å alors qu'en configuration monodente, ces mêmes oxygènes sont à 2,28 Å. Ils rassemblent dans un autre article[90] une vingtaine de structures U-ligands organiques, qu'ils classent selon trois modes de coordination, monodente, bidente et pontente (représentés dans la Figure 25) où un groupement chimique est lié à deux uranyles. Ce troisième mode est rapporté par Fuller et son équipe[91] sur des échantillons de sol naturel constitué à près de 90 % de matière organique. Les recherches réalisées par Allen *et al.*[92] sur l'environnement chimique de l'U en présence de tartrate, malate ou citrate (tous trois composés de groupements carboxyle et hydroxyle, de structure proche des SH) témoignent également de deux distances équatoriales.

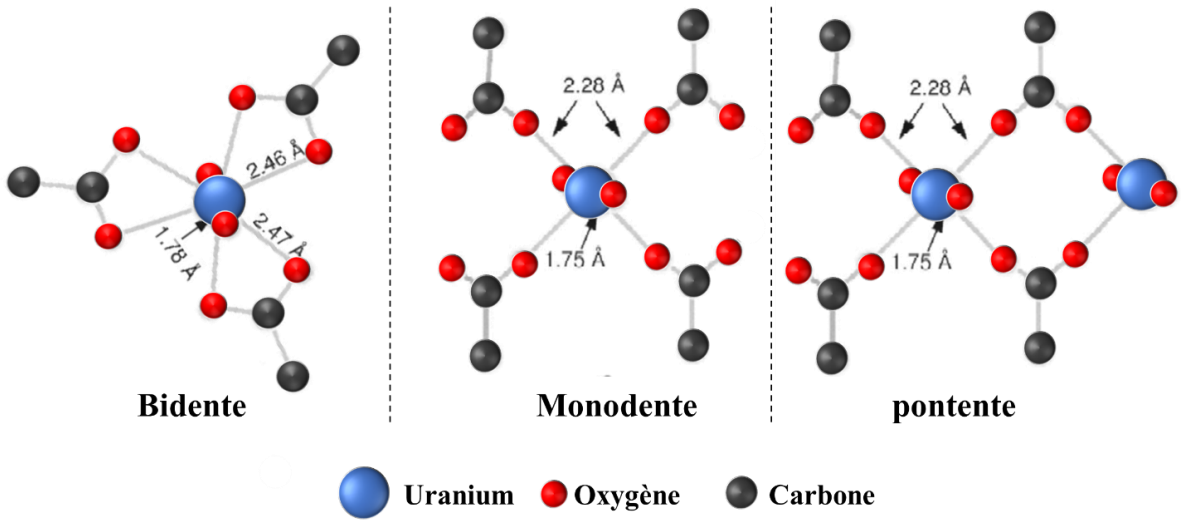



*Figure 25 : Représentation schématique des principaux modes de coordination de l'uranyle et substances humiques (tiré et modifié de Denecke et al.[89,90]).*

D'autres études montrent cependant l'existence d'une seule distance équatoriale[93]. Cette distance est attribuée à la seule déprotonation des carboxyles à pH 2, là où les groupements phénoliques sont totalement protonés ($pK_a \approx 8$-9).

Les structures chimiques des complexes $U^{+IV}$-SH ont également été largement étudiées[94–96]. Bernier-Latmani *et al.*[97] montrent que l'uranium au degré d'oxydation + IV est complexé par environ 8 atomes d'oxygène à une distance de 2,35 Å. Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus par Bower *et al.*[98] où ils observent la réduction de la métaschoepite dans une colonne dynamique qu'ils lixivient avec de l'eau contenant des donneurs d'électrons. L'ensemble des données EXAFS relatives aux complexes uranium-substances humiques est regroupé dans le Tableau 3 de l'Annexe 2.

### *iv. Comportement des complexes uranium-substances humiques*

De nombreuses études ont été réalisées afin d'évaluer l'implication de la matière organique, et en particulier les acides humiques et fulviques, sur le transport et la migration de l'uranium, que ce soit en milieu naturel ou en laboratoire. Sachs et Bernhard[99] ont fait une revue de l'influence des SH sur le comportement de l'uranium. Ils montrent le caractère complexe des interactions U-SH, où, selon le cas d'étude, la présence de matière organique accélère la migration de l'actinide [100], ou au contraire la freine[101]. Cet apparent paradoxe est explicable par les interactions entre le complexe U-SH et son environnement, notamment en raison de la filtration colloïdale[50], mais aussi de la sorption des composés organiques sur les constituants minéraux du sol[102]. À l'inverse, Artinger *et al.*[103] ont expérimenté le transport de colloïdes U-SH dans des colonnes de sable, et ont mis en évidence que ces structures pouvaient migrer jusqu'à 5 % plus rapidement que la vitesse d'écoulement de l'eau. L'augmentation de cette migration s'explique par l'effet d'exclusion stérique, où les complexes U-SH ont une taille plus importante que les pores de la matrice.

Dans l'environnement, l'impact direct des complexes U-SH sur la migration est plus difficile à évaluer[23,104–106]. Cependant, ces structures ont pu être mises en évidence par différentes techniques, notamment par la FFF (Field-Flow Fractionation en anglais) ou encore l'électrophorèse capillaire. Claveranne-Lamolère et son équipe[107,108] ont utilisé ces deux méthodes analytiques qu'ils ont appliquées à un sol carbonaté naturel (essentiellement composé de calcite $CaCO_3$ et d'une fraction de MO) marqué à l'uranium. Ils mettent en évidence la présence de l'actinide dans deux types de structure colloïdale. La première résulte de l'agrégation de matière inorganique (riche en éléments tels que le titane, le magnésium, le calcium et le fer) et la seconde de carbone inorganique ($CO_3$) et organique (substance humique). Dans la même étude[107], ils pointent l'importance du pH sur ces complexes, où l'uranium est totalement dissous sous forme d'ions $UO_2^{2+}$ à pH 3. À pH 4, une fraction de l'U est sorbé sur des colloïdes de petite taille (<20 nm), puis de tailles plus importantes, allant de 20 à 450 nm lorsque le pH est de 5. Au-delà, ils observent des phénomènes de désorption jusqu'à progressivement tendre vers l'uranium tricarbonaté $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. Contrairement à leurs conclusions, mais dans un contexte géologique très différent, Crançon et Van der Lee[109] mettent en évidence que les structures fines du sol de type argiles-MO sorbent fortement les uranyles, jusqu'à en devenir la fraction dominante dans une gamme de pH allant de 2 à 10. Dans une seconde étude, Crançon *et al.*[110] décrivent l'influence de la matière organique sur le transport de l'uranium dans des colonnes composées de sol naturel. Ils concluent que la présence de MO

favorise la sorption de l'uranium sur les grains de quartz, et donc augmentent la rétention de l'actinide. Mais en parallèle, une fraction colloïdale particulièrement mobile peut représenter jusqu'à 5 à 10 % du transport de l'uranium. Comme les conditions de désorption des SH sont dépendantes des variations de la composition de l'eau du sol, notamment à la suite d'infiltration d'eaux météoriques, Crançon *et al.* émettent l'hypothèse qu'elles puissent être à l'origine des fluctuations saisonnières de la concentration en U observées dans les eaux naturelles dans l'environnement du site étudié. Ce point est en accord avec les résultats obtenus par Harguindeguy *et al.*[111] qui montrent que 8 à 15 % (dont 80 % sous forme colloïdale) de l'uranium contenu dans un sol acide (de type podzol) peut être remobilisé par désorption ou lixiviations plus ou moins continues des substances humiques du sol. Ces travaux mettent en perspective la conclusion faite par Claveranne-Lamolère *et al.* [108], qui stipulent que le phénomène de transport de l'uranium sous forme colloïdale doit être considéré comme étant significatif à l'échelle environnementale.

Finalement, Graham *et al.*[23] montrent que certains prélèvements présentent de l'uranium complexé par des substances humiques, alors que d'autres l'associent à des colloïdes de fer et d'aluminium. Ce point met en évidence les écarts entre analyse globale (étude à l'échelle environnementale) et locale (étude à l'échelle micrométrique), ainsi que la forte variabilité de la spéciation de l'uranium dans un milieu naturel complexe. L'uranium peut présenter un comportement général plus ou moins bien identifié, tout en ayant des spécificités ponctuelles explicables par les hétérogénéités du milieu naturel de transfert. L'analyse de la spéciation de l'uranium peut donc présenter une certaine variabilité selon l'échelle d'étude.

Les différentes recherches réalisées sur les interactions uranium-substances humiques montrent qu'elles sont fortement dépendantes des conditions physico-chimiques du milieu étudié. Elles demeurent dans tous les cas un ligand majeur à considérer dans les processus de transport de l'uranium.

### d) Interaction Uranium-Calcite

#### *i. Sorption de l'uranium sur la calcite*

Les isothermes de sorption de l'uranium sur la calcite permettent de déterminer sa distribution entre les phases liquides et solides sur une large gamme de concentration en uranium dissous, et donnent des indications sur le mécanisme de sorption (en particulier, la présence d'une capacité maximale de sorption, ou encore la stœchiométrie entre l'uranyle et le sorbant). Dans leur article, Dong et son équipe[112] estiment que le coefficient de distribution ($K_d$, qui correspond

à la quantité en U sorbé par kilogramme de solide, divisé par celle en phase aqueuse par litre de solution) est de 16 $L.kg^{-1}$. Leurs expérimentations affichent un maximum de sorption de l'U sur la calcite (environ 80 %) lorsque le pH est compris entre 8 et 8,5. À pH 7,3, seulement 30 % de l'uranium est sorbé, et ce pourcentage descend en dessous de 20 % quand le pH est supérieur à 9. Bien que les données numériques ne soient pas présentées, Niu *et al*. arrivent aux mêmes conclusions[113]. Ils proposent cependant une explication intéressante : à pH 10, la sorption de l'uranium serait principalement due à de la complexation de surface. À pH de 6,5 ou 8,5, ce phénomène serait couplé à de l'échange cationique Ca-U, comme mentionné par Geipel[114], Elzinga[115] ou Reeder[116,117]. Ils argumentent leur hypothèse par l'augmentation synchrone des quantités de calcium et d'uranium en solution à pH 6,5 ou 8,5. Au contraire, à pH 10, la teneur en $Ca^{2+}$ reste constante en phase aqueuse, quelle que soit la concentration en $UO_2^{2+}$.

Smith *et al.*[118] ajustent les mécanismes de sorption de l'uranyle sur la calcite à pH basique (>10). Ils montrent que l'interaction U-$CaCO_3$ est également dépendante de la concentration en uranium :

(1) lorsque [U] < 50 ppm, les mécanismes sont de type sorption surfacique, où l'U est sorbé sur un premier site. Ils décrivent cette structure comme étant identique à celle de la liebigite ($Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$). L'ajustement des données EXAFS montre deux distances équatoriales pour les oxygènes, ce qui est en désaccord avec un complexe de type tricarbonaté bidente (cf. liebigite) ;

(2) lorsque [U] > 100 ppm, l'uranyle est complexé par un second site où la structure chimique ressemble à celle obtenue par coprécipitation U-calcite ;

(3) Au-delà de 50 000 ppm, la spéciation de l'actinide est de type oxyhydroxydes, telle que la schoepite ou la becquerelite. À ces concentrations, l'analyse SAXS couplée à l'EXAFS a permis de déterminer que l'uranyle est sous forme colloïdale. Ce dernier point favorise l'interprétation selon laquelle l'uranium serait présent sous deux spéciations différentes (oxyhydroxyde et sorbé) plutôt que sous la forme d'un complexe ternaire de type U-OH-$CO_3$, ces deux approches entrainant toutefois les mêmes spectres EXAFS.

Les études menées par Elzinga et son équipe[115,119] arrivent partiellement aux mêmes conclusions. Ils observent une seule distance équatoriale lorsque la concentration en uranium est faible ($[U]_{tot} < 5.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$). À forte concentration ou en ajoutant du $CO_2$, deux distances distinctes apparaissent, qu'ils attribuent aux complexes ternaires $(UO_2)_2CO_3(OH)^-$. Ils précisent

cependant que les résultats pourraient être expliqués par un mélange de phases entre des complexes carbonatés et des complexes d'oxyhydroxyles de type schoepite présents sous forme de colloïde à des teneurs élevées en uranium.

Plusieurs recherches menées sur des sites naturels anciens (plusieurs millions d'années) ont mis en évidence que l'uranium en milieu carbonaté est plus associé à l'aragonite qu'à la calcite. L'étude réalisée par Ortega et son équipe[120] montre que sur un même échantillon, la concentration en U dans l'aragonite peut être jusqu'à près de 20 fois supérieure à celle mesurée dans la calcite. Ils expliquent cette observation par la structure cristalline de l'aragonite, qui permet d'encapsuler des cations de plus grandes tailles que le $Ca^{2+}$, dont le strontium ou l'uranium. Lachniet *et al.*[121] font les mêmes observations sur des stalagmites, ou l'enrichissement en uranium est de 20 à près de 100 fois supérieur dans l'aragonite que dans la calcite.

### *ii. Structure chimique U-$CaCO_3$*

La structure chimique de la calcite présente des groupements carbonates, où l'uranium va pouvoir se lier de manière monodente, ou de manière bidente. Selon l'orientation de la surface cristalline de la calcite sur laquelle l'U est sorbé[113,114], Doudou *et al.* [122] modélisent ces interactions, et montrent que le plan équatorial de l'uranyle est occupé par 5 ou 6 atomes d'oxygène, compris entre 2,37 et 2,44 Å (voir Figure 26). Ces oxygènes proviennent soit de la surface de la calcite (amenant à la sorption de l'U) soit des carbonates en solution. Dans ces modélisations l'U est toujours lié à la calcite de manière monodente. Expérimentalement, Reeder *et al.*[116] ont étudié la coprécipitation de l'U avec la calcite ou l'aragonite (un polymorphe de $CaCO_3$). L'ajustement des données EXAFS réalisé sur ces phases montre que l'uranyle est entouré de trois carbonates bidente ($d_{Oxygène}$ = 2,43 ± 0,02 Å ; $d_{Carbone}$ = 2,90 ± 0,02 Å) en présence d'aragonite. En présence de calcite, 5 oxygènes occupent le plan équatorial, pour environ 2 carbones à 2,9 Å (caractéristique des carbonates bidentes) et entre 1 et 2 à 3,2 Å (caractéristique des carbonates monodentes). Une seconde publication portant sur le même sujet et menée par la même équipe[117], présente deux ajustements des données EXAFS réalisées sur des échantillons équivalents. Il en ressort deux distances des oxygènes équatoriaux : l'une à 2,29 ± 0,02 Å, et l'autre à 2,40 ± 0,02 Å (ou 2,43 Å selon l'échantillon). Ils trouvent également deux distances pour les carbones, la première à 2,85 ± 0,02 Å, et 2,99 ± 0,02 Å pour la seconde (correspondant respectivement aux carbonates bidente et monodente). Ces résultats diffèrent en partie de ceux obtenus par Kelly *et al.*[123] qui ajustent leurs données EXAFS (relative à de l'uranium incorporé dans de la calcite) avec un modèle à 4 carbonates monodentes distants de

2,41 ± 0,01 Å pour les oxygènes, et 3,51 ± 0,02 Å pour les carbones. L'ensemble des données structurales de l'interaction U-$CaCO_3$ sont regroupées dans le Tableau 3 de l'Annexe 2.

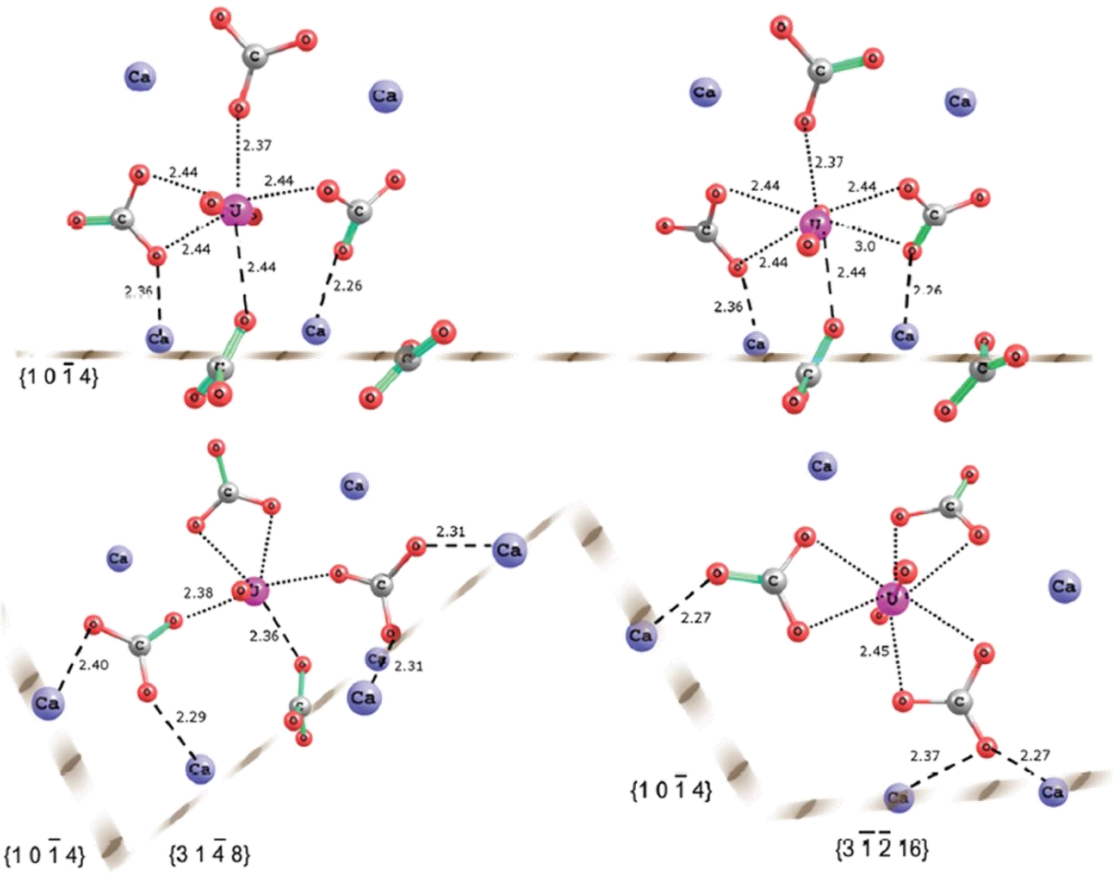



*Figure 26 : Différents modes de sorption de l'uranyle sur la calcite (directement tiré de Doudou et al.[122]).*

L'association de l'uranyle aux carbonates de calcium ne présente donc pas une structure unique, mais plusieurs structures plus ou moins indépendantes, en fonction des conditions du milieu (notamment, la concentration en uranium dissous). Deux principales structures chimiques de type tricarbonate d'uranyle ressortent donc des études menées sur l'interaction entre la calcite et l'uranium :

- la première présente un environnement atomique composé d'une seule distance équatoriale correspondant à des groupements carbonates liés de manières bidente à l'uranyle. Cette structure est observée lorsque les concentrations en uranium sont faibles ($< 5.10^{-4}$ mol.$L^{-1}$, soit environ 100 ppm), ou lorsqu'il incorporé dans l'aragonite. Cette structure résulte d'un mécanisme d'échange cationique, où l'uranyle remplace un $Ca^{2+}$ dans le réseau cristallin ;

- la seconde structure présente des distances équatoriales caractéristiques des oxygènes monodentes. Elle est observée pour des concentrations en uranium plus importantes, et est attribuée à de la complexation surfacique.

Au-delà d'une certaine concentration en uranium dissous, l'uranyle va former des coprécipités colloïdaux d'oxyhydroxyde de type métaschoepite.

On peut donc s'attendre à une spéciation multiple pour l'uranium adsorbé sur les phases carbonatées majoritairement constitutives du milieu souterrain crayeux.

### e) Interaction uranium- phases secondaires présentes dans le sol et le substrat crayeux

Tout comme l'interaction U-calcite, de nombreuses équipes ont travaillé sur le comportement de l'uranium en présence de phases minérales spécifiques. Afin de rester le plus proche possible de notre sujet d'étude, nous nous focaliserons sur les phases secondaires principales présentes dans le sol, à savoir les silicates et aluminosilicates (comprenant également les oxydes d'aluminium), et les oxydes de fer (hématite $Fe_2O_3$ et goethite FeO(OH) essentiellement).

#### *i. Interaction U-silicates/aluminosilicates/oxydes d'aluminium*

Nair et son équipe[124] ont étudié la sorption de l'uranium sur de la silice en fonction du pH. Ils mettent en évidence qu'entre 80 et 90 % de l'uranium s'adsorbe sur une gamme de pH allant de 5 à 8,5. À pH plus acide, le pourcentage adsorbé décroit rapidement pour atteindre un peu plus de 20 % à pH 3. Dans une autre étude, Nair et Merket[125] montrent qu'en présence de calcium dissous ($[Ca^{2+}]_{aq} = 1.10^{-3}$ mol.L$^{-1}$), la sorption de l'uranium sur la silice est presque totalement inhibée, passant de 90 % à quelques pour cent à pH 7 et 7,5, et aux alentours de 10 % à pH 8-9. Ce point est particulièrement pertinent dans notre cas d'étude, car il prédit une interaction mineure (voire inexistante) entre l'uranium et la silice présente en tant que phase secondaire dans les matériaux du sol du site étudié. Bien que la concentration en $Ca^{2+}$ dans l'eau de pluie rapportée par Mangeret[42] soit de $1{,}75.10^{-5}$ mol.L$^{-1}$, l'eau souterraine dans l'aquifère crayeux a en moyenne une teneur en calcium de $2{,}2.10^{-3}$ mol.L$^{-1}$ [(40)]. Partant de ces observations, les aspects structuraux de l'interaction uranyle-$SiO_2$ ne seront pas abordés. Cependant, à titre d'information, les données EXAFS sont regroupées dans le Tableau 3 de l'Annexe 2.

Les recherches menées sur le comportement de l'uranium en présence d'oxydes d'aluminium montrent qu'il est partiellement sorbé sur l'alumine[124]. Le maximum (70-75%) est atteint à un

pH compris entre 5,5 et 7, et ce pourcentage décroit à une valeur de 55 % à pH 8. Sa faible capacité de sorption et la teneur relativement basse dans les matériaux crayeux de la région étudiée (≈ 1 %) laissent envisager que les oxydes d'aluminium de type alumine ont une implication limitée et restreinte sur le comportement général de l'uranium dans le site étudié.

*ii. Interaction U-oxy(-hydroxydes) de fer*

L'interaction entre l'uranium et les oxydes de fer (goethite $Fe^{3+}O(OH)$ et hématite $Fe_2{}^{+3}O_3$) a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches, notamment sur sa sorption. Walter *et al.*[126] et Moyes *et al.*[127] s'accordent sur un modèle où l'U est sorbé sur les oxydes de fer de manière bidente [126–129]. Sherman et son équipe[130] proposent une structure ternaire entre le site de surface de l'oxyde de fer, l'uranyle, et un carbonate qui vient compléter la sphère de coordination. Ce complexe serait prédominant pour des concentrations en uranium inférieures à $10^{-6}$ mol.L $^{-1}$, à $P(CO_2) = 10^{-3}$ et à un pH compris entre 8 et 8,5.

Les courbes de sorption de l'uranium sur la goethite ($Fe^{3+}O(OH)$) en fonction du pH montrent qu'à $P(CO_2) = 10^{-6}$ bar, la totalité de l'U est sorbé lorsque le pH est supérieur à 5,5 (la forme $UO_2^{2+}$ est dominante à pH plus acide). Ces résultats sont identiques à ceux obtenus par Missana *et al.*[131]. À $P(CO_2)$ atmosphérique, l'uranium est désorbé à partir de pH 8. La désorption est totale à partir de pH 9. Cependant, lorsque $[U]_{tot} = 10^{-5}$ mol.L$^{-1}$, la sorption n'est que partielle, probablement dû à la formation colloïdale d'hydroxydes d'uranyle comme précédemment discuté dans le cas du système uranyle-calcite. Stewart et son équipe[132] ont montré que la sorption de l'uranium sur la goethite est en partie inhibée par la présence de calcium : le $K_d$ diminue ainsi d'un facteur 2 lorsque la concentration en $Ca^{2+}$ passe de 0 à $10^{-3}$ mol.L$^{-1}$. Ce phénomène n'est cependant pas aussi prononcé ici que dans le cas des oxydes de silicium.

Murphy *et al.*[133]ont expérimenté la sorption de l'uranium sur l'hématite en présence et absence de matière organique en fonction du pH. Les courbes de sorption ne présentent pas de différence significative à une valeur de pH comprise entre 5 et 8,5, où l'actinide est totalement sorbé sur l'hématite. Ces résultats sont en accord avec Payne *et al.*[134] *qui* expérimentent la sorption de l'uranium sur de la ferrihydrite ($Fe^{3+}{}_{10}O_{14}(OH)_2$) en présence et en absence d'acides humiques.

Les études réalisées sur l'interaction entre l'uranium et les oxy(-hydroxydes) de fer montrent que, quelles que soient les conditions d'expériences, la sorption est toujours importante. Bien que la présence de calcium en solution diminue le phénomène, celui-ci est significatif. Dans le cadre de notre étude, la concentration élevée en fer (≈ 4000 ppm) dans les couches les plus

superficielles du sol suggère qu'une partie de l'uranium puisse être sorbé sur des phases ferriques, qui peut être significative selon l'échelle d'observation. Au niveau macroscopique, l'interaction U-Fe risque d'être trop diluée pour être détectable en EXAFS, mais à l'échelle micrométrique, la présence d'uranium peut être corrélée à celle d'(oxy-)hydroxydes de fer.

### f) Étude de systèmes dynamiques : la migration de l'uranium

#### *i. Études menées en laboratoire*

Les études de migrations de l'uranium menées en laboratoire sont réalisées sur des colonnes composées d'une phase solide stationnaire (la matrice) et d'une phase mobile (l'eau de lixiviation). Selon le système étudié, l'uranium peut être apporté soit directement dans la phase mobile, soit placé sous forme solide dans la matrice.

De nombreuses études ont été réalisées sur des colonnes de quartz[135,136], et certains résultats peuvent être intéressants pour notre cas d'étude. Du *et al.*[135] ont expérimenté des colonnes de quartz en présence ou en absence de substances humiques. Les résultats mettent en avant une migration retardée de l'uranium, et donc une rétention de l'U en présence de SH. Ces résultats sont confirmés par l'équipe de Mibus[100], qui a travaillé sur le même type de système. Il se peut donc que la présence combinée de matière organique et de silicates dans les matériaux géologiques de subsurface du site d'étude entraine une rétention accrue de l'uranium dans les horizons superficiels. Ces résultats sont toutefois à relativiser en regard des travaux menés par Cheng *et al.*[137], qui ont mis en évidence l'effet synergique de la présence mutuelle d'acides humiques et de kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$). La quantité d'uranium transportée dans une colonne de quartz passe de 20 à 40 % lorsqu'il est en présence de seulement l'aluminosilicate, et augmente jusqu'à près de 90 % lorsque les AH y sont associés.

Bien qu'ils n'aient pas travaillé sur un système dynamique, Bachmaf *et al.*[138] étudient l'influence de ligands (carbonates, phosphates, sulfates) sur le comportement de l'uranium en présence de bentonite (argile essentiellement composée de montmorillonite, de formule chimique $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n\ H_2O$ et connue pour former des colloïdes stables[139]). Leurs résultats montrent qu'en présence de carbonates à pH 8, la sorption de l'uranyle dissous passe de 95 % à moins de 20 %. Ils n'expliquent pas ce phénomène par une migration de l'uranium augmentée en présence de colloïdes d'argile, mais par la complexation sous forme stable de l'uranium en phase aqueuse en association avec les ligands carbonatés. Ce dernier point est confirmé par l'équipe de Tran, qui a réalisé l'une des rares études menées sur des colonnes de sol calcaire[140] : ils ont travaillé sur un système de colonnes

fracturées (pour se rapprocher des conditions réelles d'un sol naturel) en présence de montmorillonite, laquelle se distribue entre la phase stationnaire et une phase colloïdale mobile. Ils concluent que la présence de colloïdes de montmorillonite n'a que peu d'impact sur la migration de l'actinide dans ce milieu : son transport est essentiellement gouverné par la migration, la sorption et la désorption de complexes tricarbonates d'uranyle et de calcium ($CaUO_2(CO_3)_2^{2-}$ et $Ca_2UO_2(CO_3)_{3(aq)}$).

L'étude réalisée par Schimmack[141] est particulièrement intéressante dans le cadre de notre recherche. Ils ont directement lixivié des pénétrateurs en uranium métallique positionnés dans des colonnes constituées soit d'un cambisol, soit d'un luvisol (composé respectivement de 13 et 22 % d'argile, 32 et 60 % de limon, et 55 et 18 % de sable, sans description de la composition chimique). La lixiviation de l'uranium (et donc sa migration) n'apparait pas contrôlée par la cinétique d'altération de la phase primaire ($U^0$), mais par les processus de dissolution des phases secondaires et/ou de sorption/désorption de l'uranium dans les sols à partir de la phase aqueuse.

L'une des études les plus complètes a été réalisée par Bower *et al.*[98], qui ont expérimenté une colonne de sédiments naturels aluminosilicatés, dont une fraction a été enrichie en uranium sous forme de métaschoepite. L'étude est portée sur l'influence de la composition de l'eau de lixiviation. Les résultats montrent une migration plus rapide en milieu anoxique qu'en milieu oxique. Ce point peut être surprenant étant donné la réduction de l'uranium en $U^{+IV}$ en milieu anoxique, qui a été mesurée par analyse EXAFS, sous forme d'oxydes d'$U^{+IV}$ insolubles et donc potentiellement immobiles. Ils expliquent cette réduction soit par de la bioréduction[142], soit par réaction redox en présence $Fe^{2+}$ (lui-même réduit par l'activité bactérienne)[142–144], entrainant dans les deux cas la formation de colloïdes d'$UO_2$ ayant une grande mobilité[145].

De plus, des cartographies élémentaires des colonnes oxiques et anoxiques en fin d'expérimentation de transport montrent une distribution hétérogène de l'uranium, parfois associé au fer (sans corrélation claire, où des zones à forte concentration en fer ne présentent pas d'uranium, et vice-versa), parfois au cuivre (alors qu'il est largement minoritaire). Cette observation suggère que le comportement de l'uranium peut être spécifique à l'échelle microscopique du fait de l'hétérogénéité de composition du milieu ou de la matrice de migration.

#### *ii. Études menées sur le terrain*

Fuller et son équipe[91] ont récemment travaillé sur un site anglais, où une veine de pechblende est à l'affleurement au-dessus d'un sol organique (≈ 80 $\%_{massique}$ en surface). Le système étudié

peut donc être considéré comme l'analogue naturel d'une zone marquée, où un terme source permet la mobilisation de l'uranium au cours du temps dans le milieu de subsurface. Les auteurs proposent un mécanisme général où la pechblende est dans un premier temps oxydée en $U^{+\,VI}$, puis mobilisée dans le milieu aqueux en subsurface par les intempéries. L'uranyle dissous est ensuite fixé dans le sol par complexation avec la matière organique, formant ainsi une structure chimique suffisamment stable pour ne pas être de nouveau mobilisé par l'eau interstitielle du sol (à relativiser avec la discussion du chapitre dédié au comportement des complexes U-AH). Le profil vertical de distribution dans le sol met en évidence un changement de spéciation de l'uranium, qui est partiellement réduit en profondeur. L'analyse EXAFS des échantillons prélevés à 5 et 15 cm de la surface montre que la sphère de coordination équatoriale de l'$UO_2^{2+}$ est composée de 5 à 6 oxygènes. Ils sont distants de 2,33 ± 0,03 et 2,48 ± 0,03 Å et associés à des groupements carboxyles dont l'éloignement U-C est estimé à 2,9 ± 0,05 Å. Ces données suggèrent la présence de liaisons bidente et monodente, en adéquation avec les résultats obtenus par Mikutta *et al.*[95]. À 30 cm, la formation d'$U^{+\,IV}$ est avérée par l'analyse XANES au seuil $M_4$ de l'uranium. L'approche générale de cet article est sensiblement identique à celle que nous vous proposerons à notre tour, où la spéciation de l'uranium sera étudiée en fonction de la profondeur, que nous corrélerons à la composition chimique du sol.

### g) Synthèse et interprétation appliquée au site à l'étude

L'ensemble de ces travaux met en lumière toute la complexité et la diversité du comportement de l'uranium dans l'environnement, et la difficulté d'extrapoler les phénomènes et autres mécanismes observés dans un cadre d'étude particulier. Toutefois, il est possible d'entrevoir le cycle comportemental de l'uranium dans le sol du site étudié. Ce cycle peut être décrit en 6 étapes majeures :

(1) L'oxydation partielle ou totale de l'uranium métallique, dans un premier temps en conditions de haute température, puis en conditions environnementales. Plusieurs phases d'oxydes d'$U^{+\,IV}$ ou d'oxydes mixtes sont ainsi produites, allant de particules et d'aérosol, à des fragments de tailles plus importantes (millimétriques à centimétriques).

(2) L'oxydation chronologique des différentes phases, qui tend vers l'$U^{+\,VI}$ sous forme de complexe d'oxyhydroxyde d'uranyle (schoepite, métaschoepite, becquerelite essentiellement) ;

(3) La dissolution des phases secondaires d'uranium entrainant sa mise en solution. En phase aqueuse, l'uranium va être hydrolysé et/ou complexé par les ligands disponibles pour lesquels il a la plus forte affinité. Éventuellement, si sa concentration est suffisante dans le milieu aqueux, l'uranium peut reprécipiter (envisageable lors de l'augmentation de son activité volumique par diminution du volume de solution aqueuse, par exemple par évaporation, ou bien en cas de modification des conditions Eh/pH) ;

(4) La mobilisation de l'uranium dans le milieu aqueux mobile, dans le sens imposé par l'écoulement des eaux d'infiltration dans le sol. À cette étape, une complexation (au moins partielle) par de la matière organique est fortement probable, notamment les acides humiques et fulviques, solubles dans les conditions chimiques du site, et pour lesquels l'uranyle a une forte affinité ;

(5) L'infiltration de l'uranium en solution dans le sol s'accompagnant d'un changement de milieu, engendrant un changement de sa spéciation. S'il est non complexé par les substances humiques, une sorption sur la phase principale (calcite) et certaines phases secondaires est à prévoir. Cependant, la sorption sur les phases silicatées peut être inhibée par la présence de calcium $Ca^{2+}$ en solution, et de ligands carbonatés. Le sol étant riche en carbonates, l'uranyle aqueux sera très probablement sous forme tricarbonatée, abaissant ainsi son taux de sorption, et augmentant par là même sa mobilité. Il est également nécessaire de considérer les cycles de pluie (et donc de saturation des sols en eau), et de sécheresse, où la diminution du rapport volume d'eau sur masse du sol favorise à la fois la précipitation et la sorption. Si l'uranium est complexé par des substances humiques, son comportement est plus difficile à prévoir, car il sera imposé par celui des ligands organiques : si ceux-ci sont mobiles, il va pouvoir migrer plus rapidement en limitant ses interactions avec le milieu environnant. Si la matière organique forme des agrégats stables immobilisés dans le sol, l'uranium sera retenu par sorption sur les SH agrégées avec les phases minérales du sol. De plus, une réduction de l'uranium n'est pas à exclure en fonction des conditions géochimiques locales du sol (présence d'hydromorphie par exemple).

(6) Une fois parvenu en profondeur dans le substrat rocheux (composé essentiellement de calcite, avec à la fois très peu de matière organique et très

peu de phases secondaires), la chimie des équilibres calcocarboniques devient ultra dominante, et une forme tricarbonatée calcique bidente est attendu pour l'ion uranyle. Le comportement de l'uranium devrait ici essentiellement dépendre d'échanges cationiques avec les ions $Ca^{2+}$. Du fait de la similarité entre notre milieu d'étude et les études réalisées par Tran[140], un accroissement de la mobilité de l'uranium pourrait être observé dans le substrat.

## III. Distribution verticale de l'uranium dans le profil de sol du site

La concentration en uranium dans le sol dans une zone d'intérêt du site d'étude a été mesurée par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry), par tranches de 10 cm d'épaisseur depuis la surface jusqu'à 2 m de profondeur. Les échantillons ont été prélevés dans les années 2000, ils ont été broyés et séchés avant d'être conservés hermétiquement et à l'abri de la lumière. La Figure 27 permet de comparer une photographie de la coupe de sol réalisée pour le prélèvement des échantillons, et le profil de concentration en uranium (croix rouges). L'échantillon de surface (« 0 ») n'est pas prélevé strictement à la verticale du profil, mais dans une zone très proche représentative du terme source initial. Les pointillés bleus représentent la concentration en uranium naturel (~1 $mg.kg^{-1}$ ou ppm) mesurée dans le fond géochimique local sur des carottes de craies extraites hors de la zone marquée (Crançon *et al*[38]). Dans cette même publication, Crançon *et al.* prédisent une forme tricarbonaté de l'uranium avec des $Ca^{2+}$ en compensateurs de charge.

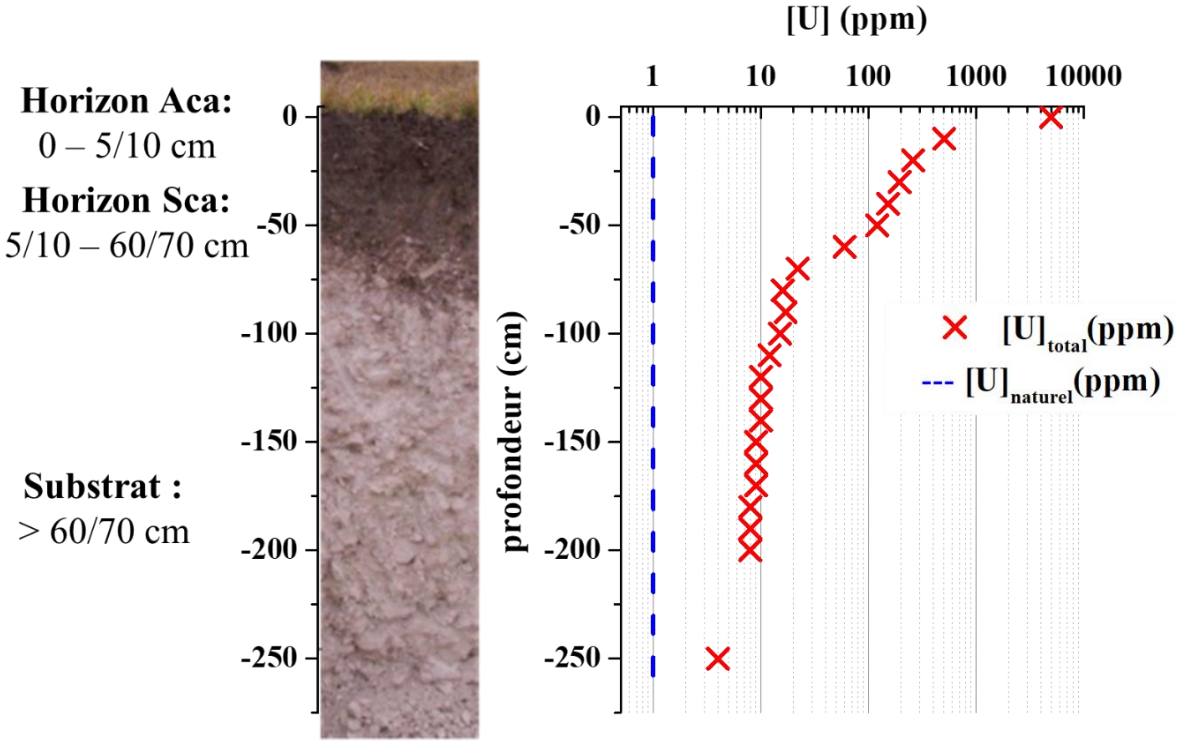



*Figure 27 : Photographie du profil de sol réalisé pour le prélèvement des échantillons (à gauche), avec le profil de concentration massique en uranium associé (échelle logarithmique). La ligne en pointillé bleu représente la teneur en uranium naturel mesurée dans le fond géochimique représentatif du substrat géologique crayeux (valeur constante proche de 1 ppm observée entre 5 et 30 m de profondeur*[38]*).*

Le profil de concentration de l'uranium montre que sa teneur est plus importante au niveau des deux horizons de surfaces Aca et Sca, que dans la partie profonde (horizon profond correspondant à la roche mère crayeuse du substrat géologique). La concentration en uranium naturel étant de 1 ppm, le front de migration de l'uranium s'étend au-delà de 250 cm, où la teneur massique est de 4 ppm. Cependant, deux régimes semblent se distinguer dans ce profil, qui sont d'autant plus visibles à échelle linéaire (voir Figure 28). Ces régimes sont localisés d'une part dans la partie sol, de 20 à 70 cm, qui peut s'ajuster par une régression linéaire dont les paramètres montrent une diminution de la teneur en uranium d'environ 4,6 ppm.cm$^{-1}$. Les échantillons de surface et prélevés à 10 cm de profondeur présentent une concentration supérieure à la régression utilisée, qui peut être expliquée par l'hétérogénéité du terme source déposé à la surface du sol (effet de pépite lié au dépôt). Le second régime est localisé entre 80 et 200 cm de profondeur, et présente une diminution de la concentration en U beaucoup moins importante, de l'ordre de 0,07 ppm.cm$^{-1}$. L'échantillon à 250 cm de profondeur présente une concentration en uranium plus faible, sans pour autant atteindre la concentration naturelle de l'U.

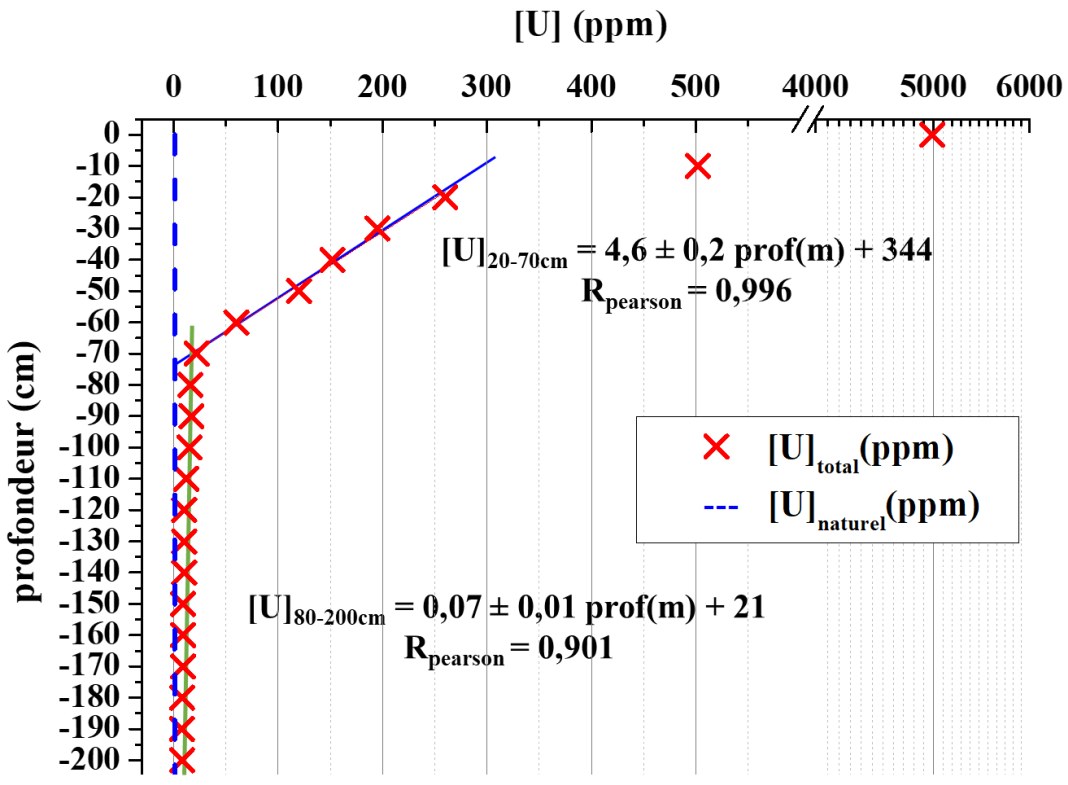



*Figure 28 : Profil de concentration de l'uranium (échelle classique). Les droites représentent la régression linéaire [U] = f(prof) entre 20 et 70 cm (droite bleue) et entre 80 et 200 cm de profondeur (droite verte).*

Afin de mettre en avant cette corrélation, la Figure 29 regroupe les distributions massiques du calcaire total (en bleu), de la matière organique (en marron), et de l'uranium (en rouge). La teneur en actinide décroit parallèlement à la teneur en matière organique, qui est caractéristique de la partie « sol » du site. Plus en profondeur, la décroissance de la teneur en uranium est beaucoup plus douce, à la transition entre la fin du sol proprement dit et le début du substrat géologique caractérisé par une craie homogène du point de vue de sa composition minéralogique. On peut donc émettre l'hypothèse que l'environnement chimique de la matrice influence les modalités de migration de l'uranium : il serait ainsi majoritairement fixé dans les premiers décimètres du sol, où on observe une forte diminution de sa concentration avec la profondeur, puis sa mobilité serait accrue avec une rétention moindre dans la partie substrat.

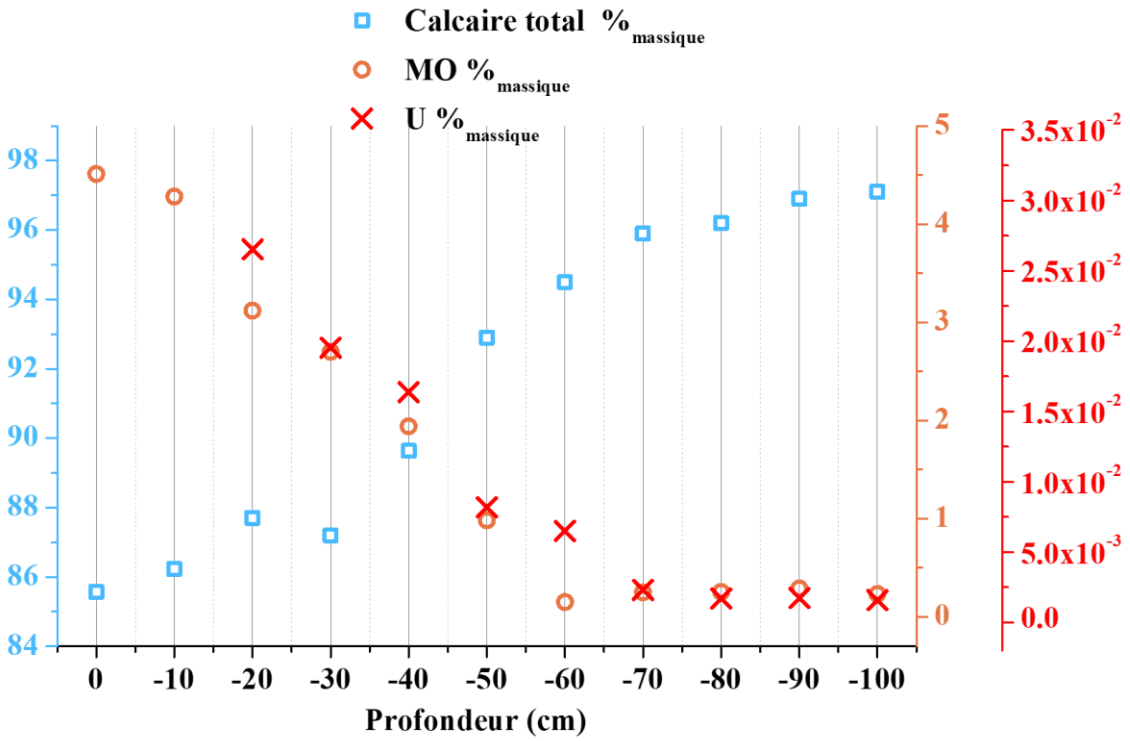



*Figure 29 : Distribution massique du calcaire total (en bleu), de la matière organique (en marron), et de l'uranium (en rouge) en fonction de la profondeur*

# IV. Étude EXAFS de la spéciation du dépôt initial

## a) Préparation, montage et paramétrage

Les échantillons analysés en EXAFS ont directement été prélevés de la tranchée présentée en Figure 27 chaque 10 cm jusqu'à 100 cm de profondeur, puis à 140 et 180 cm. Ils ont été par la suite séchés et conservés une vingtaine d'années en récipient hermétiquement clos et à l'abri de la lumière.

Les analyses XAFS ont été réalisées sur poudre pastillée au seuil $L_{II}$ de l'uranium (20 948 eV) (voir paragraphe II du chapitre I pour la justification), à température ambiante. Pour l'ensemble des acquisitions, le faisceau synchrotron a été soit défocalisé (≈ 2 x 1 mm), soit focalisé sans utilisation du KB (≈ 0,3 x 0,2 mm). Au cours des différentes mesures, aucun dommage dû au faisceau incident n'a été observé. Les paramétrages d'acquisition des spectres EXAFS ont été optimisés pour chaque échantillon, en gardant toutefois les pas en énergie constants au niveau du seuil (1 eV) à 0,05 $Å^{-1}$. Au niveau de la partie EXAFS, les pas constants sont de 0,05 $Å^{-1}$, ce qui implique des écarts de plus en plus grands en énergie.

## b) Analyse de la spéciation du terme source

*Analyse EXAFS :*

Le terme source en uranium se présente sous forme de fragments solides et altérés d'uranium, plus ou moins oxydés, de couleur jaune vif (du moins pour celles analysées dans le cadre de cette étude), et appelés « pépites ». Deux pépites broyées ont été caractérisées par EXAFS. Aucune phase de couleur sombre caractéristique de l'$U^{+IV}$ n'a été observée lors du broyage des pépites, qui étaient d'apparence homogène.

L'analyse EXAFS du terme source a été réalisée par l'intégration du pic $L_{\beta 1}$ de l'uranium. Afin de montrer l'apport du programme *SIMONintegrate* (voir chapitre I) en post-traitement, la Figure 30 compare le spectre du coefficient d'absorption et celui de l'EXAFS obtenu par le programme (normalisation par la fluorescence $L_{\alpha 1}$ en noir) et de manière conventionnelle (normalisation par l'intensité du faisceau incident, en rouge). Ce programme d'extraction des données de fluorescence permet une diminution du bruit (valeur calculée par le logiciel ATHÉNA de $\varepsilon = 3{,}6.10^{-4}$ et $6{,}5.10^{-4}$ respectivement), notamment en fin de spectre. Cette différence pourrait venir de la coupure du faisceau incident par les miroirs de la cabane optique lorsque l'énergie est suffisamment importante.

La forme du seuil d'absorption est caractéristique de l'uranyle ($UO_2^{2+}$) avec la présence de l'épaulement dû à la contribution de diffusion multiple des oxygènes axiaux juste après le seuil. Cette observation conforte l'hypothèse d'un terme source totalement oxydé, où l'$U^0$ et l'$U^{+IV}$ ne sont pas observables sur le XANES.

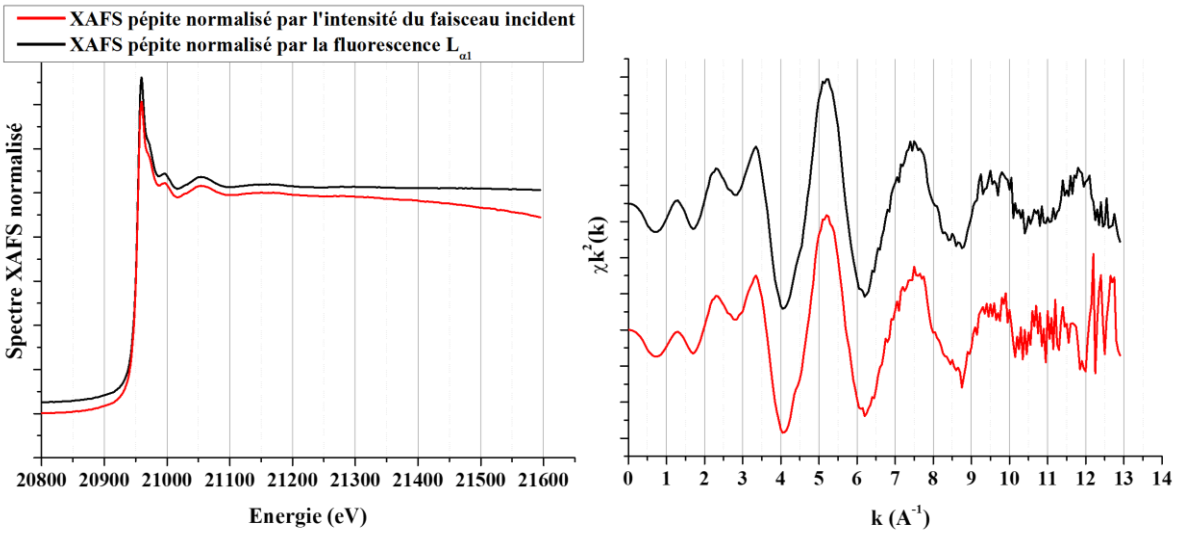



*Figure 30 : Spectres XAFS (gauche) et EXAFS (droite) associés. En noir est présenté le spectre obtenu par l'utilisation du programme python SIMONintegrate (ajustement de la gaussienne $L_{b2}$ puis normalisation par la fluorescence $L_{\alpha 1}$ de l'U). En rouge, le spectre obtenu par intégration d'une région d'intérêt (ROI) normalisé par l'intensité du faisceau incident.*

Les spectres EXAFS (en noir, en k²) et l'ajustement (en rouge) de deux pépites d'uranium sont présentés en haut de la Figure 31. Les paramètres d'ajustement des deux termes sources ont été réalisés à l'aide d'une structure de métaschoepite et sont présentés dans le Tableau 5.

Les résultats montrent que l'uranyle est entouré de cinq oxygènes équatoriaux (Oeq) répartis en deux sphères, ce qui est cohérent avec les données issues de la bibliographie [10,118,146]sur des composés de type oxyhydroxyde. Ces deux sphères contiennent chacune environ 2,4 oxygènes dont la distance est de 2,32 Å pour la première, et de 2,50 Å pour la deuxième. Cette seconde distance apparait plus éloignée que ce que prédit la structure de la métaschoepite (voir tableau), mais elle est en adéquation avec les ajustements réalisés par les équipes de Walshe[146] et de Froideval [10] sur des composés de type oxyhydroxyde d'uranyle (voir Tableau 3 de l'Annexe 2). Cet écart peut être expliqué par deux hypothèses :

- La présence d'atomes d'oxygène à une distance de 2,54 Å [147] dans la structure de la métaschoepite. Celle ajustée à 2,50 Å serait alors une moyenne entre les atomes présents à 2,43 et 2,54 Å. Bien que cette hypothèse ait été vérifiée lors de l'ajustement, la prise

en compte de trois distances équatoriales n'améliore pas de manière significative l'ajustement du spectre.

- Les pépites d'uranium prélevées sur site sont polyphasiques, et les résultats obtenus présentent une moyenne de l'ensemble des différentes formes cristallochimiques de l'uranium. Les valeurs obtenues seraient dès lors issues de plusieurs phases d'oxyhydroxydes d'uranyles.

Les deux pépites présentent également une contribution uranium-uranium (U-U dans la Figure 31) dont la distance ajustée est de 3,9 Å, ce qui est cohérent avec celles couramment observées dans ce type de structure. L'analyse des paramètres de Debye-Waller ($\sigma^2$) montre des valeurs plus faibles dans la deuxième pépite. Cette observation peut être expliquée par la compensation d'une légère autoabsorption entrainant une diminution de l'amplitude des oscillations EXAFS.

L'étude de la spéciation de pépites d'uranium composant le dépôt initial met en évidence, sur les échantillons analysés, une oxydation totale où seul l'$U^{+\,VI}$ est observé. La forme chimique est de type oxyhydroxyde, mais probablement avec un mélange de phases de type métaschoepite. Nous retiendrons cette spéciation comme celle du terme source.

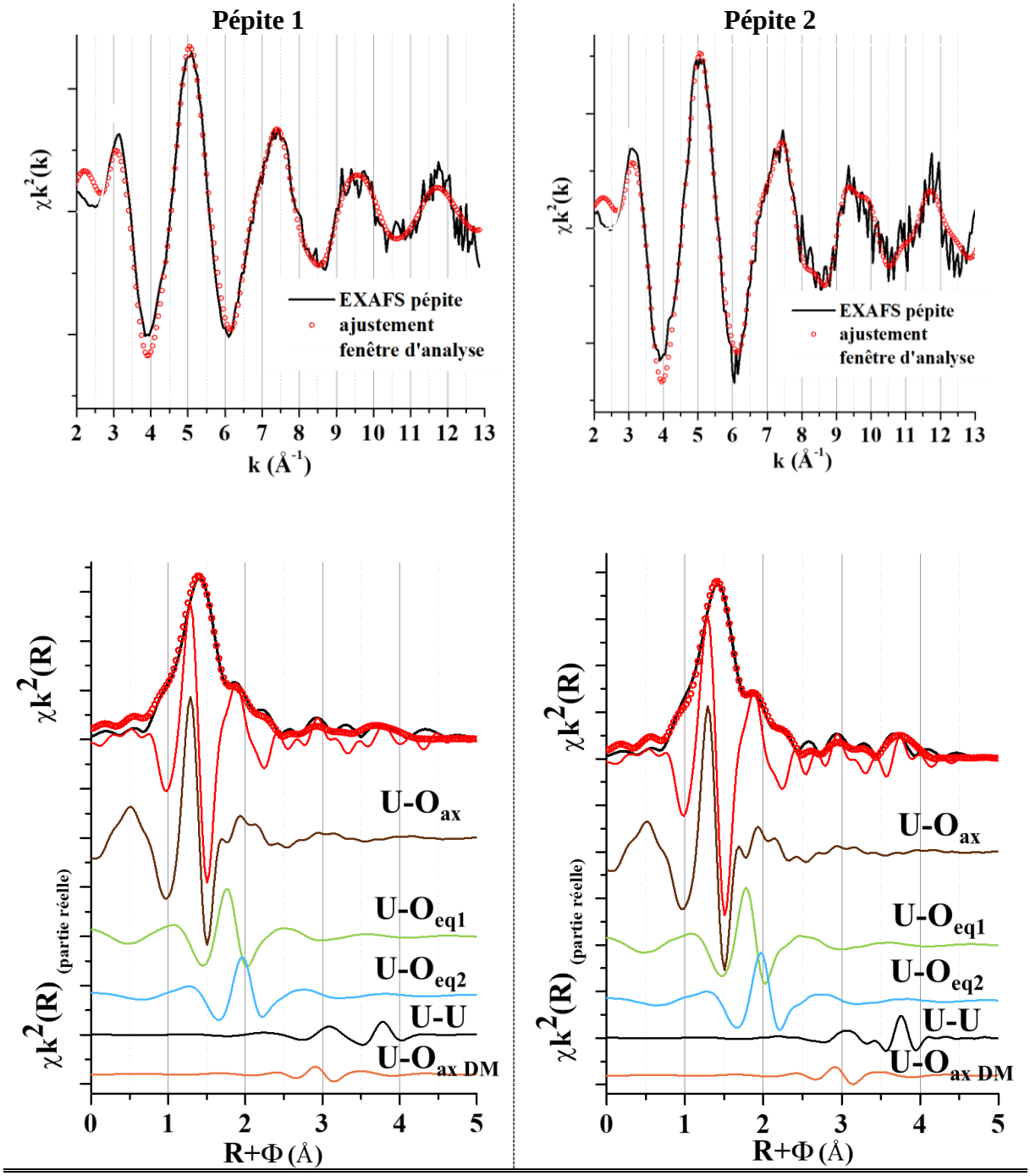



*Figure 31 : Spectres EXAFS (haut) et transformée de Fourier (centre) de deux pépites prélevées sur site. En rouge est présenté l'ajustement des données, et en coloré la partie réelle des différentes contributions. La fenêtre d'intégration de la transformée de Fourier (en bleu) est de type Hanning et est comprise entre k = 3 et k = 12,5. Les spectres, l'ajustement, et les différentes contributions de la partie réelle sont regroupés en bas. L'ajustement a été opéré dans l'espace réel, sur une fenêtre allant jusqu'à R = 4.*

*Tableau 5 : Paramètres utilisés lors de l'ajustement des spectres EXAFS des deux pépites prélevées sur le site étudié. À titre de comparaison, les données provenant de l'analyse de la DRX [148] ont été ajoutées au tableau.*

| | Contribution | N | $\sigma^2$ (Å²) | R (Å) | $R_{DRX}$ (Å) | $E_0$ (eV) | $s_0^2$ | $\chi_{red}^2$ | $R_{factor}$(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Pépite 1** | **U-Oax** | **2** | **0,004** | **1,82 ± 0,01** | | | | | |
| | **U-Oeq1** | **2,4 ± 0,2** | **0,013** | **2,31 ± 0,01** | | | | | |
| | **U-Oeq2** | **2,4 ± 0,2** | **0,013** | **2,50 ± 0,01** | | **4,6** | **1** | **8,6** | **0,9 %** |
| | **U-U** | **3,5 ± 0,3** | **0,019** | **3,92 ± 0,02** | | | | | |
| | U-Oax_MD | 4 | 0,008 | 3,64 | | | | | |
| **Pépite 2** | **U-Oax** | **2** | **0,003** | **1,82 ± 0,01** | | | | | |
| | **U-Oeq1** | **2,4 ± 0,2** | **0,009** | **2,33 ± 0,01** | | | | | |
| | **U-Oeq2** | **2,4 ± 0,2** | **0,009** | **2,51 ± 0,01** | | **5,6** | **1** | **3,1** | **1,1 %** |
| | **U-U** | **2,4 ± 0,3** | **0,009** | **3,90 ± 0,02** | | | | | |
| | U-Oax_MD | 4 | 0,006 | 3,64 ± 0,02 | | | | | |
| **Méta-schoepite** | **U-Oax** | **2** | - | | **1,76** | | | | |
| | **U-Oeq1** | **2** | - | | **2,30** | | | | |
| | **U-Oeq2** | **3** | - | | **2,43** | - | - | - | - |
| | **U-U** | **4** | - | | **3,96** | | | | |

*Analyse SLRT :*

L'analyse SLRT du terme source a permis de mettre en évidence deux émissions de fluorescences distinctes, une dominante à temps de vie court (<10 µs), et l'autre à temps de vie long (>100 µs). Les spectres sont obtenus dans le premier cas en retardant de 1 µs l'acquisition des données par rapport au pulse du laser, et de 100 µs dans le second. Le temps d'acquisition (nommé « ouverture » sur le graphique) est de 5 µs pour la fluorescence ayant un temps de vie court, et de 200 µs pour la seconde. Les spectres sont ensuite normalisés afin de pouvoir les comparer. Le spectre de fluorescence ayant un temps de vie long est identique à celui de la métaschoepite synthétique (voir chapitre III), ce qui vient confirmer les résultats précédents sur la spéciation du terme source. Cependant, la seconde fluorescence (à temps de vie court) n'a pas pu être identifiée formellement, elle pourrait provenir d'espèces minoritaires ayant un fort rendement de fluorescence (comme les complexes uranium-silicate), comme le mentionne Kienzler dans son article de 2010[149]. Peu de données sont disponibles sur les composés oxyhydroxyde d'uranyle dans la littérature (voir Tableau en Annexe 3). Les spectres de fluorescence obtenus à la fois sur les pépites et sur la métaschoepite synthétisée ne présentent pas les mêmes caractéristiques que celles rapportées par Wang *et al.*[33]. De plus, il est à noter que l'espèce, même pure, fluoresce peu, et malgré l'accumulation des données, le spectre reste bruité.

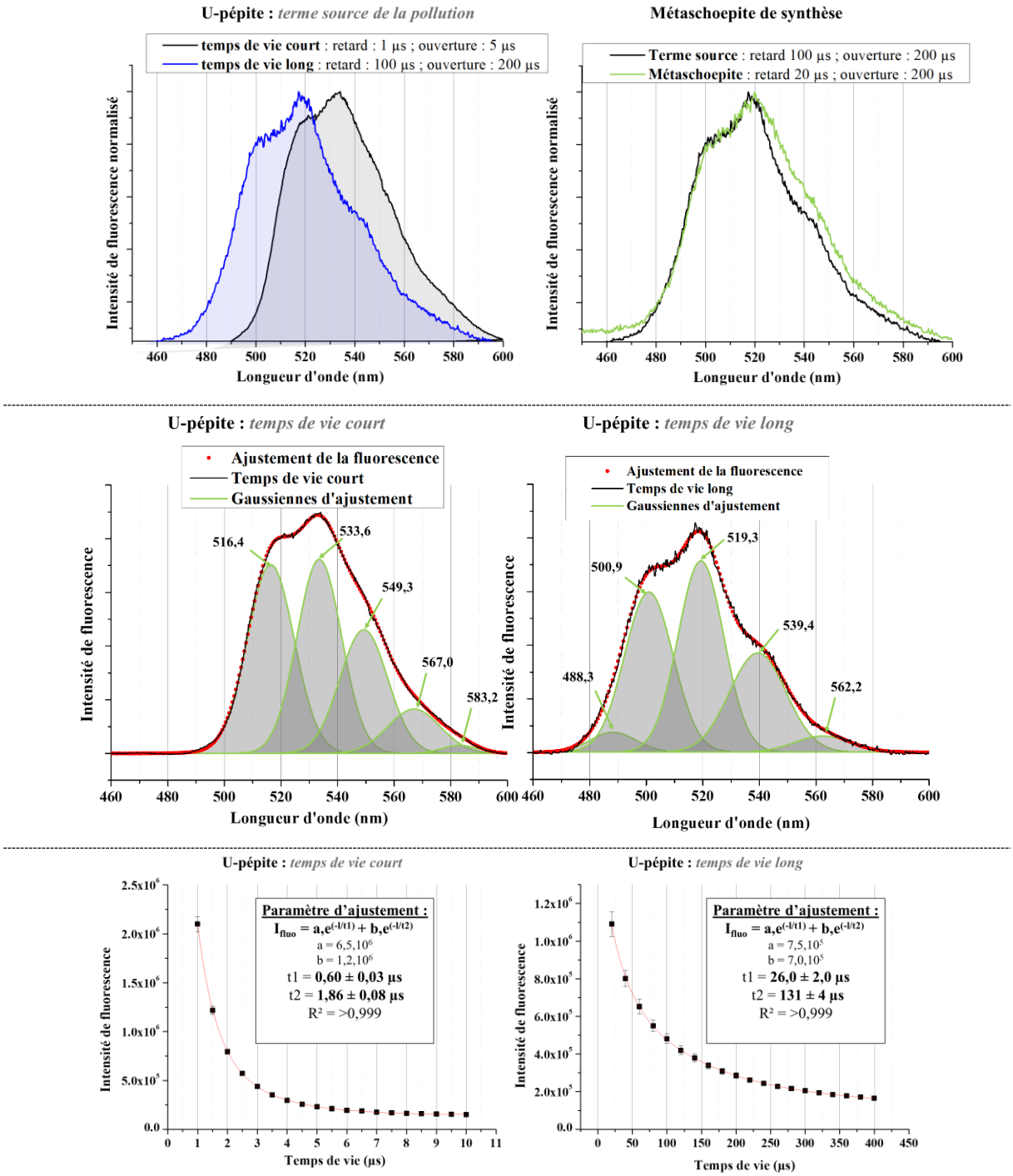



*Figure 32 : Haut : Comparaison des spectres de fluorescence du terme source obtenue par SLRT à différent temps de vie (gauche), et comparaison avec le spectre de fluorescence de la métaschoepite (droite). Milieu : Ajustement des spectres de fluorescence. Bas : Temps de vie de mesuré pour les deux spectres ayant pu être discriminés.*

# V. Étude de la spéciation de l'uranium en fonction de la profondeur

## a) Spectres de références

Trois espèces chimiques d'uranium ont été utilisées comme références afin de comparer, dans un premier, les spectres EXAFS des échantillons prélevés sur le site d'intérêt avec ceux des composés d'uranium susceptibles d'être présents dans le sol et le substrat. Dans un second temps, ces références seront utilisées pour ajuster par LCF (Linear Combination Fitting ou ajustement par combinaison linéaire) les spectres EXAFS expérimentaux des échantillons.

La première espèce retenue est celle du terme source présenté en partie IV de ce chapitre. La seconde référence utilisée est une structure de type tricarbonatée bidente. Deux composés ont été retenus. Le premier est un tricarbonaté calcique (la liebigite), et le second un complexe tricarbonaté aqueux, de formule $UO_2(CO_3)_3^{-4}$. La troisième référence choisie est un complexe uranium-substance humique, qui mime l'interaction avec la matière organique.

### *i. Spectres de références des complexes tricarbonatés d'uranyles*

Deux références de tricarbonate d'uranyle ont été utilisées. La première est un composé solide de formule générale $Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$ (liebigite provenant de la collection du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris). Le second composé de référence est un échantillon en solution d'uranium tricarbonaté de concentration $[U]_{tot} = 4{,}2.10^{-2}$ mol.L$^{-1}$, en présence de 0,5 mol.L$^{-1}$ de $CO_{2\ (dissous)}$ (par solubilisation de $NaCO_3$), à pH 7,5. Dans ces conditions, la thermodynamique prévoit une spéciation très largement dominée par la forme $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ [150]. Les spectres EXAFS de ces deux composés, ainsi que leurs transformées de Fourier sont présentés en Figure 33.

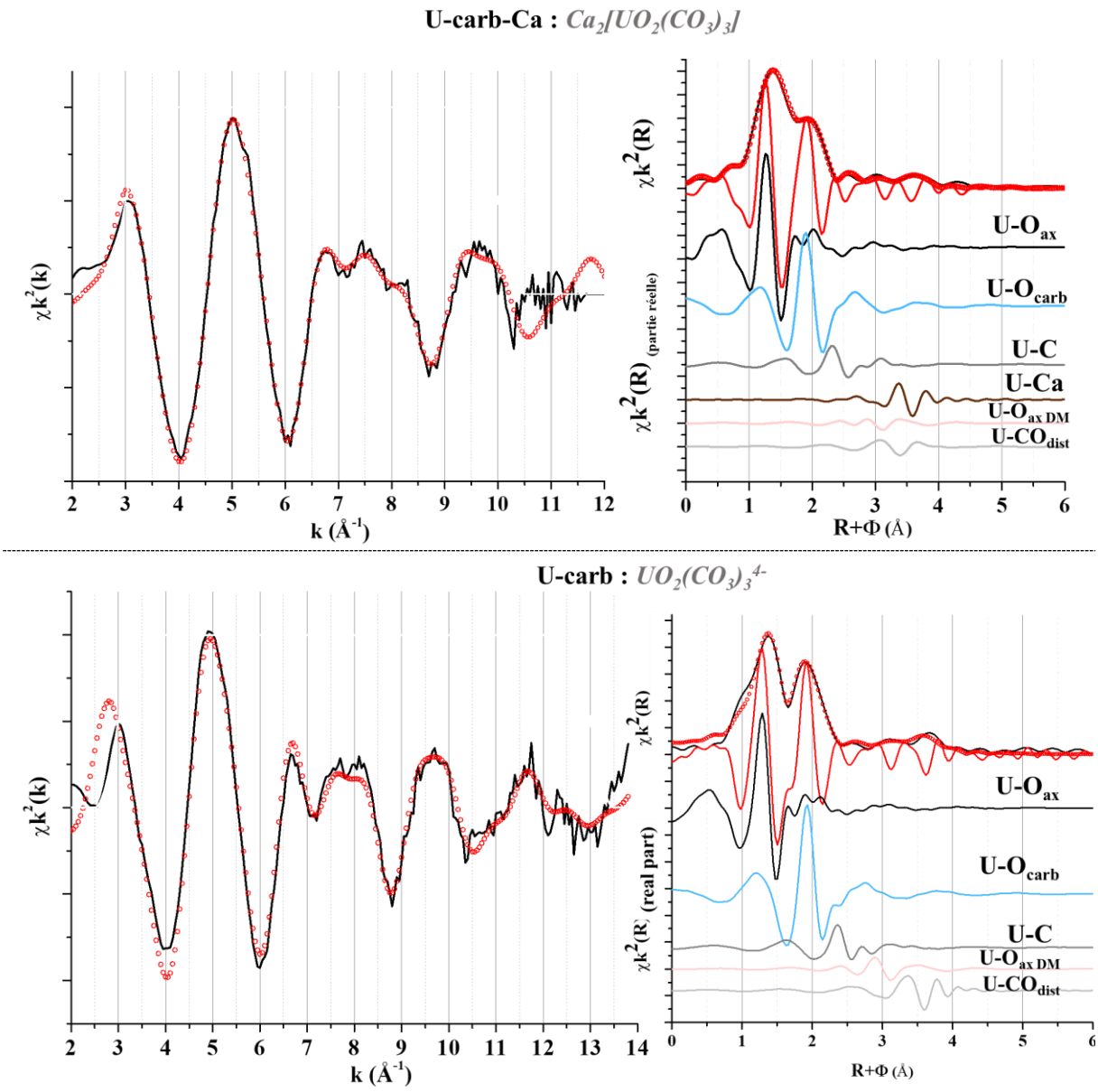



*Figure 33 : Partie haute : Spectre EXAFS (gauche) et sa transformées de Fourier (droite) d'un complexe solide tricarbonaté calcique d'uranyle (liebigite Ca2[UO2(CO3)3]). Partie basse : Spectre EXAFS (gauche) et sa transformées de Fourier (droite) d'un complexe aqueux d'uranyle tricarbonaté (UO2(CO3)34-). Les contributions utilisées sont présentées en partie réelle de la TF sur le graphique de droite.*

*Tableau 6 : Paramètre de l'ajustement des spectres EXAFS des références des composés U-carb et U-carb-Ca, en comparaison les distances obtenues par DRX. Les valeurs présentant un astérisque sont fixées lors de l'ajustement.*

| | Contribution | N | $\sigma^2$ (Å²) | R (Å) | R (Å)$_{DRX}$ | $E_0$ (eV) | $s_0^2$ | $\chi_{red}^2$ | $R_{factor}$(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **U-carb-Ca** $Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$ | **U-Oax** | **2*** | **0,003** | **1,82 ± 0,01** | **1,78** | **6,9** | **1*** | **7,0** | **0,3 %** |
| | **U-Ocarb** | **6*** | **0,011** | **2,45 ± 0,01** | **2,44** | | | | |
| | **U-C** | **3*** | **0,008** | **2,93 ± 0,01** | **2,86** | | | | |
| | **U-Ca** | **2*** | **0,005** | **4,05 ± 0,02** | **4,07** | | | | |
| | U-Oax_MD | 4* | 0,005 | 3,64 | | | | | |
| | U-COdist | 6* | 0,02 | 4,02 ± 0,02 | 4,11 | | | | |
| **U-carb** $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ | **U-Oax** | **2*** | **0,002** | **1,81 ± 0,01** | **1,78** | **4,8** | **1*** | **8,3** | **0,8 %** |
| | **U-Ocarb** | **6*** | **0,007** | **2,44 ± 0,01** | **2,44** | | | | |
| | **U-C** | **3*** | **0,004** | **2,92 ± 0,01** | **2,86** | | | | |
| | U-Oax_MD | 4* | 0,005 | 3,61 | | | | | |
| | U-COdist | 6* | 0,004 | 4,02 ± 0,02 | 4,11 | | | | |

Les données sont tracées en trait plein (noir), et l'ajustement est représenté en point rouge. Le Tableau 6 regroupe les paramètres d'ajustement, où les distances sont comparées avec les données obtenues par DRX pour la liebigite (répertoriées en troisième colonne à titre comparatif pour les deux ajustements). Les paramètres marqués d'une « * » sont fixés lors de l'ajustement. Chacune des contributions utilisées est tracée sur la Figure 33 à droite. Les oxygènes équatoriaux sont repartis selon une seule distance, à 2,45 ± 0,01 Å (2,44 ± 0,01 Å pour le complexe en solution), caractéristique des carbonates liés de manière bidente à l'uranium.

On peut dès lors remarquer la présence du pseudo-plateau entre k = 6,6 et 8,5 $Å^{-1}$ évoqués dans la partie dédiée à l'analyse EXAFS des échantillons de sol en fonction de la profondeur. Cette similitude suggère une spéciation de l'uranium de type tricarbonaté bidente lorsqu'il est dans le substrat rocheux. Cette forme est d'autant plus attendue que l'environnement chimique est riche en bicarbonate dissous et en ions $Ca^{2+}$.

### *ii. Spectre d'un complexe uranium-acides humiques (U-AH)*

L'échantillon de référence du complexe uranium-acides humiques a été préparé en phase aqueuse en mettant en contact 5 g.L$^{-1}$ d'acides humiques Aldrich (référence : 53 680) et 1,10$^{-3}$ mol.L$^{-1}$ d'uranium (ajouté sous forme de nitrate d'uranium en solution). Le pH a ensuite été ajusté par ajout d'hydroxyde de sodium pour être compris entre 7,5 et 8. L'hypothèse considérée est que l'environnement atomique de l'uranium dans le complexe U-AH n'est pas influencé par son état solide ou liquide.

Le spectre EXAFS du complexe U-AH et sa transformée de Fourier sont présentés en Figure 34. L'ajustement des données met en avant deux sphères de coordination pour les oxygènes équatoriaux (voir Tableau 7). La première est composée de 2,5 ± 0,1 oxygène à une distance de 2,29 ± 0,01 Å. La seconde sphère comprend 3,0 ± 0,2 oxygènes distants de 2,44 ± 0,01 Å. Ces deux sphères sont respectivement attribuées aux groupements carboxyles reliés à l'uranyle respectivement de manière monodente et bidente. Ces résultats expérimentaux sont en accord avec la bibliographie (voir Tableau 3 en Annexe 2, et la discussion en partie II de ce chapitre).

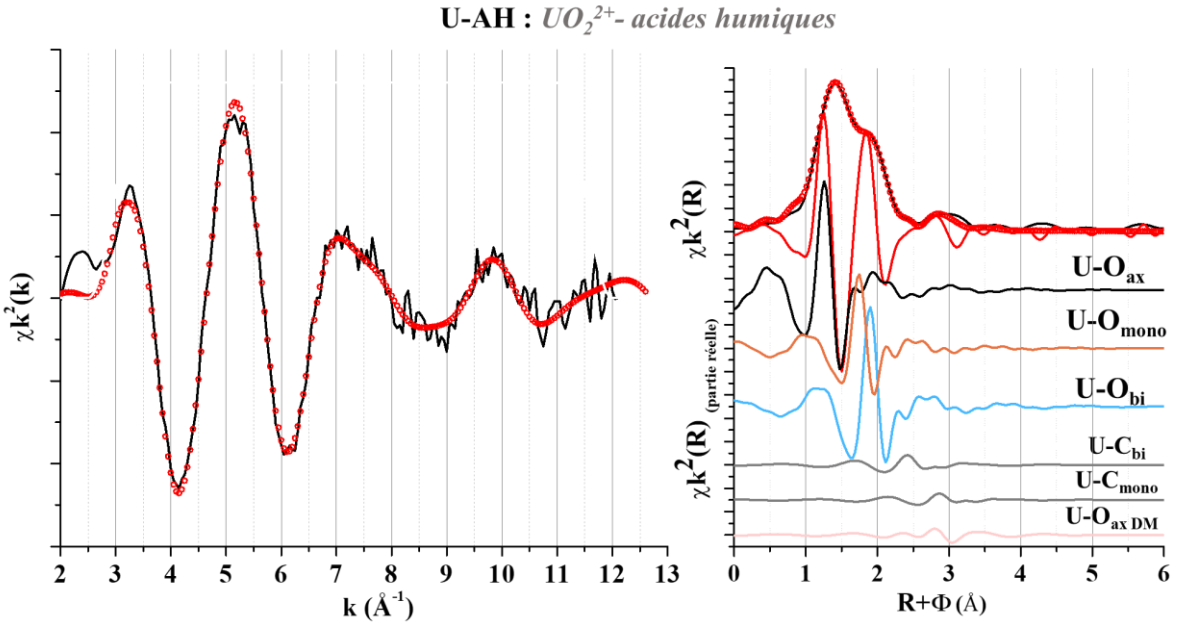



*Figure 34 : Spectre EXAFS (gauche) et sa transformée de Fourier (droite) d'un complexe d'uranium-acides humiques. En noir est tracé le spectre expérimental, et en rouge l'ajustement des données. À titre indicatif, la partie réelle des différentes contributions est présentée sous la TF.*

*Tableau 7 : Paramètres utilisés lors de l'ajustement des spectres EXAFS de la référence U-AH. Les valeurs présentant un astérisque sont fixées lors de l'ajustement.*

| | Contribution | N | $\sigma^2$ (Å²) | R (Å) | R (Å)$_{DRX}$ | $E_0$ (eV) | $s_0^2$ | $\chi_{red}^2$ | $R_{factor}$(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| U-AH $UO_2^{2+}$- acides humiques | U-Oax | 2* | 0,003 | 1,80 ± 0,01 | - | 6,2 | 1,2 | 2,1 | 0,3 % |
| | U-Omono | 2,5 ± 0,1 | 0,003 | 2,29 ± 0,01 | - | | | | |
| | U-Obid | 3,0 ± 0,2 | 0,003 | 2,44 ± 0,01 | - | | | | |
| | U-Cmono | N(Omono) | 0,013 | 3,03 ± 0,02 | - | | | | |
| | U-Cbid | N(Obi)/2 | 0,013 | 3,49 ± 0,02 | - | | | | |
| | U-Oax_MD | 4* | 0,008 | 3,53 ± 0,02 | - | | | | |

Les trois composés de référence utilisés dans le cadre de cette étude se distinguent donc par une première sphère de coordinations équatoriale clairement différente. La pépite représentative du dépôt initial est sous forme d'oxyhydroxyde d'uranyle, et se caractérise par une contribution des oxygènes équatoriaux ayant une amplitude peu marquée sur le spectre de la TF. Les deux autres références (tricarbonate bidente et acides humiques) se distinguent par des distances équatoriales différentes selon si le groupement réactionnel est lié de manière bidente ou monodente à l'uranyle. Les trois spectres EXAFS de référence présentent des caractéristiques suffisamment distinctes pour identifier la contribution de chacun de ces composés au sein d'un échantillon issu du terrain, et dont la spéciation contiendrait un ou plusieurs de ces composés de référence.

La Figure 35 représente les formes structurales des différents composés de référence utilisés dans cette étude de spéciation. Les structures moléculaires ont été obtenues à partir du logiciel MERCURY[151].

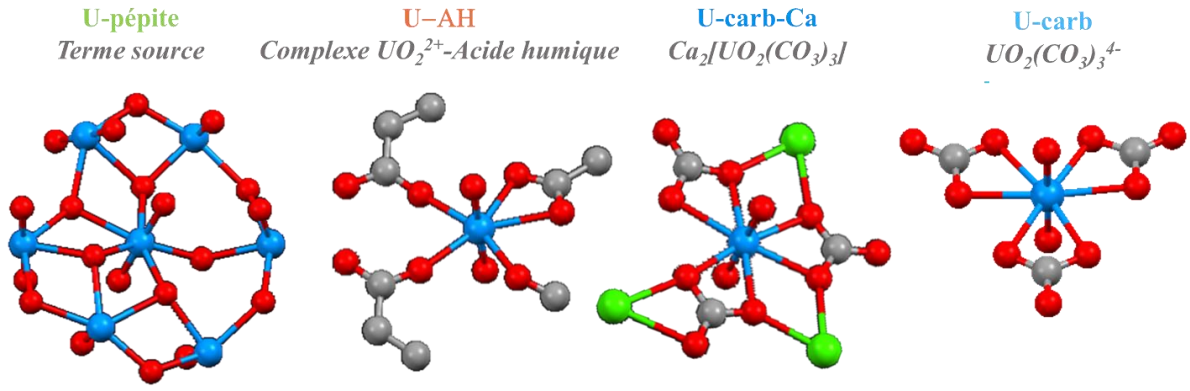



*Figure 35 : Représentation des différentes structures moléculaires des complexes de référence utilisés dans le cadre de l'analyse de la spéciation de l'uranium présent sur le site étudié (réalisée par le logiciel MERCURY).*

## b) Étude de la spéciation de l'uranium en fonction de la profondeur

### *i. Justification du seuil d'analyse*

L'étude EXAFS des échantillons de sol a été réalisée au seuil $L_{II}$ de l'uranium afin de s'affranchir de la proximité entre les raies de fluorescence $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du strontium présent dans les matériaux carbonatés du substrat, et la raie $L\alpha_1$ du seuil $L_{III}$ de l'uranium. La Figure 36 présente le spectre de fluorescence de l'échantillon prélevé à 10 cm de la surface. Sur la figure, les raies de fluorescences principales sont mises en évidence afin de justifier le choix du seuil $L_{II}$ de l'uranium. En effet, pour celui-ci nous pouvons facilement isoler la raie $L\beta_1$ de l'U à la fois des raies de fluorescence du Sr, ainsi que des pics de diffusion du faisceau incident. Pour les échantillons prélevés plus en profondeur, ce choix est d'autant plus pertinent que la faible teneur en uranium par rapport au strontium dans les carbonates de la craie ne permet aucune déconvolution de la raie U-$L\alpha_1$. La fluorescence du Sr est quant à elle toujours intense, quelle que soit la profondeur.

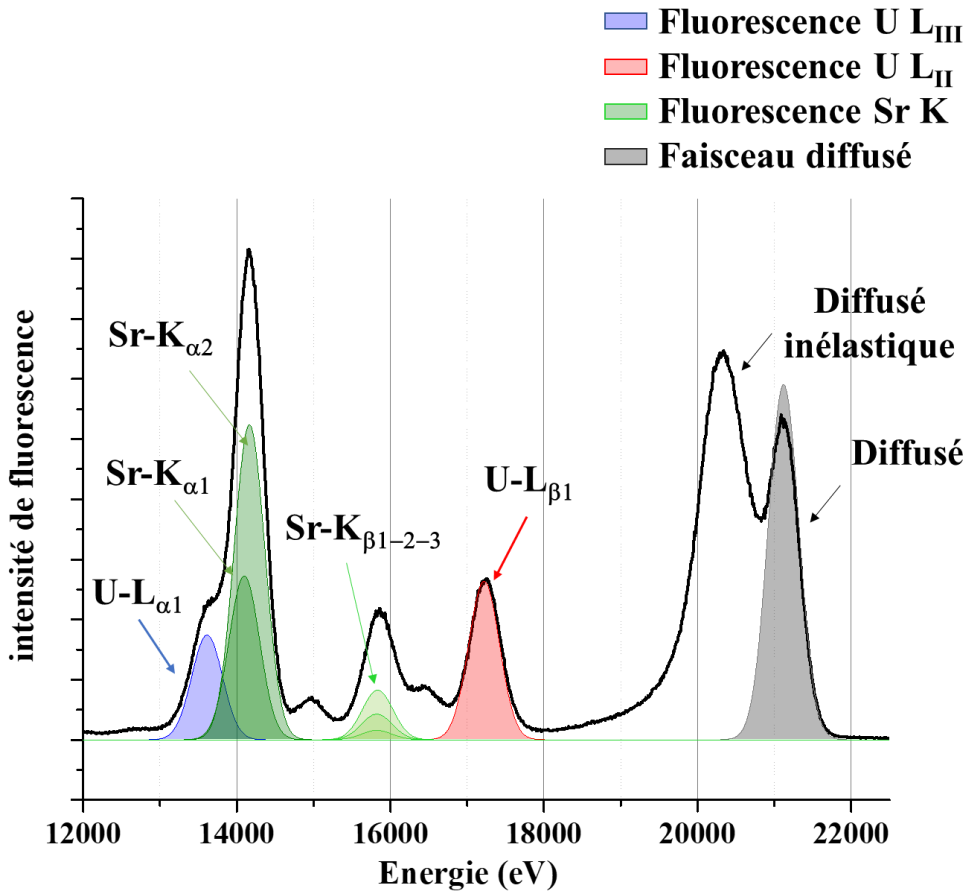



*Figure 36 : Spectre de fluorescence de l'échantillon T2-10. Sont mis en évidence : les raies de fluorescence du seuil K du strontium (en vert) ; la raie principale du seuil $L_{III}$ de l'uranium ($L_{\alpha1}$, en bleu) ; la raie principale du seuil $L_{II}$ de l'U ($L_{\beta1}$, en rouge) ; le faisceau diffusé élastique (en gris). Le spectre a été réalisé avec une énergie incidente de 21 120 eV.*

### *ii. Approche comparative des seuils d'absorption*

Les spectres XANES (et leur dérivée) des échantillons prélevés en surface, puis chaque 10 cm jusqu'à 100 cm de profondeur, et enfin à 140 et 180 cm de profondeur sont présentés en Figure 37. Ils montrent la présence de la contribution de diffusion multiple des oxygènes axiaux caractéristiques de l'uranyle (O≡U≡O). Cette contribution est mise en évidence sur la figure par un trait en pointillé bleu. De plus, aucun décalage n'est observé ni sur la raie blanche ni sur le maximum de la dérivée du XANES. Les résultats indiquent donc sans ambigüité que l'uranium est majoritairement (ou en totalité) au degré d'oxydation +VI, quelle que soit la profondeur de prélèvement des échantillons. Il n'y a donc pas de réduction observable de l'U dans le contexte géochimique du profil de sol étudié.

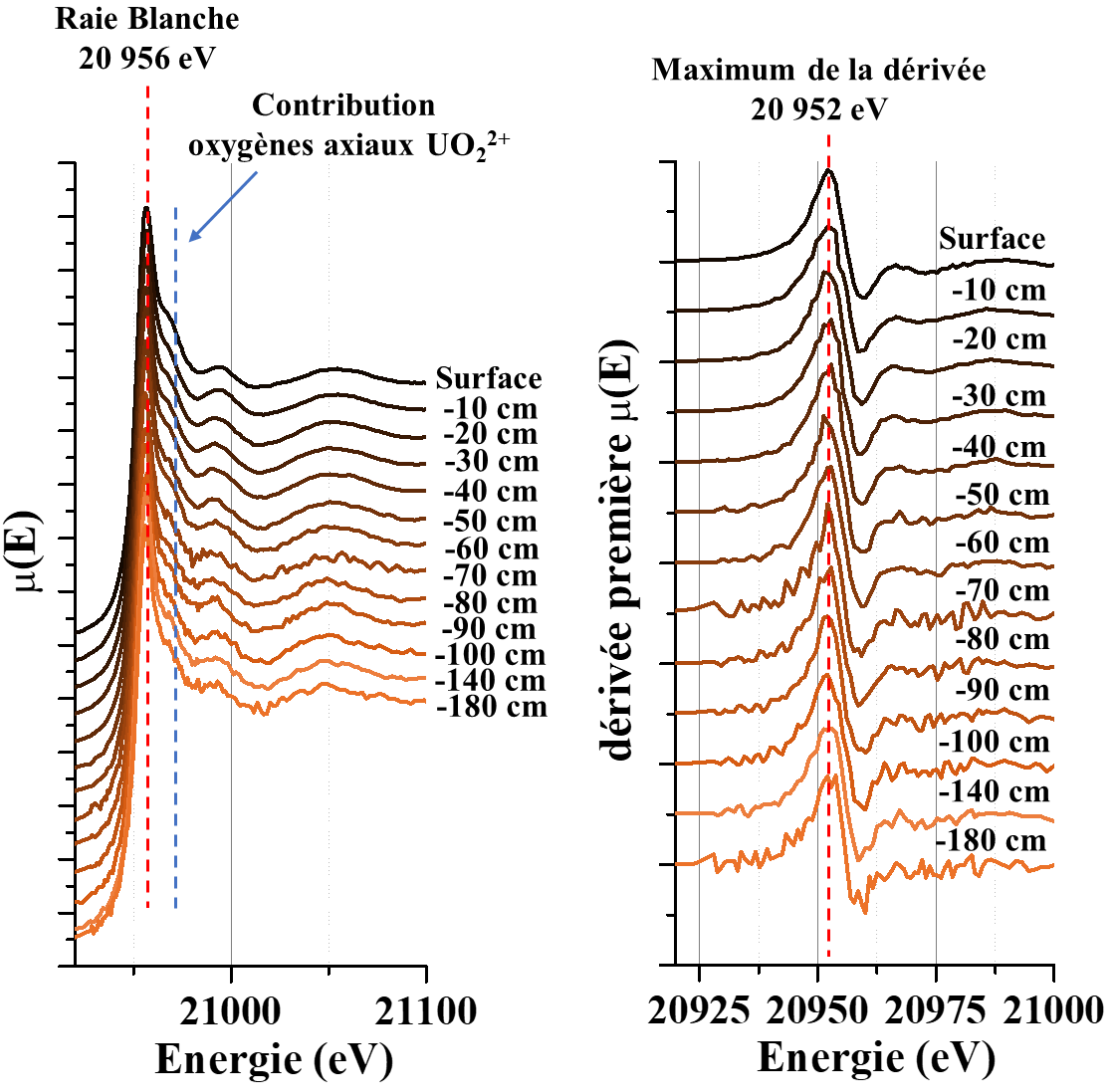



*Figure 37 : Spectres XANES réalisés au seuil $L_{II}$ de l'uranium des échantillons prélevés sur le site étudié présentés en fonction de la profondeur.*

### *iii. Approche comparative des spectres EXAFS*

Les spectres EXAFS et les transformées de Fourier (TF) associées des échantillons du sol et du substrat sont présentés en Figure 38. L'analyse de l'évolution des spectres EXAFS en fonction de la profondeur met en avant un changement de l'oscillation présente entre k = 6,5 $Å^{-1}$ et k = 8,5 $Å^{-1}$. Pour les échantillons en subsurface (10-40 cm) cette oscillation présente un maximum autour de R+Φ = 7,2 $Å^{-1}$ qui tend ensuite vers un pseudo plateau pour les échantillons plus profonds. Cette variation du spectre EXAFS est d'autant plus visible sur les TF où la contribution des oxygènes équatoriaux est de plus en plus intense au fur et à mesure que la profondeur augmente. Cette observation montre un réarrangement significatif du plan équatorial de l'uranyle, indiquant une modification de sa spéciation au cours de sa migration dans le sol puis dans le substrat.

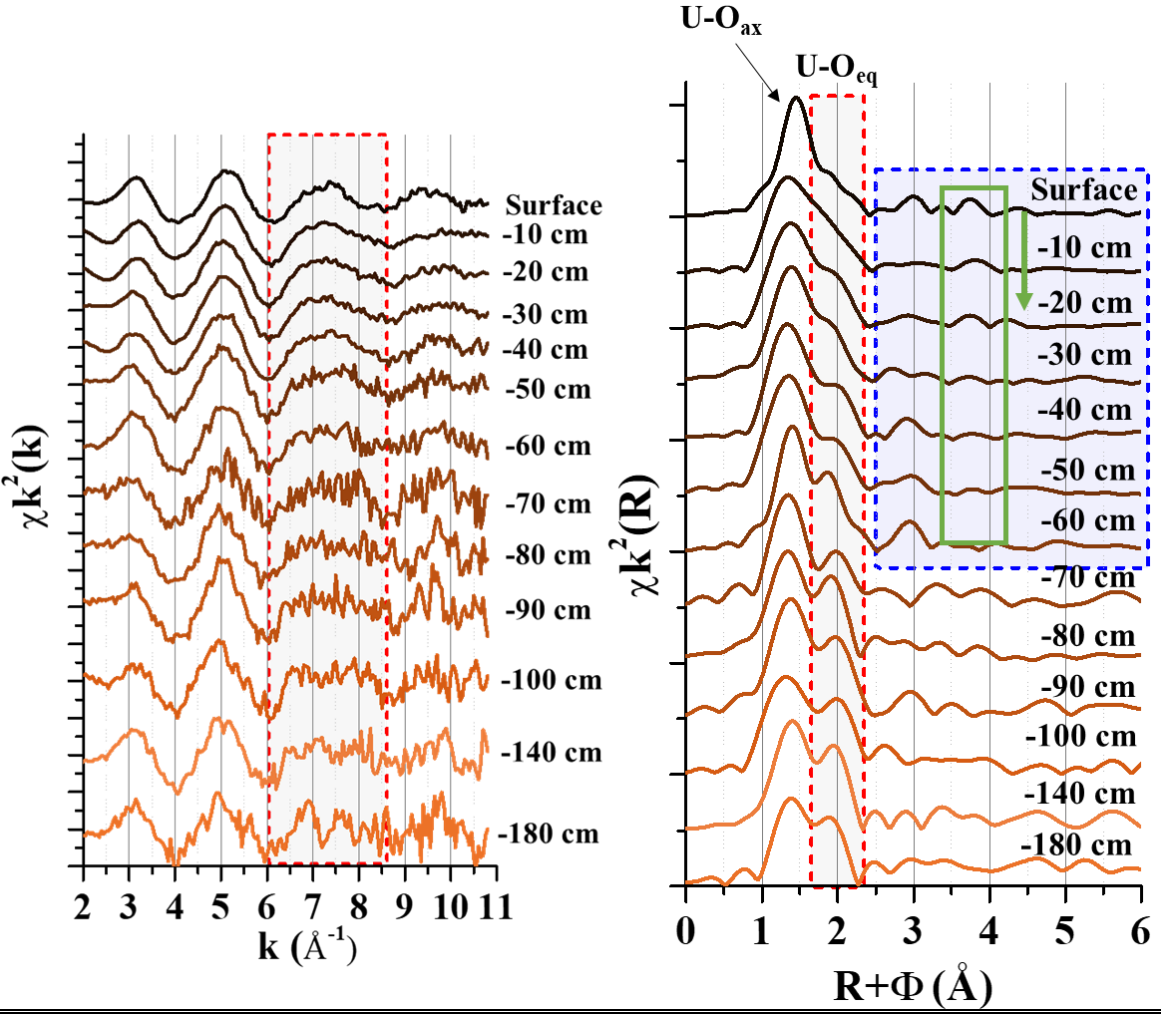



*Figure 38 : Spectres EXAFS et transformées de Fourier associées des échantillons du site prélevés en surface et jusqu'à 180 cm de profondeur. Le cadre rouge indique les contributions liées à la première sphère de coordination équatoriale. Le cadre bleu se rapporte aux contributions plus lointaines que la première sphère de coordination, notamment à 3.8 Å (cadre vert).*

L'encadré bleu permet de visualiser la partie de la TF des échantillons de subsurface pour laquelle les contributions lointaines, au-delà des oxygènes équatoriaux, sont significatives. La contribution aux alentours de R+Φ = 3,8 Å (encadré vert) diminue fortement sur les trente premiers centimètres, et pourrait correspondre à la contribution U-U mise en évidence dans le matériau du terme source. D'autres éléments pourraient expliquer cette contribution : le calcium dans la structure de la liebigite, présent à une distance à peu près équivalente (≈ 4 Å), et qui se rencontre à des teneurs importantes dans le sol. Mais dans ce cas, il semble difficile de justifier la diminution de cette contribution puisque la concentration en calcium augmente avec la profondeur (et non l'inverse). Il est donc très probable que cette évolution microstructurale liée la diminution de l'interaction U-U marque la diminution progressive de la contribution du terme source en profondeur.

#### *iv. Comparaison entre les spectres de référence et les échantillons de sol*

La Figure 39 compare les spectres EXAFS des références (U-pépite, U-AH, et les deux U-carb et U-carb-Ca) avec trois échantillons pris à différentes profondeurs (surface, –30 cm, –100 cm).

Le spectre de l'échantillon de surface est particulièrement bien corrélé avec celui de la pépite représentative du terme source du site. À 30 centimètres de profondeur, le spectre de l'échantillon se superpose à celui de la référence U-AH. Toutefois, il est nécessaire de rappeler que l'analyse EXAFS ne permet d'établir qu'une structure chimique moyenne ne s'étendant que sur les premiers atomes proches autour de l'élément absorbeur étudié. Ainsi, on peut constater que l'environnement chimique moyen de l'uranium présent à 30 centimètres de profondeur est proche de celui d'un complexe U-AH, mais ceci ne veut pas nécessairement dire qu'à cette profondeur, l'uranium est complexé uniquement et entièrement par de la matière organique. Enfin, malgré un spectre bruité en raison de teneurs massiques plus basses en uranium, la spéciation de l'uranium dans le substrat (-100 cm) correspond aux formes tricarbonatées bidente.

La Figure 40 compare quant à elle les transformées de Fourier et leurs parties réelles des références avec les échantillons allant de la surface à 100 cm de profondeur. Les spectres -140 et -180 cm ne sont ici pas comparés, car ils sont trop bruités pour qu'une comparaison ait du sens. Le module et la partie réelle de la TF montrent l'évolution des sphères de coordinations équatoriales de l'uranium au fur et à mesure de sa migration dans le sous-sol du site. Les contributions équatoriales des échantillons prélevés dans le sol (les premières dizaines de centimètres) apparaissent proches du complexe U-AH. Dans le substrat, ces contributions

tendent vers une forme tricarbonatée bidente comme envisager en fin de la revue bibliographique. Afin d'évaluer l'évolution de la spéciation de l'uranium en fonction de sa profondeur de migration, ces trois références ont été utilisées dans les calculs d'ajustement par combinaison linéaire.

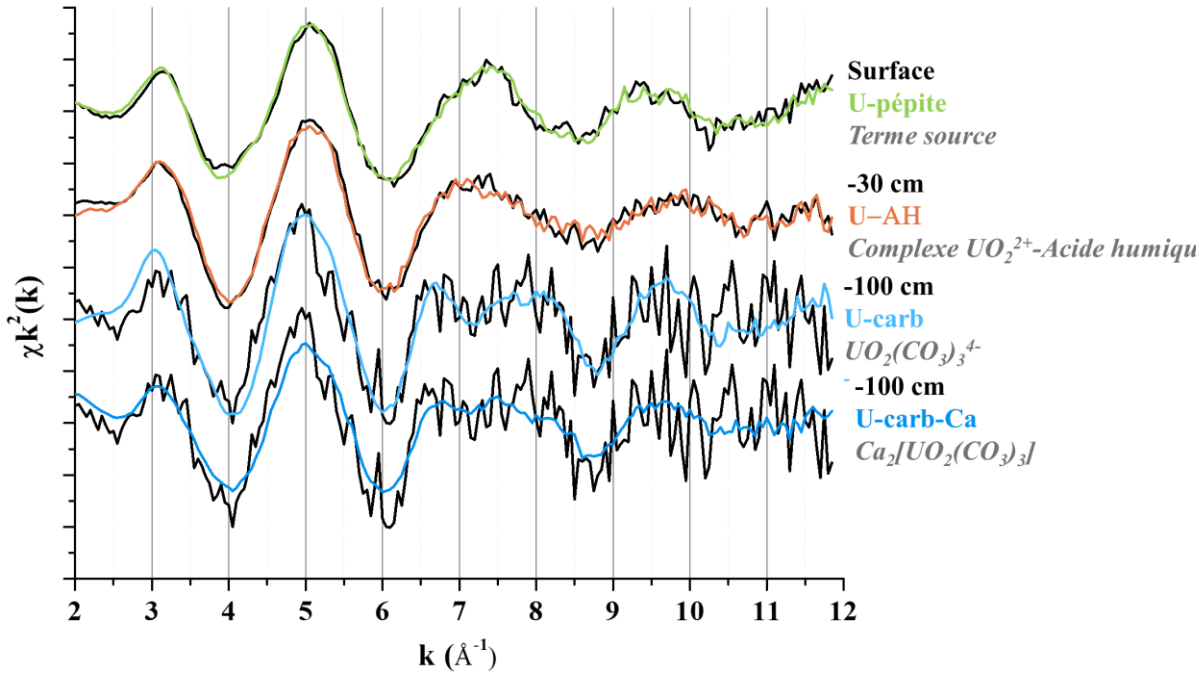



*Figure 39 : Comparaison de spectres EXAFS d'échantillons du site (en noir, avec la profondeur indiquée à droite) et de composés de référence (en vert : terme source, marron : complexe uranium-acide humique, en bleu : les deux composés d'uranium tricarbonaté bidente).*

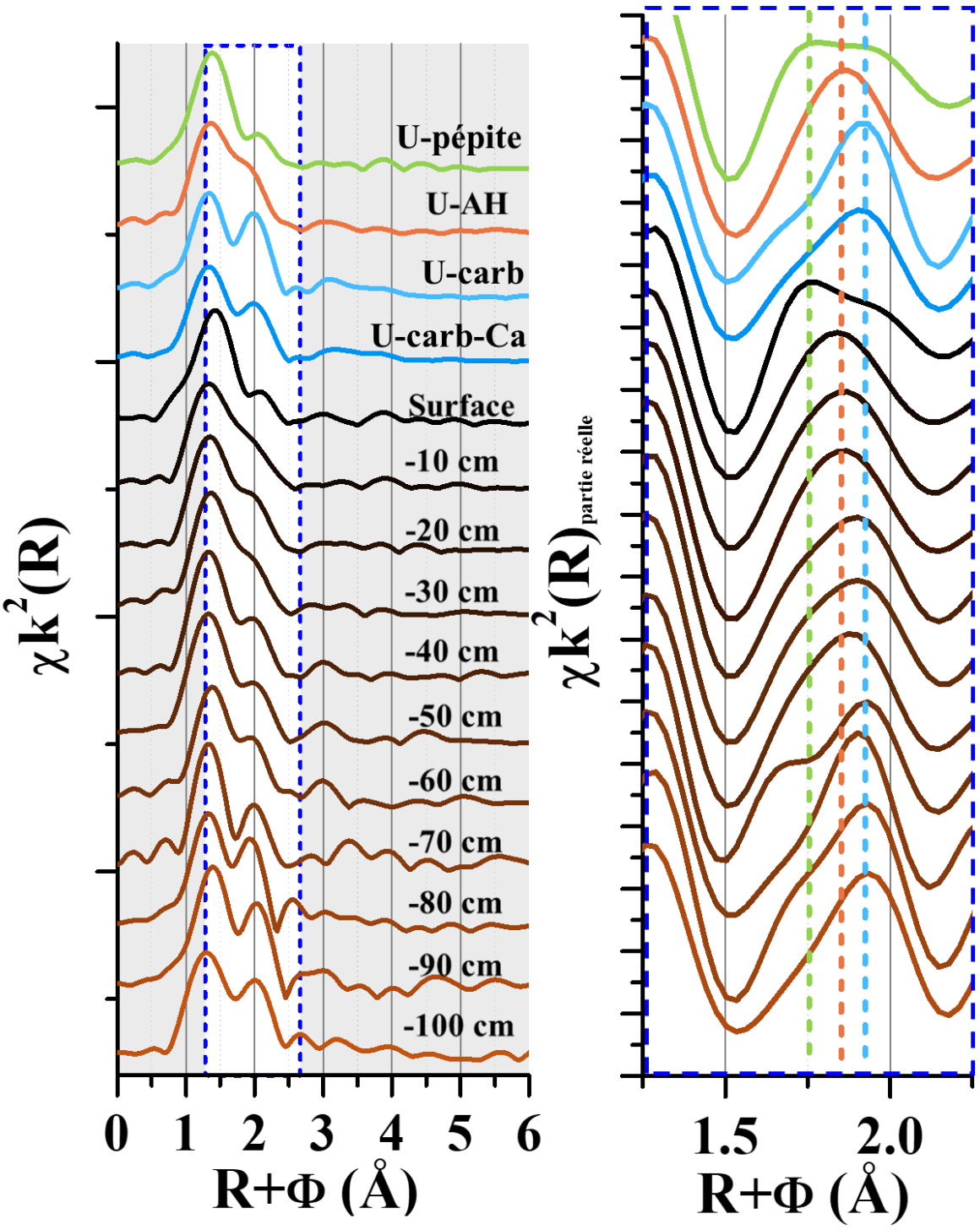



*Figure 40 : transformée de Fourier (gauche) et partie réelle (droite) des échantillons du site en comparaison aux spectres de références. L'encadré bleu présent sur la TF délimite la partie réelle de la TF sur le graphique de droite. Les trois lignes en pointillés colorées représentent le maximum des oscillations observé sur les spectres de référence de même couleur.*

## c) Utilisation de la combinaison linéaire pour l'ajustement des données EXAFS

### *i. Mise en place de l'ajustement par combinaison linéaire*

L'ajustement linéaire des spectres EXAFS des échantillons provenant du site étudié a été réalisé en plusieurs étapes afin de limiter les biais de calcul :

1) Les différents spectres (échantillons et références) ont été alignés en énergie sur le maximum de leur raie blanche afin d'éviter tout décalage des oscillations EXAFS (notamment dû aux écarts en énergie constatés entre les différentes sessions d'analyses).
2) Un premier ajustement a été effectué sur l'intensité des oscillations des spectres EXAFS de référence. Pour cela, chaque spectre de référence a été imputé d'un facteur multiplicatif, obtenu en minimisant la somme des moindres carrés entre chaque référence prise individuellement et les spectres des échantillons du site selon la formule :

$$\chi^2_{k=3,5\rightarrow10,5} = \mathbf{EXAFS}_{\text{échantillon}} - \alpha * \mathbf{EXAFS}_{\text{référence}}$$

Où le facteur « α » est ensuite moyenné sur l'ensemble des échantillons du site. Ce procédé a permis de corriger d'éventuelles variations d'amplitude dues à l'autoabsorption. Il en ressort un coefficient α de 1,0 pour le terme source et le complexe U-AH, de 1,18 pour le composé U-carb-Ca et de 0,83 pour U-carb.

3) Les coefficients ainsi obtenus ont ensuite été appliqués aux spectres des références lors de l'ajustement par combinaison linéaire. Cette dernière a été réalisée sur EXCEL™ par l'intermédiaire du module « solveur » qui permet l'ajustement de cellules pour optimiser le résultat d'un calcul. Dans notre cas, c'est la méthode des moindres carrés qui a été opérée sur un k compris entre 3,5 et 10,5 $Å^{-1}$ pour l'ensemble des échantillons. Le paramétrage utilisé a été de minimiser le résultat de l'équation suivante :

$$\boldsymbol{\chi^2} = \sum_{3,5}^{10,5}[\boldsymbol{EXAFS}_{\text{échan.}} - [\boldsymbol{a}.(\boldsymbol{\alpha 1} * \boldsymbol{EXAFS}_{\boldsymbol{U-pépite}}) + \boldsymbol{b}.(\boldsymbol{\alpha 2} * \boldsymbol{EXAFS}_{\boldsymbol{U-AH}}) + \boldsymbol{c}.(\boldsymbol{\alpha 3} * \boldsymbol{EXAFS}_{\boldsymbol{U-carb}})]]^2$$

Où a, b, et c sont les variables ajustées afin de minimiser $\chi^2$, et α le facteur multiplicatif déterminé pour chaque spectre de référence. Ces trois valeurs représentent alors la distribution optimale des spectres références dans l'ajustement du spectre EXAFS de l'échantillon.

4) L'ensemble des combinaisons à un, deux, ou trois composantes a été testé, en utilisant comme troisième composante U-carb-Ca ou le complexe aqueux U-carb.

### *ii. Résultat de l'ajustement par combinaison linéaire*

La Figure 41 présente les résultats de la combinaison linéaire entre les références et les échantillons du site en fonction de la profondeur. L'ajustement a été opéré entre k = 3,5 $Å^{-1}$ et k = 10,5 $Å^{-1}$ (encadré bleu), en laissant libre à la fois la somme des trois contributions, et la valeur de chacune d'entre elles (en interdisant toutefois les valeurs négatives) : à gauche sont tracés les spectres EXAFS des trois références utilisées, les échantillons du sol et du substrat (dégradé marron), et en rouge superposé le résultat de l'ajustement par combinaison linéaire ; à droite sont présentées les transformées de Fourier associées, obtenues entre k = 3,5 et 10,5 $Å^{-1}$. Le choix de la référence tricarbonatée a été porté sur le complexe aqueux $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, car il présente un meilleur ajustement sur les échantillons du substrat que la référence de liebigite, mais au final le choix de la référence tricarbonatée n'influence pas de manière significative les résultats et les interprétations sur la distribution de la spéciation de l'uranium.

Malgré un système géochimique complexe, les résultats de l'ajustement sont particulièrement cohérents. L'usage des trois références permet d'ajuster finement l'ensemble des spectres des échantillons du profil de sol. Il est remarquable que la sphère de coordination équatoriale (correspondant à la seconde contribution visible autour de R+Φ = 2 Å dans le spectre de la transformée de Fourier) soit toujours presque parfaitement ajustée, malgré un bruit associé aux spectres parfois très important. Ce résultat met en avant la pertinence du choix de l'ajustement à partir d'un modèle par combinaison linéaire à trois composantes.

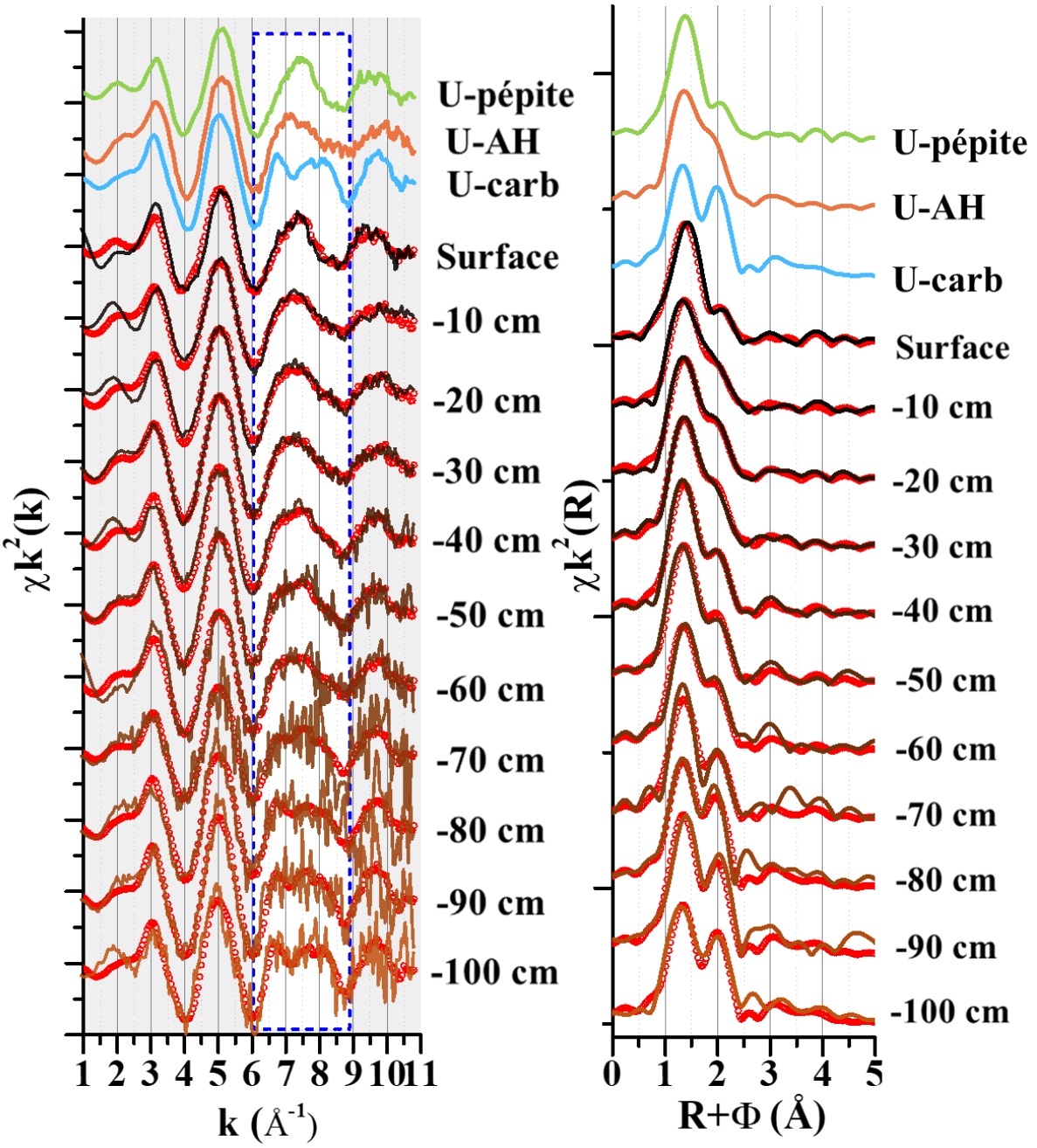



*Figure 41 : Spectres EXAFS (gauche) et transformée de Fourier (droite) des échantillons du sol et du substrat (dégradé marron). L'ajustement par combinaison linéaire est présenté en rouge avec les trois références utilisées (terme source, complexe U-AH, complexe tricarbonaté U-$(CO_3)_3$, respectivement en vert, marron et bleu).*

### *iii. Discussion des $\chi^2_{réduits}$ obtenue par combinaison linéaire*

La Figure 42 présente les valeurs de $\chi^2_{réduit}$ obtenues pour les ajustements réalisés sur les spectres des différents échantillons du profil de sol du site d'étude ; pour des modèles de combinaison à une, deux ou trois composantes de références (respectivement symbolisées par des cercles, des triangles, et une étoile). Ce graphique permet de mettre en avant l'apport de

nouvelles composantes sur la qualité de l'ajustement (qualité associée à une valeur basse du $\chi^2_{réduit}$). Par exemple, en surface (0 cm) l'ajout de références autre que le terme source n'améliore pas significativement l'ajustement ($\chi^2_{réduit}$ équivalent). De 10 à 30 cm de profondeur, l'association du terme source et du complexe U-AH présente une corrélation quasi identique à celle obtenue en utilisant les trois références : les spectres EXAFS de la partie haute du sol sont donc correctement ajustés en considérant seulement les références U-pépite et U-AH, et la composante tricarbonatée n'intervient donc ici que de manière non significative. De 40 à 60 cm, le $\chi^2_{réduit}$ est manifestement amélioré lorsque les trois composantes sont utilisées : la prise en compte de la référence U-carb améliore considérablement l'ajustement. L'échantillon prélevé à 70 cm de profondeur est difficilement interprétable, car, comme observées sur la figure de gauche, les valeurs des différents $\chi^2_{réduits}$ sont particulièrement proches, et aucune amélioration nette n'est observée. Au-delà, entre 80 et 100 cm de profondeur, le spectre de référence tricarbonaté U-carb présente un $\chi^2_{réduit}$ particulièrement bas, qui peut être cohérent avec la présence d'une seule espèce. De manière générale, on peut noter que la forme tricarbonatée $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ a toujours le $\chi^2_{réduit}$ le plus élevé sur les échantillons allant jusqu'à 60 cm de profondeur, puis cette tendance s'inverse plus en profondeur. De même, le spectre du terme source est de moins en moins pertinent lors de l'ajustement au fur et à mesure que la profondeur augmente.

Ces données confortent le choix d'une approche à trois composantes dans l'interprétation des échantillons du profil de sol, où la spéciation de l'uranium évolue à mesure que la profondeur augmente. Bien que la comparaison des $\chi^2_{réduit}$ montre qu'il est pertinent de considérer 1, 2 ou 3 composés selon l'échantillon analysé, nous avons ajusté l'ensemble des spectres à partir des trois références. Cette approche permet notamment une homogénéisation du traitement des données EXAFS.

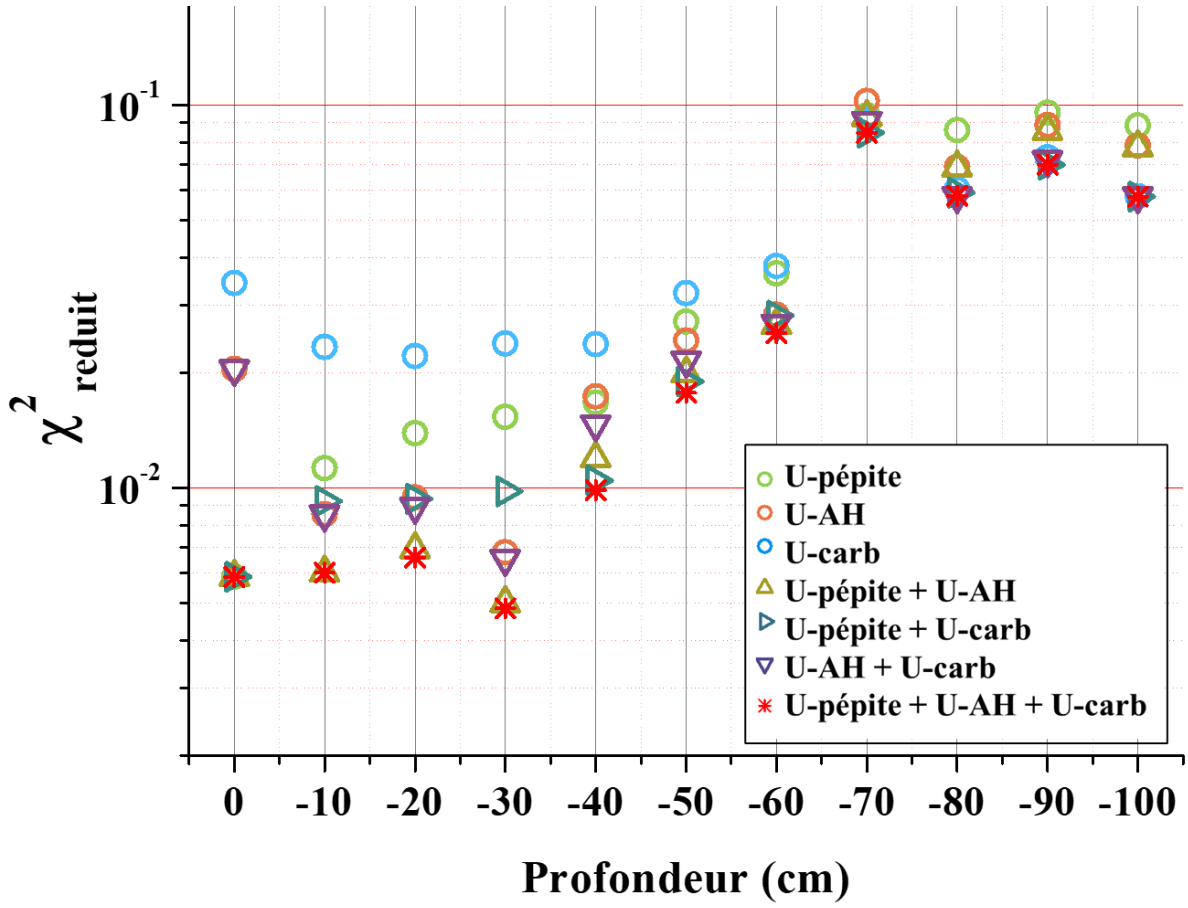



*Figure 42 : Gauche : valeur des $\chi^2_{réduit}$ obtenus entre k = 3,5 et k = 10,5 en utilisant une, deux ou trois composantes (respectivement : rond, triangle, étoile) pour ajuster les spectres EXAFS des échantillons du site. Droite : Normalisation des valeurs des $\chi^2_{réduit}$ entre 0 et 100.*

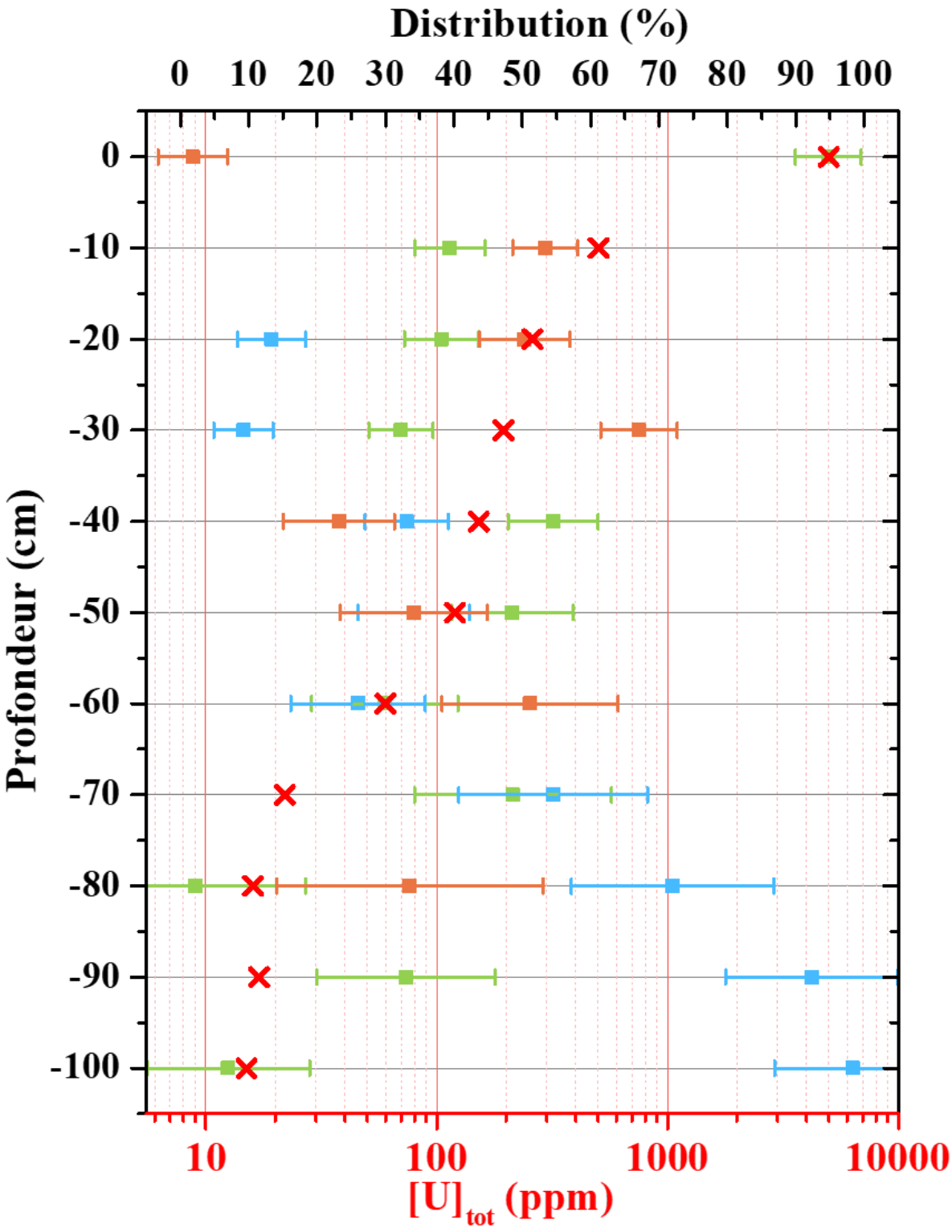
### *iv. Interprétation des résultats de l'ajustement par combinaison linéaire*

La Figure 43 présente les résultats de l'évolution de la distribution des formes chimiques de l'uranium en fonction de la profondeur, telle qu'estimée par la méthode de combinaison linéaire à trois composantes. Deux types de graphiques sont utilisés :

– un premier où les pourcentages d'abondance de chaque espèce ont directement été reportés dotés de l'incertitude associée à l'estimation de la spéciation, et comparés à la concentration massique en uranium (croix rouges, en $mg.kg^{-1}$, et en échelle logarithmique)

– un second, sous forme d'histogramme cumulé représentant (avec les incertitudes) les abondances respectives de chacune des trois références utilisées, mettant ainsi en perspective l'évolution de la spéciation de l'uranium en fonction de la profondeur dans le profil de sol.

Afin de laisser libre un maximum de paramètres, la somme des différentes contributions n'est pas fixée à 1, ce qui ne modifie pas l'interprétation des résultats obtenus.



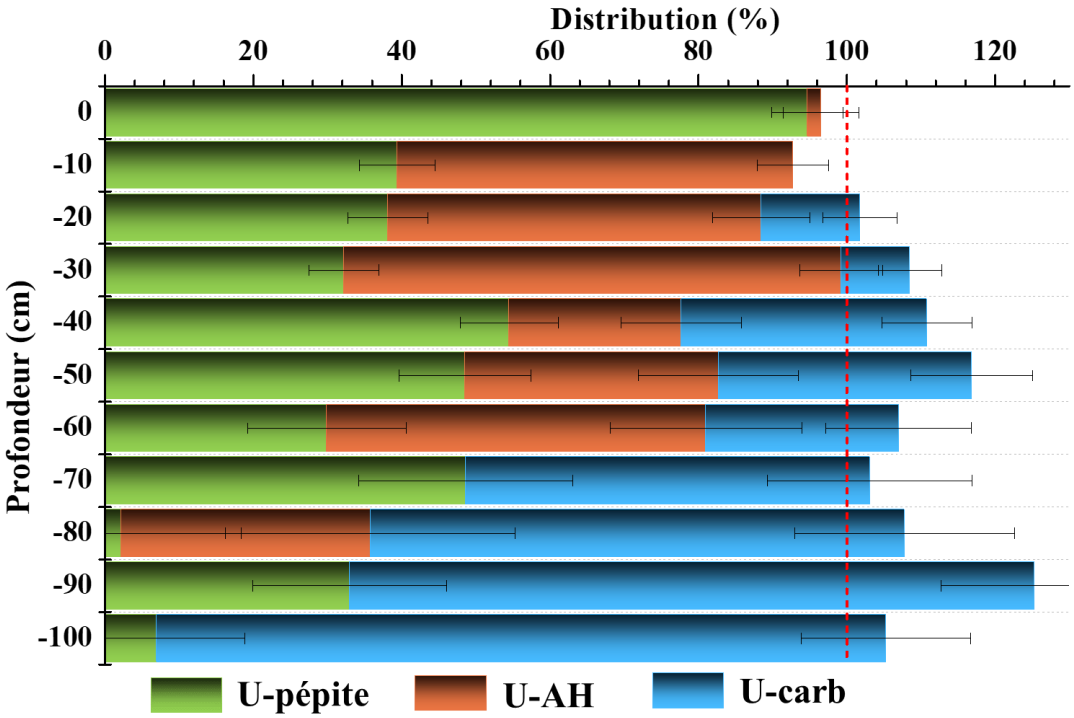



*Figure 43 : Distribution des spectres de références obtenue par combinaison linéaire. Deux représentations ont été utilisées : en haut en pointant les valeurs où est également tracée la concentration en uranium mesuré (croix rouge, échelle logarithmique). En bas : diagramme présentant la distribution cumulée de chaque référence. En vert correspond la part du terme source (U-pépite), en marron celle du complexe U-AH, et en bleu celle de U-carb.*

L'évolution de la spéciation de l'uranium en fonction de la profondeur met en avant plusieurs phénomènes :

1) La diminution relativement régulière de la contribution des oxyhydroxydes d'uranyle sur les premières dizaines de centimètres du sol. Cette diminution peut être attribuée à une évolution de la distribution du terme source en surface du sol : à partir d'un dépôt initial d'uranium essentiellement surfacique et hétérogène (tant en distribution spatiale qu'en granulométrie), une migration limitée du terme source d'uranium se réalise sous forme d'oxyhydroxydes solides d'$U^{+VI}$, sans modification de cette spéciation. Cette migration est donc très probablement associée à l'altération et à la fragmentation des pépites d'uranium dans les horizons superficiels du sol, et à une migration des éléments les plus fins du terme source sous forme microparticulaire. Partant de ce constat, il est donc possible que des microparticules d'uranium du terme source puissent migrer physiquement dans le sol sans subir de transformation chimique. Ainsi, l'imagerie MEB des échantillons les plus proches de la surface confirme la présence de microparticules d'uranium sur les 20 premiers centimètres de profondeur (voir Figure 44). Bien que les

images obtenues ne soient pas forcément représentatives de l'ensemble du profil étudié, il semble que la concentration en particules diminue avec la profondeur. La spéciation de ces microparticules observées au MEB (voir Figure 26) n'a pas pu être étudiée directement par EXAFS, du fait de leur taille (de l'ordre de quelques micromètres de diamètre) inférieure à la taille du faisceau synchrotron (de l'ordre de la centaine de micromètres dans les conditions d'acquisition des spectres EXAFS). Une seconde hypothèse pourrait expliquer la présence de ces composés solides d'hydroxydes d'uranyle : la précipitation de phases minérales à partir d'une sursaturation de l'uranium dans le milieu aqueux interstitiel du sol, en liaison avec l'évapotranspiration des sols qui induit une diminution du rapport $V_{aqueux}/M_{solide}$, et pourrait ainsi entrainer la précipitation de l'uranium. Cependant, l'hypothèse d'une migration sous forme microparticulaire est privilégiée, car la présence des carbonates en solution entrainerait vraisemblablement la précipitation de forme carbonatée, non observée dans les spectres EXAFS. Ainsi, malgré une durée d'altération importante de l'uranium du terme source dans l'environnement (plusieurs dizaines d'années), une grande partie du terme source reste piégé dans le sol de surface.

2) La spéciation proche de celle du complexe U-AH observée dans les échantillons du sol entre 10 et 30 cm de profondeur suppose la complexation de l'uranyle par les substances humiques, et donc une contribution dominante du complexe uranium-substance humique à la spéciation de l'uranium. Ceci suggère qu'après la mise en solution des composés solides du terme source initial, la matière organique des sols (acides humiques et fulviques solubles) est l'un des complexants majeurs de l'uranium lors de sa migration dans les premiers décimètres du sol. Ce résultat appuie l'approche considérant que la partie solubilisée du terme source va être rapidement complexée par la matière organique, et notamment par les acides humiques et fulviques, eux-mêmes solubles dans les conditions physico-chimiques du site. Malgré une durée d'altération importante dans l'environnement (plusieurs dizaines d'années), une grande partie de l'uranium reste dans le sol de surface (cf. partie III de ce chapitre). La complexation de l'uranyle par la matière organique a donc ici un effet propre à favoriser la rétention (du moins partielle) de l'uranium dans les parties superficielles du sol. Cependant, l'hypothèse d'une spéciation de l'uranium présentant un environnement chimique identique à celui d'un complexe U-AH, mais de nature fondamentalement différente, ne peut pas être totalement écartée avec ces seules données.

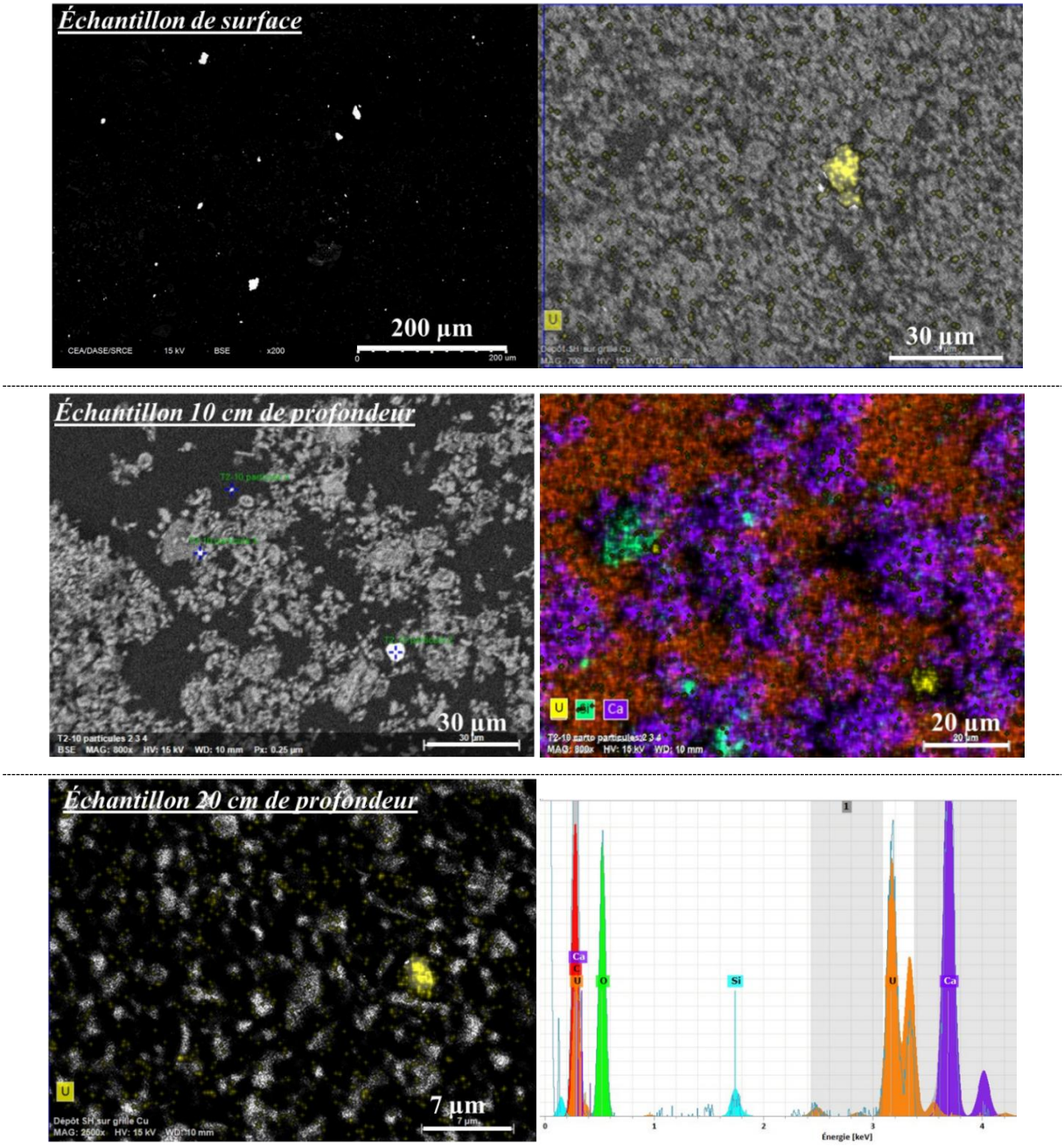



*Figure 44 : Imagerie MEB des échantillons de surface (haut), à 10 et 20 cm de profondeur (milieu et bas respectivement). Les images ont été réalisées soit en électron rétrodiffusé (noir et blanc) soit en fluorescence X (superposé en couleur : jaune pour l'uranium, violet pour le calcium, et vert pour le silicium). À titre d'exemple, un spectre de fluorescence X d'une particule d'uranium est présenté en bas à droite.*

3) À 40 et 50 cm de profondeur, l'ajustement par combinaison linéaire fait ressortir une contribution du spectre du terme source supérieure de 20 à 30 % à celle des échantillons moins profonds. Ce point peut être en contradiction apparente avec les premières interprétations. Cependant, deux explications peuvent être avancées : (1) il s'agit d'un biais de la combinaison linéaire, qui reste une approche générale d'interprétation de

spectres de composés hétérogènes. (2) la concentration en uranium à 40 et 50 cm est moins importante qu'au-dessus. S'il s'agit effectivement d'une migration microparticulaire, bien que faible (en nombre) celle-ci peut représenter une part importante de l'uranium total présent à cette profondeur.

4) La contribution du composé uranium tricarbonaté est majoritaire dès 70 cm de profondeur, ce qui est corrélé avec le début du substrat. Il est raisonnable de penser qu'une fois dans la roche mère, l'uranium tend vers une spéciation unique, du fait de l'homogénéité de son environnement direct. Sa structure chimique est alors de type tricarbonaté bidente, retrouvée dans les complexes aqueux $UO_2(CO_{3)3}^{4-}$ [115,152], et la structure cristalline de la liebigite ($Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$), dans la coprécipitation uranium-aragonite[116], ou encore l'uranium sorbé à faible concentration (≈11 ppm) sur de la calcite [115].

Nous avons donc caractérisé un profil vertical de spéciation de l'uranium, dominé en surface par une forme chimique identique à celle du terme source (un oxyhydroxyde d'uranyle), puis évoluant rapidement sur un mètre de profondeur dans le sol en passant progressivement d'une espèce présentant deux sphères de coordinations équatoriales, correspondant à des carbonyles monodentes et bidentes (de même nature qu'un complexe uranium-acides humiques), à une spéciation correspondant à un complexe tricarbonaté bidente au contact du substrat crayeux de la roche mère. De plus, chaque forme chimique présente une continuité de distribution dans le profil, avec des transitions progressives au travers de différentes formations pédogéologiques. Bien que l'environnement chimique proche de l'uranium ait pu être estimé, l'analyse EXAFS n'est pas suffisante pour décrire son environnement à plus grande échelle.

# VI. Étude SLRT de la spéciation de l'uranium présent sur le site

## a) Analyse SLRT de composés de références

### *i. Analyse SLRT des composés U-carb et U-carb-Ca*

La Figure 45 présente les spectres SLRT de la liebigite (U-carb-Ca, à gauche) et du complexe $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ (U-carb, à droite). Dans le premier cas, le spectre a été acquis avec un retard de 200 µs, et une ouverture de 1000 µs, et un retard de 0,5 µs et une ouverture de 5 µs dans le second cas.

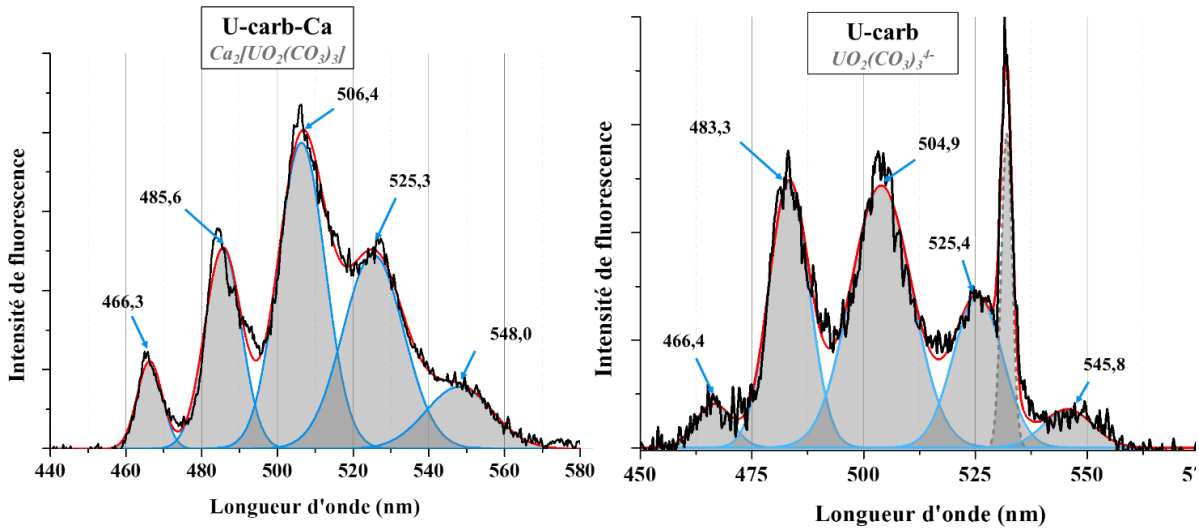



*Figure 45 : Spectre de référence du composé $Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$ (liebigite, à gauche), et du complexe aqueux $UO_2(CO_3)_3^{4-}$.*

Les spectres de fluorescence sont relativement proches, mais présentent des temps de vie différents. Ainsi, U-carb-Ca présente deux temps de vie de 24,4 et 184 µs lorsque U-carb a un temps de vie inférieur à 1 µs. Le pic résolu observable sur le spectre U-carb correspond à la seconde harmonique du laser (532 nm).

### *ii. Analyse SLRT d'échantillons de sorption de l'uranium sur différentes phases*

Des tests de sorption ont été réalisés sur de la calcite de référence (Aldrich), sur des échantillons du site (prélevé dans une zone non marquée par les dépôts d'uranium), et sur des échantillons du substrat (ne contenant pas d'uranium d'origine anthropique). Ces tests ont consisté à doper en uranium les différentes phases, dont le protocole est exposé en Annexe 4. Expérimentalement, la concentration initiale en uranium en phase aqueuse varie entre 1 et 1000 ppm. En considérant le rapport eau/roche de 10 utilisé pour les expérimentations, la concentration finale sur la matrice varie de 10 à quelques milliers de ppm selon la phase sorbante (voir Annexe 4 pour plus de détails). La Figure 46 présente les spectres SLRT et leur ajustement des trois tests de sorption réalisés à des concentrations en uranium en solution inférieure ou égale à 10 ppm. Les spectres ont été acquis avec un retard de 5 µs et une ouverture de 20 µs. Ils ont été ajustés en utilisant cinq gaussiennes correspondants aux cinq transitions vibrationnelles principales de l'uranyle (la sixième n'est pas considérée du fait de son rendement de fluorescence faible par rapport aux autres, voir chapitre I). La comparaison de ces trois spectres montre qu'ils sont similaires (avec toutefois un léger décalage des raies de fluorescence), présentant des longueurs d'onde les plus intenses à environ 500 et 518 nm. Ces spectres sont caractérisés par deux temps de vie, l'un de quelques µs, et le second de l'ordre de grandeur de la dizaine de µs (voir Tableau 8). Les temps de vie de fluorescence des échantillons où l'uranium est sorbé sur la calcite sont cependant supérieurs à ceux où l'uranium est sorbé sur les matrices sol et substrat crayeux, dont l'explication peut venir de l'effet d'atténuation du milieu complexe, et notamment de la présence de matière organique.

Ces trois spectres sont semblables à ceux rapportés par Elzinga *et al.* [115] sur des échantillons où l'uranium est incorporé dans de la calcite par coprécipitation. Cependant, dans leur étude, les spectres SLRT de l'uranium sorbé sur de la calcite présentent un décalage significatif de 6 nm vers les basses longueurs d'onde. Ces spectres de fluorescence (sorbé et incorporé) ont également étaient observés et rapportés par Wang *et al.*[153] qui ont analysé des échantillons de calcite naturelle riche en uranium.

La Figure 47 présente les spectres SLRT des échantillons de sorption réalisés sur le sol et le substrat crayeux en fonction de la concentration en uranium. Dans un premier temps, il est à noter qu'une évolution du spectre de fluorescence est visible lorsque la concentration en uranium augmente, résultant de la présence d'une seconde espèce (qui peut être corrélée avec les travaux de Smith *et al.*[118] discutés en partie II-e de ce chapitre). Aux plus fortes

concentrations, il est possible d'avoir la formation d'un précipité ou de colloïdes d'uranium de type oxyhydroxydes. Les tests de sorption réalisés sur le sol présentent un changement net au-delà de 3000 ppm, alors que sur le substrat les changements sont visibles à partir de 200 ppm, qui est en adéquation avec les valeurs rapportées par Elzinga[115] qui observe la formation d'un précipité d'oxyhydroxyde d'uranyle à partir de 100 ppm. Dans le cas des échantillons d'uranyles sorbés sur le sol, l'hétérogénéité marquée de la matrice pourrait expliquer que la précipitation soit observée à de plus fortes concentrations.

De plus, une relation de linéarité entre la concentration en uranium et l'intensité de fluorescence a pu être mise en évidence sur la matrice « sol » à partir de 100 ppm en U (représenté en bas de la Figure 47). La présence d'une corrélation entre concentration en uranium et intensité de fluorescence est un point qui sera repris plus loin dans la discussion. Cette approche n'a pas pu être appliquée aux échantillons de substrat, car la fluorescence des échantillons les plus concentrés saturait le détecteur, nécessitant des modifications du paramétrage d'acquisition (diminution du gain de photon de la caméra iCCD).

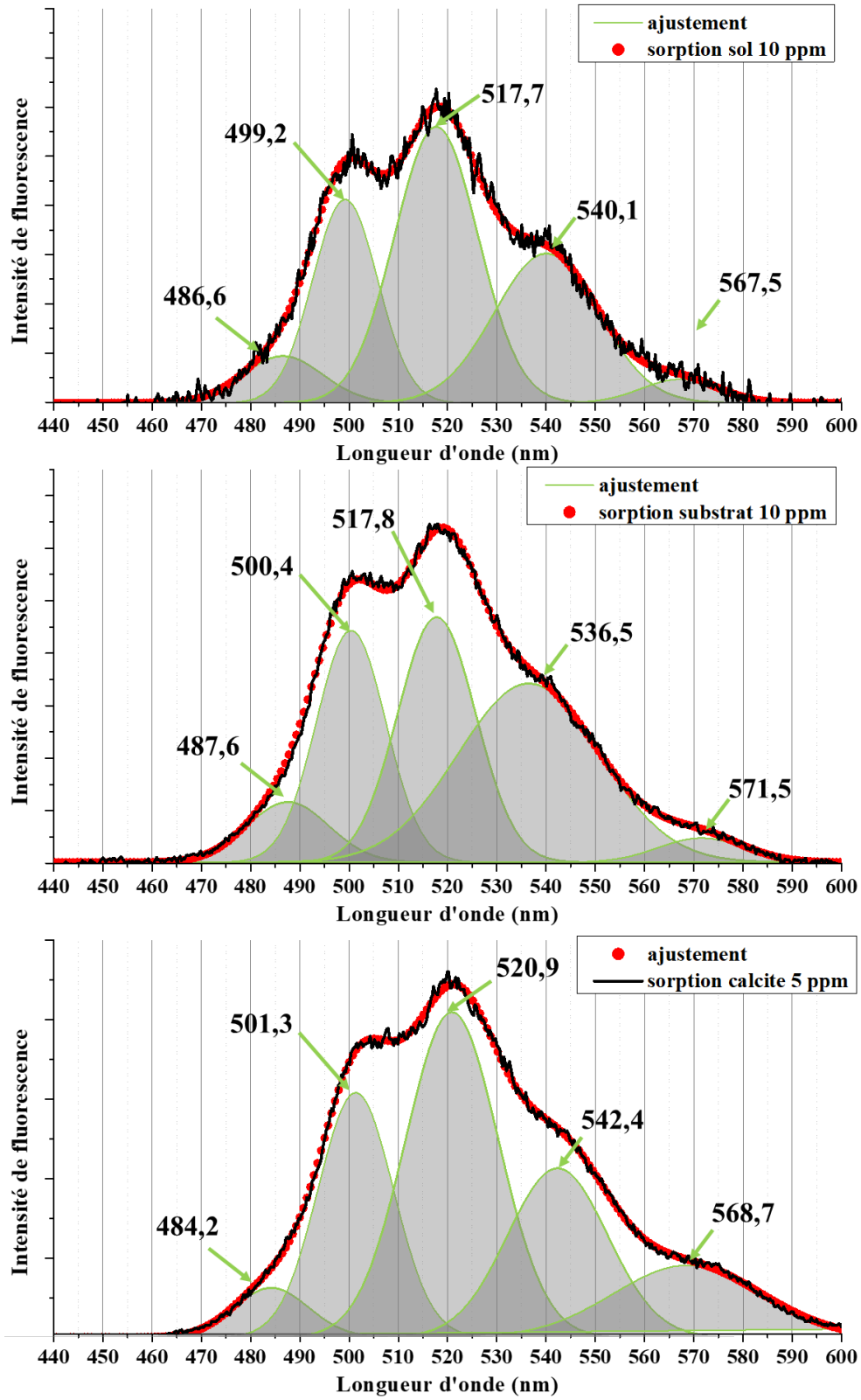



*Figure 46 : Spectres SLRT des tests de sorption de l'uranium (5 ou 10 ppm) réalisés sur différentes phases (en noir). L'ajustement des données a été réalisé par combinaison linéaire de 5 gaussiennes.*

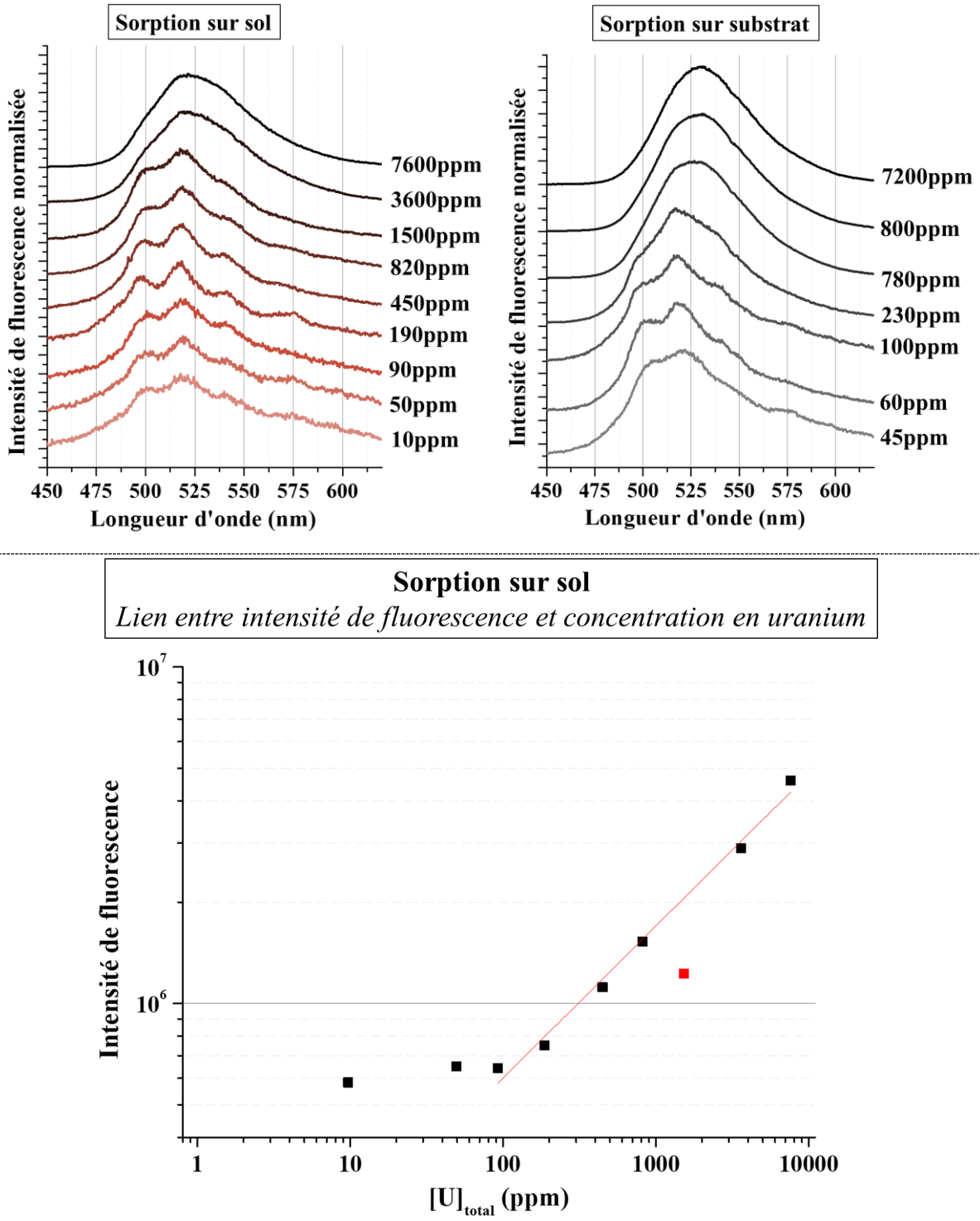



*Figure 47 : Haut : Spectres SLRT des tests de sorption réalisés sur le sol (gauche) et sur le substrat (droite). Les concentrations vont de 1 à 1000 ppm. Bas : intensité de fluorescence (intégration du pic le plus intense 519 ± 5 nm) des échantillons provenant des tests de sorption réalisés sur la matrice « sol » en fonction de la concentration en uranium.*

### b) Spectres SLRT des échantillons du sol et du substrat du site étudié

La Figure 48 présente l'ensemble des spectres SLRT des échantillons du site en fonction de la profondeur. Ils ont été acquis avec un retard de 5 µs et une ouverture de 20 µs. Ce paramétrage a été choisi de sorte à minimiser les fluorescences parasites à temps de vie court, et le bruit résiduel à temps de vie plus important. Les fluorescences des références du sol et du substrat (prélevés en dehors des zones contenant de l'uranium d'origine anthropique) sont présentées en gris dans le graphique de gauche, et ont été soustraites à celles des échantillons dans le graphique de droite. L'intensité de fluorescence en fonction de la concentration en uranium est présentée dans la même figure (en bas).

Plusieurs observations peuvent être réalisées. Dans un premier temps, il est à noter qu'il n'y a pas de corrélation entre l'intensité de fluorescence et la concentration en uranium dans les échantillons du site, contrairement aux observations réalisées dans le cas des tests de sorption sur la matrice sol. Deux explications peuvent être avancées :

(1) l'effet d'inhibition peut s'observer dans la majorité de la fluorescence des échantillons du sol (qui contient de la matière organique connue pour ce phénomène d'atténuation). Ce qui expliquerait que la fluorescence observée ne soit pas plus intense dans le sol que dans le substrat.

(2) Les formes chimiques de l'uranium présent dans le sol ne fluorescent pas ou peu. Par exemple, les complexes uranium-matière organique ne présentent pas de fluorescence caractéristique[154]. Autre exemple, le rendement de fluorescence de la métaschoepite est très faible, où il est difficile d'obtenir un spectre résolu, même sur une phase pure. Ce point peut expliquer que la fluorescence du terme source ne soit pas visible dans l'échantillon de surface, alors même que la forme chimique est avérée par EXAFS.

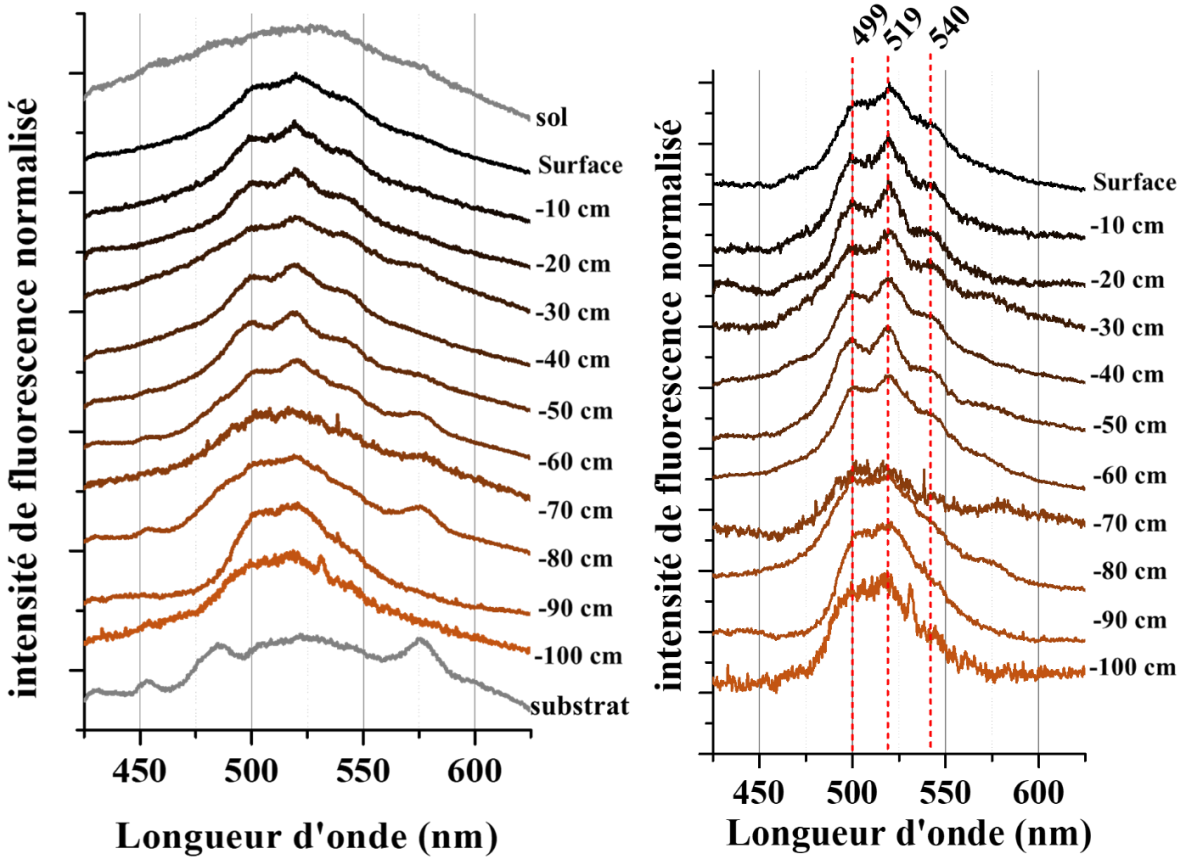
Une seconde observation est qu'il y a une évolution du spectre de fluorescence sur les échantillons les plus profonds, présents dans le substrat du site. Il y a en effet une superposition des raies spectrales qui n'est pas observée sur les échantillons prélevés en deçà de 50 cm de profondeur (spectres pour lesquels les fluorescences de l'uranyle sont bien distinctes). Ce rapprochement apparent des longueurs d'onde peut s'expliquer par l'apparition d'une seconde espèce dont la fluorescence présenterait un décalage en longueur d'onde. Afin de confirmer cette approche, les spectres d'échantillons prélevés à 40, 60, 80 et 100 cm ont été ajustés en

considérant deux espèces, correspondant à celles rapportées par Elzinga[115] et Wang[153]. Les résultats sont présentés dans la Figure 49, où est mise en évidence l'apparition d'une seconde espèce, correspondant à l'uranium sorbé sur de la calcite selon Elzinga[115]. En toute rigueur, les spectres SLRT ont été ajustés en utilisant deux jeux de paramètres (chacun comprenant 5 gaussiennes, où ont été fixés la largeur à mi-hauteur, et la longueur d'onde, et laisse libre l'intensité de fluorescence) provenant de l'ajustement de spectre SLRT d'échantillons de colonnes qui seront présentés dans le chapitre suivant.

La troisième observation est que les spectres SLRT des échantillons prélevés à différentes profondeurs présentent des longueurs d'onde de fluorescence (499,4 519,0 et 540,8 nm pour les trois raies principales) relativement proches de celles observées dans le terme source (500,9 519,3 et 539,3 nm, voir Figure 32). Cette approche peut sembler élégante, et aurait la satisfaction d'être corrélée avec les analyses EXAFS du profil de migration de l'uranium. Cependant, plusieurs arguments peuvent réfuter (du moins en partie) cette hypothèse :

1) Le spectre SLRT de la métaschoepite (et donc celui de la pépite prélevée sur le site) présente une faible intensité malgré une phase « pure ».
2) Le temps de vie de fluorescence déterminé pour cette espèce (fluorescence à temps de vie long de la pépite) est un ordre de grandeur plus important que de celui mesuré pour les échantillons du site (respectivement 130 µs contre environ 18 µs).
3) Les intensités de fluorescences des échantillons du sol ne sont pas corrélées avec leurs concentrations en uranium. Or, l'échantillon de surface contient essentiellement de l'uranium sous forme d'oxyhydroxyde provenant du terme source. Au vu de sa concentration (7000 ppm), sa fluorescence devrait être plus importante que celle des échantillons plus profonds, ce qui n'est pas le cas.
4) Cette fluorescence est visible jusqu'à 1 m de profondeur, ce qui impliquerait une migration du terme source sans altération de sa forme chimique jusque dans le substrat. Jusqu'à présent, aucune donnée ne va dans cette direction.

En considérant ces différents points, les spectres SLRT issus des échantillons prélevés dans le sol (jusqu'à 50 cm de profondeur) sont attribués à une seule espèce chimique résultant de l'interaction entre l'uranium et les carbonates de calcium, dont une structure est identique à celle observée dans les tests de sorption.



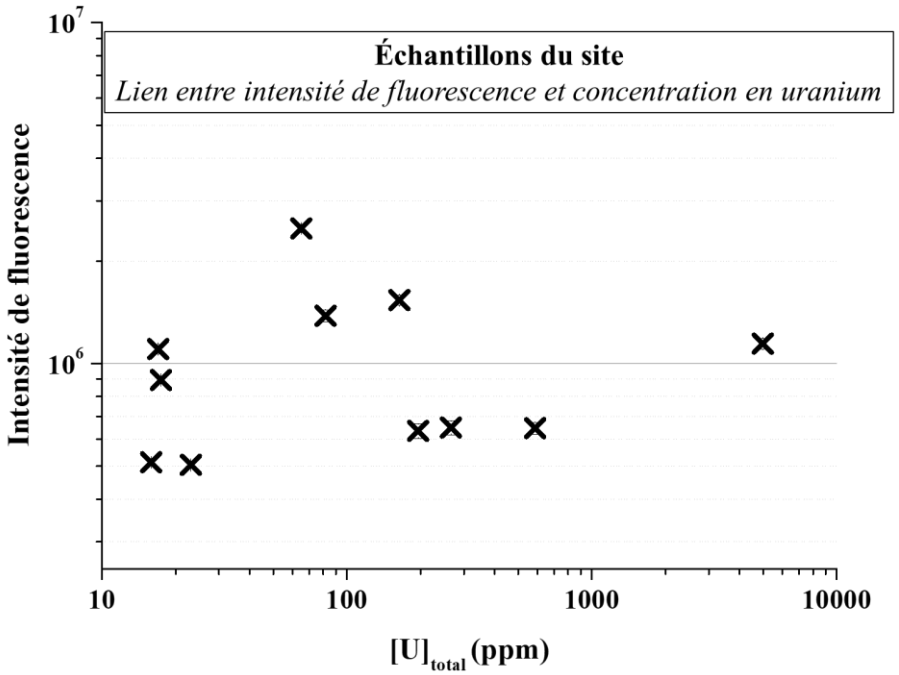




*Figure 48 : Spectres SLRT des échantillons du site en fonction de la profondeur. Gauche : spectre brut avec la fluorescence du sol, et du substrat (en gris). Droite : Spectres des échantillons soustraits de la fluorescence de la matrice environnante. Bas : Intensité de fluorescence du pic le plus intense (519, intégré sur ± 5 nm) en fonction de la concentration en uranium. L'ensemble des spectres on était acquis avec un retard de 5 µs et une ouverture de 20 µs.*

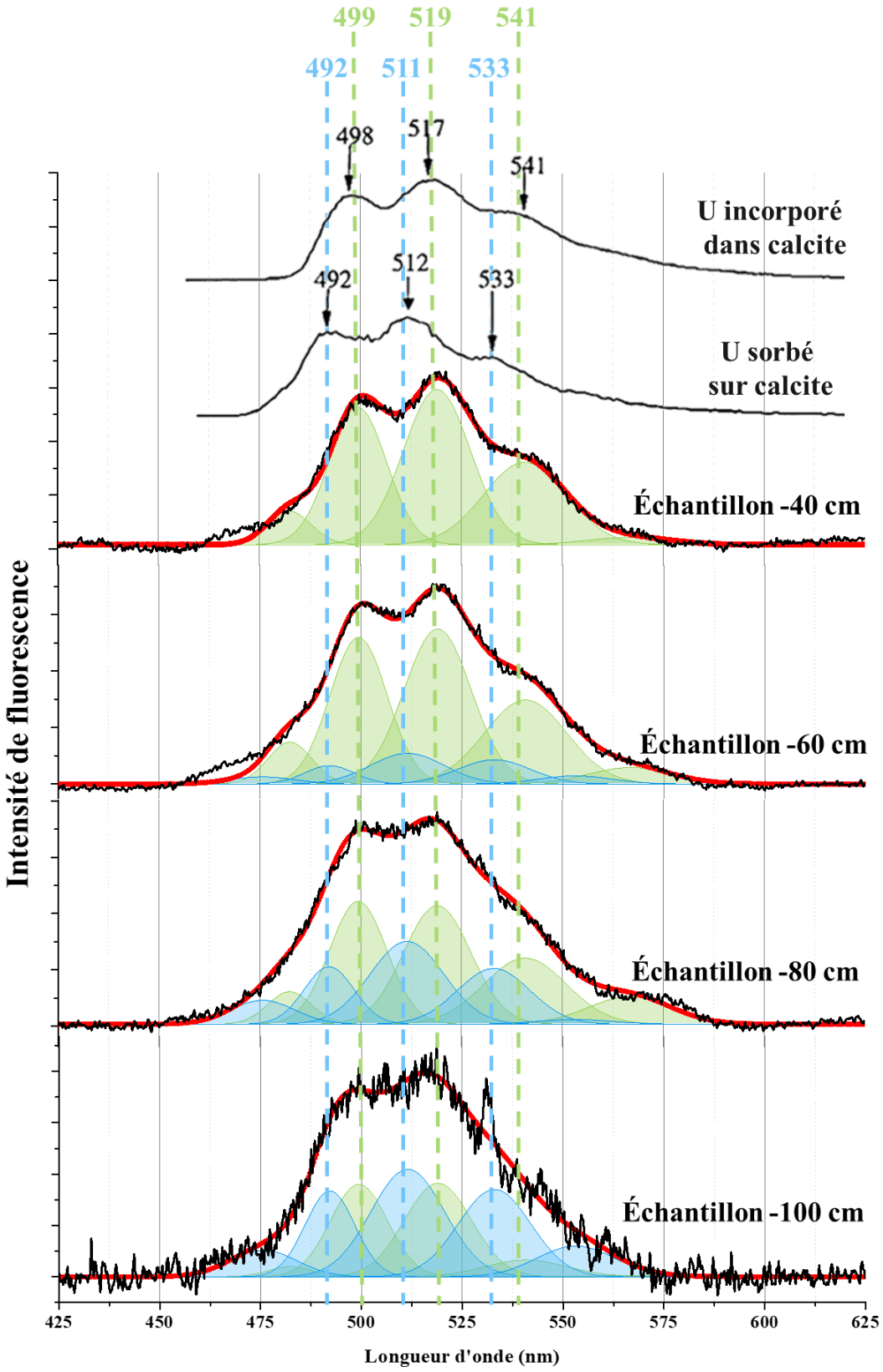



*Figure 49 : Spectres SLRT des échantillons du site d'intérêt prélevés à 40, 60, 80 et 100 cm de profondeur. Ils sont ajustés en utilisant deux jeux de paramètres (largeur à mi-hauteur et position sont fixées, l'intensité est laissée libre). En bleu est représenté le spectre correspondant à l'uranium sorbé sur la calcite, et en vert l'uranium incorporé. À titre de comparaison, les spectres SLRT issue de Elzinga [115]sont présentés en haut de la figure.*

Ces résultats montrent qu'il y a une évolution de l'interaction entre l'uranium et la calcite au fur et à mesure de sa migration. Il est cependant difficile d'interpréter ce changement d'une forme incorporée vers une forme sorbée. Le décalage vers les basses longueurs d'onde implique une transition électronique légèrement plus énergétique et donc une contraction du cortège électronique de l'uranyle. Ce raisonnement, appliqué à l'environnement atomique de l'uranium, tant vers une forme chimique impliquant une contraction de son cortège électronique.

De plus, il semble y avoir une corrélation entre l'intensité de fluorescence des échantillons du site et la teneur en U-carb estimée par combinaison linéaire des spectres EXAFS. La Figure 50 présente cette corrélation. L'estimation de la concentration en U-carb est issue directement des résultats de la combinaison linéaire appliquée sur les spectres EXAFS.

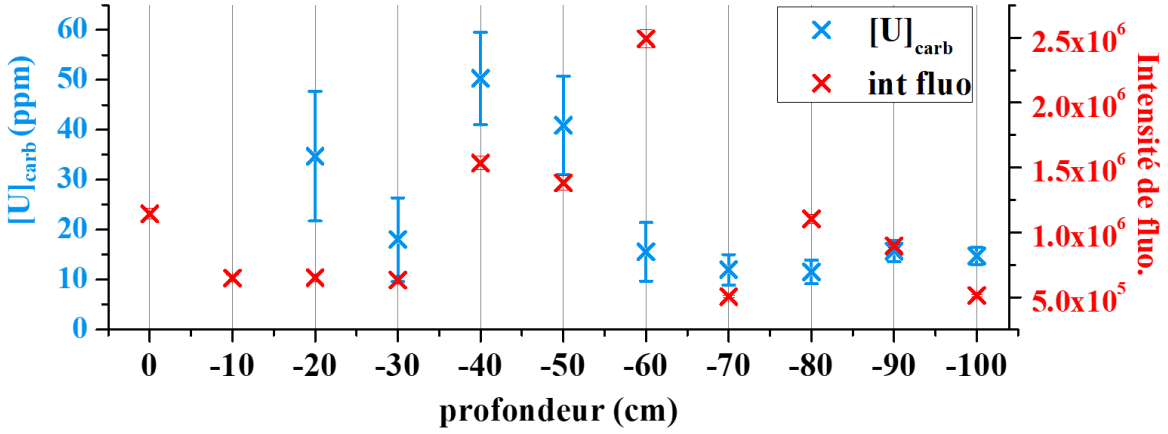



*Figure 50 : Comparaison entre l'intensité de fluorescence des échantillons du site, et la teneur en U-carb (en ppm) calculée par LCF*

### c) Approche comparative

La Figure 51 compare les spectres SLRT normalisés des échantillons du site à différentes profondeurs à ceux des tests de sorption réalisés sur les matrices représentatives du sol et du substrat, à des concentrations en uranium de même ordre de grandeur. À titre informatif, le spectre de la liebigite est également tracé. L'environnement atomique de l'uranyle de ces deux formes chimiques est composé de trois groupements carbonates liés à l'U de manière bidente, mais elles ne sont pas caractérisées par les mêmes longueurs d'onde de fluorescence. L'analyse EXAFS des échantillons provenant du substrat a permis de déterminer une forme tricarbonatée bidentate. L'analyse SLRT, par comparaison avec les spectres de fluorescence et les temps de vie associés (qui sont regroupés dans Tableau 8), permet d'affirmer que cette forme tricarbonatée provient de la sorption ou de l'incorporation (selon si l'on se réfère à nos tests de sorption ou aux résultats présentés par Elzinga[115]) de l'uranium sur/dans la matrice crayeuse, et non pas d'une phase cristallisée de type liebigite. De plus, une évolution des spectres SLRT a été mise en évidence et montre que l'uranium est sous différentes formes chimiques lorsqu'il interagit avec la calcite. Ce changement de spéciation n'est cependant pas formellement expliqué, mais il est corrélé avec la diminution de la teneur en uranium, et de la modification de la matrice environnante. Le fait que la seconde espèce (en bleu sur la Figure 49) ne soit pas observée sur les échantillons de sorption pourrait venir d'une cinétique de formation lente, qui serait dès lors corrélée avec les études de Wang *et al.*[153] menées sur de la calcite naturelle riche en uranium. De plus, les variations des raies de fluorescence ne remettent pas en cause l'analyse EXAFS, où les deux espèces peuvent présenter un environnement atomique de type tricarbonaté bidente.

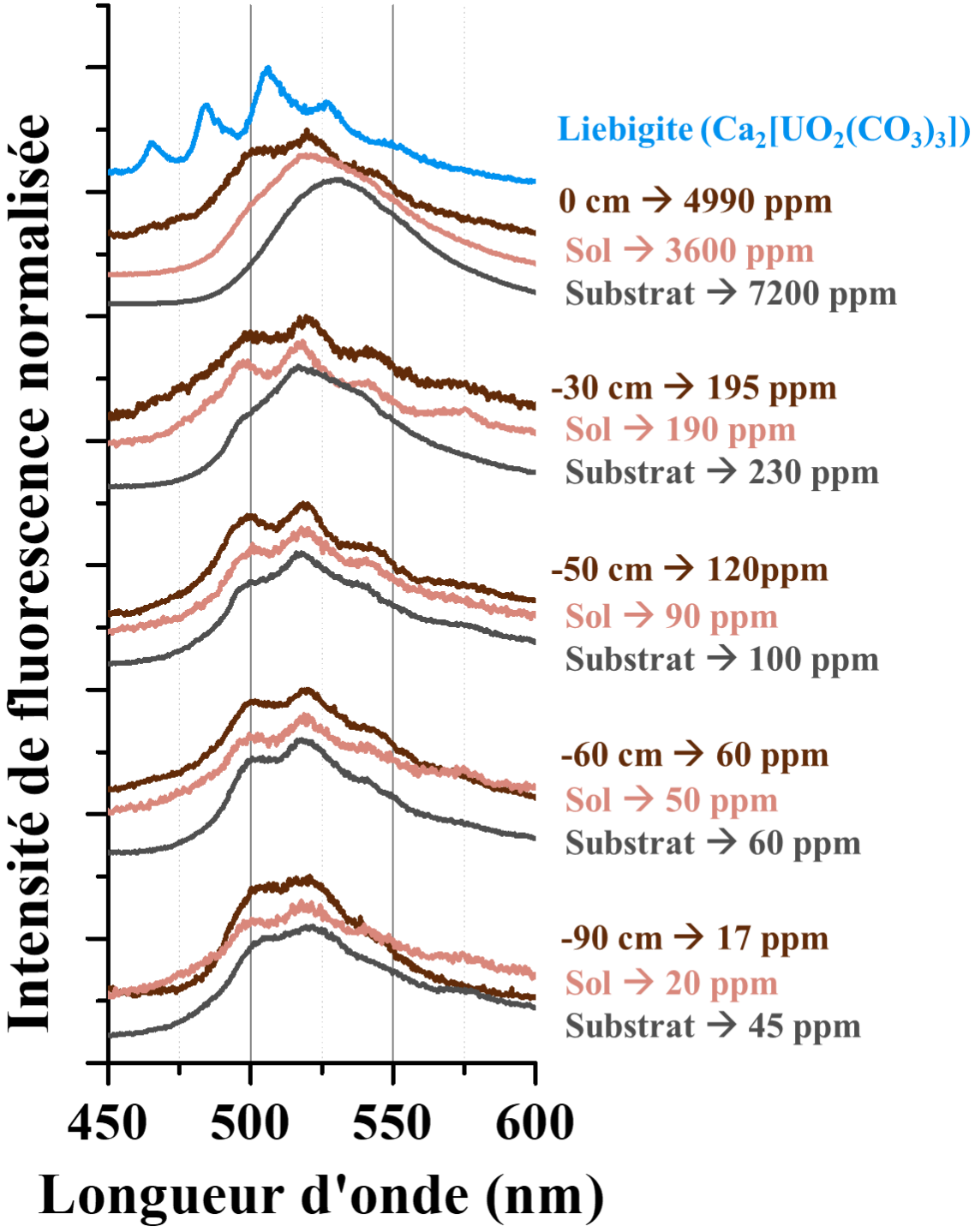



*Figure 51 : Comparaison des spectres SLRT provenant de la liebigite (bleu), des tests de sorption réalisés sur le substrat (gris) et sur le sol (mauve) et du site. La comparaison est réalisée sur des échantillons ayant le même ordre de grandeur de concentration en uranium.*

*Tableau 8 : Données de fluorescence relative aux principaux composés d'uranyle en regard des ligands inorganiques carbonatés et hydroxylés. Entre parenthèses sous la valeur des pics de fluorescence est indiqué la largeur à mi-hauteur des gaussiennes utilisées lors de l'ajustement des données.*

| phase | Composé | Temps de vie (µs) | Err | Pic 1 | Pic 2 | Pic 3 | Pic 4 | Pic 5 | Pic 6 | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| phase aqueuse | $UO_2^{2+}$ | 2 | 0,1 | 470 | 488 | 509 | 533 | 559 | 588 | Moulin 1998 |
| | $UO_2(OH)_2$ | 15 | 5 | | 488 | 508 | 534 | 558 | | Moulin 1998 |
| | $UO_2(OH)^+$ | 80 | 5 | 480 | 497 | 519 | 544 | 570 | 598 | Moulin 1998 |
| | $UO_2(OH)_3^-$ | 0,8 | 0,1 | 482 | 499 | 519 | 543 | 567 | 594 | Moulin 1998 |
| | $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$, $Ca_2UO_2(CO_3)_3$ | 0,043 | 0,012 | 466 | 484,6 | 504,1 | 525,4 | 549,1 | 573,4 | Geipel 2008 |
| | $Ca_2UO_2(CO_3)_3$ | | | | 480,5 | 501,2 | 522,7 | 546 | | Geipel 2008 |
| | $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ | | | | 479,6 | 499,2 | 519,9 | 542,4 | | Geipel 2008 |
| phase solide oxy-hydroxde | Metaschoepite $[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}]$, $10H_2O$ | 16,8 | | 510,7 | 527,1 | 551,7 | | | | Wang 2008 |
| | Schoepite $[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}]$, $12H_2O$ | 20,6 | | 514,2 | 532 | | | | | Wang 2008 |
| phase solide carbonaté | $Ca_2UO_2(CO_3)_3 \cdot 10H_2O$ | 145 | 5 | 465 | 483 | 502 | 525 | 545 | 572 | Amayri 2005 |
| | liebigite (natural) | 313 | 10 | 466,9 | 483,1 | 502,8 | 524,1 | 545,9 | 571,9 | Amayri 2005 |
| | liebigite | 270 | 30 | 465,8 | 482,9 | 502,8 | 523,7 | 545,8 | | Bernhard 1996 |
| | liebigite | 349 | | 463,1 | 480,9 | 502,2 | 524,3 | 547,8 | 574,4 | Wang 2008 |
| U-$CaCO_3$ | **U-calcite_sorbé** | - | | | **492** | **512** | **533** | | | **Elzinga 2004** |
| | U-aragonite_incorp. | - | | | 484 | 504 | 526 | 548 | | Elzinga 2004 |
| | **U-calcite_incorp.** | - | | | **498** | **517** | **541** | | | **Elzinga 2004** |
| | **U-calcite nat. 1** | - | | **481,0** | **500,0** | **520,9** | **543,7** | **569,5** | | **Wang 2005** |
| | **U-calcite nat. 2** | - | | | **492,0** | **511,8** | **531,4** | **552,0** | **582,5** | **Wang 2005** |
| Ce travail | **Sorption U-sol** | **2,3**<br>**17** | **0,2**<br>**1** | 486,6<br>(19,1) | **499,2**<br>(15,6) | **517,7**<br>(20,0) | **540**<br>(24,8) | 567,15<br>(18,5) | | |
| | **Sorption U-substrat** | **2,9**<br>**10,6** | **0,7**<br>**1,6** | 487,6<br>(19,6) | **500,4**<br>(16,6) | **517,8**<br>(18,7) | **536,5**<br>(33,9) | 571,5<br>(20,5) | | |
| | **Sorption U-calcite** | **6,9**<br>**27,5** | **0,2**<br>**0,6** | 484,2<br>(17,9) | **501,3**<br>(18,0) | **520,9**<br>(22,2) | **542,4**<br>(23,9) | 568,7<br>(35) | | |
| | **U-carb-Ca** | **24,4**<br>**184** | **0,6**<br>**7** | 466,3<br>(7,8) | **485,6**<br>(11,5) | **506,4**<br>(14,7) | **525,3**<br>(18,9) | 548,0<br>(20,7) | | |
| | **U-carb** | **< 1** | - | 466,4<br>(9,5) | **483,3**<br>(10,7) | **504,9**<br>(16,2) | **526,4**<br>(13,0) | 545,8<br>13,0) | | |
| | **U-pépite fluorescence 1** | **0,60**<br>**1,86** | **0,03**<br>**0,08** | | 516,4<br>(19,6) | **533,6**<br>(18,5) | **549,3**<br>(19,9) | 567,0<br>(21,8) | 583,2<br>(14,7) | |
| | **U-pépite fluorescence 2** | **131** | **4** | 488,3<br>(19,0) | **500,9**<br>(20,2) | **519,3**<br>(19,0) | **539,4**<br>(23,5) | **562,2**<br>(23,1) | | |
| | **Usite 10-40 cm 1ère espèce** | **1,9**<br>**18,3** | **0,2**<br>**1,0** | 482,4<br>(12,8) | **499,4**<br>(16,7) | **519,0**<br>(19,6) | **540,8**<br>(24,1) | 566,7<br>(24,2) | | |
| | **Usite >60cm 2nd espèce** | | | 475,7<br>(18,6) | **492,2**<br>(14,5) | **511,5**<br>(21,5) | **533,0**<br>(21,2) | 553,1<br>(22,6) | | |

De plus, la spectroscopie laser apporte de nouveaux éléments de réponses quant à la nature des échantillons provenant de la partie sol du site. Il a été en effet montré que dans le sol, l'environnement chimique de l'uranium était essentiellement composé de carboxyles bidentes et monodentes, de type uranium-matière organique. Or, l'analyse SLRT des échantillons du site présente une faible intensité de fluorescence en surface (et les premières dizaines de centimètres), malgré une concentration en uranium total largement supérieure à celle mesurée en profondeur. Cette observation n'est cependant pas en adéquation avec les tests de sorption réalisés sur la matrice sol (et donc assimilable à l'environnement matriciel de l'uranium présent dans les sols marqués du site) qui présente une forte corrélation entre l'intensité de fluorescence et la teneur en uranium sur la phase sorbante. La faible intensité de fluorescence observée dans

les échantillons du profil de sol peut être expliquée par la présence d'espèces ne fluoresçant pas ou peu, comme les complexes uranium-matière organique. Une seconde explication pourrait être une inhibition de la fluorescence par la matière organique (qui ne complexerait pas nécessairement l'uranium). En effet, Steudtner *et al.*[154] ont montré que la fluorescence de l'uranium tricarbonaté $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ était totalement inhibée par la présence d'acides humiques. Cette observation confirme donc l'approche à plusieurs espèces, où seule l'espèce sorbée/incorporée (donc la tricarbonatée bidente mis en évidence par EXAFS) fluoresce. Le complexe U-AH ne fluoresçant pas, il n'est pas visible par analyse SLRT. Quant au terme source, sa fluorescence n'est pas observée dans les conditions d'acquisitions des spectres. Cependant, son rendement de fluorescence faible pourrait simplement expliquer qu'il ne soit pas visible en SLRT.

## VII. Conclusion sur l'analyse de la spéciation de l'uranium en fonction de la profondeur

L'analyse de la spéciation de l'uranium présent sur le site a permis de mettre en évidence sa migration et une évolution de sa spéciation au cours de sa migration dans le sol et dans le substrat. Tout d'abord, l'analyse EXAFS du terme source de marquage des sols montre une forme chimique majoritaire de type oxyhydroxyde d'uranyle similaire à la métaschoepite. Bien que l'$U^{+\,IV}$ ne soit pas observé sur les pépites analysées, l'échantillonnage reste limité à deux échantillons représentatifs du terme source, et il est possible que cette observation ne soit pas extrapolable à l'ensemble du site. Les échantillons prélevés en surface et sur les premières dizaines de centimètres dans le profil de sol montrent une contribution importante d'uranium provenant très probablement du terme source de surface via une migration (micro-) particulaire, mise en évidence à la fois par la combinaison linéaire des spectres EXAFS, et par l'imagerie MEB. Une part importante de l'uranium dans la partie haute du profil de sol (*c.-à-d.* à proximité de la surface) présente une spéciation de type « complexe uranyle – matière organique » comprenant à la fois des carboxyles bidentes et monodentes associés aux sites actifs carboxyles des acides humiques et/ou fulviques. L'absence de fluorescence SLRT autre que celle mesurée en profondeur suggère la présence d'espèces ne fluoresçant pas ou peu, ce qui est le cas des complexes U-AH. Dans le substrat, la forme chimique de l'uranium est dominée par des

composés tricarbonatés bidentes. L'analyse SLRT a permis de corroborer cette spéciation avec celle de la sorption ou de l'incorporation de l'uranium sur la matrice crayeuse.

La comparaison de l'évolution de la spéciation de l'uranium et de son profil de concentration met en avant une rétention accrue de l'uranium dans la partie sol du site sur les 40 à 50 premiers cm de profondeur. L'uranium est majoritairement présent sous forme de complexe U-AH (ou équivalent, acides fulviques, matière organique en général), avec une part importante d'oxyhydroxyde d'uranyle provenant de l'altération et de la migration du terme source sous forme de microparticules. Au-delà de 70 cm de profondeur, le profil de concentration en uranium diffère du régime pseudolinéaire de forte pente pour tendre vers un système présentant une pente faible, où la concentration en uranium diminue peu sur de grandes distances. Ce second point suggère que sous une forme chimique tricarbonatée bidente, la mobilité de l'uranium est accrue dans le substrat. Cette observation est en adéquation avec les expérimentations menées par Tran et son équipe[140], qui montrent une mobilité importante de l'uranium dans un système de colonne composé de calcite. Ils montrent que la migration est essentiellement contrôlée par des processus de sorption/désorption de l'uranium sur la matrice. La Figure 52 est une représentation schématique des principaux mécanismes mis en évidence et régissant le comportement de l'uranium dans le sol et le substrat du site étudié.

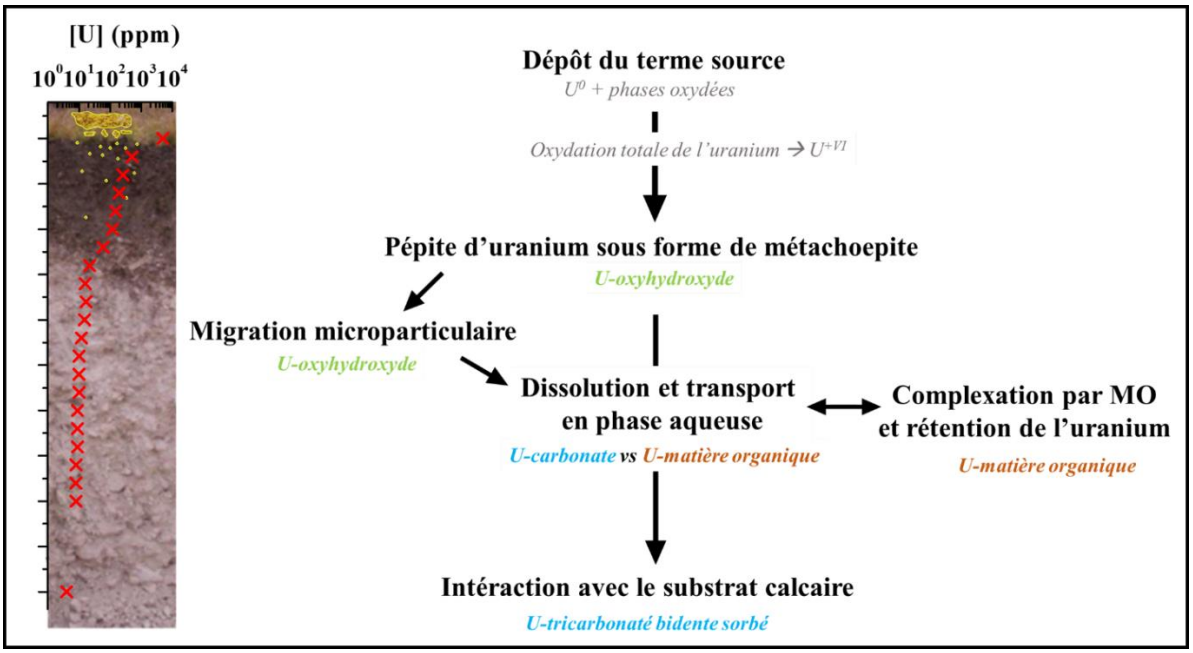



*Figure 52 : Schéma regroupant les principaux mécanismes régissant le comportement de l'uranium dans le sol et le substrat du site étudié*

# Chapitre III

# Études du comportement de l'uranium en milieux modèles mis en place en laboratoire

*Cette partie présentera une synthèse des résultats obtenus lors d'expérimentations réalisées en laboratoire. Ces expériences ont consisté à analyser et comprendre le comportement de l'uranium dans un milieu crayeux caractéristique du site étudié. Pour ce faire, différents systèmes allant du simpliste au proche de l'environnemental ont été mis en place en laboratoire. La complexification du modèle permettra ainsi de mettre en évidence les paramètres qui jouent un rôle essentiel dans le comportement général de l'uranium dans la nature.*

# I. Étude d'un système dynamique : mise en place des expérimentations en colonne

## a) Approche générale

Afin de mieux comprendre le comportement de l'uranium dans le site naturel que nous avons présenté précédemment, un ensemble de systèmes modèles a été développé en laboratoire à l'Institut de Chimie de Nice. Ceci a consisté à mettre en place des colonnes, composées d'une phase stationnaire (la matrice), et d'un terme source d'uranium, dont l'ensemble est ensuite lixivié de manière continue. Les expérimentations ont principalement consisté à faire varier la nature de la phase stationnaire, la nature du terme source et la composition de la solution lixiviante. Tout d'abord, deux spéciations différentes pour l'uranium dans le terme source ont été testées dans des colonnes composées seulement de calcite pure ($CaCO_3$, Aldrich). Les deux termes sources utilisés sont un fragment solide d'uranium métal ($U^0$) et une pastille de métaschoepite synthétique ($UO_3.2H_2O$). Puis dans l'optique de s'approcher du système réel, deux autres phases stationnaires ont été utilisées et lixiviées, dans une logique de complexification croissante et en se rapprochant progressivement des conditions du terrain naturel : la roche mère crayeuse du site étudié (prélevée en profondeur hors présence d'uranium d'origine anthropique) et un calcosol du site d'étude, prélevé lui aussi en dehors des zones marquées par l'uranium. Le dernier paramètre testé est la composition de l'eau de lixiviation, où deux séries ont été testées : la première composée d'eau distillée en équilibre avec les gaz de l'atmosphère, et la seconde d'eau distillée dopée en acide humique Aldrich (0,1 $g.L^{-1}$). La Figure 53 présente le schéma d'une colonne en mettant en avant les paramètres modifiés en laboratoire et leur analogie avec le système réel du site étudié : la première composée d'eau distillée en équilibre atmosphérique, et la seconde a été dopée en acide humique (0,1 $g.L^{-1}$).

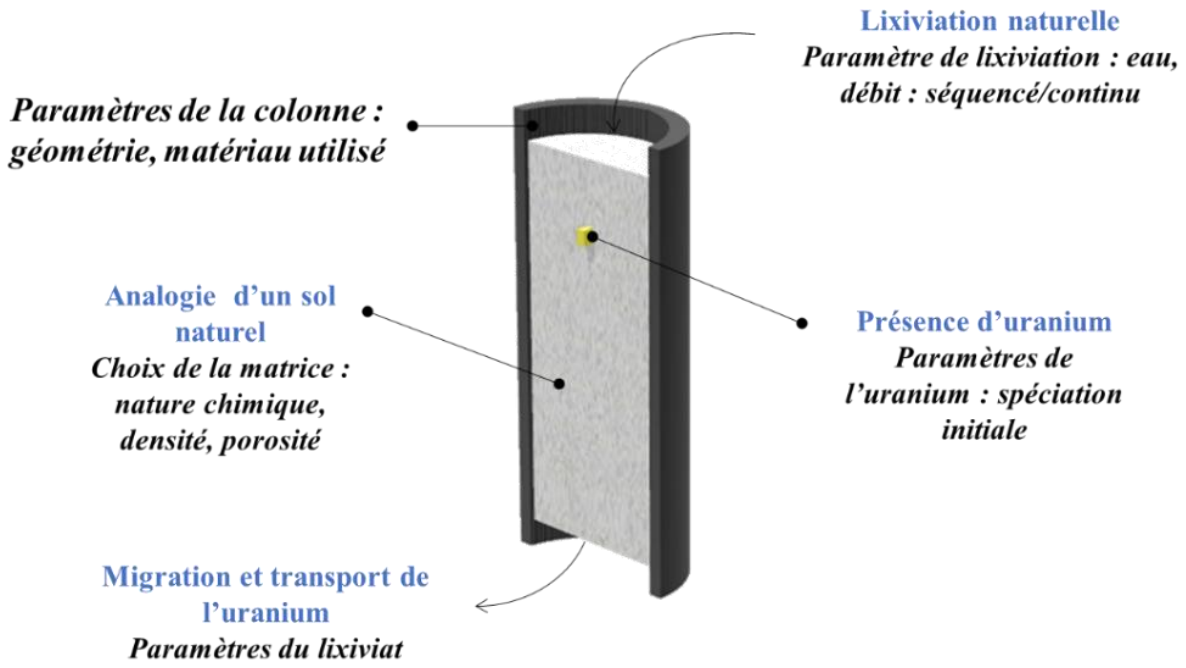



*Figure 53 : Représentation schématique d'une colonne lixiviée en laboratoire avec les différentes analogies faites avec le système réel du site étudié.*

Dans le but d'analyser par cartographie X et µ-XAFS l'évolution du comportement de l'uranium au sein des colonnes lixiviées, il a été nécessaire de s'orienter vers un matériau pouvant être découpé afin de préparer l'échantillon pour la microanalyse. Pour cela, les colonnes ont été préparées entièrement avec des tubes en PVC (tube de 30 x 4,5 cm) dans les premières séries (celles composées uniquement de calcite synthétique). Dans ces colonnes, la phase solide est retenue par un filtre papier positionné entre le tube, et un manchon femelle permettant de le maintenir en place (voir Figure 54). Plusieurs séries d'expérimentations ont été réalisées. Pour certaines séries (précisé dans le Tableau 9), les expérimentations ont été réalisées avec des tubes commerciaux de la marque BIOTAGE (gamme ISOLUTE de volume 250 mL).

1) *Préparation de la phase stationnaire* : la phase stationnaire est mise en place en introduisant dans la colonne la matrice sous forme broyée et saturée d'eau (« mélasse »). Le remplissage de la colonne est réalisé en deux temps : une fois la colonne remplie jusqu'à la hauteur du positionnement du terme source d'uranium, un maximum de bulle d'air est retiré manuellement, puis la phase stationnaire est tassée en appliquant une pression en haut de la colonne par l'intermédiaire d'une pompe à palette. Lorsque le surplus d'eau résultat du tassement du milieu poreux de la matrice est expulsé de la

colonne, celle-ci est de nouveau saturée d'eau afin de limiter au maximum la présence de chemins préférentiels lors de la lixiviation. Le terme source d'uranium est alors placé au centre de la colonne sous forme de pastille compressée (voir la photo de gauche de la Figure 54). Celle-ci est introduite dans la matrice par une légère pression, de sorte qu'il soit à l'affleurement de celle-ci. Cette étape permet de réduire la présence de bulles d'air autour du terme source lors de l'étape finale de remplissage avec la phase stationnaire, réalisée de manière identique que décrit précédemment. Afin de limiter de possibles pollutions externes, un filtre papier est positionné tout en haut de la matrice.

2) *Mise en place de l'expérimentation* : Une fois la préparation des colonnes terminée, celles-ci ont été alimentées en sommet de colonne par un débit de solution lixiviante proche de 7 à 8 mL d'eau par jour (équivalent à la pluviométrie moyenne du site étudié), soit de manière continue (dans le cas de la lixiviation par de l'eau distillée) par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique (marque GILSON, modèle MUNIPULS), soit par une succession d'injections régulièrement espacées dans le temps (dans le cas de l'eau dopée en acides humiques). Le lixiviat a ensuite été récupéré en sortie basse de la colonne dans des flacons en plastique de 50 mL. La Figure 54 de droite présente une photo du montage final des colonnes lancées dans les premières séries (calcite, eau distillée, $U^0$ ou métaschoepite).

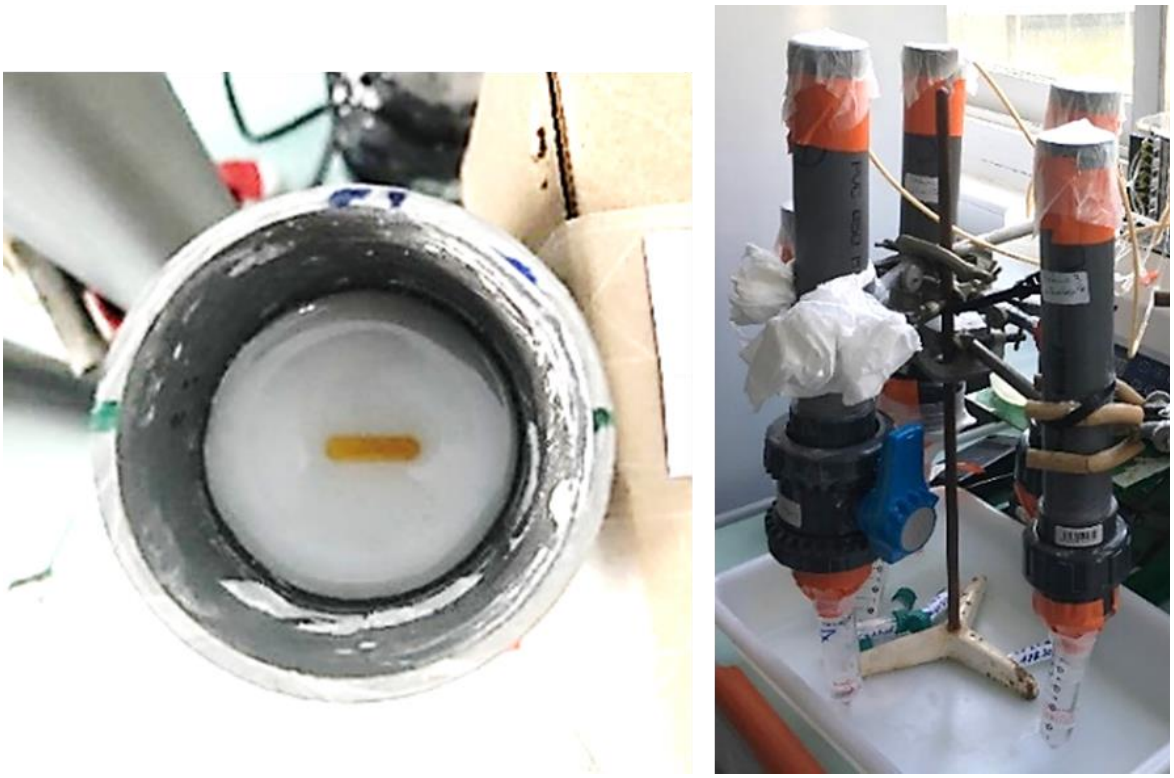


*Figure 54 : Gauche : photographie de l'étape intermédiaire du placement du terme source (ici pastille de métaschoepite). Droite : photographie du montage final où les différentes colonnes sont lixiviées (ici premières séries composées de calcite et lixiviées à l'eau distillée).*

### b) Description détaillée des colonnes

Le Tableau 9 présente les différentes colonnes mises en place en laboratoire. Leurs appellations suivent cette logique : Matrice-Lixiviation (-Série) : Cal, Sub et Sol pour calcite, substrat, et le sol respectivement, et E ou AH pour l'eau distillée ou eau distillée enrichie en acide humique, respectivement.

*Tableau 9 : Présentation des colonnes lixiviées en laboratoire avec les différents paramètres les caractérisant.*

| ID colonne | phase stationnaire | Type de colonne | phase mobile | lixiviation | Terme source | Temps de lixiviation |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cal-E-1 | CaCO3 | PVC | eau distillée | continue | metaschoepite | 2 mois |
| Cal-E-2 | CaCO3 | PVC | eau distillée | continue | metaschoepite | 12 mois |
| Cal-E-a | CaCO3 | industrielle | eau distillée | continue | metaschoepite | 2 mois |
| Cal-E-b | CaCO3 | industrielle | eau distillée | continue | metaschoepite | 8 mois |
| Cal-AH | CaCO3 | industrielle | H2O + AH | séquencée | metaschoepite | 6 mois |
| Sub-E | substrat | industrielle | eau distillée | continue | metaschoepite | 8 mois |
| Sub-AH | substat | industrielle | H2O + AH | séquencée | metaschoepite | 8 mois |
| Sol-E-a | sol | PVC | eau distillée | continue | metaschoepite | 2 semaines |
| Sol-E-b | sol | PVC | eau distillée | continue | metaschoepite | 6 semaines |
| Sol-E-c | sol | PVC | eau distillée | continue | metaschoepite | 10 semaines |
| Sol-E-d | sol | industrielle | eau distillée | continue | metaschoepite | 6 mois |
| $U^0$-Cal-E | CaCO3 | PVC | eau distillée | continue | U0 | 12 mois |

Il est à noter que les colonnes Sol-E-a,b et c ont été mises en place après la caractérisation de la colonne Sol-E-d pour étudier spécifiquement l'évolution au cours du temps d'un phénomène mis en évidence lors de son analyse XAFS. Le PVC a été choisi à ce moment pour des raisons pratiques.

#### *i. Préparation des échantillons pour l'analyse synchrotron*

Afin de préserver de manière quasi inaltérée la colonne entre l'arrêt de la lixiviation à l'Institut de Chimie de Nice et son analyse sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, un protocole spécifique de travail et stockage à basse température a été mis en place. Pour cela, la colonne a été dans un premier temps conservée dans un congélateur à -28 °C. Une fois congelée, la tranche verticale de la matrice contenant le terme source a été extraite de la colonne après une série de découpes réalisées à l'aide d'une scie à chantourner (voir Figure 55). Cette tranche verticale a été ensuite plongée dans un bain d'azote liquide, puis poncée grossièrement jusqu'à atteindre le terme source puis finement par taille de grains dégressive. Afin de minimiser le

réchauffement de la surface dû au ponçage, la tranche a été régulièrement plongée dans le bain d'azote liquide. Une fois que l'extraction et la préparation de la tranche sont terminées, elle est dimensionnée de sorte à pouvoir rentrer dans le porte-échantillon spécifique dédié à l'étude à basse température. Il a été par la suite entreposé dans un congélateur avant son transport sur la ligne MARS dans un bac de carboglace. Une fois sur place, l'échantillon a été maintenu à froid jusqu'à ce qu'il soit analysé dans le cryostat spécifique (voir chapitre II).

L'ensemble des colonnes étudiées au synchrotron a suivi ce protocole, à l'exception des colonnes Sol-E-a, b et c. Les échantillons provenant de ces colonnes ont été coulés dans une résine selon la procédure décrite au paragraphe suivant.

Les échantillons bruts provenant de ces colonnes proviennent de tranches coupées cette fois-ci horizontalement dans la matrice tous les 1 à 1,5 cm d'épaisseur. Une fois séchés à l'étuve, les échantillons sont broyés puis pastillés sous une tonne de pression.

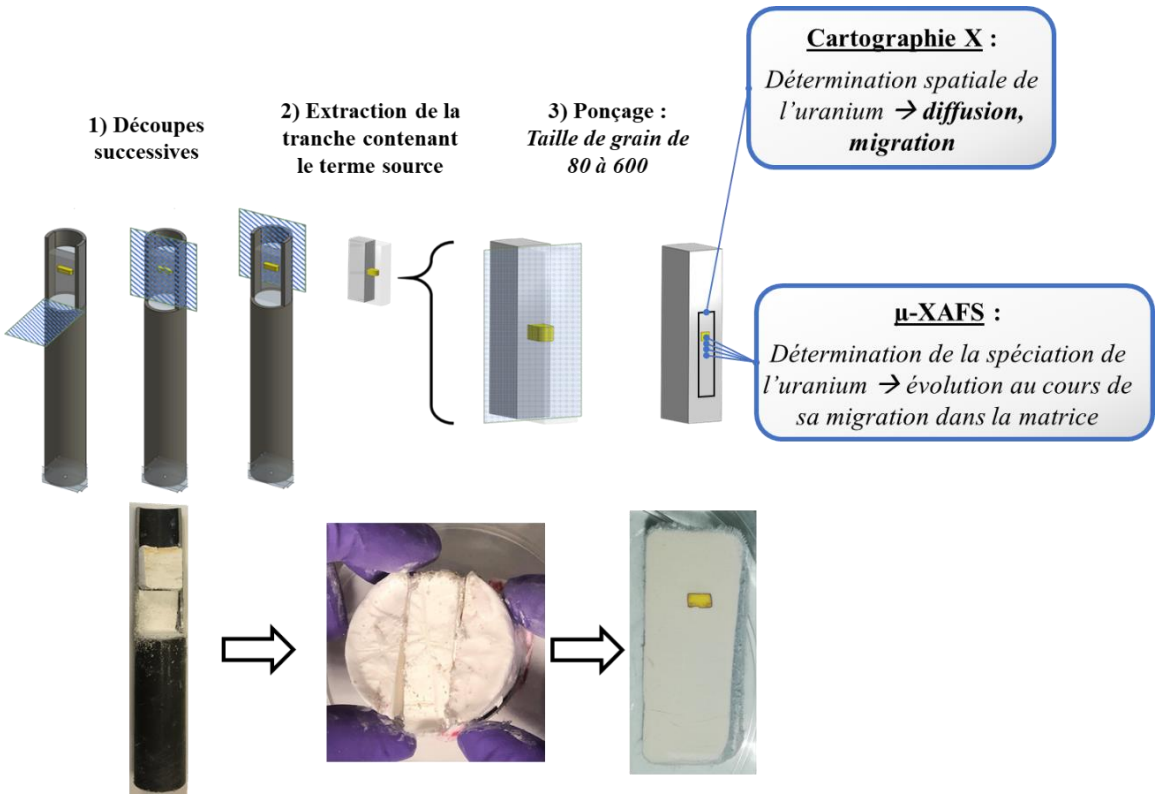



*Figure 55 : Représentation schématique et photos des étapes successives de la préparation des échantillons issus des colonnes en vue des analyses EXAFS et cartographique réalisées sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL.*

*ii. Préparation des échantillons pour l'analyse MEB*

Les premières étapes de préparation des échantillons pour l'imagerie en microscopie électronique à balayage (MEB) sont identiques à celles réalisées pour les analyses en synchrotron. Une fois la tranche de matrice extraite de la colonne et poncée finement, celle-ci a été lyophilisée. La pièce a ensuite été coulée dans de la résine époxy (modèle EPO-TEK 301-2 de la marque FT-POLYMER). Cette résine est caractérisée par une viscosité proche de celle de l'eau, et un temps de durcissement long (24 h), ce qui permet une bonne pénétration par capillarité dans l'échantillon. Une fois durci, l'échantillon a été de nouveau poncé jusqu'à ce que le terme source arrive à affleurement. Cette préparation particulière permet de minimiser l'absorption du faisceau incident par la couche de résine.

Cette préparation a été réalisée sur 5 échantillons au total. Ce protocole a directement été appliqué sur les colonnes Sol-E-a, b et c, et après leur passage en synchrotron des colonnes Sol-E-d et Cal-E-2. Ces derniers ont donc subi un cycle de dégel entre leurs analyses sur la ligne MARS et leurs retours en laboratoire à Nice.

*iii. Préparation des échantillons pour l'analyse ICP-MS*

Les échantillons analysés en ICP-MS sont les lixiviats issus des colonnes. Le protocole général de préparation de ces échantillons est identique à celui appliqué à la préparation des échantillons aqueux issus des tests de sorption (voir Annexe 3), avec une étape supplémentaire de dilution par un facteur 10 pour les lixiviats les plus concentrés (Ca-E-2), et une étape de concentration (évaporation à sec puis récupération dans un volume inférieur) pour les échantillons les plus dilués ($U^0$-Ca-E). La quantification de l'uranium dissous dans le lixiviat n'a pas été réalisée sur toutes les colonnes.

### c) Caractérisation hydrodynamique des colonnes

Le volume poral des colonnes a été déterminé en expérimentant la courbe de percée dans ce milieu. Pour ce faire, 10 mL d'une solution contenant $10^{-2}$ mol.$L^{-1}$ de NaCl est injectée en haut de colonne puis la conductivité de la solution est mesurée en sortie. Le maximum de la dérivée de la courbe de la conductivité en fonction du volume permet de déterminer le volume poral de la calcite. Les résultats indiquent qu'environ 40 % du volume total est occupé par des pores. De là, $V_0$ est calculé en multipliant le volume total de la calcite par 0,4.

## d) Caractérisation des termes sources d'uranium

### *i. Synthèse de la métaschoepite*

Le protocole de synthèse de la métaschoepite est celui proposé par Bruno *et al.*[62]. Dans un premier temps, l'ensemble des solutions utilisées a été dégazé par tirage à vide afin de minimiser la teneur en $CO_2$ dissous et ainsi limiter la formation de complexes carbonatés. Une fois cette étape réalisée, de l'acétate d'uranyle ($UO_2(H_4C_2O_2)_2$) a été dissous sous atmosphère inerte (Ar) dans une solution d'acide perchlorique à 5 $\%_{massique}$. Le pH est ensuite remonté à 7 par ajouts successifs de NaOH. Une fois cette valeur atteinte, un précipité se forme rapidement (quelques minutes), qui est récupéré par filtration et rincé abondamment avec de l'eau distillée dégazée.

### *ii. Caractérisation DRX de la métaschoepite*

Le solide obtenu a ensuite été caractérisé par deux méthodes, la DRX et l'EXAFS. La Figure 57 présente le spectre DRX (Diffraction des rayons X) de la métaschoepite synthétisée selon le protocole décrit (en noir), comparée avec les données obtenues par Weller *et al.*[148] (en vert). L'ensemble des données sont tracées selon la distance (en Å), recalculée à partir de la loi de Bragg. Bien que le spectre expérimental possède les principales raies de diffraction de la métaschoepite (noté par les indices h, k et l entre parenthèses), le composé présente toutefois quelques impuretés (chimique ou dans la maille) observables entre 4 et 6 Å. Cela ne pose cependant pas de problème majeur, car il est majoritairement sous forme de métaschoepite.

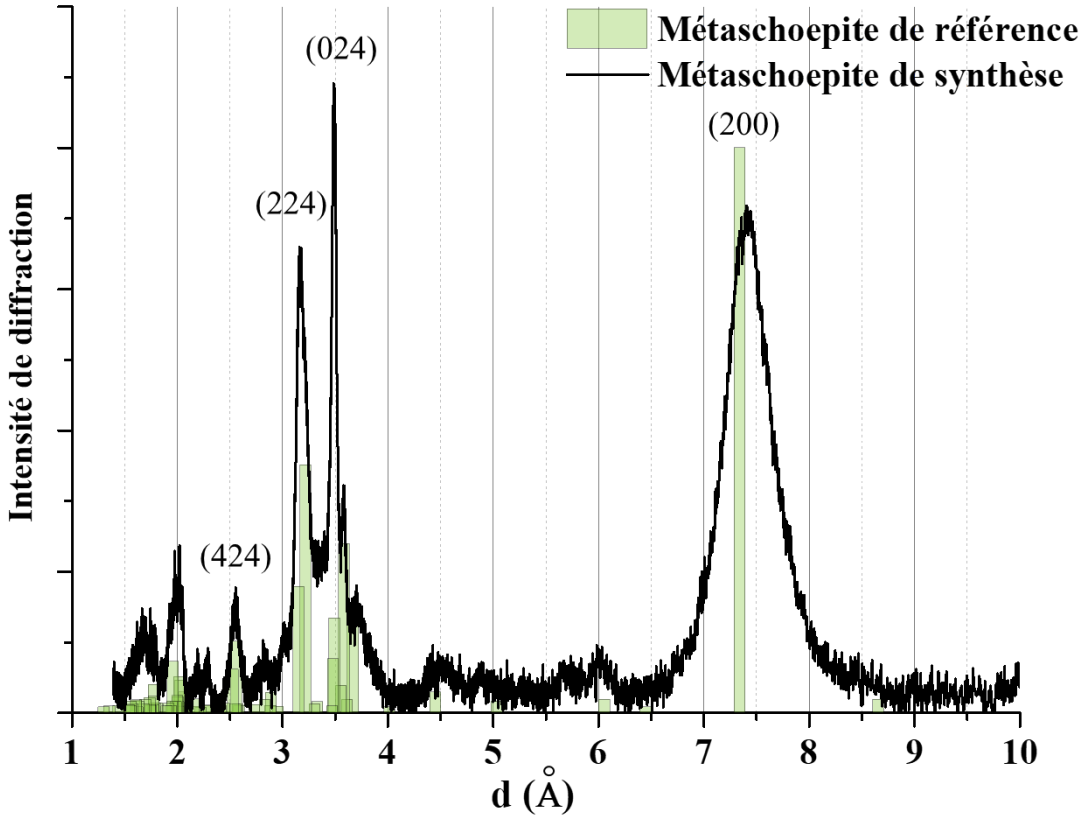



*Figure 56 : Spectre DRX (intensité de diffraction en fonction de la distance en Å) de la métaschoepite synthétisée (en noir) comparé aux valeurs de référence décrite par Weller et al.*[148]

### *iii. Caractérisation EXAFS de la métaschoepite*

La Figure 57 regroupe le spectre XAFS (en haut), EXAFS (en bas à gauche) et la transformée de Fourier associée (à droite) de la métaschoepite synthétisée. Les contributions utilisées pour l'ajustement du spectre EXAFS sont présentées dans la partie réelle de la transformée de Fourier. Le Tableau 10 rassemble les paramètres utilisés pour l'ajustement de la métaschoepite, en comparaison avec les données de référence provenant de l'analyse DRX[148]. L'uranyle présente un plan équatorial composé d'environ 5 oxygènes, dont 3 sont à une distance de 2,24 Å et 2 à 2,44 Å. Ces résultats sont en accord avec les travaux menés par Allen *et al.*[155] sur la structure de différents oxyhydroxydes d'uranyle. Les valeurs obtenues lors de l'étude des pépites d'uranium prélevées sur le site présentent des distances légèrement supérieures à celles ajustées dans le cas de la métaschoepite de synthèse. Cette observation peut être expliquée par une structure plus compacte (ou moins disperse, potentiellement relié à l'hydratation de la métaschoepite) du composé obtenu en laboratoire. Dans les deux cas, les deux formes chimiques de l'uranium sont de type oxyhydroxyde.

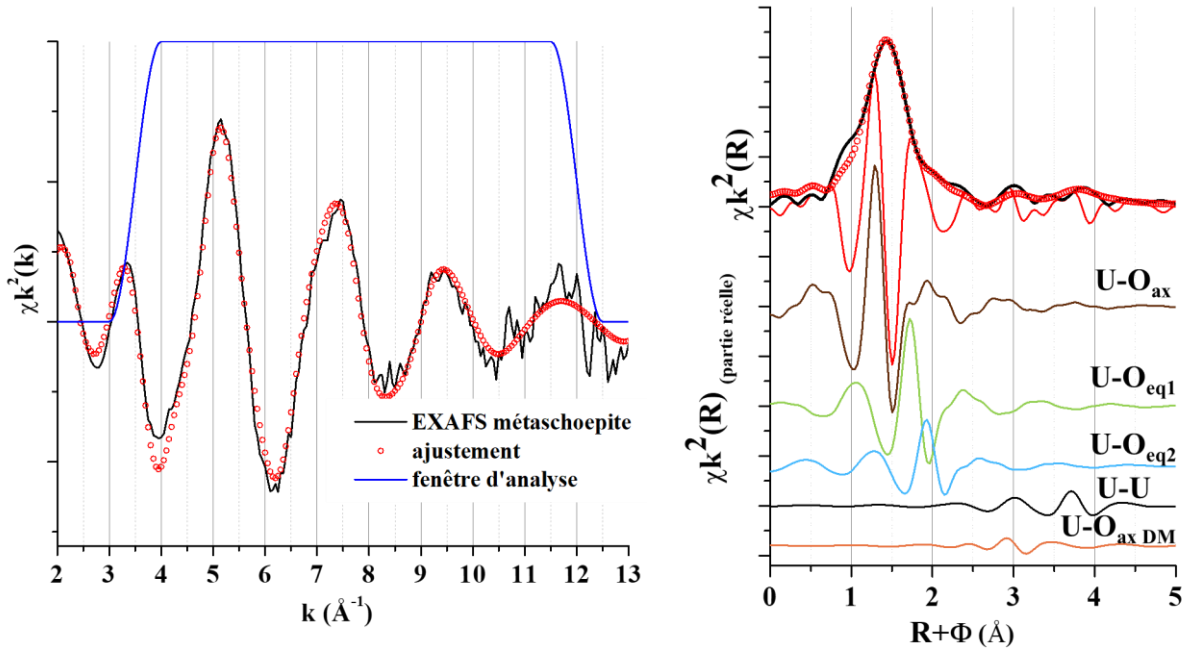



*Figure 57 : En haut : spectre XAFS au seuil $L_{II}$ de l'uranium de la métaschoepite synthétisée. En bas : spectre EXAFS (en noir) et son ajustement (en rouge) à gauche. À droite : transformée de Fourier associée avec les principales contributions présentées en partie réelle.*

*Tableau 10 : Paramètres d'ajustement du spectre EXAFS de la métaschoepite synthétisée. En bas sont présentées les valeurs de référence.*

| | Contribution | N | $\sigma^2$ (Å²) | R (Å) | $E_0$ (eV) | $s_0^2$ | $\chi_{red}^2$ | $R_{factor}$(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Métaschoepite synthétique | U-Oax | 2 | 0,004 | 1,82 ± 0,01 | | | | |
| | U-Oeq1 | 2,8 ± 0,2 | 0,007 | 2,24 ± 0,01 | | | | |
| | U-Oeq2 | 1,9 ± 0,2 | 0,007 | 2,44 ± 0,01 | 0,88 | 1 | 7,3 | 0,8% |
| | U-U | 4,6 ± 0,3 | 0,024 | 3,86 ± 0,02 | | | | |
| | U-Oax_MD | - | 0,008 | 3,63 | | | | |
| Méta-schoepite (Weller 2000) | U-Oax | 2 | - | 1,76 | | | | |
| | U-Oeq1 | 2 | - | 2,30 | | | | |
| | U-Oeq2 | 3 | - | 2,43 | - | - | - | - |
| | U-U | 4 | - | 3,96 | | | | |

### *iv. Caractérisation de l'uranium métal*

L'uranium métallique utilisé comme terme source provient de la réserve de l'Institut de Chimie de Nice (provenant d'Espagne). Avant positionnement dans la colonne, la couche oxydée présente en surface de $U^0$ a été décapée par de l'acide chlorhydrique concentré. Seule l'analyse EXAFS a pu être réalisée sur cet échantillon de terme source. Le spectre EXAFS de l'uranium métal et sa transformée de Fourier (en noir) de l'uranium métal sont présentés en Figure 58

(obtenue au seuil $L_{III}$ de l'U). En rouge a été tracé l'ajustement obtenu, avec les contributions en partie réelles. Les niveaux de gris représentent les différentes couches d'atomes d'U autour de l'absorbeur. Le Tableau 11 regroupe les résultats de l'ajustement de l'uranium métallique, qui est sous sa forme alpha orthorhombique, et en accord avec les données DRX (présenté dans le tableau) provenant des travaux de Wyckoff[156]. La faible valeur du paramètre $s_0^2$ (qui est généralement autour de 1) provient de l'autoabsorption très importante de l'U au sein de cette structure chimique.

*Tableau 11 : Paramètres d'ajustement du spectre EXAFS de l'uranium métal.*

| | Contribution | N | $\sigma^2$ (Å²) | R (Å) | $R_{DRX}$(Å) | $E_0$ (eV) | $s_0^2$ | $\chi_{red}^2$ | $R_{factor}$(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| U métal | U-$U_1$ | 2 | 0,004 | 2,72 ± 0,01 | 2,75 | | | | |
| | U-$U_2$ | 2 | 0,004 | 2,79 ± 0,01 | 2,85 | | | | |
| | U-$U_3$ | 4 | 0,004 | 3,25 ± 0,02 | 3,26 | -6,9 | 0,23 | 4,7 | 2,7 % |
| | U-$U_4$ | 4 | 0,004 | 3,34 ± 0,02 | 3,34 | | | | |
| | U-$U_5$ | 4 | 0,007 | 3,95 ± 0,02 | 3,97 | | | | |

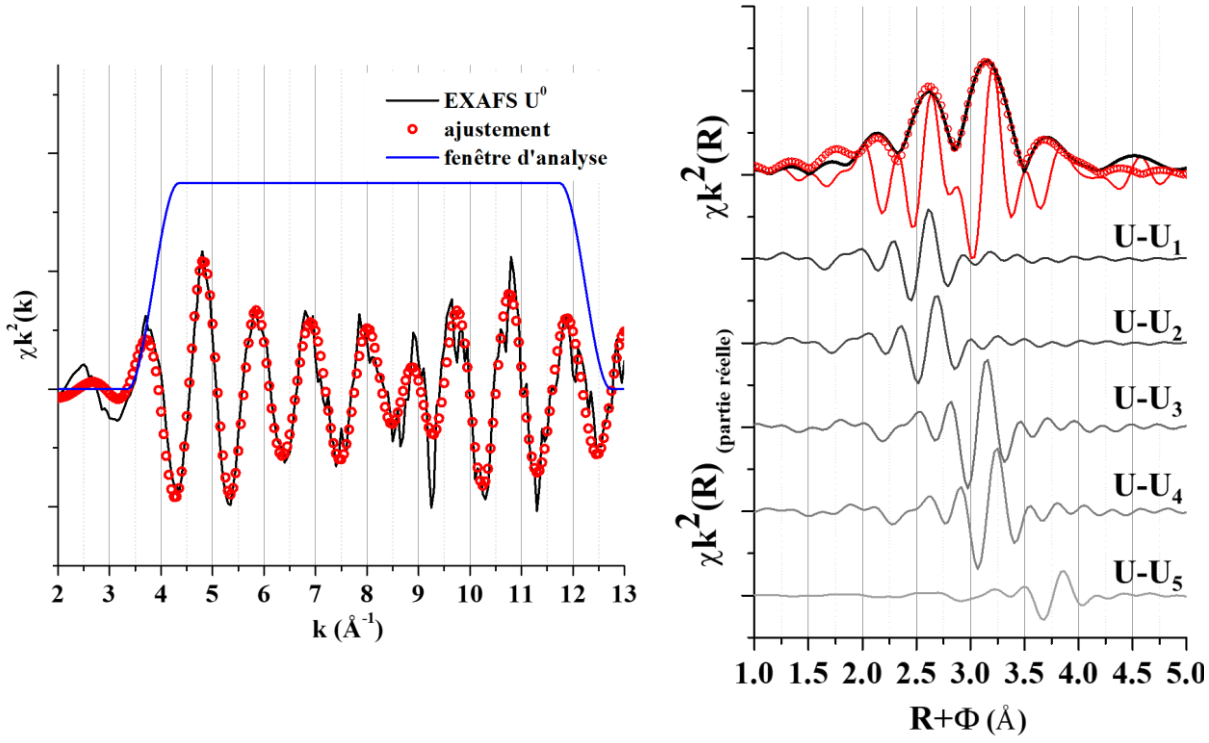



*Figure 58 : Spectre EXAFS (en noir) et son ajustement (en rouge). À droite : transformée de Fourier associée avec les principales contributions présentées en partie réelle.*

### v. *Caractérisation des matrices*

Le Tableau 12 regroupe les teneurs des éléments chimiques majeurs présents dans les matrices utilisées comme phases stationnaires dans les colonnes lixiviées. Les analyses du substrat et du sol ont été réalisées par l'INRAE. Les valeurs rapportées pour la calcite sont directement fournies par le fabricant (les tirets indiquent les valeurs qui ne sont pas fournies). Les différences majeures entre les deux matrices naturelles sont la teneur en matière organique (MO) qui est inférieure à 0,2 % dans le substrat, et aux alentours de 4,5 % dans le sol. De plus, le silicium à une concentration massique de près de 10 % dans le sol, contre 0,5 % dans le substrat. Bien que le calcaire ($CaCO_3$) reste le composé majoritaire dans les deux cas, celui-ci représente la quasi-totalité de la matrice dans le substrat (97,4 %), pour un peu plus de 60 % dans le sol. De plus, le sol présente une capacité d'échange cationique effective (CEC) de 0,15 $mol.kg^{-1}$, qui descend en dessous de 0,01 $mol.kg^{-1}$ dans le cas du substrat.

D'un point de vue chimique, la calcite apparait comme un analogue du substrat du site. Si l'on admet que les phases silicatées ne jouent qu'un rôle mineur dans le comportement de l'uranium (voir discussion Chap. 3), il ne devrait pas y avoir de différence significative entre les deux matrices.

*Tableau 12 : Tableau regroupant les compositions chimiques des différentes matrices utilisées dans les expériences de lixiviation.*

| | $CaCO_3$ (Aldrich) | Substrat | Sol de référence |
|---|---|---|---|
| **Calcaire ($\%_{massique}$)** | > 99 | 97,4 ± 4,0 | 60,3 ± 2,5 |
| **COT ($\%_{massique}$)** | - | 0,10 | 2,52 |
| **MO ($\%_{massique}$)** | - | 0,17 | 4,36 |
| **Al ($\%_{massique}$)** | - | 0,36 ± 0,03 | 2,23 ± 0,12 |
| **Ca ($\%_{massique}$)** | - | 35,7 ± 1,8 | 24,3 ± 1,2 |
| **Fe ($\%_{massique}$)** | < 0,03 | 0,14 ± 0,02 | 1,10 ± 0,08 |
| **Mg ($\%_{massique}$)** | < 0,02 | 0,11 ± 0,01 | 0,23 ± 0,02 |
| **P ($\%_{massique}$)** | - | 0,033 ± 0,004 | 0,078 ± 0,009 |
| **K ($\%_{massique}$)** | <0,01 | 0,086 ± 0,001 | 0,521 ± 0,001 |
| **Na ($\%_{massique}$)** | <0,01 | - | 0,15 ± 0,02 |
| **Si ($\%_{massique}$)** | - | 0,50 ± 0,16 | 9,8 ± 0,5 |
| **Ti ($\%_{massique}$)** | - | 0,03 ± 0,02 | 0,18 ± 0,02 |
| **Mn (ppm)** | - | 134 ± 12 | 470 ± 25 |
| **U ppm** | - | 0,635 ± 0,001 | 1,433 ± 0,001 |
| **CEC effective (cmol/kg)** | - | < 1 | 15 ± 1 |

# II. Lixiviation de l'uranium métal dans une colonne de calcite

## a) Analyse du lixiviat

La Figure 59 présente les résultats de l'analyse par ICP-MS de la teneur en uranium en sortie de colonne (colonne $U^0$-Cal-E) sur une durée totale d'environ 1 an. En noir est tracé la concentration en U en $mol.L^{-1}$ mesurée dans le lixiviat, et en rouge la quantité totale de l'uranium (en mol) en sortie de colonne. Le graphique est représenté selon le volume de solution du lixiviat sur le volume poral de la colonne. À titre indicatif, le nombre de jours effectifs de lixiviation (en ne considérant pas les jours de fermeture de l'université) est présenté en gris en haut du graphique.

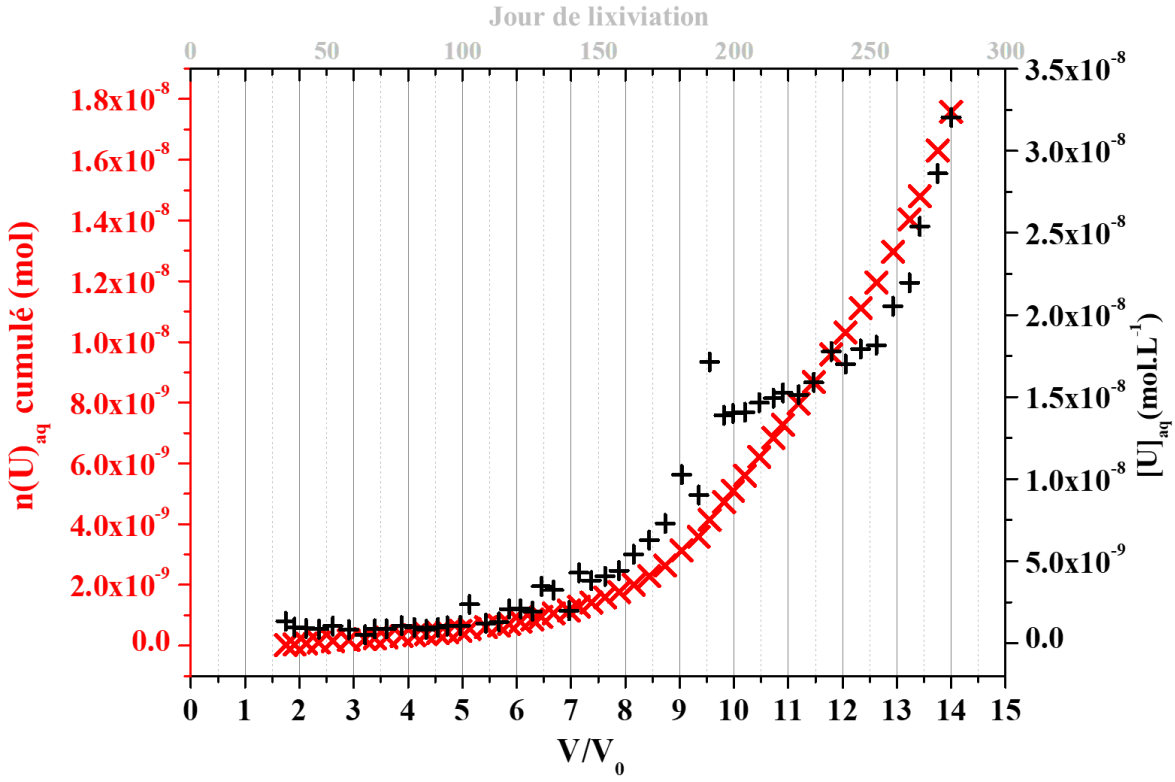



*Figure 59 : Concentration en uranium en sortie de colonne (en noir) et de la quantité totale cumulée (en rouge) en fonction du rapport du volume de la phase aqueuse sur le volume poral de la colonne.*

L'analyse de la concentration en uranium en sortie de colonne indique une nette augmentation à partir d'un $V/V_0$ de 7-8 (environ 150 jours de lixiviation). La percée de l'uranium n'est donc pas observée après un renouvellement de volume de pore dans la colonne (ce qui correspond au temps de sortie d'un traceur idéal et inerte, représentatif de l'écoulement de l'eau), mais

présente une percée retardée d'un facteur minimum 7 à 8. Cette percée retardée est due aux interactions entre l'uranium dissous et les constituants de la matrice, se traduisant par sa rétention. Les propriétés chimiques de la matrice, et la dissolution de la calcite au contact du lixiviat laissent supposer que le milieu aqueux a une chimie dominante bicarbonatée calcique. Dans ces conditions, la spéciation de l'uranium en solution dans le lixiviat serait majoritairement sous forme de complexe aqueux tricarbonaté $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, avec éventuellement des contres cations de calcium[150]. Cependant, les concentrations en uranium les plus élevées mesurées dans le lixiviat ($\approx 3.10^{-8}$ mol.L$^{-1}$) sont inférieures aux limites de détections des différentes techniques d'analyse de spéciation par absorption X que nous avons utilisées. Cette hypothèse n'a pas donc pu être ici confirmée par une mesure directe. Cependant, le fait que de l'uranium soit observé en sortie de colonne indique que l'$U^0$ a été oxydé, dissous, puis qu'il a migré en phase aqueuse au sein de la matrice.

### b) Analyse de la spéciation de l'uranium dans la matrice solide

La Figure 60 présente une photographie de la colonne 3 après sa préparation pour l'analyse en synchrotron. À droite est présentée la cartographie de la fluorescence X réalisée par l'intégration de la raie $L_{\alpha 1}$ de l'uranium. La cartographie X semble cependant présenter une atténuation de l'intensité de fluorescence sous le terme source, qui pourrait correspondre à un de migration verticale de l'uranium dans le sens de l'écoulement du lixiviat dans la colonne. Afin d'apporter plus d'éléments à la discussion, des analyses du seuil d'absorption ont été réalisées ponctuellement, et le long d'un axe vertical où une centaine de cartographies ont été effectuées à différentes énergies. Il est dès lors possible de reconstruire le XANES de chaque pixel de la cartographie. Cette approche n'a pu être réalisée que par la mise en place des programmes pythons développés dans le cadre de cette thèse (*SB_map_extract* et *SB_XANES_map*) comme indiqué au chapitre I.

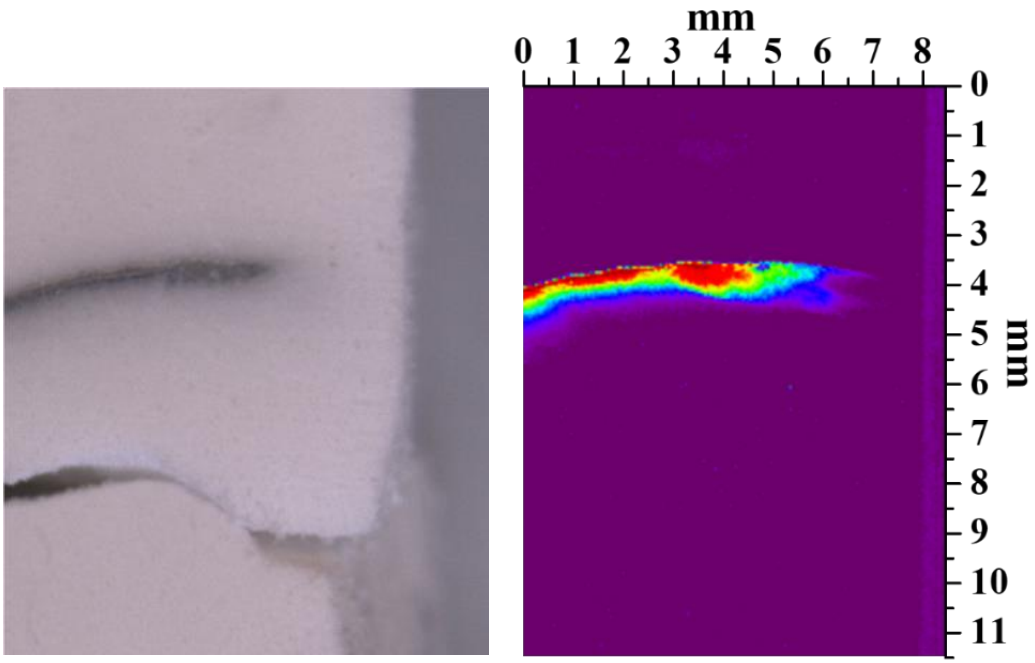



*Figure 60 : À gauche : photo prise à la loupe binoculaire de la colonne 3 après ponçage fin. À droite : cartographie de la fluorescence X réalisée par intégration de la raie $L_{a1}$ (17 166 eV) de l'uranium montrant la distribution de cet élément dans la matrice après environ 1 an de lixiviation en colonne. Cartographie réalisée par pas de 50µm selon les deux axes.*

La Figure 61 présente les spectres XANES issus de l'échantillon de la colonne 3. En haut à gauche est rappelée la cartographie de fluorescence X réalisée à l'échelle globale de l'échantillon avec d'une part, les repères des analyses XANES réalisés ponctuellement de manière standard (numéroté de 1 à 6) ; et d'autre part, la zone sur laquelle ont été réalisées les cartographies pour les XANES résolus dans l'espace (cadre en rouge). À droite sont présentés les spectres XANES obtenus à partir des cartographies réalisées le long de l'axe vertical, et dans la partie basse sont présentés les XANES obtenus de manière standard sur les points d'analyse spécifiques.

La normalisation des spectres ne permet aucune mise en évidence de l'oxydation de l'U. Les analyses ponctuelles montrent que l'uranium des points 1, 3 et 5 est sous forme métallique (voir graphique en bas à gauche et au milieu). Les XANES des points 3,4 et 6, localisés sous le terme source, sont présentés dans le graphique en bas à droite. Le point 3 montre les caractéristiques de l'$U^0$ (raie blanche peu marquée, peu d'oscillations). Les points 4 et 6 ont une raie blanche plus marquée, pouvant correspondre à de l'$U^{+IV}$ ou de l'$U^{+VI}$. Cependant, les spectres sont trop bruités pour pouvoir conclure. Ces analyses confirment la présence d'uranium sous le terme source, sans toutefois mettre en évidence la présence d'une couche oxydée.

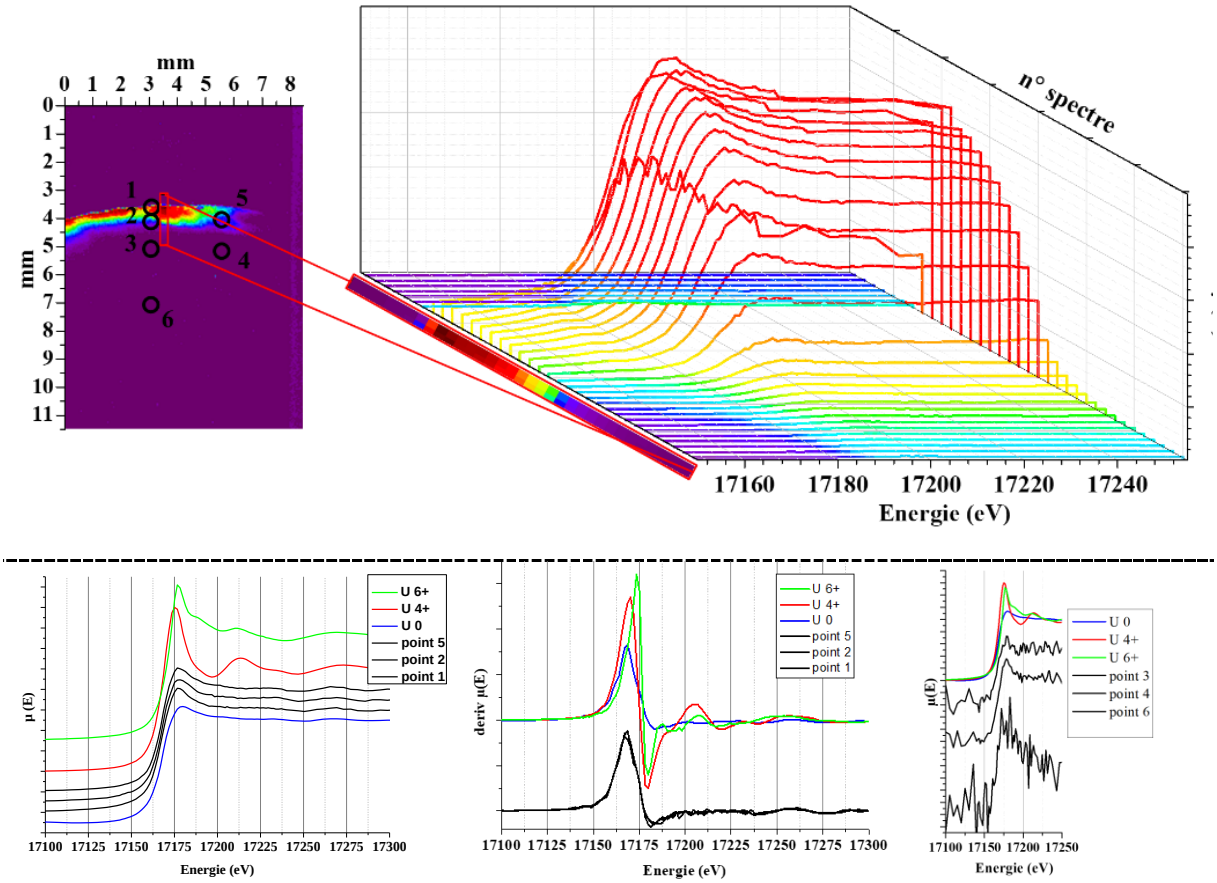



*Figure 61 : Haut : cartographie XANES résolu dans l'espace avec le repère de l'axe préférentiel choisi. En bas, à gauche : XANES ponctuel d'intérêt comparé à des références de $U^{+IV}$ (rouge) $U^{+VI}$ (vert) et $U^{0}$ (bleu). Au milieu : dérivées premières associées. À droite : XANES réalisé sous le terme source.*

Les mesures de la colonne $U^0$-Cal-E montrent qu'à partir de $V/V_0$ de 7-8, de l'uranium est présent dans le lixiviat en sortie de colonne. L'uranium a donc migré, et, du fait de sa spéciation initiale, a vraisemblablement subi une oxydation (car l'$U^0$ n'est pas soluble) et une dissolution. Bien qu'aucune couche oxydée n'ait pu être mise en évidence dans la matrice à proximité du terme source, les spectres XANES de l'U présent sous la source ont des caractéristiques qui pourraient se rapprocher de ceux de l'$U^{+IV}$ et de l'$U^{+VI}$. La présence d'une couche oxydée très fine à l'interface entre le terme source et la matrice ne peut donc pas être formellement établie (ou écartée) dans les conditions de résolution de nos microanalyses. Pour des conditions expérimentales différentes, Laue *et al.*[46] observent une couche de $U^{+IV}$ épaisse de 75 nm (avant que celle-ci ne se craquèle) lorsque l'uranium métal est oxydé à l'air libre. Ayant pour notre part un faisceau incident pour la microanalyse d'une taille d'environ 30 µm (≈ 500 fois plus gros), il serait a priori normal de ne pas voir cette couche dans nos observations.

Cette expérimentation serait analogue aux conditions d'altération d'un fragment d'uranium métallique dans le substrat crayeux du site d'étude. Bien que d'un point de vue physique les matrices (calcite et craie) présentent des propriétés légèrement différentes, le comportement géochimique de l'uranium devrait être globalement similaire. Dans ce cas, l'uranium migrerait dans la craie tout comme il migrerait dans la calcite pure. Cette situation reste toutefois peu probable dans les conditions initiales de dispersion de l'uranium sur le site d'intérêt.

# III. Lixiviation de la métaschoepite dans une colonne de calcite

## a) Étude du lixiviat

La Figure 62 présente les résultats de la mesure de la concentration en uranium dissous dans le lixiviat en sortie de la colonne Cal-E-2, qui a été lixiviée pendant un an. Contrairement au cas de la colonne $U^0$-Cal-E, la concentration en uranium commence à augmenter dans le lixiviat à la sortie de la colonne assez rapidement, dès $V/V_0$ = 2,5. Les teneurs en uranium dissous observées sont environ de 1000 fois plus importantes (jusqu'à $2{,}5.10^{-5}$ mol.$L^{-1}$ contre $3.10^{-8}$ mol.$L^{-1}$) que dans le cas de la lixiviation de l'uranium métal. En ce qui concerne la percée de l'uranium, la stationnarité n'est pas atteinte, et plusieurs régimes différents sont observés. Tout d'abord, les mesures montrent une augmentation rapide de la concentration en uranium (entre V/Vo = 2,5 et V/Vo = 3,5). Dans un premier temps, la concentration en uranium dissous diminue légèrement entre V/Vo = 3,5 et 5,5 ; puis de manière plus marquée entre V/Vo = 5,5 et 7,5. Cette phase initiale peut correspondre soit à la lixiviation d'un composé ayant une solubilité plus élevée, soit au transport très peu réactif d'un composé très mobile (sous forme dissoute ou colloïdale, avec très peu de rétention sur le substrat), soit à une surface spécifique plus grande du terme source dans les premiers instants (qui correspondrait à la présence de particules de métaschoepite non solidaire à la pastille). Une seconde étape, comprise entre $V/V_0$ 7,5 et 11 est marquée par une augmentation pseudolinéaire de la concentration en uranium dissous dans le lixiviat, et peut être assimilée à un régime de solubilisation et de migration pseudopermanent.

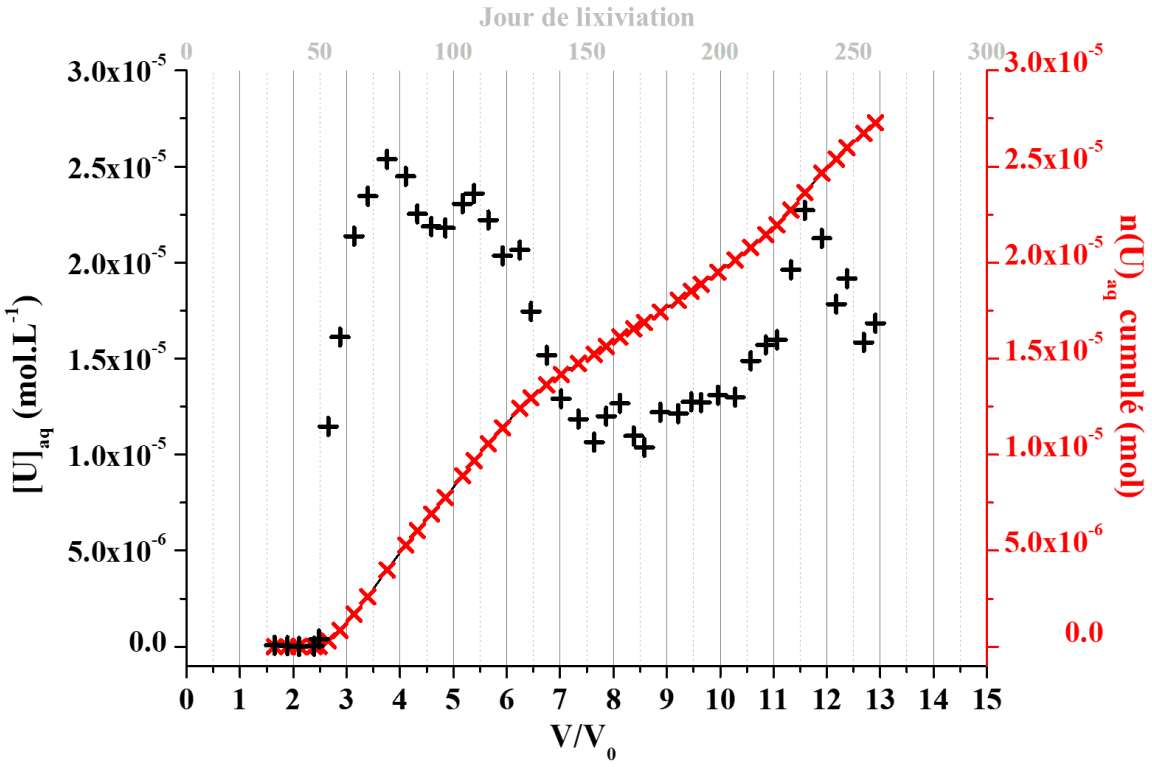



*Figure 62 : Concentration en uranium en sortie de la colonne Cal-E-2 (en noir) et de la quantité totale cumulée (en rouge) en fonction du rapport du volume de la phase aqueuse sur le volume poral de la colonne.*

## b) Analyses par cartographie de la fluorescence X et EXAFS

### *i. Imagerie des colonnes Cal-E*

Les colonnes Cal-E-1 et Cal-E-2 ont été les premières colonnes préparées puis analysées en synchrotron. L'observation de points chauds riches en uranium sous le terme source a dans un premier temps été interprétée comme la migration microparticulaire provenant de la pastille de métaschoepite. L'accumulation des données provenant de différentes techniques d'analyse a finalement permis de mettre en évidence un biais de préparation. L'origine de ces points chauds a été attribuée à un déplacement physique du terme source lors du ponçage de l'échantillon (voir la partie I.b de ce chapitre). Le cheminement et l'ensemble des données sont regroupés en Annexe 5. Finalement, ces deux colonnes auront permis de mettre en place différents montages expérimentaux sur la ligne de lumière (voir discussion de l'Annexe 5), et de peaufiner la préparation des échantillons de colonne afin d'éviter tout biais expérimental.

La Figure 63 compare des photographies prise à la loupe binoculaire des colonnes Cal-E-a (en haut) et Cal-E-b (en bas) à la cartographie de la fluorescence X de la raie $L_{\beta 1}$ de l'uranium. Afin d'observer un potentiel contraste sur le fond diffus, les cartographies sont également représentées à l'échelle logarithmique. Dans les conditions d'acquisition des cartographies (500ms d'intégrations par pixel pour la colonne Cal-E-b, et 200 ms pour la Cal-E-a) aucune migration de l'uranium n'est observable. Cependant, des spectres EXAFS ont pu être réalisés en mode macrofaisceau focalisé (environ 250 par 150 µm, ayant un flux de photon plus important), directement sur les échantillons cartographiés, ou sur des échantillons bruts prélevés directement sur la colonne.

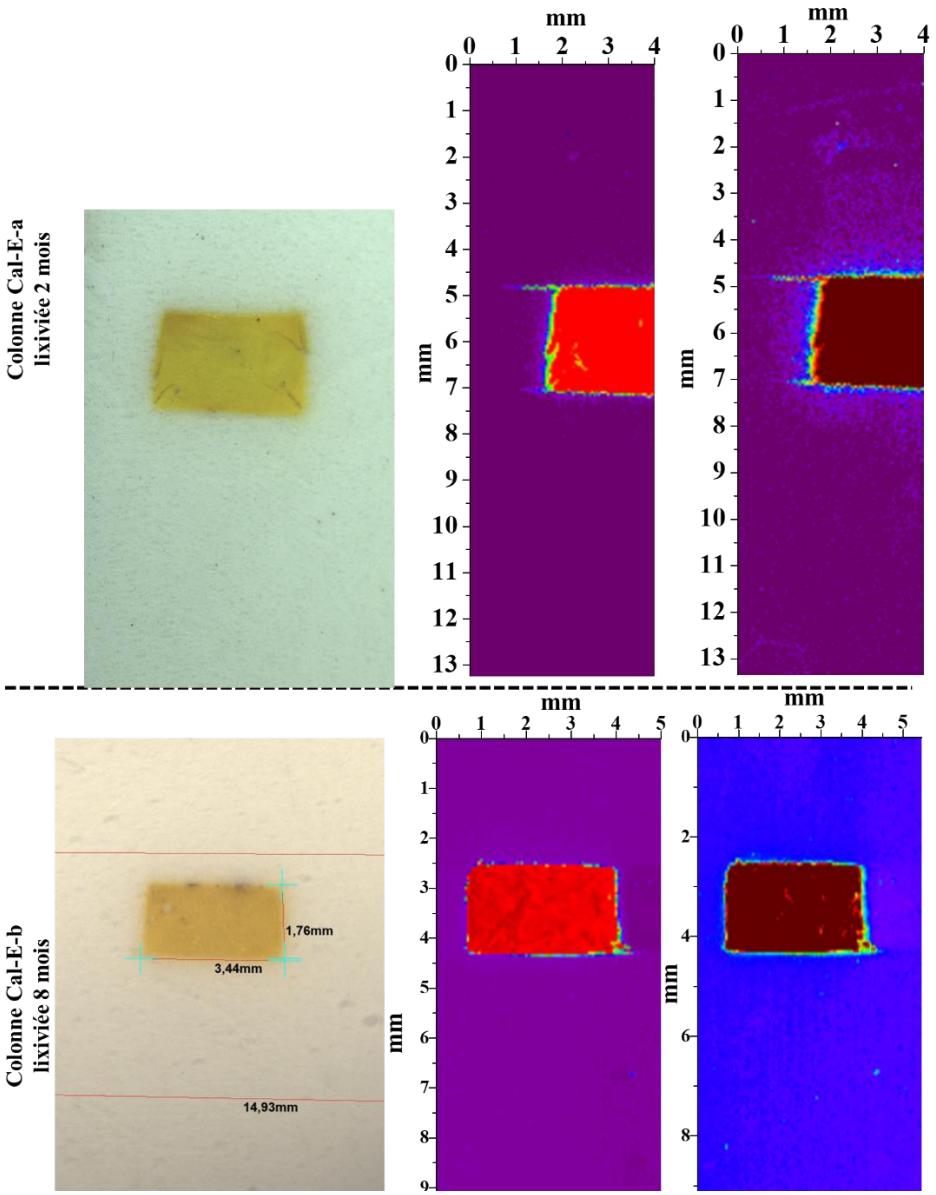



*Figure 63 : Photographies et cartographies de la fluorescence X (raie $L_{\beta 1}$ de l'uranium) des échantillons des colonnes Cal-E-a (haut) et Cal-E-b (bas). Les cartographies de droite sont tracées en échelle logarithmique.*

### *ii. Étude de la spéciation de l'uranium dans les colonnes Cal-E*

La Figure 64 présente les spectres EXAFS acquis sur les différentes colonnes de calcite Cal-E. Deux types d'analyses sont regroupés :

(1) les analyses réalisées sur des échantillons bruts, prélevés lors de la découpe de la colonne. Les spectres EXAFS correspondants sont indiqués par le nom de la colonne suivi de la profondeur à partir de la pastille de métaschoepite.

(2) Les spectres directement acquis sur les tranches verticales issues des colonnes, une fois que les cartographies ont été obtenues. Dans ce cas, les EXAFS ont été réalisés sous le terme source, dans le fond diffus. Les spectres des colonnes Cal-E-1 et Cal-E-2 sont également présents dans la figure, car leur acquisition a été réalisée sur des zones ne présentant pas de points chauds issus du biais de préparation.

Dans les deux cas, l'intérêt a été d'étudier la spéciation de l'uranium retenu dans la matrice, après la solubilisation de l'uranium de la pastille de métaschoepite.

Sans confirmer une forme tricarbonatée bidente, les spectres EXAFS et notamment leurs transformées de Fourier montrent une évolution de la première sphère de coordination par une contribution plus importante aux alentours de R + Φ = 2 Å. Les variations des oscillations EXAFS présentes entre k = 6,5 et 8,5 $Å^{-1}$ mettent en évidence la restructuration du plan équatorial de l'uranium, et donc du changement de sa spéciation. Cependant, malgré l'accumulation des données, les spectres restent trop bruités pour être ajustés, et l'environnement atomique de l'uranyle n'a pas être déterminé formellement. Néanmoins, quelques remarques peuvent être apportées :

- Les échantillons « Brut Cal-E-b 3cm » et « Fond diffus Cal-E-1 » présentent un spectre relativement identique à celui du complexe U-AH (voir chapitre II). Il est donc probable que l'environnement atomique de l'uranyle présent dans ces échantillons soit composé de carbonates bidentes et monodente (donc localement proche des groupements carboxyles monodentes et bidentes du complexe U-AH).
- Le spectre EXAFS « Fond diffus Cal-E-1 5cm » présente le plateau entre k = 6,5 et 8,5 $Å^{-1}$ caractéristique des composés tricarbonatés bidentes.
- Le spectre « Fond diffus Cal-E-2 » présente un aspect singulier, où le plateau entre k = 6,5 et 8,5 $Å^{-1}$ n'est pas clairement visible.

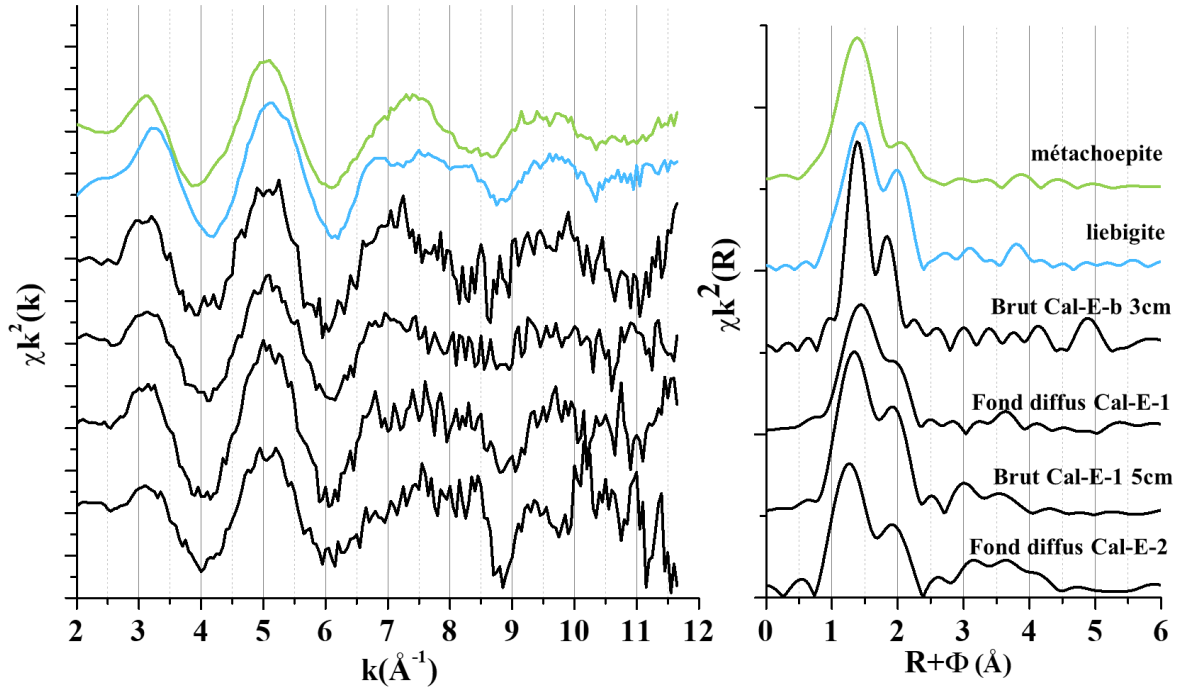



*Figure 64 : Spectres EXAFS réalisés au seuil $L_{III}$ de l'U (à gauche) et transformées de Fourier associées (à droite) des échantillons de colonnes de calcite réalisés soit sur des bulks (prélevé 3 cm sous la pastille de métaschoepite) soit directement sur l'échantillon de la colonne (nommé par « fond diffus »).*

L'analyse EXAFS des échantillons provenant des colonnes Cal-E montre que l'uranyle change de spéciation après sa solubilisation, et une fois qu'il est dans la matrice de la phase stationnaire. L'uranyle pourrait être sous deux formes chimiques distinctes : l'une où son plan équatorial est occupé par trois carbonates bidentes, et l'autre par un mélange de carbonates bidentes et monodentes. Cependant, des investigations plus poussées seraient nécessaires afin d'identifier formellement la spéciation de l'uranyle dans ces colonnes.

### *iii. Étude de la colonne Sub-E*

La colonne Sub-E, dont la phase stationnaire est constituée du substrat crayeux du site et qui est lixiviée à l'eau distillée en équilibre avec l'atmosphère pendant 8 mois présente les mêmes caractéristiques que les colonnes Cal-E. La Figure 65 présente la photographie ainsi que la cartographie de la fluorescence X réalisée au seuil $L_{II}$ de l'uranium de la colonne Sub-E. Bien qu'une migration de l'uranium ait été mise en évidence par l'analyse EXAFS (voir Figure 66), celle-ci n'est pas visible en fluorescence X. Le spectre EXAFS réalisé sur un échantillon brut prélevé 5cm sous la pastille de métaschoepite présente les caractéristiques des composés de type tricarbonaté bidente. À partir d'une certaine profondeur de migration, la spéciation de

l'uranium semble similaire, que la matrice constitutive de la colonne soit de la calcite ou du substrat crayeux (composé à 97 % de carbonate de calcaire).

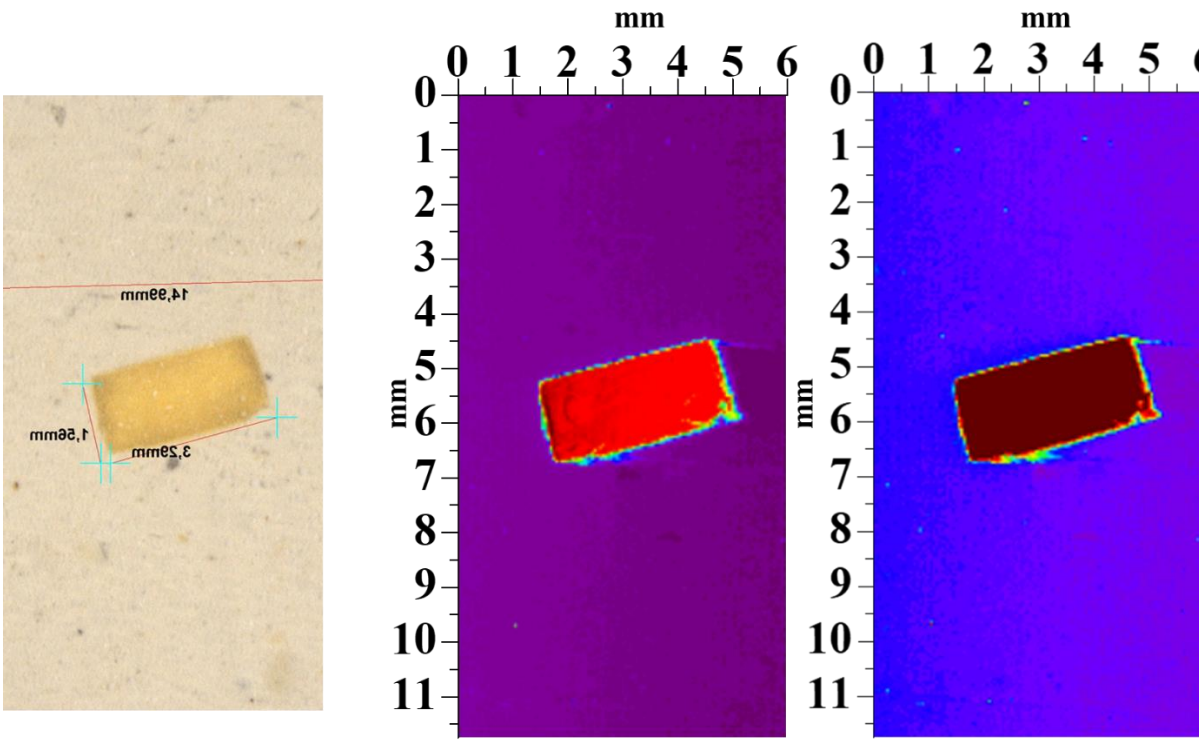



*Figure 65 : Photographie (à gauche) et imagerie par fluorescence X (à droite) de la colonne Sub-E, dont la phase stationnaire est composée du substrat crayeux du site, et qui a été lixiviée 8 mois. La cartographie de la fluorescence X au centre est tracée à échelle linéaire, et celle de droite à échelle logarithmique.*

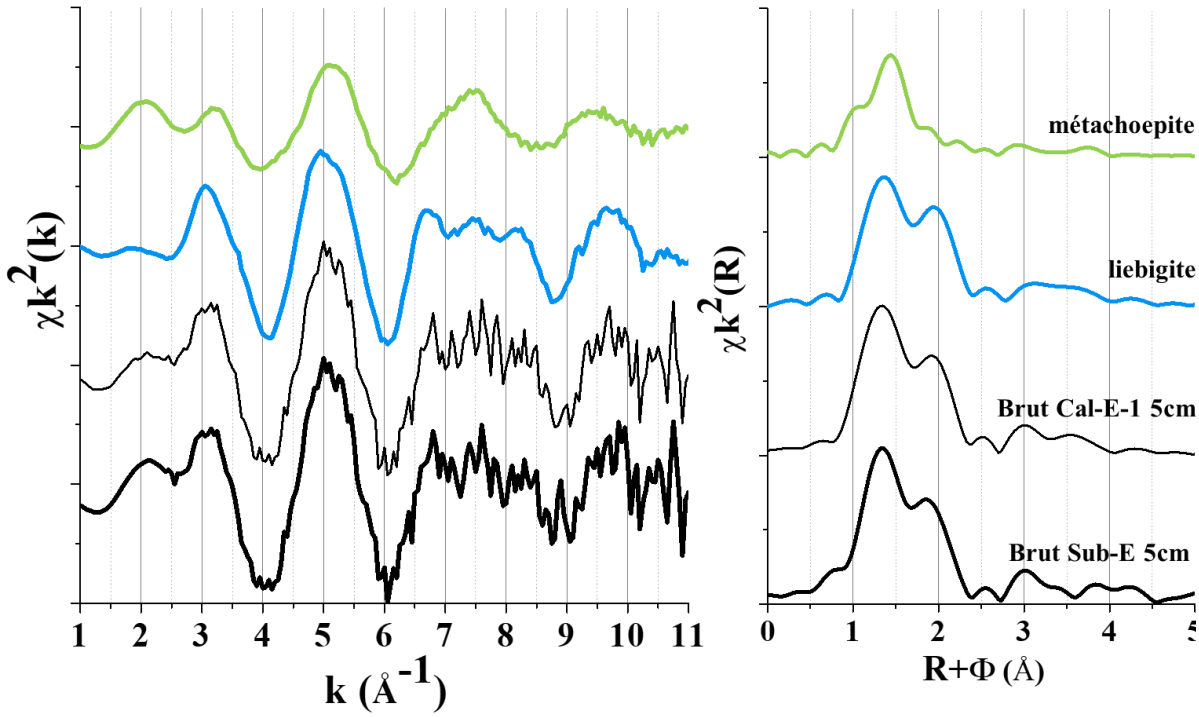



*Figure 66 : Comparaison du spectre EXAFS réalisé au seuil $L_{II}$ de l'U (à gauche) et transformées de Fourier associées (à droite) de l'échantillon brut de la colonne Sub-E avec les spectres de la métaschoepite (en vert), de la liebigite (en bleu) et de l'échantillon « Brut Cal-E-1 5cm » (en trait fin noir).*

# IV. Influence des conditions géochimiques sur la spéciation et le transport de l'uranium : vers une complexification du modèle

## a) Influence des acides humiques ajoutés dans la solution lixiviante

La Figure 67 compare la photographie des échantillons Cal-AH Sub-AH (dont la matrice est composée respectivement de calcite et du substrat crayeux, et lixiviée 6 et 8 mois) ainsi que l'imagerie par fluorescence X réalisée au seuil $L_{II}$ de l'uranium. La première observation majeure est la présence d'une couche de couleur sombre à l'interface entre la pastille de métaschoepite et la matrice environnante. Ce phénomène remarquable montre que les acides humiques interagissent fortement avec l'uranyle. La présence de cette couche sombre est également visible dans la pastille. Les acides humiques ont donc migré au sein du terme source, probablement par la porosité ouverte de la pastille.

La couleur sombre ici observée pourrait provenir de plusieurs phénomènes :

1) La réduction de l'uranyle en $U^{+IV}$ entrainant ainsi le changement de couleur observé, qui est typique de l'U au degré d'oxydation +IV
2) La formation d'un complexe $U^{+VI}O_2^{2+}$-AH de couleur sombre, induite par la sorption des acides humiques sur le terme source.

Les deux hypothèses avancées peuvent être facilement discriminées du fait de la différence importante que présentent les seuils d'absorption de l'$U^{+IV}$ et l'$U^{+VI}$.

De plus, et contrairement aux colonnes Cal-E et Sub-E, un halo caractérisé par une fluorescence $L_{\beta 1}$ importante est visible autour du terme source. Ce point montre que la présence de AH entraine une migration accrue de l'U. De plus, la colonne B1 présente une asymétrie dans le halo allant à l'opposé du sens de lixiviation. Ces observations peuvent suggérer que l'uranium du terme source est « drainé » par les acides humiques, expliquant à la fois le halo, et l'axe de migration préférentiel. Il est à noter que des biais de préparation comme ceux mis en évidence précédemment ne pourraient pas expliquer une distribution aussi homogène de l'uranium. Cela impliquerait le déplacement physique de particule du terme très largement inférieur à la taille des grains du papier à poncer.

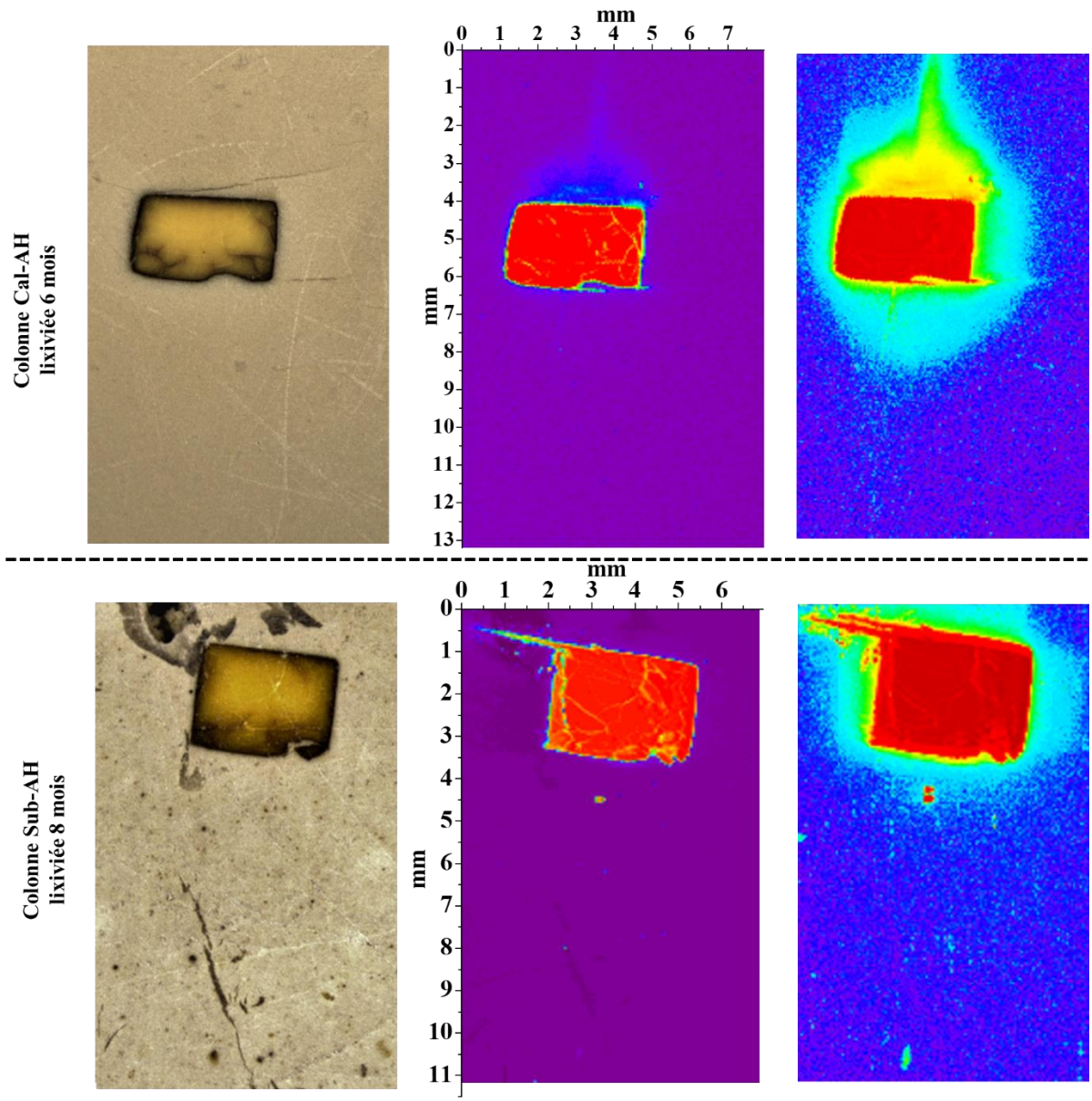



*Figure 67 : Photographies et cartographie de la fluorescence X (raie $L_{\beta 1}$ de l'uranium) des échantillons des colonnes Cal-AH (en haut) et Sub-AH (en bas), lixiviées avec de l'eau distillée enrichie en acides humiques. À droite est représentée la cartographie de la fluorescence X à l'échelle logarithmique pour sursaturer les coups afin de faire ressortir le halo autour des pastilles de métaschoepite.*

La Figure 68 regroupe les spectres EXAFS réalisés sur la colonne Cal-AH. Sept points ont été analysés et sont comparés aux références correspondant à la métaschoepite, à la liebigite, et au complexe $UO_2$-AH (respectivement en vert, bleu et marron). Sont également tracées les transformées de Fourier ainsi que la partie réelle de celles-ci. Les spectres 1,4, 5 et 6 situés en périphérie de la pastille de métaschoepite montrent une évolution de la sphère de coordination visible dans l'encadré rouge de la TF sur la figure. En effet, les données EXAFS affichent une

contribution aux alentours de 7 $Å^{-1}$ qui n'est pas présente pour la métaschoepite. Cette observation est d'autant plus claire que le spectre est enregistré à l'extérieur du terme source. La comparaison de la partie réelle des points 4, 5 et 6 (pris de l'intérieur vers l'extérieur, au niveau de l'interface métaschoepite/calcite) montre que sur une courte distance (200 µm entre chaque spectre), la sphère de coordination de l'uranium se réarrange et est occupée par des oxygènes plus éloignés, passant de R + Φ = 1,7 Å à 1,9 Å (représenté par les pointillés rouges sur le graphique de droite). Ce changement de spéciation induit par les acides humiques montre la présence de groupements COO (carbonate ou carboxyle) reliés de manières bidente à l'uranyle. Nous aurions donc un accroissement de cette contribution lorsque l'uranium migre en dehors du terme source. Le spectre 7 acquis 2 à 3 mm sous la pastille présente quant à lui toutes les caractéristiques des complexes tricarbonatés bidentes. Le rapport signal sur bruit du spectre apparait plus élevé en comparaison des spectres mesurés sur les colonnes Cal-E qui, malgré des temps d'accumulation importants, sont nettement plus bruités. Cela viendrait d'une concentration plus importante d'uranium à 3 mm sous la pastille dans le cas de la colonne Cal-AH et, indirectement, cela confirmerait la migration accrue de l'uranium en présence d'AH.

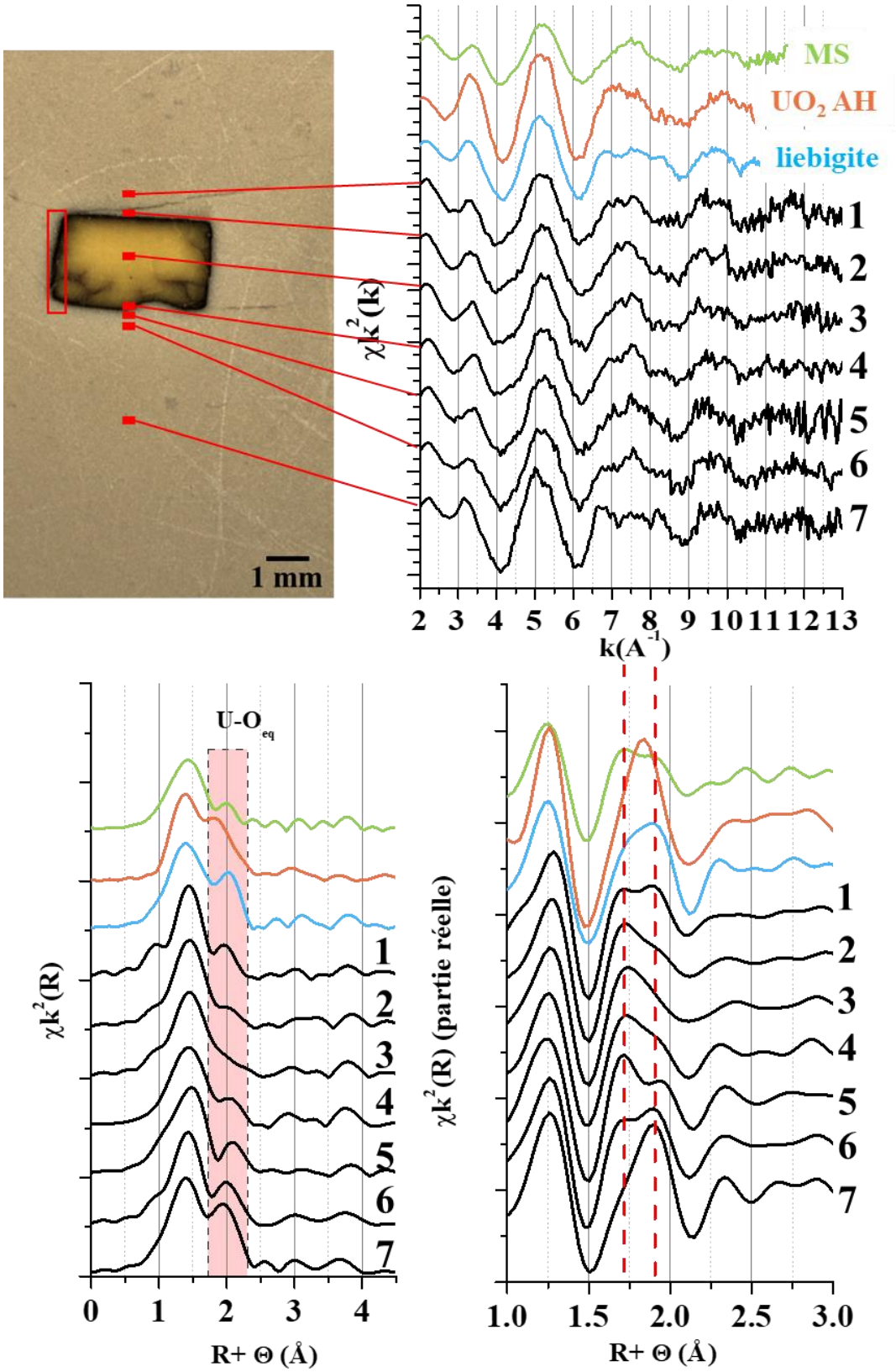



*Figure 68 : Étude EXAFS de la colonne Cal-AH lixiviée pendant 6 mois avec l'eau enrichie en acides humiques. Sont représentés en haut le repère des points d'intérêts analysés et les spectres EXAFS réalisés au seuil $L_{II}$ de l'U (en comparaison des spectres de référence). En bas sont représentées les transformées de Fourier associées, et les parties réelles.*

Pour vérifier le degré d'oxydation de l'uranium, nous avons réalisé des cartographies XANES résolues dans l'espace dans le but de couvrir l'ensemble de la surface comprise entre le terme source et la matrice. L'encadré en rouge représenté sur la photographie en haut à gauche de la Figure 68 localise la partie de l'échantillon où ont été réalisées les cartographies à différentes énergies. Les résultats sont présentés en Figure 69. Sur cette dernière, les graphiques de gauche correspondent aux XANES non normalisés obtenus par l'intégration de la raie $L_{\beta 1}$ de l'uranium ce qui permet de mettre en avant sa teneur relative, et ceux de droite correspondent aux XANES normalisés par la raie $L_{\alpha 1}$ afin de mieux visualiser la raie blanche. Les lignes cartographiques XANES ont été acquises le long de cinq axes verticaux (z), de l'extérieur de la pastille vers l'intérieur. Ainsi, dans la Figure 70, les graphiques du haut présentent l'axe vertical 1 qui correspond à la ligne le plus à gauche de la cartographie (en dehors de la pastille), et les graphiques du bas présentent l'axe vertical 5 qui correspond à la ligne la plus à droite de la cartographie (dans la pastille). Chacun des axes est distant de 50 µm.

Les résultats obtenus montrent que l'uranium est au degré d'oxydation +VI, quel que soit le point analysé. Il n'y a donc pas de réduction de l'uranium en présence d'acides humiques dans la colonne de calcite. La couleur sombre observée est donc attribuable à la complexation d'une partie de l'uranium par les acides humiques. Malheureusement, les spectres XANES du complexe U-AH et de la métaschoepite ne sont pas suffisamment différentiés pour pouvoir formellement les identifier dans les conditions d'acquisitions des cartographies XANES. Dans ce contexte, le développement de la cartographie XANES apporte peu d'éléments à la discussion, et apparait limité dans le cas où les seuils d'absorption de différents complexes sont relativement similaires.

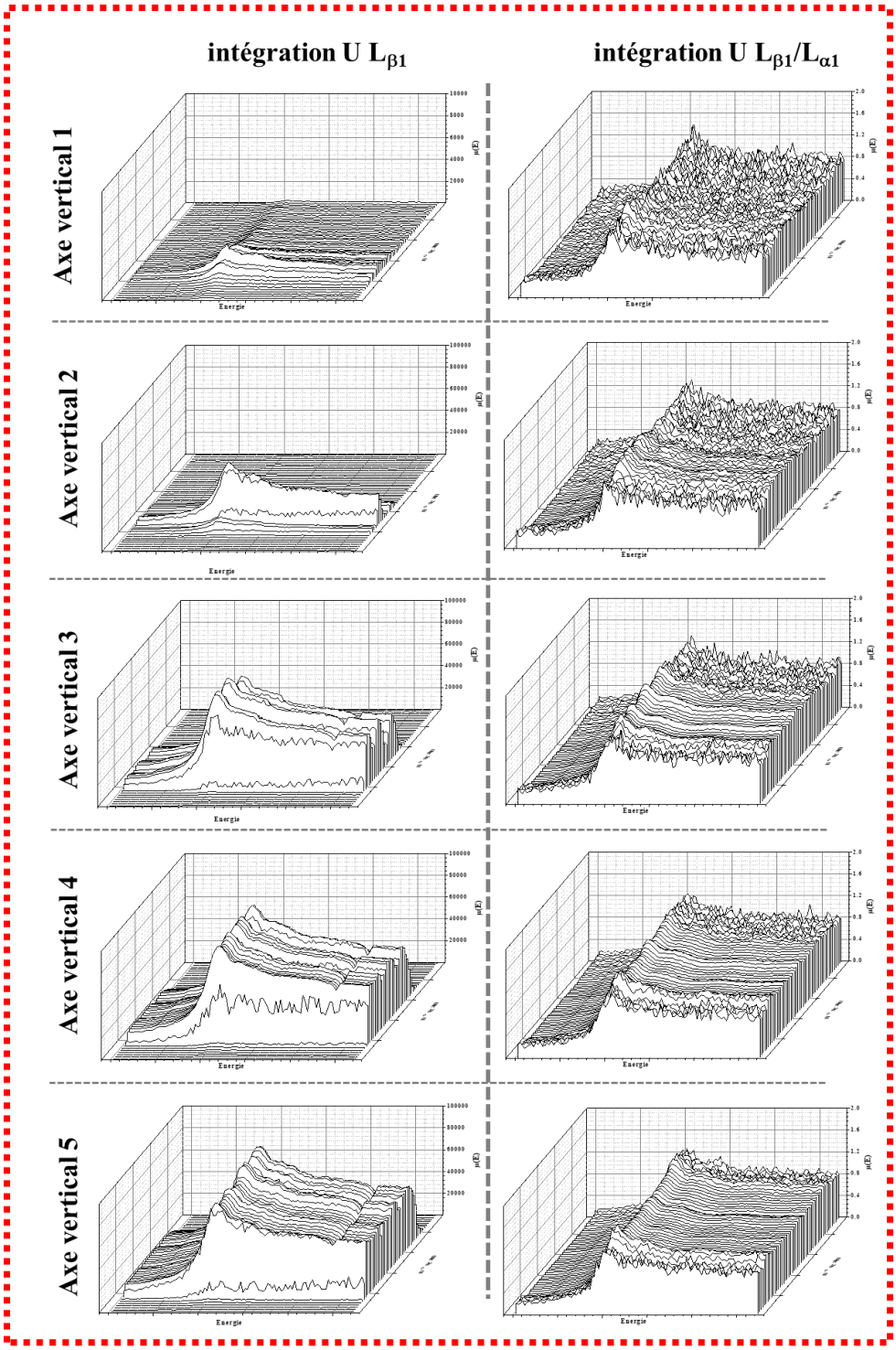



*Figure 69 : XANES résolue dans l'espace d'une partie de l'échantillon de la colonne Cal-AH. À gauche sont représentés les résultats issus de l'intégration de la raie $L_{\beta 1}$ de l'uranium, mettant en relief la teneur en uranium. À droite sont présentées les données normalisées par la raie de fluorescence $L_{\alpha 1}$ de l'uranium. Cette normalisation permet une meilleure visualisation de la raie blanche de l'uranium, qui permet d'apprécier l'état d'oxydation de l'uranium. Horizontalement chaque graphique correspond aux XANES obtenus à partir des cinq axes verticaux de la cartographie, avec en haut les spectres issus de l'axe le plus à gauche (donc à l'extérieur du terme source) et en bas les spectres issus de l'axe le plus à droite (donc le plus interne). L'encadré rouge de la photographie présente dans la Figure 68 localise la zone où ont été réalisées les cartographies XANES.*

### b) Analyse SLRT des échantillons issus des colonnes de calcite et de substrat

La Figure 70 regroupe les spectres SLRT des colonnes Cal-E-2, Cal-AH, et Sub-E (en bleu, bleu clair et gris) acquis avec une ouverture de 20 µs et un retard de 5 µs. Ils sont comparés avec les échantillons provenant des tests de sorption réalisés sur la calcite et le substrat à une concentration de 50 et 60 ppm respectivement (en bleu foncé et gris foncé). À titre de comparaison, le spectre d'un des échantillons du site (prélevé à 40 cm de profondeur) a été tracé en marron.

Les résultats montrent une fluorescence identique pour l'ensemble des échantillons, excepté celui des colonnes Cal-E1 et Cal-E-2, qui présentent un décalage vers des longueurs d'onde plus faibles d'environ 6-7 nm. Il y a donc deux fluorescences mises en évidence, qui ont été ajustées et dont les résultats sont présentés en Figure 71. Le spectre de l'échantillon « Brut Sub-E 5cm » (acquis avec un retard de 5 µs et une ouverture de 20 µs) présente 3 raies de fluorescence principales, à respectivement 499,4 nm, 519,0 nm et 540,8 nm, et un temps de vie de fluorescence de 15,7 ± 2,7 µs. Le spectre de l'échantillon « Brut Cal-E-2 5cm » (acquis avec un retard de 50 µs et une ouverture de 100 µs) présente 3 raies de fluorescences principales à 492,2 nm, 511,5 nm et 533,0 nm. Le temps de vie calculé est de 60 ± 3 µs. Ces deux composés ont des raies de fluorescences identiques à celles présentées par Reeder *et al.*[157] qui ont étudié la fluorescence de l'U en interaction avec de la calcite selon différents systèmes. Leurs spectres SLRT obtenus par la synthèse de calcite microcristallisée puis par ajout d'U présentent des longueurs d'onde de fluorescence identiques à celle de l'échantillon Brut Sub-E 5cm (et donc de l'échantillon du site prélevé à 40 cm, et aux tests de sorption) représentée par les pointillés verts sur la Figure 70. Les spectres des colonnes Cal-E sont identiques à celui qu'ils ont obtenu en dopant en uranium un monocristal de calcite (pointillé bleu sur la Figure 70). L'étude menée par Elzinga et al. [115] sur les mêmes types d'échantillons différentie l'uranium incorporé de celui sorbé dans et sur la calcite (voir discussion du chapitre II portant sur l'étude SLRT des échantillons prélevés dans le sol et substrat du site).

Le Tableau 13 compare les données SLRT issues de la littérature sur les composés présentant une interaction U-carbonate de calcium, avec celles obtenues dans le cadre de cette thèse.

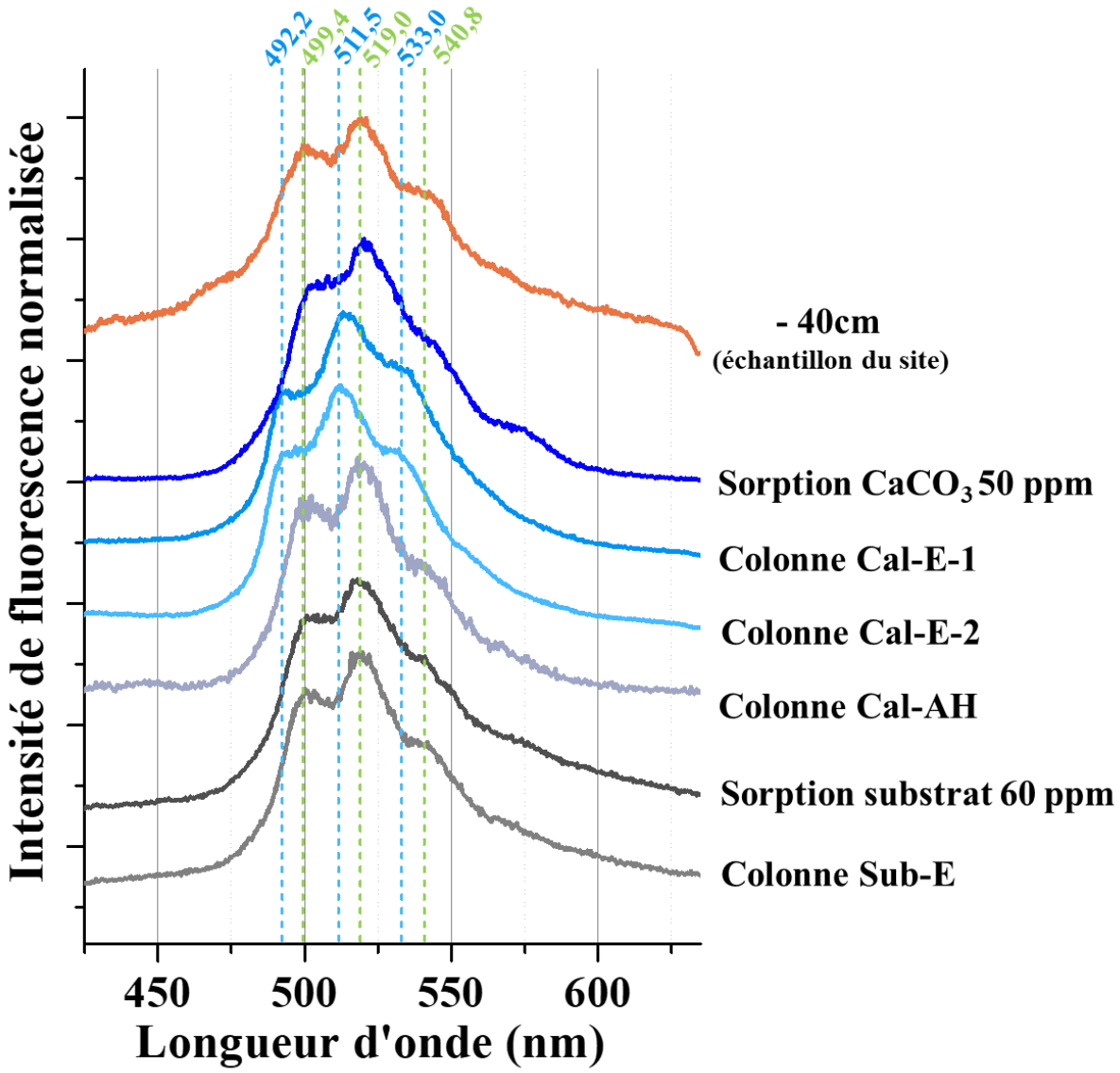



*Figure 70 : Spectres SLRT des échantillons de colonnes prélevés sous le terme source avec une ouverture de 20 µs et un retard de 5 µs. Les spectres sont comparés aux échantillons des tests de sorption (réalisés sur la calcite et le substrat) ainsi qu'à celui prélevé à 40 cm de profondeur du site étudié.*

Les longueurs d'onde présentées correspondent respectivement aux pointillés bleus et verts. Il semble donc que l'uranium soit sous 2 formes chimiques différentes.

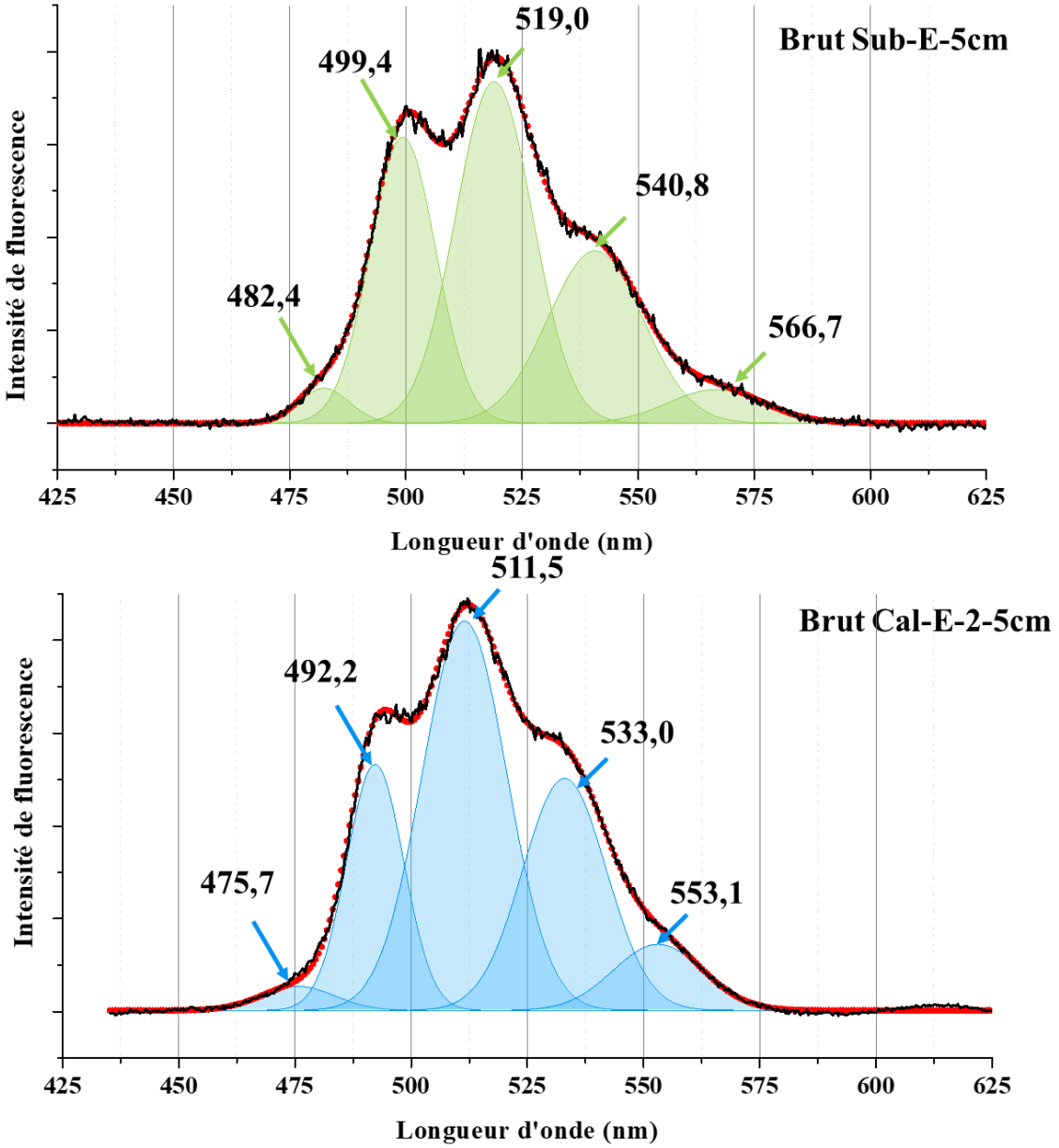



*Figure 71 : Spectres SLRT des échantillons « Brut Sub-E » et « Brut Cal-E-2 » prélevés à 5 cm sous la pastille de métaschoepite. Les spectres ont été acquis avec un retard de 5 µs et une ouverture de 20µs pour l'échantillon Brut Sub-E 5cm, et un retard de 50µs et une ouverture de 100µs pour l'échantillon Brut Cal-E-2 5cm.*

*Tableau 13 : Tableau regroupant les données SLRT relatives à l'interaction U-carbonate de calcium. Entre parenthèses est indiquée la largeur à mi-hauteur des raies de fluorescence.*

| phase | Composé | Temps de vie (µs) | Err | Pic 1 | Pic 2 | Pic 3 | Pic 4 | Pic 5 | Pic 6 | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $U\text{-}CaCO_3$ | **U-calcite_sorbé** | - | | | **492** | **512** | **533** | | | **Elzinga 2004** |
| | U-aragonite_incorp. | - | | | 484 | 504 | 526 | 548 | | Elzinga 2004 |
| | **U-calcite_incorp.** | - | | | **498** | **517** | **541** | | | **Elzinga 2004** |
| | **U-calcite nat. 1** | - | | **481,0** | **500,0** | **520,9** | **543,7** | **569,5** | | **Wang 2005** |
| | **U-calcite nat. 2** | - | | | **492,0** | **511,8** | **531,4** | **552,0** | **582,5** | **Wang 2005** |
| Ce travail | **Sorption U-sol** | **2,3** | **0,2** | 486,6 | **499,2** | **517,7** | **540** | 567,15 | | |
| | | **17** | **1** | (19,1) | (15,6) | (20,0) | (24,8) | (18,5) | | |
| | **Sorption U-substrat** | **2,9** | **0,7** | 487,6 | **500,4** | **517,8** | **536,5** | 571,5 | | |
| | | **10,6** | **1,6** | (19,6) | (16,6) | (18,7) | (33,9) | (20,5) | | |
| | **Sorption U-calcite** | **6,9** | **0,2** | 484,2 | **501,3** | **520,9** | **542,4** | 568,7 | | |
| | | **27,5** | **0,6** | (17,9) | (18,0) | (22,2) | (23,9) | (35) | | |
| | **U-colonne espèce 1** | **15,7** | **2,7** | 482,4 | **499,4** | **519,0** | **540,8** | 566,7 | | |
| | | | | (12,8) | (16,7) | (19,6) | (24,1) | (24,2) | | |
| | **U-colonne espèce 2** | **60** | **3** | 475,7 | **492,2** | **511,5** | **533,0** | 553,1 | | |
| | | | | (18,6) | (14,5) | (21,5) | (21,2) | (22,6) | | |

La Figure 72 présente les spectres SLRT prélevés à 5, 9, et 13 cm sous la pastille de métaschoepite de la colonne Cal-E-2. Les spectres ont été acquis avec un retard de 1 µs et une ouverture de 2 µs. Les différents spectres ont été ajustés en fixant les longueurs d'onde et la largeur à mi-hauteur (seule l'intensité est laissée libre) des raies de fluorescences des spectres présentées en Figure 71. Quelle que soit la profondeur de la colonne Cal-E-2 sondée, la contribution des deux spectres (vert et bleu) semble équivalente. Dans ce cadre, la profondeur de migration ne semble pas influencer la spéciation de l'uranium. De plus ces résultats montrent que la forme chimique de l'uranium observée dans les colonnes Cal-AH et Sub-E, dans les tests de sorptions, et sur les échantillons du site est également présente dans les colonnes Cal-E. Dans ces échantillons, deux formes chimiques coexistent.

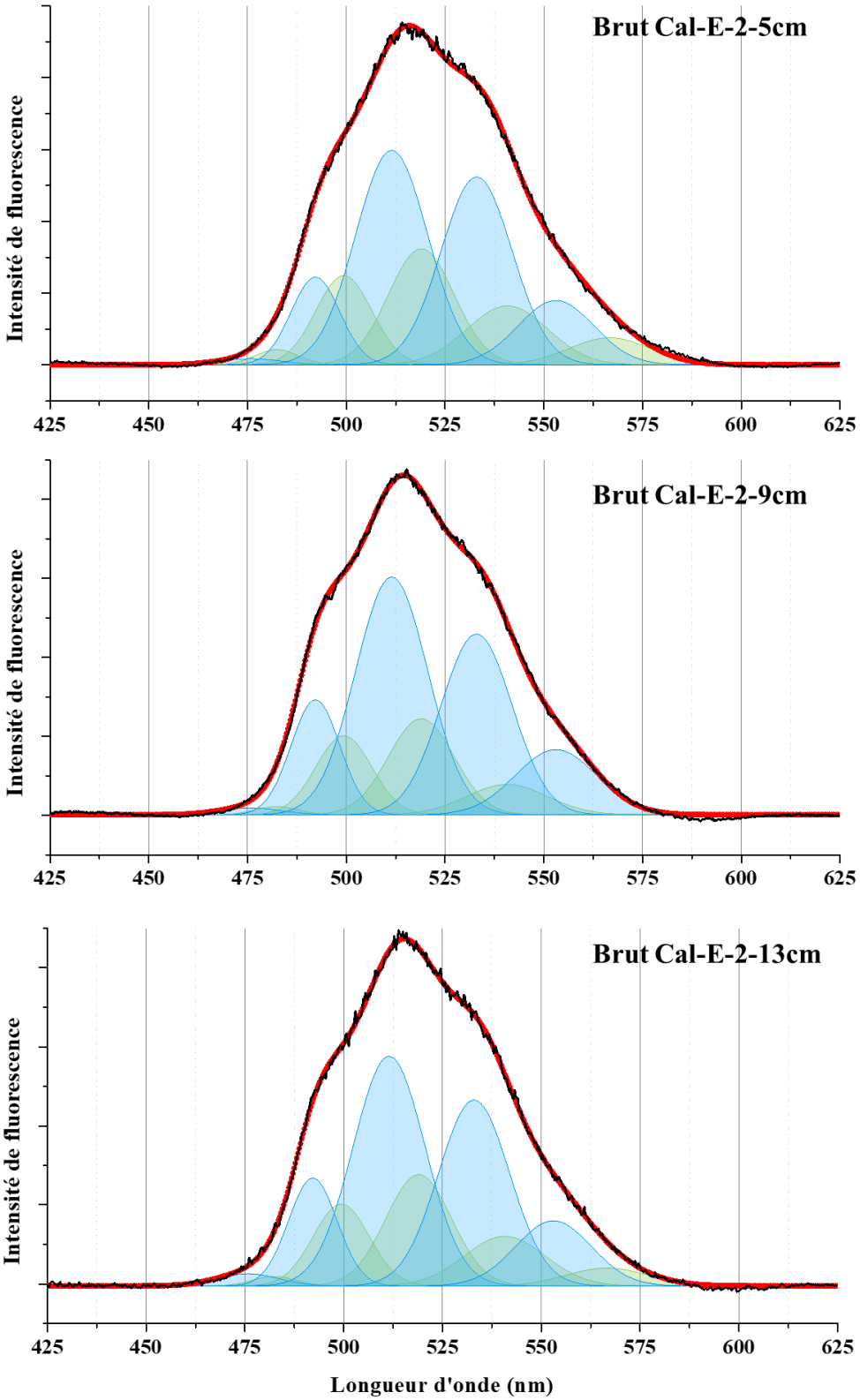



*Figure 72 : Spectres SLRT des échantillons « Brut Cal-E » à 5, 9, et 13 cm de sous la pastille de métaschoepite. Les spectres ont été acquis avec un retard de 1 µs et une ouverture de 2 µs. Ils ont été ajustés en fixant les longueurs d'onde et la largeur à mi-hauteur (seule l'intensité est laissée libre) déterminées à partir des spectres présentés en Figure 71.*

L'ensemble des analyses SLRT, que ce soient celles réalisées sur les échantillons du site, sur les tests de sorption, ou sur les colonnes, tendent à montrer qu'il existe aux moins deux structures chimiques résultant de l'interaction entre l'uranyle et les carbonates de calcium. La première forme est caractérisée par des longueurs d'onde de fluorescence principales d'environ 499, 519, et 541 nm, et un temps de vie de fluorescence d'environ 15 µs. Elzinga[115] attribue ce spectre à l'incorporation de l'uranyle dans la calcite. La seconde espèce, que l'on observe sur les colonnes Cal-E, mais également sur les échantillons provenant du site d'intérêt prélevés au-delà de 60 cm de profondeur, est caractérisée par des raies de fluorescence principales d'environ 492, 512, et 533 nm et un temps de vie de 60 µs (uranyle sorbé selon ELzinga). Ces deux espèces sont également observées par Wang *et al.*[153] dans de la calcite naturelle riche en uranium. Bien qu'elles ne soient pas formellement identifiées, ces deux formes chimiques pourraient résulter des différents mécanismes d'interactions entre l'uranyle et la calcite (voir discussion de la partie II.d du chapitre II). Ainsi, l'espèce incorporée se rapprocherait d'un mécanisme d'échange cationique, et l'espèce sorbé à un mécanisme d'interaction surfacique. Cependant, de plus amples investigations devront être réalisées afin d'apporter plus d'éléments de réponses.

# V. Lixiviation d'une pastille de métaschoepite dans des colonnes composées de sol naturel

Cette série d'expérimentations nous permet d'étudier une situation intermédiaire entre une migration de l'uranium dans un milieu « idéal » composé de calcaire pur (calcite) et les observations de terrain, où la migration de l'uranium est réalisée dans un sol naturel se développant sur substrat crayeux en présence de substances humiques naturelles. La composition massique de la matrice utilisée est composée essentiellement de calcaire (≈ 60 $\%_m$), de matière organique (≈ 4,5 $\%_m$) et de phases secondaires telles que les aluminosilicates et les oxyhydroxydes de fer (détail dans le Tableau 12 de la partie I.d.v.).

## a) Analyse optique des colonnes Sol-E

La Figure 73 regroupe les photographies prises à la loupe binoculaires des quatre échantillons des colonnes Sol-E-a,b,c et d (lixiviées respectivement 2, 6 , 10 et 24 semaines). En bas de la Figure, un grossissement est réalisé sur la pastille de métaschoepite. La matrice présente une couleur globalement sombre, avec la présence de grains clairs, de taille millimétrique. Concernant le terme source, plusieurs observations majeures peuvent être discutées :

1) Tout comme les colonnes Cal-AH et Sub-AH, lixiviées avec de l'eau enrichie en acides humiques, une zone sombre apparait à l'interface de la pastille et de la matrice. Dans le cas présent, ce phénomène est observable dès 2 semaines de lixiviation. La comparaison des quatre photographies montre que cette zone s'accroit de l'extérieur vers l'intérieur du terme source lorsque le temps de lixiviation augmente. Il semble donc que ce phénomène soit diffusif. Il est à noter que cette zone est plus développée que dans le cas des colonnes Cal-AH et Sub-AH. Si l'on admet que dans les deux cas, ces observations ont une même origine (c'est-à-dire la migration de la matière organique dans la pastille de métaschoepite), la teneur en MO plus importante dans la matrice « sol » et sa présence directe en périphérie du terme source expliquent que cette zone sombre soit plus grande dans le cas des colonnes lixiviées avec des acides humiques. Nous avons donc un mécanisme impliquant dans un premier temps la sorption de la matière organique puis sa migration au sein du terme source.
2) Un halo de couleur foncée se forme autour de la pastille de métaschoepite. Ce halo, pleinement visible sur la colonne Sol-E-d (lixiviée pendant 6 mois), commence à être

observé dès 6 semaines de lixiviation, se développe vers l'extérieur, et semble se densifier.

3) Une zone située entre la pastille de métaschoepite et le halo sombre ne présente pas le changement de teinte. Cette zone claire est visible sur le grossissement réalisé sur l'échantillon de la colonne Sol-E-d, mais semble également présente sur les colonnes Sol-E-c et Sol-E-b.

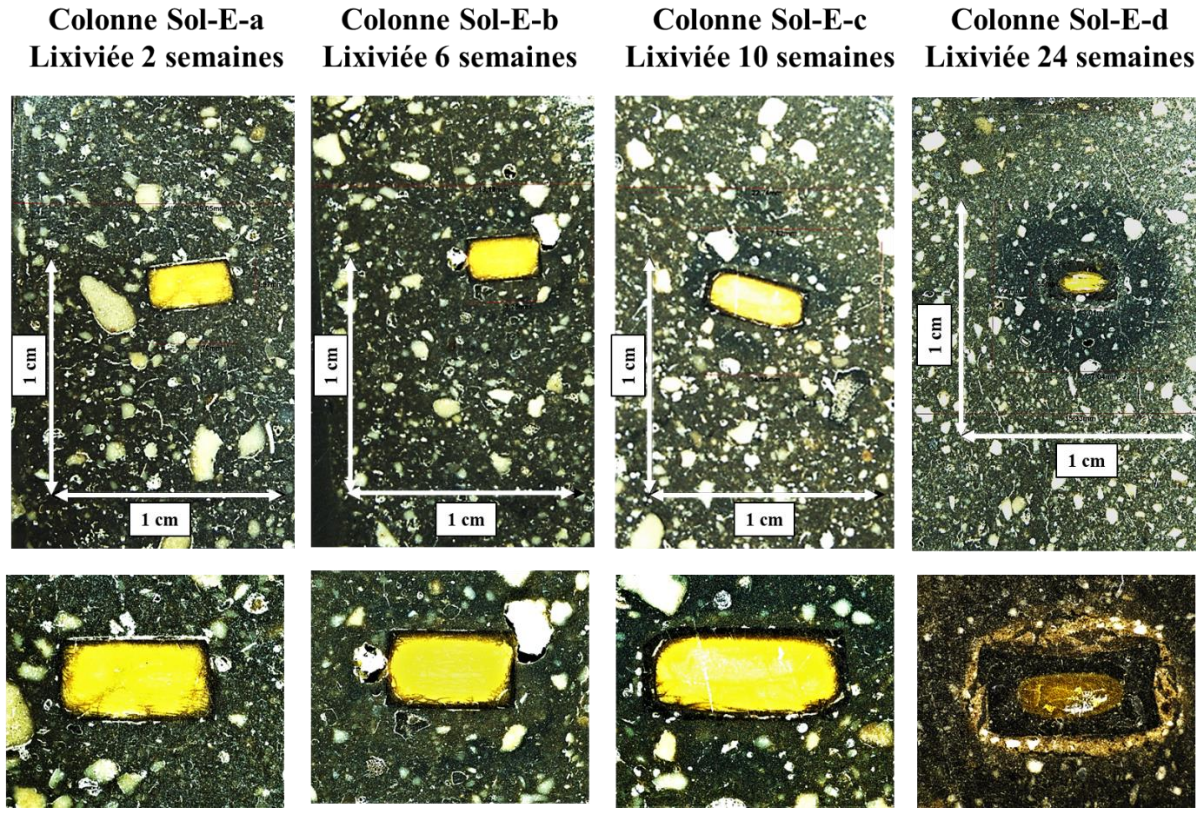



*Figure 73 : Photographies réalisées à la loupe binoculaires des colonnes Sol-E-a à Sol-E-d (de gauche à droite). En bas est présenté un focus sur la pastille de métaschoepite.*

Une dernière observation peut être faite. Sur les colonnes A2-c et A2-d, une zone intermédiaire est visible entre le halo sombre et la pastille, mais de plus amples investigations sont nécessaires pour développer la discussion.

### b) Imageries MEB des échantillons des colonnes Sol-E

Les images MEB réalisées en mode électrons rétrodiffusés des échantillons des colonnes Sol-E-a à Sol-E-d sont présentées en Figure 74. Sur cette figure, deux remarques peuvent être avancées :

1) Le halo sombre entourant la pastille présente une densité électronique supérieure à la matrice (observable par une teinte claire sur l'imagerie). En considérant la composition chimique de la matrice « sol », cette densité ne peut provenir que de l'uranium, qui est électroniquement plus dense que tous les autres éléments constitutifs du sol.
2) La zone sombre en périphérie de la pastille présente un contraste plus sombre que la partie inaltérée du terme source (voir les images de droite de la Figure 74). Cette observation peut être reliée à une diminution de la teneur en uranium dans cette zone, expliquant la diminution du contraste.

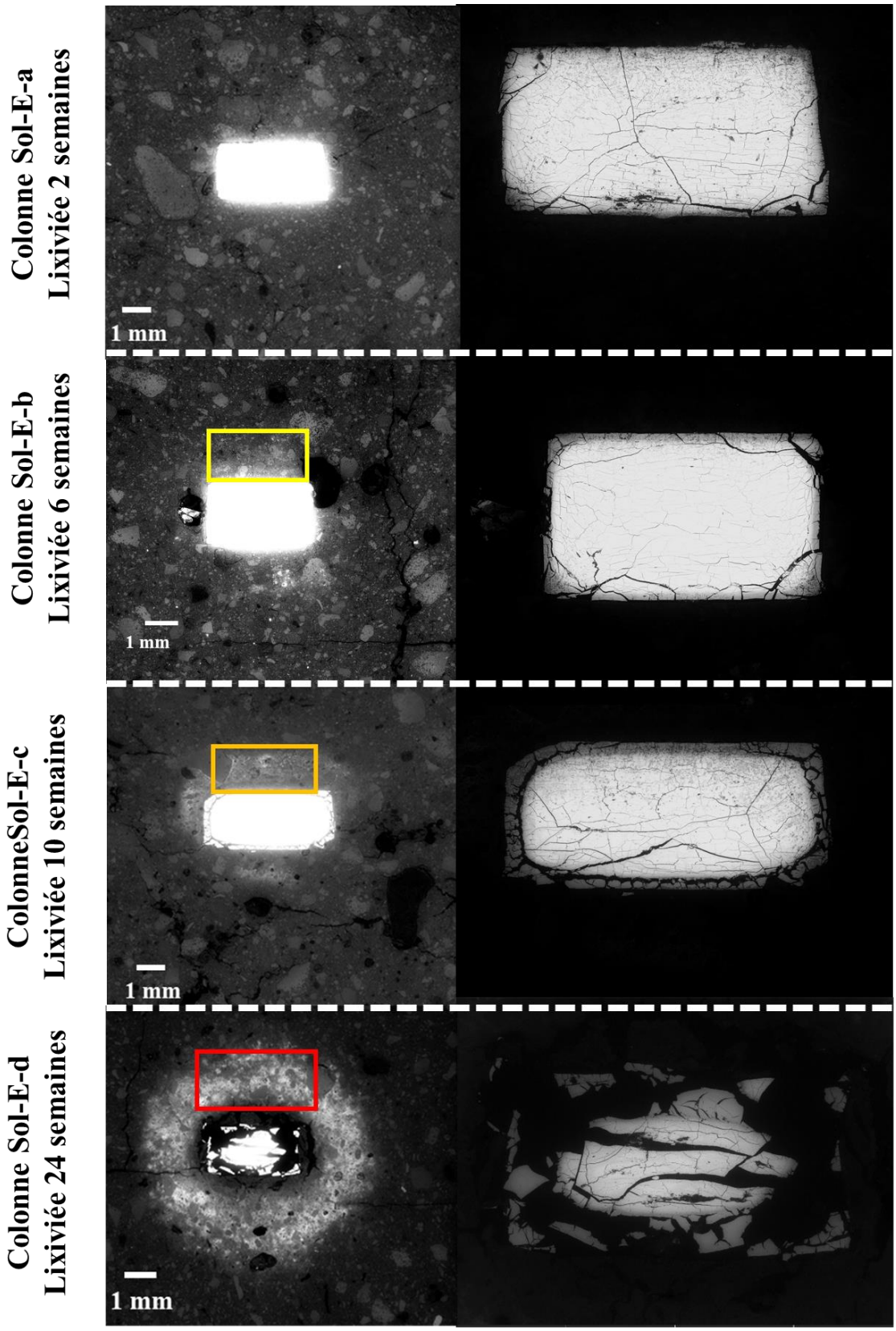



*Figure 74 : Images MEB des échantillons des colonnes Sol-E-a à Sol-E-d (de haut en bas). Les images ont été acquises en mode électron rétrodiffusé permettant un contraste élevé selon la densité électronique. Ainsi, les atomes lourds apparaissent en clair, et les légers en foncé. Les images de droites sont un grossissement des pastilles de métaschoepite, où le contraste a été adapté à la densité élevée du terme source. Les encadrés localisent les grossissements présentés en Figure 75.*

Après diffusion de la matière organique dans les parties externes de la pastille de terme source, un second mécanisme de migration de l'uranium est observé, et entrainerait une mobilisation de l'uranium et une migration centrifuge dans la matrice environnante autour de la pastille. Le phénomène observé semble isotrope et indépendant du sens de lixiviation de la colonne. Il pourrait donc s'agir plus d'un phénomène diffusif qu'un phénomène advectif. On peut aussi remarquer que la pastille de terme source de l'échantillon Sol-E-d est particulièrement fracturée. Ce fait est attribué au cycle de dégel qu'elle a subi entre son analyse en synchrotron et sa préparation en résine époxy pour les analyses MEB.

Les encadrés de couleur jaune, orange et rouge de la Figure 74 montrent la localisation des grossissements présentés en Figure 75. Lorsque l'attention est portée sur l'échantillon Sol-E-b (lixivié 6 semaines, image encadrée jaune en haut de Figure 23), on peut voir que de l'uranium (zone claire) est visible loin du terme source, alors même qu'il ne semble pas y avoir de continuum. La présence d'U localement concentré pourrait être expliquée par la présence de chemins préférentiels due à l'hétérogénéité de la matrice, et à la présence d'un « piège ». Ce piège peut être de nature chimique, dans le cas où l'uranium présenterait une affinité particulière avec l'un des constituants de la matrice, ou de nature physique, comme un pore dans lequel il s'accumulerait. L'échantillon de la colonne Sol-E-d (encadré rouge) semble présenter une distribution relativement homogène tout autour du terme source. L'uranium paraît occuper l'ensemble de l'espace intergranulaire qui lui est disponible dans la matrice. L'homogénéité apparente de l'uranium autour de la pastille de métaschoepite laisse à penser à un phénomène de type diffusif.

La comparaison des trois images de la Figure 75 montre que dès 6 semaines de lixiviation, des clusters riches en uranium sont observables à quelques millimètres du terme source. Au fur et à mesure que le temps de lixiviation augmente, l'uranium semble s'accumuler dans l'ensemble de l'espace disponible entre les grains constitutifs de la matrice. De plus, aucun cluster n'est visible au-delà du halo, ce qui suppose que le transport de l'uranium par des chemins préférentiels reste relativement restreint autour de la pastille.

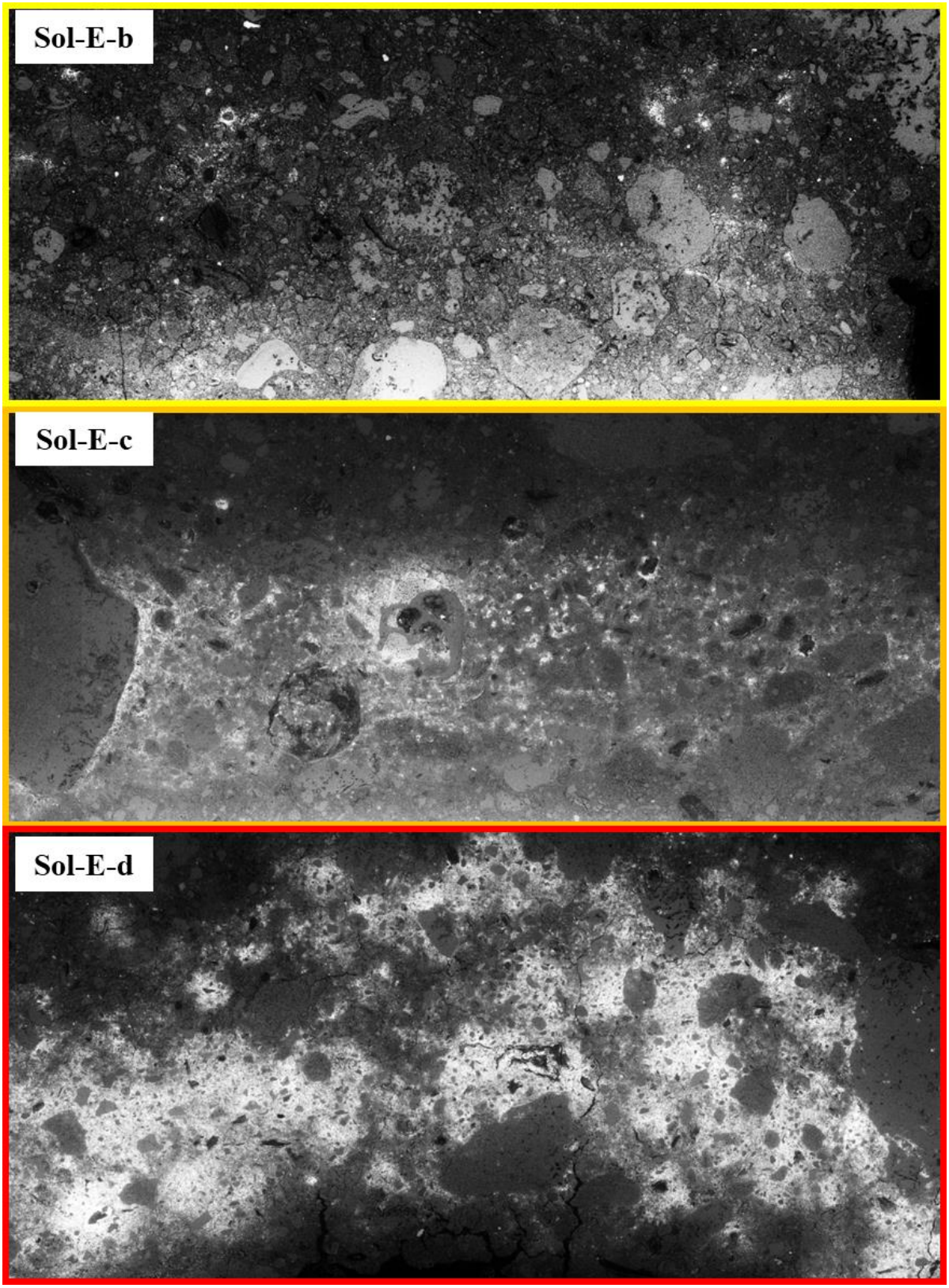



*Figure 75 : Grossissement de l'imagerie MEB réalisé sur la partie du halo situé au-dessus de la pastille de métaschoepite des trois échantillons des colonnes Sol-E-b-c-d. La localisation du grossissement est reportée sur la Figure 74 par un encadré de même couleur.*

### c) Analyses MEB et EDX de la colonne Sol-E-b lixiviée 6 semaines

La Figure 76 présente la localisation des points d'intérêt ayant fait l'objet d'investigations plus poussées. Parmi ces zones, trois sont positionnées hors de la pastille (cadre coloré) et une (pointillé noir) est située à l'interface entre le terme source et la matrice.

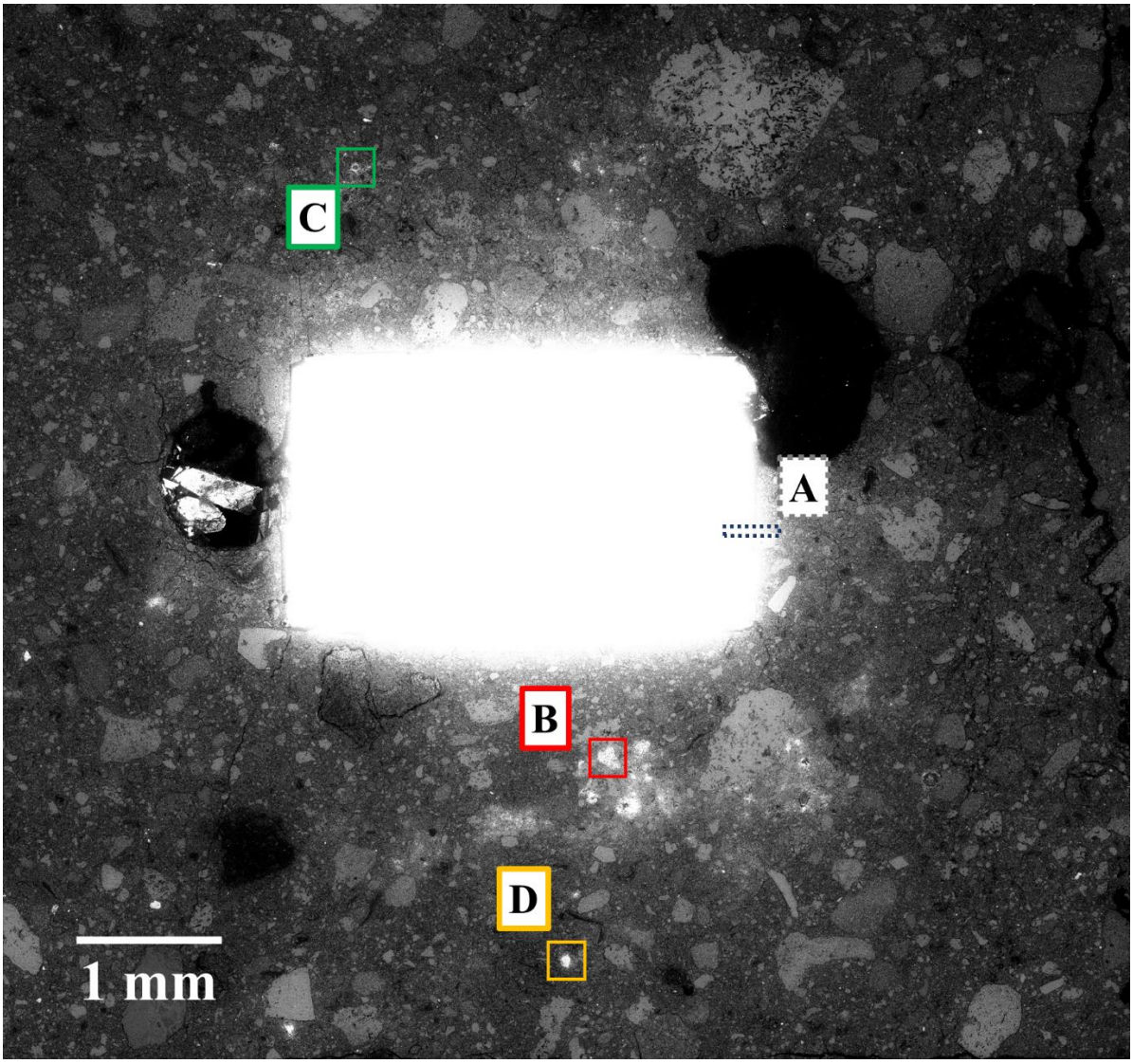



*Figure 76 : Image MEB de l'échantillon Sol-E-b avec les repères des points d'intérêts ayant fait l'objet d'investigations approfondies.*

#### *i. Analyse EDX de l'interface métaschoepite-matrice*

La Figure 77 présente, en partie basse, l'analyse élémentaire (obtenue par EDX) réalisée le long d'un axe préférentiel tracé sur l'image MEB (partie haute). L'intensité de fluorescence de quatre éléments est tracée sur cette Figure : l'uranium (en jaune), le calcium (en vert), le fer (en bleu)

et le carbone (en marron). Les droites en pointillés rouges délimitent les différentes zones d'intérêts, notées de 1 à 4 sur la figure, de l'intérieur vers l'extérieur de la pastille de métaschoepite :

- La zone 4, située à l'extérieur du profil, correspond à la matrice carbonatée et organique du sol, et est mise en évidence par la fluorescence du calcium, qui en est l'un des éléments majeurs.
- La zone 3 présente une fluorescence importante en carbone. La fracture nette observable sur l'extrémité droite à l'interface de la matrice environnante pourrait provenir de la lyophilisation de l'échantillon, et la fluorescence du carbone proviendrait dès lors de l'infiltration de la résine époxy (essentiellement composé de chaines carbonées). L'absence de la fluorescence de l'uranium et l'absence de grains de la matrice vont dans le sens de cette attribution.
- La zone 2 correspond à la partie sombre en périphérie du terme source. Comme observé par contraste sur la Figure 74, cette zone présente une diminution de l'intensité de fluorescence de l'uranium par rapport au centre de la pastille. De plus, il semble qu'elle contienne du fer, qui proviendrait dès lors de la matrice. Il semblerait également que du carbone soit présent dans cette zone, mais l'intensité n'est pas suffisamment importante pour être catégorique. La composition chimique de la résine rend pour l'heure l'interprétation des données difficiles. Ainsi, la fluorescence du carbone pourrait venir de l'incorporation de la résine époxy, plutôt que de la matière organique. Ce point ne remet cependant pas en cause les observations et interprétations selon lesquelles la MO a migré dans la pastille de métaschoepite.

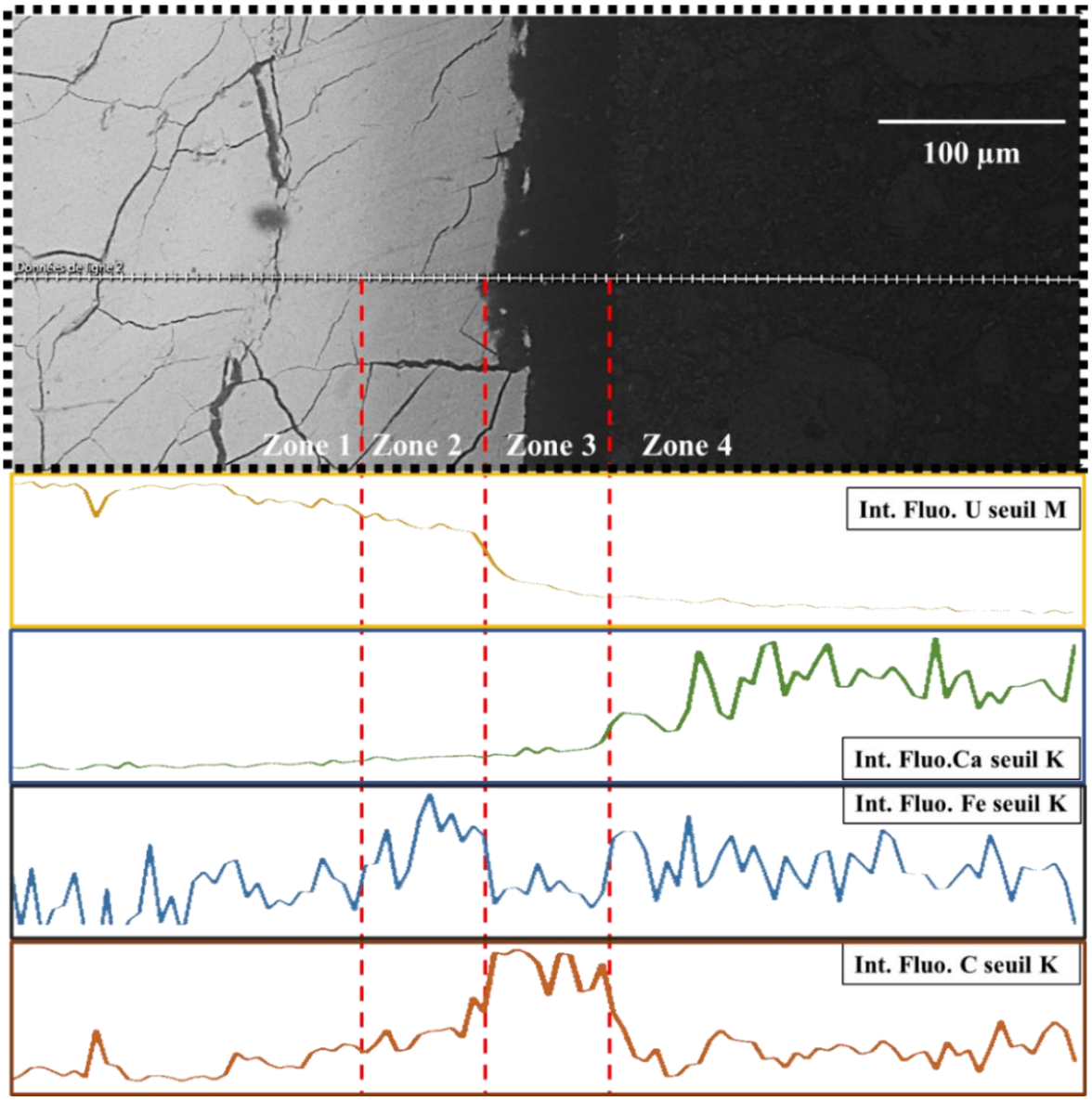



*Figure 77 : Image MEB et analyses EDX d'élément d'intérêts localisé à l'interface du terme source de métaschoepite et de la matrice de l'échantillon Sol-E-b. Sont représentés en EDX la fluorescence de l'uranium, du calcium, du fer et du carbone en jaune vert bleu et marron respectivement.*

### *ii. Analyse MEB et EDX de certaines zones d'intérêts de l'échantillon Sol-E-b*

La Figure 78 regroupe les résultats obtenus dans les trois zones d'intérêts indiquées précédemment dans la Figure 76 (zones B, C et D). L'imagerie MEB est présentée en haut, et les analyses élémentaires en dessous. De gauche à droite, les points se trouvent respectivement à environ 1, 1,5 et 2 mm de la pastille de métaschoepite.

Ces trois zones ont été choisies afin d'expliquer les différents comportements de l'uranium dans ce sol :

- Dans le cas de la zone B (cadre rouge), on observe une accumulation sous forme diffuse d'uranium dans le milieu matriciel autour des grains de calcaire du sol de taille inférieure à 100 microns, et sans association particulière avec les grains minéraux siliceux, ou calcaires, du sol.
- Dans le cas de la zone C (encadré vert), l'uranium se distribue à la périphérie d'un grain (≈ 30 µm) peu dense contenant du manganèse. L'uranium est ici présent dans le milieu intergranulaire autour du grain, mais également à sa surface, qui pourrait dès lors faire penser à un phénomène de sorption. Tout comme la zone B, la fluorescence de l'uranium n'est pas corrélée à celle du silicium.
- Dans la zone D (encadré jaune), l'uranium se distribue à la périphérie d'un grain d'environ 50 µm riche en fer, et se localise ici encore dans les interstices de la matrice (macroporosité)en périphérie directe du grain.

Ces images montrent que l'uranium n'interagit pas de manière significative avec les composés silicatés du sol, malgré une présence importante. Ce point confirme l'hypothèse avancée lors de l'étude bibliographique selon laquelle l'uranium ne devrait que peu interagir avec les phases silicatées du fait de la composition chimique de la matrice (en particulier de la présence de carbonate). La présence d'uranium en périphérie de grains de différentes natures (manganèse, fer) pourrait indiquer que la migration de l'U est essentiellement contrôlée par celle d'un composé mobile dans la macroporosité du sol, comme les substances humiques. Les propriétés d'écoulement de l'eau autour de ces grains et une affinité plus importante (entre l'uranium et le grain, ou la structure U-AH et le grain) pourraient expliquer l'accumulation locale de l'uranium.

La Figure 79 présente un grossissement de la zone B (encadré rouge), réalisé en mode électron rétrodiffusé au MEB. À plus petite échelle, l'uranium est présent essentiellement dans la zone intergranulaire, où il présente une structure de type filamenteuse. L'uranium, provenant de la pastille de métaschoepite, présente une distribution diffuse dans la macroporosité intergranulaire selon une texture particulière. Au vu de l'ensemble des résultats obtenus jusqu'à maintenant, une interprétation probable est de considérer que cette structure soit issue de la complexation, puis du transport de l'uranium par la matière organique dans la macroporosité du sol. Si l'uranium était sous forme de complexe tricarbonaté calcique en phase aqueuse, les structures devraient être plus diffuses, ou du moins plus homogènes, et ne pas présenter cet aspect filamenteux. L'hypothèse la plus probable implique donc la matière organique dans la formation de cet agencement macroscopique de l'uranium. De plus, les zones claires en

périphérie des grains observables au plus fort grossissement (encadré jaune de la Figure 79) pourraient correspondre à de la sorption, soit de l'uranium, soit du complexe U-AH (dans le cadre de cette hypothèse).

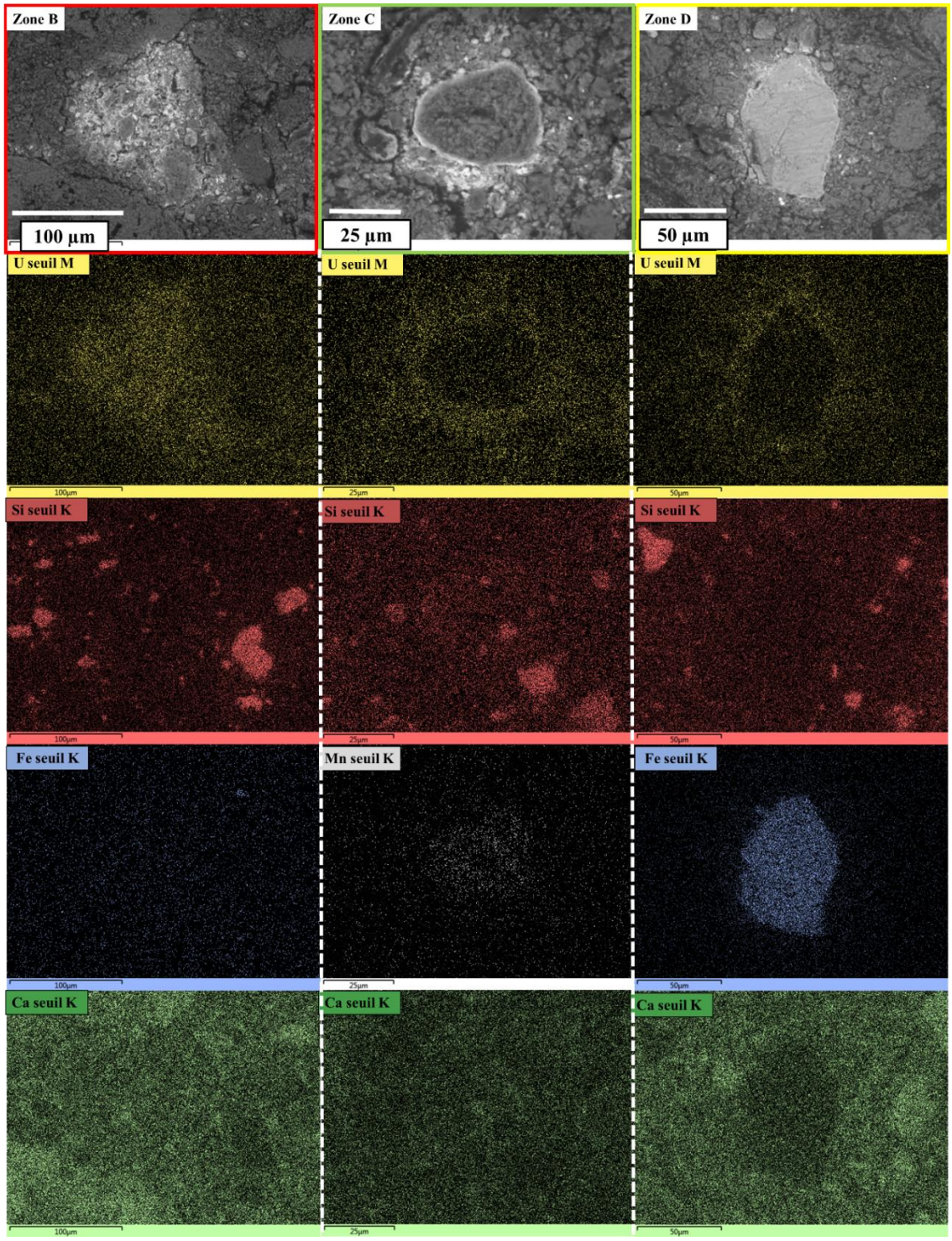



*Figure 78 : Imagerie MEB (en haut) et cartographies EDX de différentes fluorescences d'intérêts. Les éléments analysés sont l'uranium, le silicium, le fer, et le calcium (respectivement en jaune, rouge, bleu et vert). Le manganèse (en gris clair) est seulement observé dans la zone encadrée en vert.*

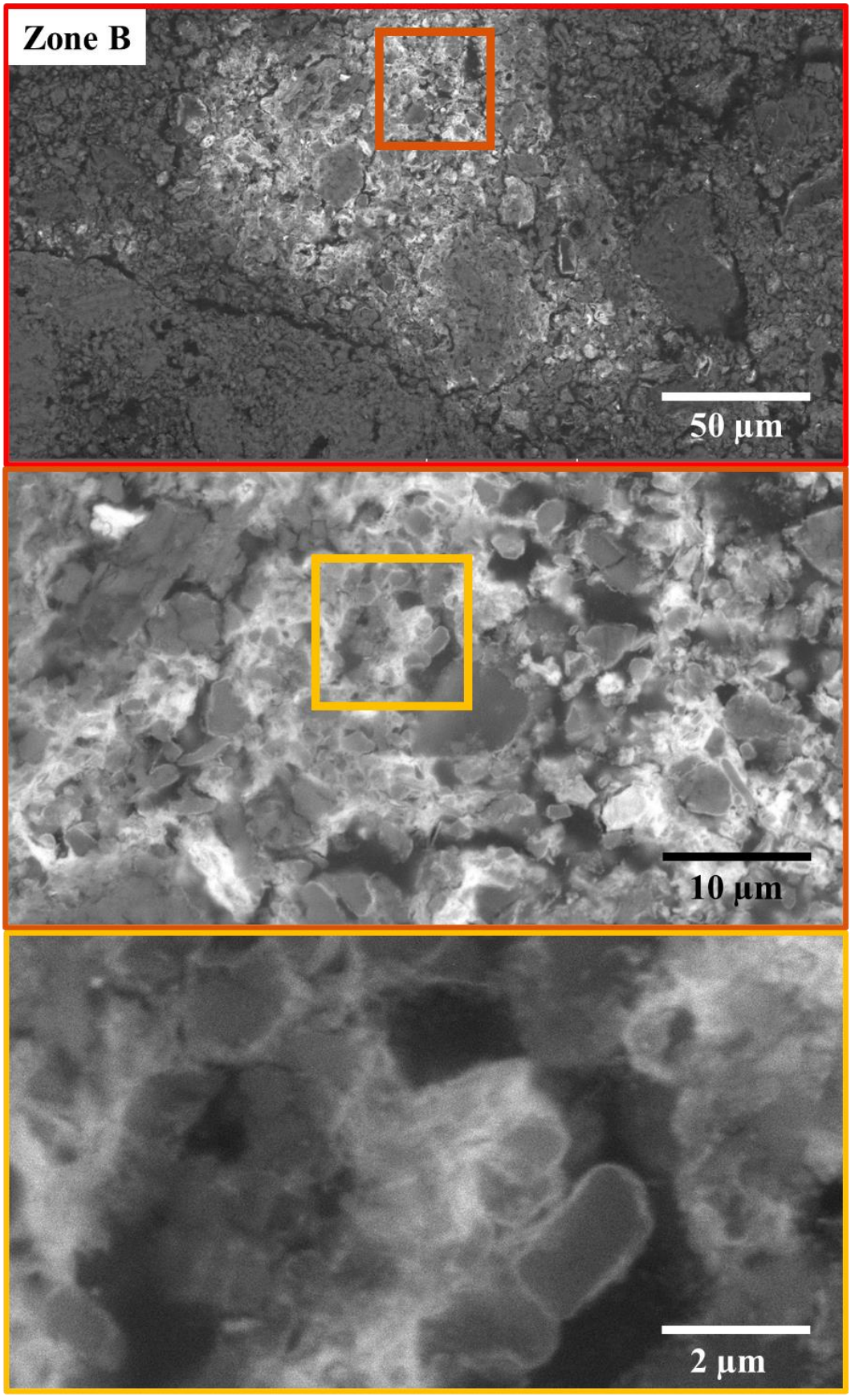



*Figure 79 : Images MEB réalisées à différents grossissements de la zone B (encadré rouge de la Figure 78).*

### d) Analyses MEB et EDX de la colonne Sol-E-c lixiviée 10 semaines

Les analyses réalisées sur la colonne Sol-E-b ont également été menées sur la colonne Sol-E-c afin de confirmer ou d'infirmer les différentes observations et hypothèses effectuées. La Figure 80 localise sur l'image MEB les zones d'intérêts ayant fait l'objet d'approfondissement.

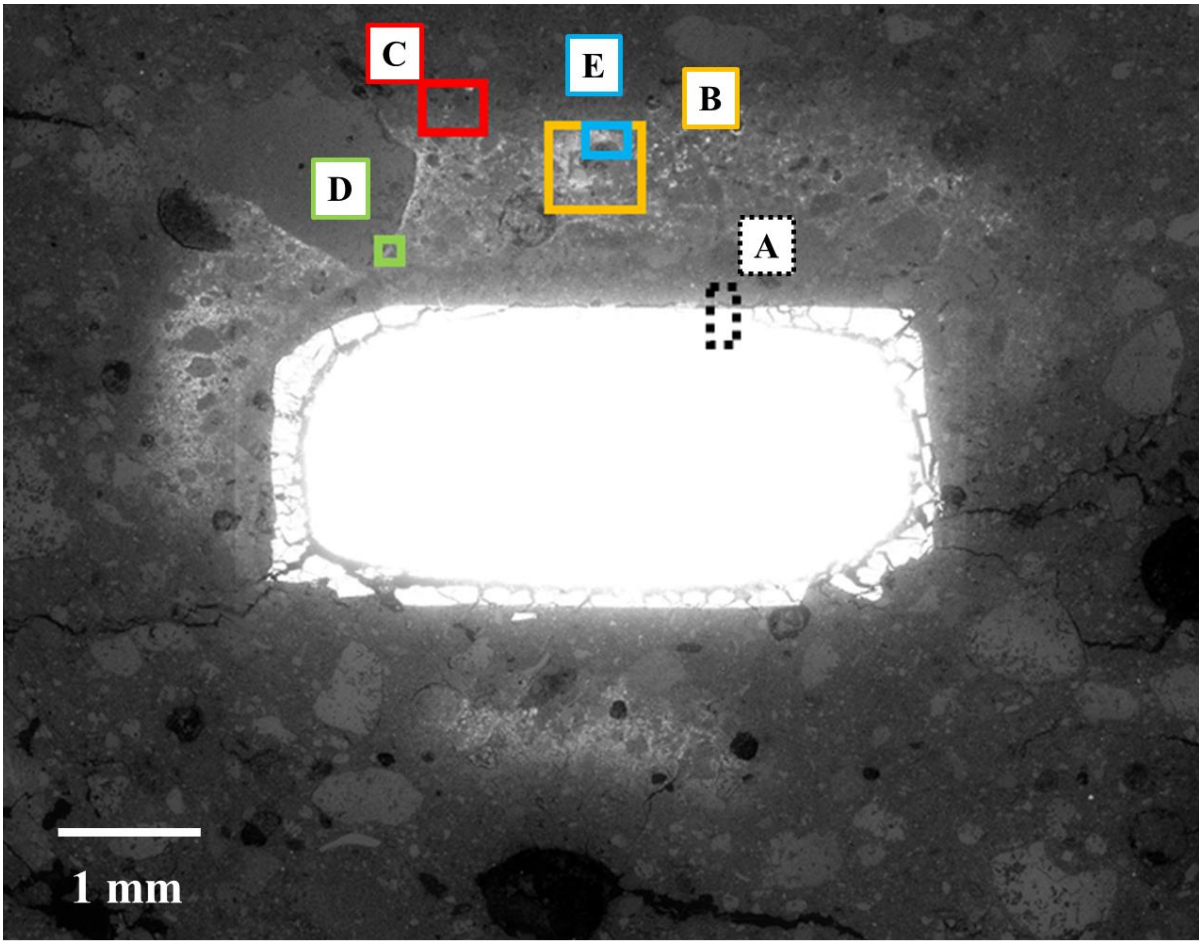



*Figure 80 : Image MEB de l'échantillon Sol-E-c (lixivié 10 semaines) avec les repères des points d'intérêts ayant fait l'objet d'investigations approfondies.*

#### *i. Analyse EDX de l'interface métaschoepite-matrice*

L'analyse EDX de l'interface entre la métaschoepite et la matrice est présentée en Figure 81. Les observations réalisées sur la colonne Sol-E-b sont ici confirmées et consolidées. Tout comme observé dans la colonne Sol-E-b, le calcium n'est pas présent dans le terme source. Le fer est bien présent dans la zone 2, qui correspond à la périphérie sombre visible sur les échantillons des colonnes. Cette observation majeure pourrait résulter d'un phénomène de migration du fer dans la pastille, soit directement, soit indirectement si celui-ci est complexé par la matière organique. De nombreuses implications pourraient résulter de cette observation.

La fluorescence de l'uranium décroit dans cette région, confirmant que sa teneur est moindre. Bien que l'on ne puisse toujours pas trancher sur les parts respectives de la résine et des substances humiques dans l'origine du carbone rencontré dans la zone 2, il est clair que sa concentration est plus importante dans cette zone. L'ensemble des données tendent à confirmer que la région externe de la pastille (de couleur sombre) soit bien formée par la migration de la matière organique au sein de la pastille de métaschoepite. Cependant, la fluorescence du carbone ne peut pas être formellement attribuée à la matière organique.

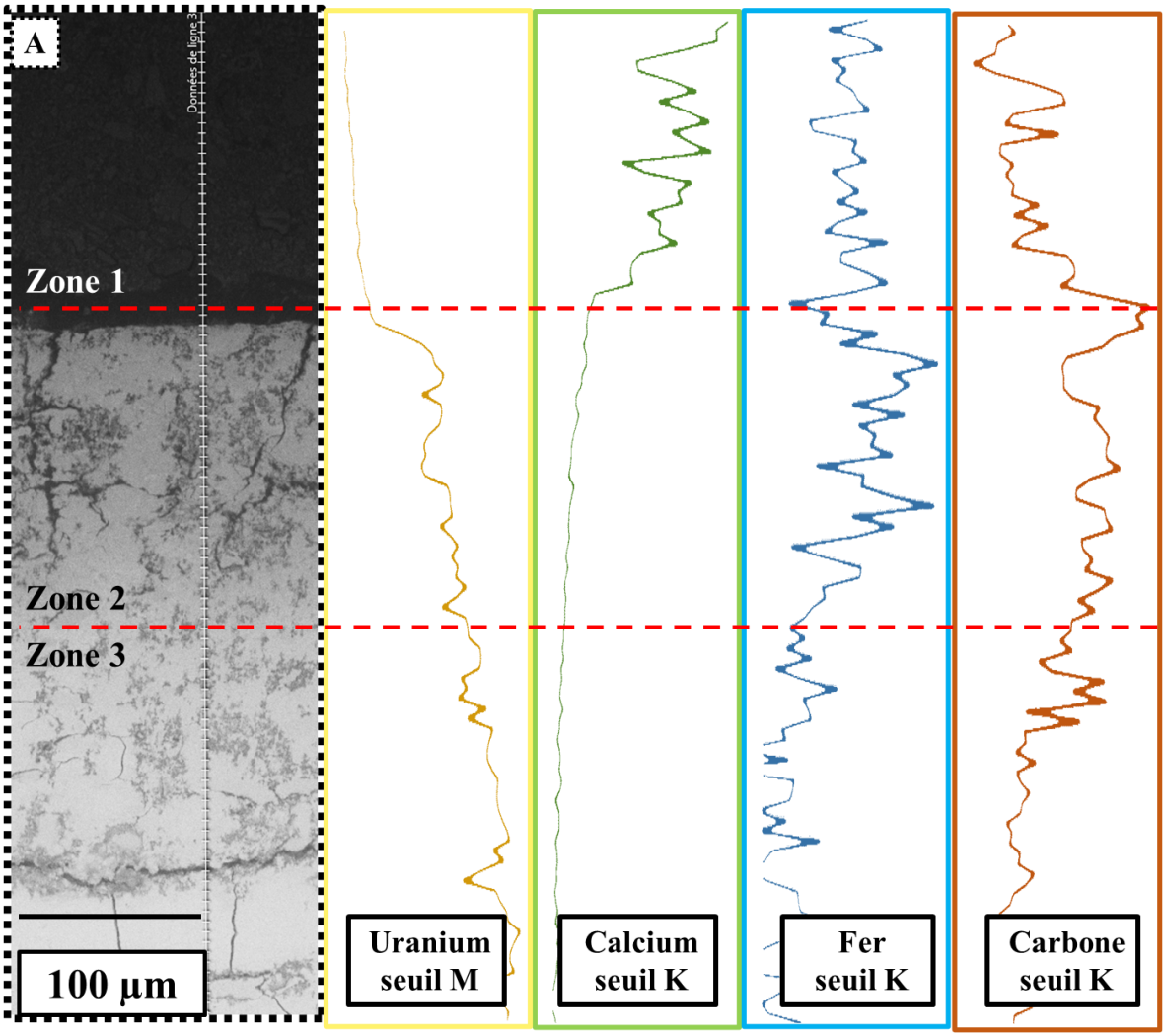



*Figure 81 : Images MEB et analyses EDX d'élément d'intérêts localisé à l'interface du terme source de métaschoepite et de la matrice (zone A de la Figure 80). La fluorescence de l'uranium, du calcium, du fer et du carbone est respectivement tracée en jaune, vert, bleu et marron.*

### *ii. Analyse MEB et EDX de certaines zones d'intérêts de l'échantillon Sol-E-c*

La Figure 82 présente les images MEB et les cartographies élémentaires associées de trois zones d'intérêts (B, C, et D). L'encadré rouge regroupe deux points situés au-delà du front de migration isotrope de l'uranium, dont la structure observée est également de type filamenteux. Il n'y a pas de corrélation entre la présence d'un élément chimique particulier et ces deux points. L'image MEB encadrée en vert est réalisée en bordure d'un grain riche en calcium (probablement de la calcite). L'uranium est ici clairement localisé à l'interstice des grains de la matrice, et présente toujours cet aspect filamenteux.

- Dans la zone C (encadré rouge), qui regroupe deux points situés à la périphérie externe du front de migration homogène de l'uranium, le milieu se caractérise par une large proportion de matrices entourant quelques grains minéraux isolés. On observe une distribution de l'uranium relativement homogène dans la matrice, à l'exception d'une zone d'accumulation située dans l'angle haut droit de l'image, et qui ne se rattache visiblement pas à la présence d'un grain minéral contenant du silicium, du fer, ou du calcium. Il n'y a pas ici de corrélation entre la présence d'un élément chimique particulier et l'uranium. Son accumulation locale pourrait dès lors venir de spécificité locale, comme un écoulement particulier de l'eau, ou une porosité différente, ou tout autre phénomène permettant d'expliquer la rétention de l'uranium dans cette zone à priori dépourvue de particularité chimique.
- L'image MEB de la zone D (encadré vert) a été réalisée en bordure d'un grain riche en calcium (localisé grossièrement dans la moitié gauche de l'image), et très probablement constitué de calcite. L'uranium est ici encore clairement localisé dans les interstices entre les grains de la matrice, sans corrélation particulière avec les éléments siliceux ou ferrugineux, et présente toujours un aspect filamenteux.
- La zone B (encadrée en jaune) se trouve dans le halo de diffusion de l'uranium situé à la périphérie de la pastille de métaschoepite, et présente une distribution élémentaire intéressante. La structure générale particulière suppose qu'il s'agit d'un microfossile provenant vraisemblablement du milieu de dépôt initial de la formation crayeuse datant du crétacé. Cette région d'intérêt présente à la fois des zones riches en fer et en calcium, constituant le microfossile, mais également en silicium, qui est présent dans des grains repartis autour du fossile. Cette zone a donc été étudiée plus en profondeur afin de voir si l'uranium présente une affinité accrue avec l'un de ces composés. Pour cela, des spectres de fluorescence X issus de mesures EDX ont été acquis sur les zones de

compositions chimiques différentes. Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure 83.

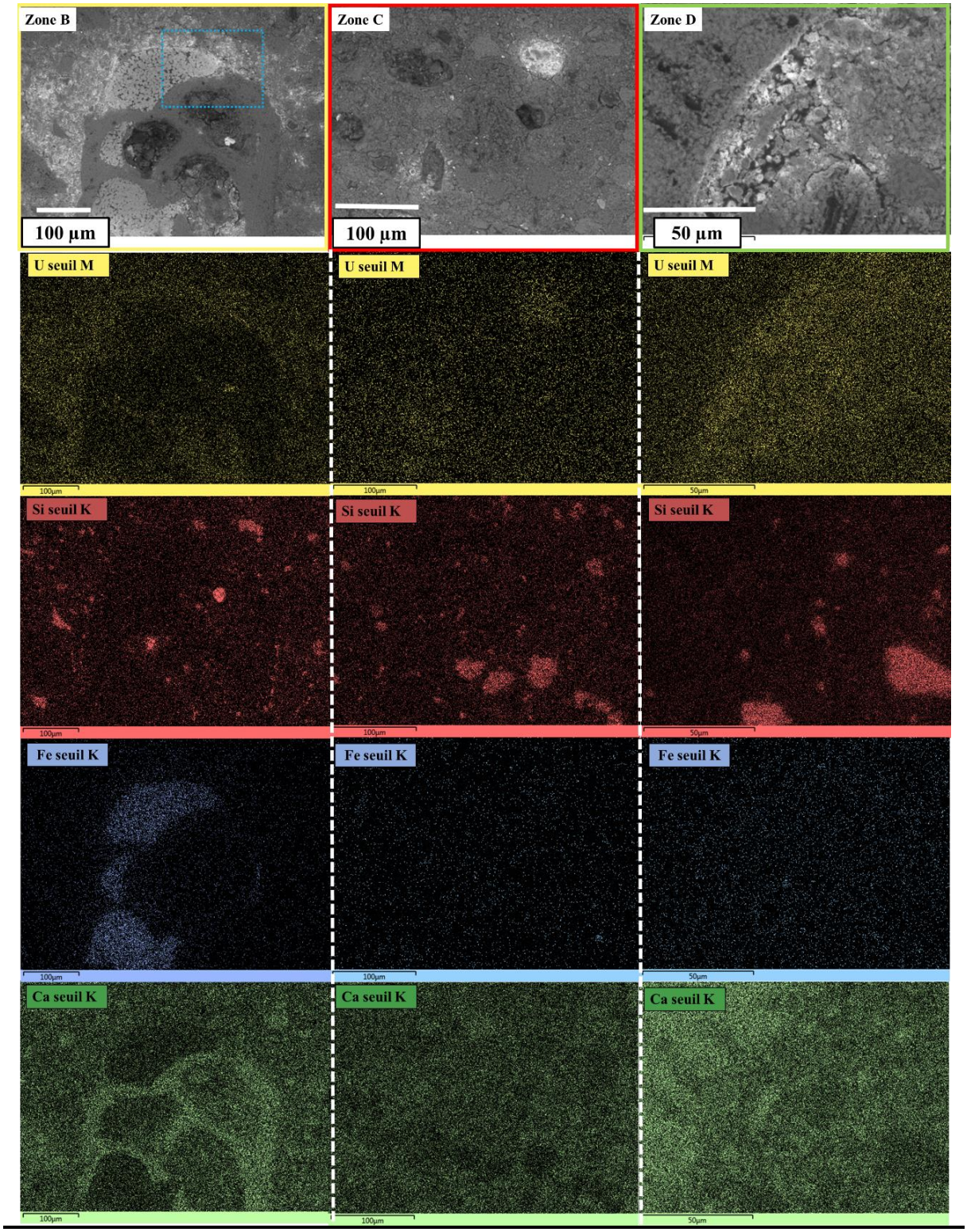



*Figure 82 : Images MEB (en haut) et cartographies EDX de différentes fluorescences d'intérêts provenant de l'échantillon Cal-E-c. Les éléments analysés sont l'uranium, le silicium, le fer, et le calcium (respectivement en jaune, rouge, bleu et vert).*

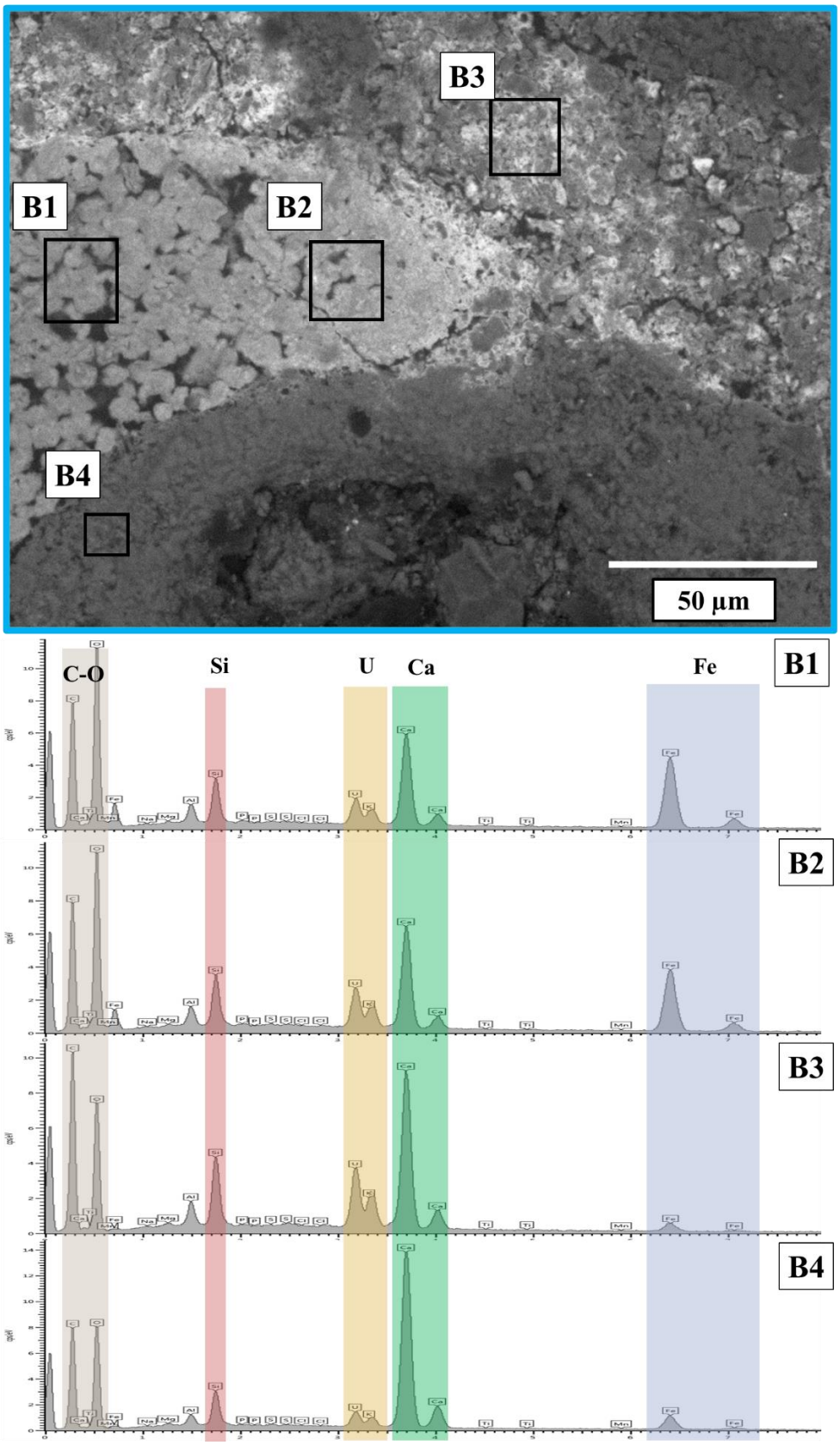



*Figure 83 : Spectre de fluorescence de différentes zones d'intérêts. Les fluorescences colorées en rouge, jaune, vert et bleu sont respectivement celle du silicium, de l'uranium, du calcium, et du fer. L'encadré gris regroupe les fluorescences du carbone et de l'oxygène (respectivement à gauche et à droite).*

Quatre localisations ont été choisies, deux dans les zones contenant du fer (B1 et B2), une sur la structure squelettique riche en calcium du microfossile (B4), et une dans la matrice extérieure où l'uranium présente comme précédemment une structure filamenteuse (3).

Les zones B1 et B2 ont une signature de fluorescence à peu près équivalente, bien que l'uranium semble plus concentré en B2. Cet enrichissement relatif pourrait venir de sa proximité avec l'environnement matriciel autour du microfossile, favorisant ainsi une migration plus importante par diffusion depuis l'espace intergranulaire de la matrice. La fluorescence de l'U en zone B4 est plus faible que dans les autres régions, confirmant que l'uranium ne migre pas ou peu dans la calcite (voir encadré jaune de la Figure 82). La zone B3 présente quant à elle une fluorescence de l'uranium plus élevée. Par ailleurs, la comparaison des intensités de fluorescence du carbone et de l'oxygène (encadré gris) met en évidence des rapports C/O différents. Dans la partie riche en fer, la raie $K_{a1}$ de l'oxygène est en proportion plus importante que celle du carbone, probablement dû à la présence d'oxydes de fer. La signature de la zone B3 présente une intensité plus marquée de la raie du carbone. La région B4 montre une fluorescence identique du C et de l'O. Dès lors, il est possible de travailler sur le rapport d'abondance relative entre C et O pour discriminer l'origine du carbone (matrice carbonatée / résine époxy / matière organique). Cette approche sera appliquée lors des investigations menées sur la colonne Sol-E-d.

### *iii. Les grains d'oxydes de fer présent dans la matrice peuvent-ils être un marqueur précoce de la migration de l'uranium ?*

Une approche originale a été appliquée afin de mettre en évidence la migration préférentielle de l'uranium observée dès les premières semaines de lixiviation. Cette approche a initialement été motivée par la présence d'U dans certains grains riches en fer. Nous avons donc analysé par EDX plusieurs de ces grains afin de voir s'ils pouvaient servir de marqueur précoce de la mobilité de l'uranium. Autrement dit, est-ce que l'accumulation (et donc l'augmentation suffisante de sa teneur, permettant de le détecter localement par fluorescence) de l'uranium sur des grains de fer pourrait permettre d'observer sa migration sur de grandes distances, avant que celui-ci ne soit détectable dans la matrice ?

La Figure 84 regroupe les spectres de fluorescence de cinq grains riches en fer. Les points A à E se trouvent respectivement à 8,3 mm, 8 mm, 7 mm, 2,4 mm et 3,6 mm du terme source. L'étude de la fluorescence montre que les trois points les plus éloignés (A, B, et C) ne présentent pas de raie de l'uranium (encadré rouge sur les spectres), contrairement aux deux autres. Il apparait donc une corrélation entre la distance métaschoepite-grain de fer et la présence

d'uranium. Il se pourrait bien que les grains de fer, par l'accumulation de l'uranium migrant de manière diffuse et diluée, puissent permettre d'observer la migration de l'uranium sur de grandes distances. Cependant, cette approche reste une hypothèse qui repose sur un nombre de points très limité, et donc statistiquement faible, mais qui pourrait être intéressante à développer.

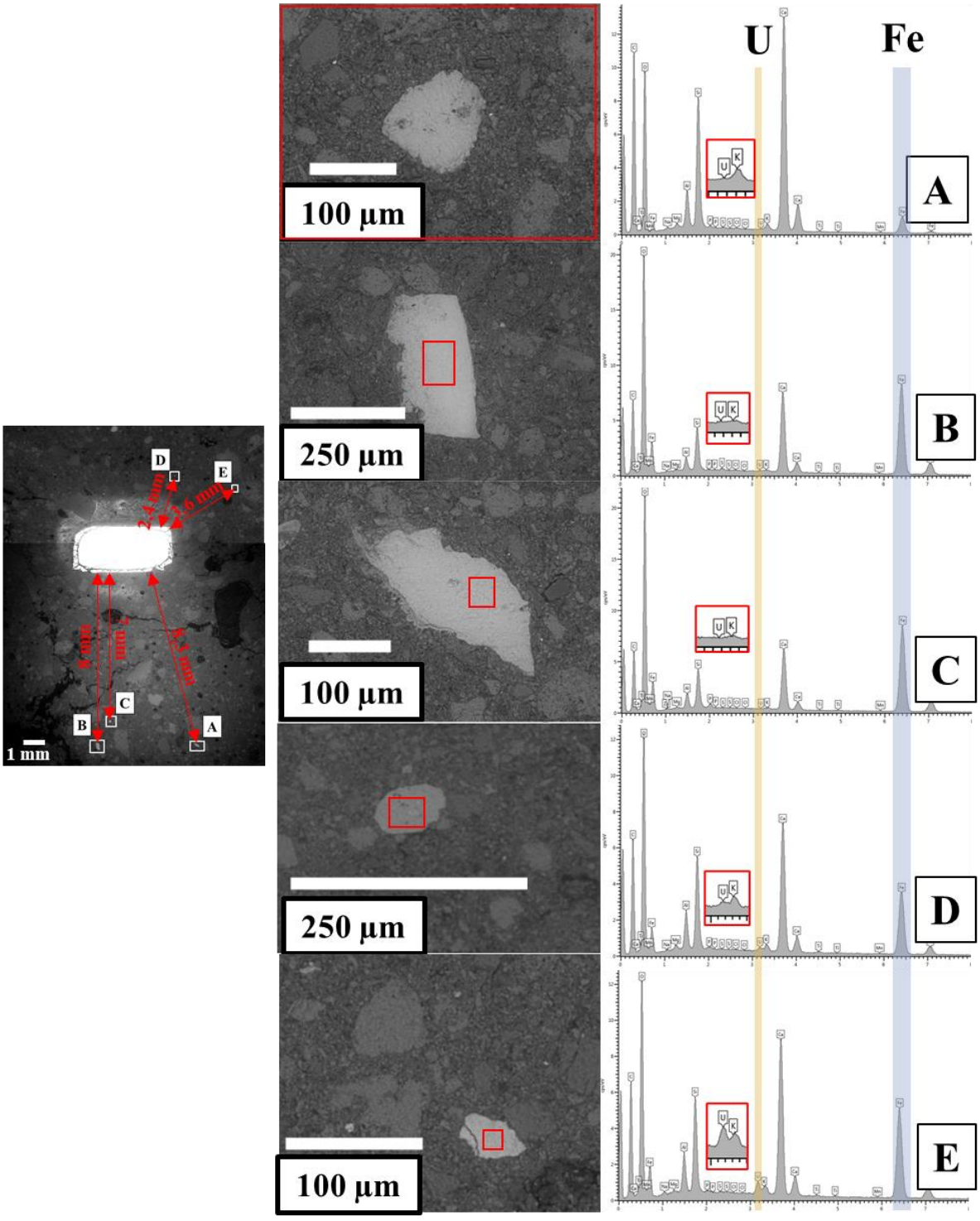



*Figure 84 : Analyse de la fluorescence de grains riches en fer localisés dans l'échantillon de la colonne Sol-E-c. La cartographie MEB présente à gauche localise par des encadrés blancs la position de ces grains.*

### e) Analyses MEB et EDX de la colonne A2-d lixiviée 24 semaines

La Figure 85 localise sur l'imagerie MEB les zones d'intérêts ayant fait l'objet d'étude approfondie. Parmi ces zones, on distingue :

- La pastille du terme source (cadre noir tireté),
- Deux zones choisies (C et E, respectivement encadré en vert et en rouge) aléatoirement afin d'imager au plus fort grossissement disponible la structure sous laquelle est l'uranium dans ce halo.
- Deux zones (B et D, encadrés en bleu et en jaune) présentant des caractéristiques particulières et intéressantes.

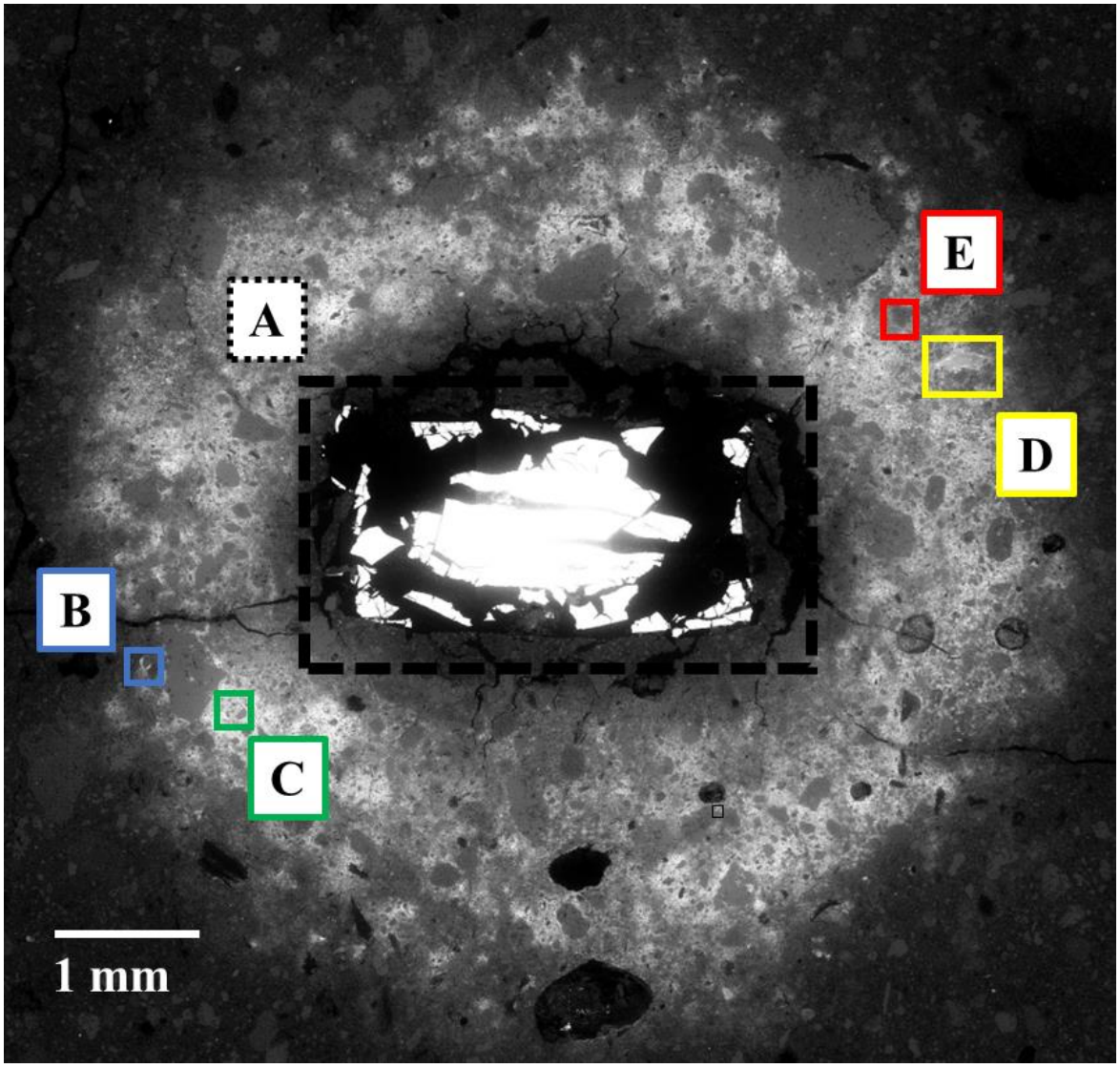



*Figure 85 : Image MEB de l'échantillon Sol-E-d (lixivié 6 mois) avec les repères des points d'intérêts ayant fait l'objet d'investigations approfondies.*

*i. Analyse de la fluorescence de points d'intérêts situés au niveau du terme source*

Comme cela a été également fait pour l'échantillon Sol-E-c, des spectres de fluorescence issus des mesures EDX ont été acquis afin de voir si la périphérie de la pastille de couleur sombre présente une signature particulière en termes élémentaires, notamment en regard des raies de fluorescence du carbone et de l'oxygène. Ainsi au niveau de la pastille (zone A cadré en pointillés noirs), cinq sous-zones ont été étudiées : deux sur la métaschoepite intacte (A1 et A2), et trois sur des secteurs altérés de couleur sombre (A3, A4, et A5). Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure 86. Afin d'accroitre la sensibilité de la mesure EDX, un vide poussé a été utilisé, entrainant dès lors des artefacts visibles par des zones très claires en bordures externes de pastille (zone ne présentant pas d'uranium, à comparer avec la Figure 85) et qui sont dues à la diffusion élastique des électrons (et donc une rétrodiffusion des électrons très importante en l'absence de densité électronique élevée).

L'uranium est présent dans chacune des zones examinées, et sa fluorescence est logiquement plus forte dans les parties internes et intactes de la pastille. Dans ces deux zones (A1 et A2), on note une fluorescence du carbone équivalente à celle de l'oxygène.

Dans les zones périphériques internes et fracturées de la pastille (dans le halo sombre associé à la migration de substances humiques, zones A3 et A5), la fluorescence de l'uranium diminue, et la fluorescence du carbone devient légèrement voire significativement supérieure à celle de l'oxygène.

Dans la zone A4, située en périphérie externe de la pastille à la limite avec le milieu matriciel environnant, la fluorescence de l'uranium est très nette, mais légèrement moins intense que dans les zones A3 et A5 et la fluorescence du carbone est supérieure à celle de l'oxygène (tout comme pour le spectre B3 de la Figure 83).

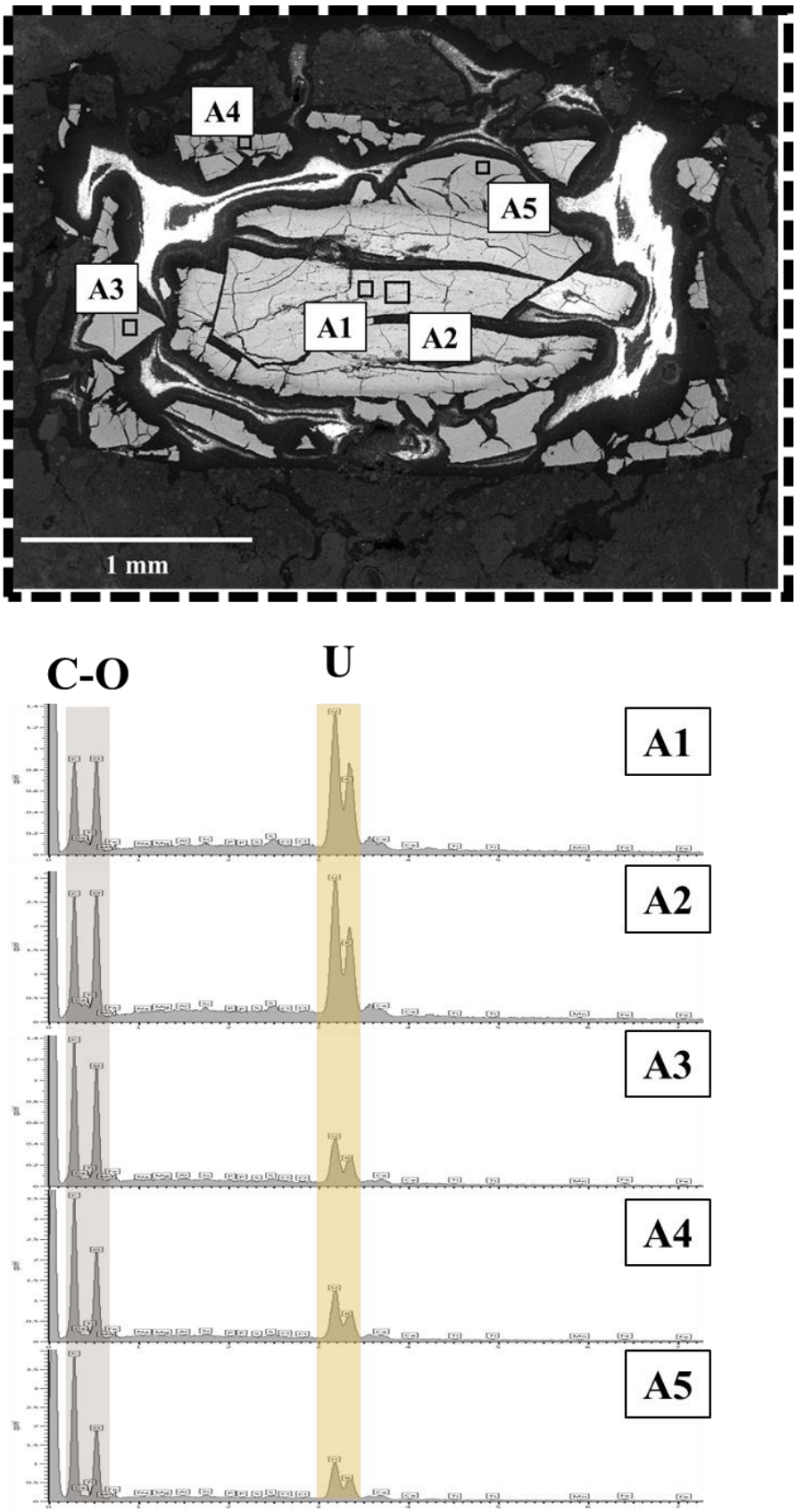



*Figure 86 : Image MEB de la zone A de la Figure 85 (en haut) où sont localisées les cinq zones analysées par EDX (A1-A5) présent en bas de figure. L'encadré jaune focalise la fluorescence de l'uranium (seuil M) et l'encadré gris celles de l'du carbone et de l'oxygène (seuil K).*

Les fluorescences du carbone et de l'oxygène présentent ainsi des rapports différents si l'analyse a été réalisée sur le terme source non altéré (spectres de fluorescence A1 et A2), ou sur les parties foncées périphériques internes (spectres A3 et A5) ou externes (spectre A4) de celui-ci. Ces différents éléments tendent vers une signature caractéristique de la matière organique de type substance humique dans les sols, dans laquelle le ratio C/O dans les chaines carbonées varie classiquement entre 1 et 4[158]. Ces observations confirment donc l'origine organique (humique) de la bande sombre en périphérie du terme source, qui est donc induit par la migration de la MO au sien même de la pastille de métaschoepite en présence de ligands humiques.

### *ii. Analyse MEB et EDX de certaines zones d'intérêts de l'échantillon A2-d*

La Figure 87 regroupe les analyses par imagerie MEB et les EDX de trois points d'intérêts (Zone B, C, et D) de la colonne Sol-E-d lixiviée 24 semaines, indiqués précédemment dans la Figure 85 :

- Le cadre bleu (zone B) montre un grain crayeux riche en Ca où l'uranium est visiblement accumulé très localement dans le milieu matriciel, sur les bords externes du grain. Cette observation suggère que malgré la présence d'un halo de diffusion homogène et pseudo-isotrope pour l'uranium à l'échelle macroscopique (voir Figure 33), ce constat ne se transpose pas à l'échelle microscopique où l'accumulation d'uranium peut être distribuée localement de manière très hétérogène. La distribution de l'uranium dans cette image pourrait provenir de l'écoulement particulier de l'eau autour du grain.
- L'encadré vert (zone C) situé dans une zone du halo externe de diffusion de l'uranium où une forte accumulation d'uranium apparait, les cartographies ont été réalisées sous vide poussé avec une meilleure résolution de la distribution spatiale des éléments chimiques. Tout comme observé dans la Figure 86, cette approche implique des biais, comme observés sur le grain riche en calcium, où la zone claire n'est pas due à la présence d'éléments lourds, mais à la diffusion élastique des électrons incidents entrainant une rétrodiffusion importante en l'absence de forte densité électronique. Sur cette image, l'uranium est observé essentiellement dans le milieu intergranulaire. Cependant, de l'uranium est observé sur le grain riche en fer présent en haut à droite de l'image (mais dont la fluorescence reste moindre que dans la matrice environnante), là où les grains comprenant du calcium ou du silicium ne présentent pas la fluorescence

de l'U. Cela confirme les différentes observations réalisées jusqu'à présent sur les colonnes Sol-E-b et Sol-E-c (voir la Figure 78 et la Figure 82).

- Pour l'encadré jaune (zone D), situé sur la couronne extérieure du halo de diffusion de l'uranium, on identifie comme dans le cas précédent la présence de petits grains siliceux, et d'un grain riche en fer. Cette image montre une densité électronique de l'uranium en périphérie du grain (en bas, et sur le côté haut droit de celui-ci), qui pourrait suggérer un phénomène de sorption. Cependant, la concentration locale de l'uranium autour du grain pourrait être expliquée par d'autres mécanismes physico-chimiques. De nouveau, l'ensemble de ces images montrent que l'uranium ne présente aucune affinité particulière avec les composés contenant du silicium.

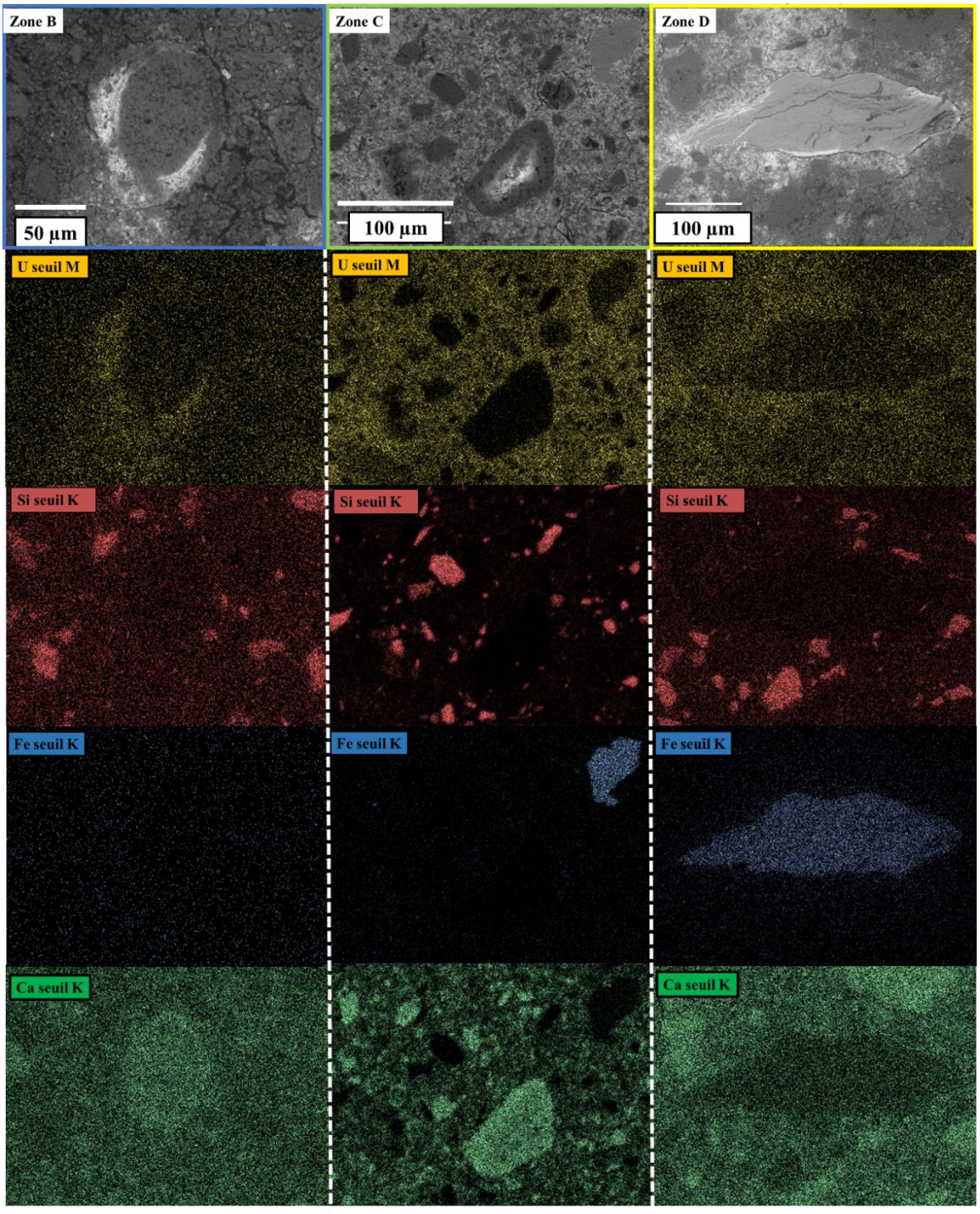



*Figure 87 : Image MEB (en haut) et cartographies EDX de différentes fluorescences d'intérêts provenant de l'échantillon Sol-E-d. Les éléments analysés sont l'uranium, le silicium, le fer, et le calcium (respectivement en jaune, rouge, bleu et vert). La localisation des 3 zones B, C, et D est présentées dans la Figure 85.*

La Figure 88 regroupe des images MEB obtenues au plus fort grossissement disponible réalisé sur des zones sans particularité du halo de migration de l'uranium. Les images présentent une

structure identique à celle décrite en Figure 79. Cet aspect filamenteux serait donc, au fur et à mesure de la lixiviation, la structure macroscopique la plus répandue de l'uranium. Cette structure se retrouve essentiellement sous forme d'agrégats plus ou moins condensés, et essentiellement localisée dans le milieu interstitiel de la matrice. Dans un premier temps observé ponctuellement sur des zones plus ou moins éloignées du terme source, elle est ensuite de plus en plus homogène, avec une distribution globalement isotrope autour de la métaschoepite. L'ensemble des données recueillies met en évidence l'implication centrale de ces structures filamenteuses dans le comportement migratoire de l'uranium.

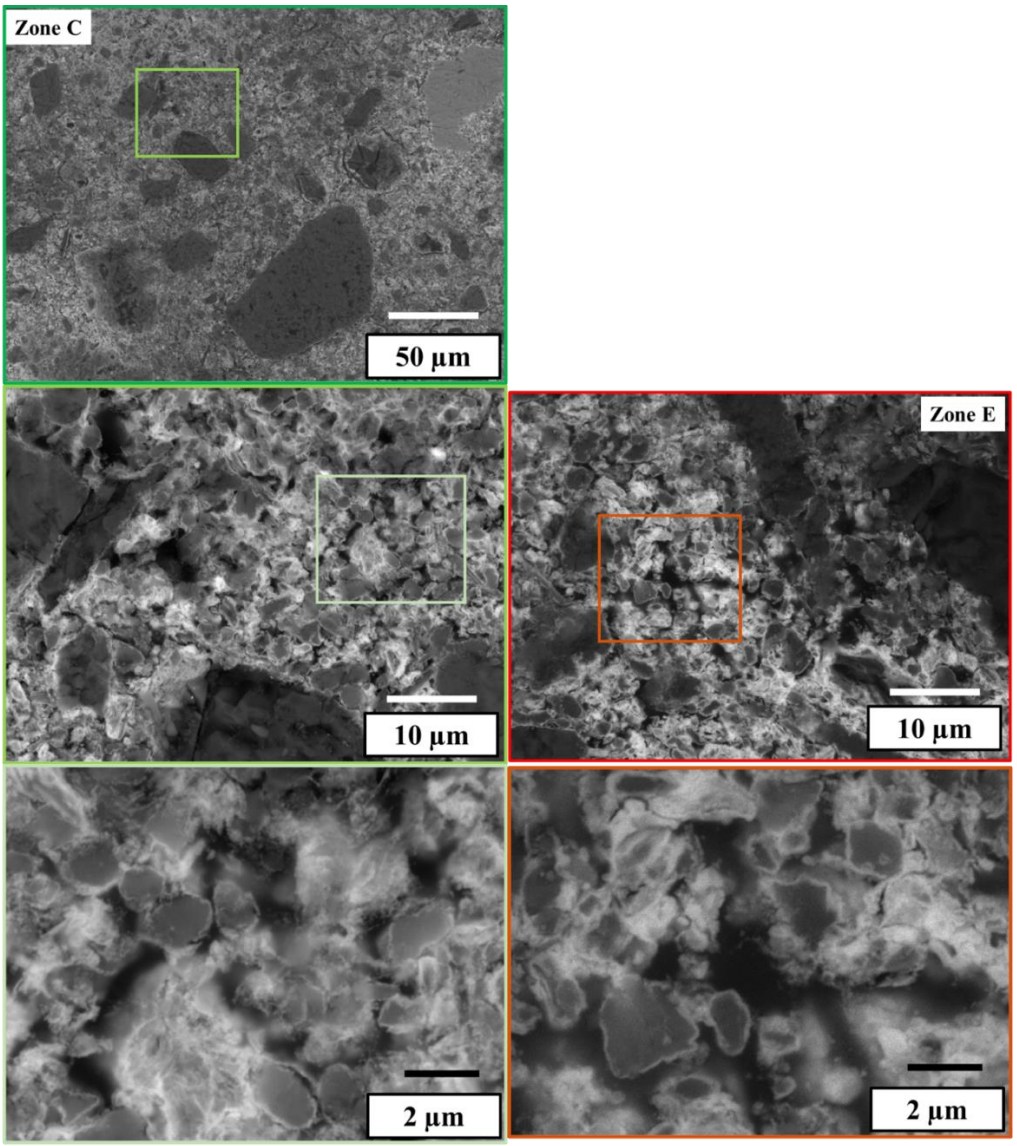



*Figure 88 : Imageries MEB réalisées à différents grossissements sur des zones (zone C et E) sans spécificité du halo diffusif de la colonne Sol-E-d.*

Plusieurs phénomènes ont pu être mis en évidence grâce aux analyses par imageries optiques, MEB, et par EDX :

1) La zone en périphérie interne du terme source présente un halo de couleur foncée dont la taille s'accroit lorsque le temps de lixiviation augmente. Cette zone présente un appauvrissement en uranium par rapport à l'état initial de la pastille de métaschoepite, et est attribuée à une migration de l'uranium conjointe à celle de la matière organique au sein de la pastille de métaschoepite. Cette observation est appuyée par le fait que les colonnes Cal-Ah et Sub-AH, lixiviées avec de l'eau enrichie en matière organique, présentent la même zone sombre. De plus, l'analyse EDX révèle la présence de fer dans ce halo interne, ainsi qu'une signature des fluorescences respectives du carbone et de l'oxygène différente de celle observée sur le terme source intact et pouvant correspondre à la présence de carbone organique.
2) Des points particuliers riches en uranium sont visibles loin de la pastille, mettant en évidence la présence d'accumulation localisée d'uranium, et donc d'hétérogénéités ou de chemins préférentiels dans la migration de l'actinide. Ces points sont observés dès les premières semaines de lixiviation, retraçant une migration rapide de l'uranium dans le milieu matriciel.
3) La fluorescence de l'uranium a été observée sur des grains de fer, parfois éloignés du halo visible par les zones claires des images MEB en mode électron rétrodiffusé (qui est vraisemblablement différent du halo de diffusion). L'accumulation de l'uranium sur des grains d'oxyde de fer, si elle est avérée, pourrait servir d'indicateur de la migration de l'uranium. Bien que statistiquement pauvre à l'heure actuelle, cette piste pourrait être intéressante à développer.
4) Un phénomène diffusif de plus grande portée est constaté lorsque le temps de lixiviation augmente. En effet, un halo sombre riche en uranium se forme autour de la pastille de métaschoepite. À l'échelle micrométrique, voire submicrométrique, l'uranium est distribué dans ce halo essentiellement dans le milieu poreux intergranulaire. La distribution de l'uranium y est globalement homogène, et sa structure présente toujours le même aspect (agrégats filamenteux). Ces structures filamenteuses sont visibles localement dès les premières semaines de lixiviation, puis deviennent prépondérantes lorsque le temps de lixiviation augmente.

Finalement, les différentes observations tendent vers l'hypothèse d'un mécanisme réactionnel où la matière organique interagit avec la métaschoepite. Après complexation, une partie de l'U

associé aux substances humiques du sol migre en dehors du terme source, vraisemblablement par un phénomène « diffusif » tandis que la diffusion des ligands organiques s'étend progressivement vers le cœur de la pastille de métaschoepite. Cette hypothèse explique à la fois la couleur sombre localisée en périphérie de la pastille, la diminution de la teneur en uranium dans cette zone, et l'accroissement de celle-ci dans le halo entourant le terme source. La structure filamenteuse observée serait a priori issue de la complexation de l'U par la matière organique sous forme de structures agrégées, supramoléculaires ou colloïdales entrainant l'aspect filamenteux observable sur les différents grossissements MEB. Au cours de sa migration, la spéciation et le transport de l'U dans le sol en présence de matières organiques pourrait alors être essentiellement régi par celles-ci.

### f) Analyse synchrotron des colonnes de sol

La Figure 89 présente les cartographies de la fluorescence X obtenues pas l'intégration de la raie $L_{\beta 1}$ de l'uranium des colonnes A2-b, A2-c et A2-d (respectivement de haut en bas). Les cartographies sont tracées selon une échelle linéaire (à gauche) ou logarithmique (à droite), accentuant ainsi le contraste de la fluorescence de l'uranium.

Ces cartographies confirment la présence d'U dans un halo diffus autour de chaque pastille. En effet, ce halo est ici visible dès 6 semaines de lixiviation, et c'est principalement sa concentration qui augmente avec le temps. Sa migration n'est cependant pas limitée à la sphère du halo, qui, dans l'échantillon Sol-E-d, est mis en évidence jusqu'à 1 cm de la pastille. Le front de migration observable à l'échelle logarithmique apparait donc plus important que celui observé en MEB. Observation intéressante, la présence de l'uranium dans certains grains de fer discutée dans la Figure 84 (colonne Sol-E-c) est d'autant plus pertinente que les grains contenant de l'U sont localisés dans le halo (grains D et E de la Figure 84) et les trois autres ne présentant pas la fluorescence de l'U (grains A, B et C) sont localisés au-delà du front de migration. Il existe également une zone, entre la pastille et le halo, qui présente une forte diminution de la teneur en uranium.

Par la suite, 5 zones ont été analysées en EXAFS. Ces zones sont :

1) La pastille intacte ;
2) La zone sombre (« halo interne ») située en périphérie du terme source de métaschoepite ;
3) La zone présentant une diminution de la teneur en uranium situé entre le halo externe et la pastille ;
4) Le halo entourant le terme source présentant une forte concentration en uranium ;
5) La zone au-delà du halo.

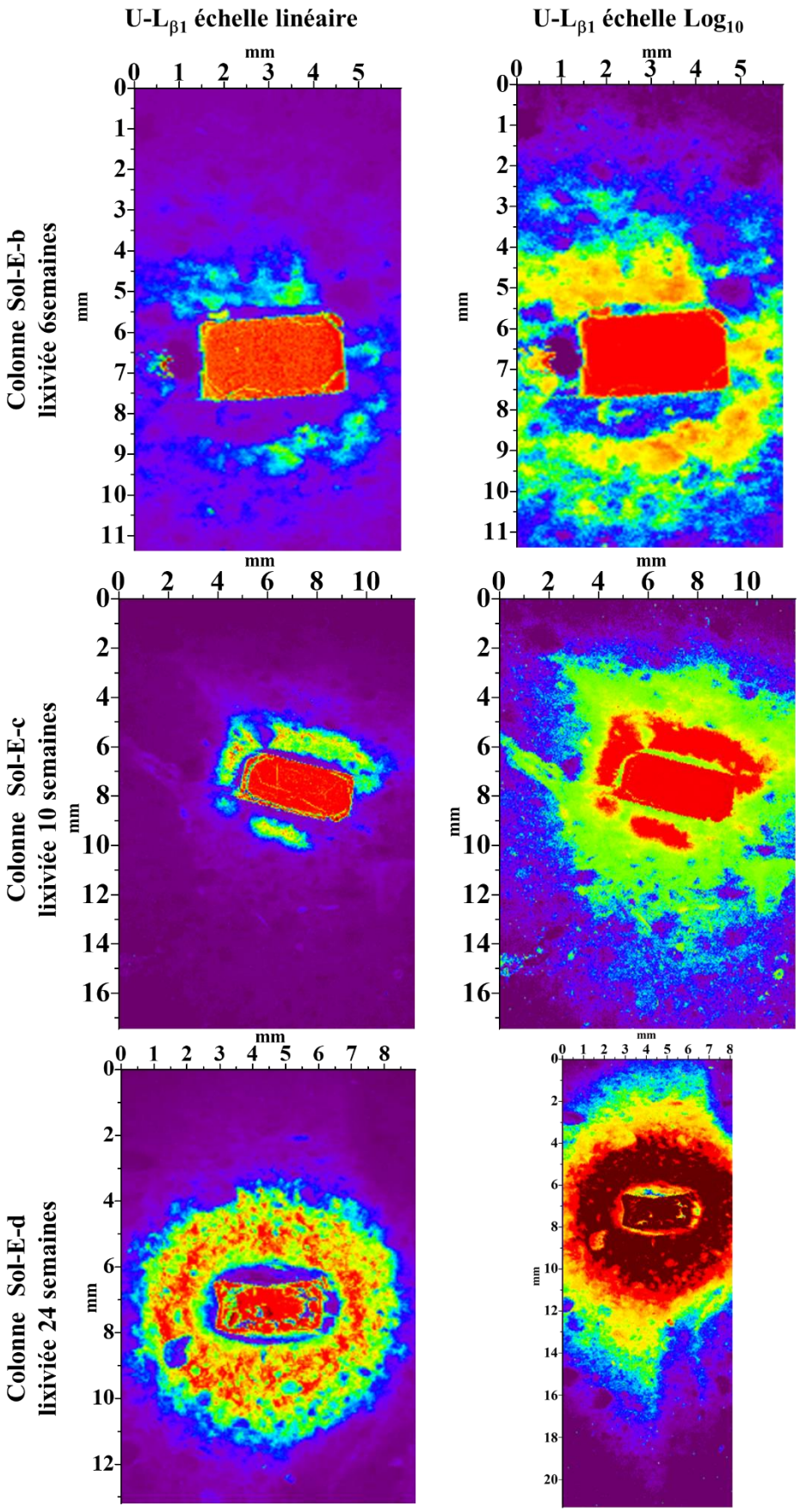



*Figure 89 : Cartographie de la fluorescence X réalisée au seuil $L_{II}$ de l'uranium des colonnes Sol-E b,c et d (respectivement de haut en bas) en échelles linéaire (à gauche) et logarithmique (à droite).*

### *i. Étude du seuil d'absorption des zones d'intérêt de la colonne Sol-E-d*

Les mesures XANES et EXAFS les plus poussées ont été réalisées sur la colonne A2-d, qui, de plus, a été préparée selon le protocole consistant à maintenir une « chaine de froid » depuis l'arrêt de la lixiviation jusqu'à son étude en synchrotron. La Figure 90 localise les cinq zones d'intérêt étudiées, les spectres XANES associés (au centre) et leurs dérivées premières (à droite). Les spectres ont été comparés à une référence d'$U^{+IV}$ (en bleu), et une d'$U^{+VI}$ (en rouge).

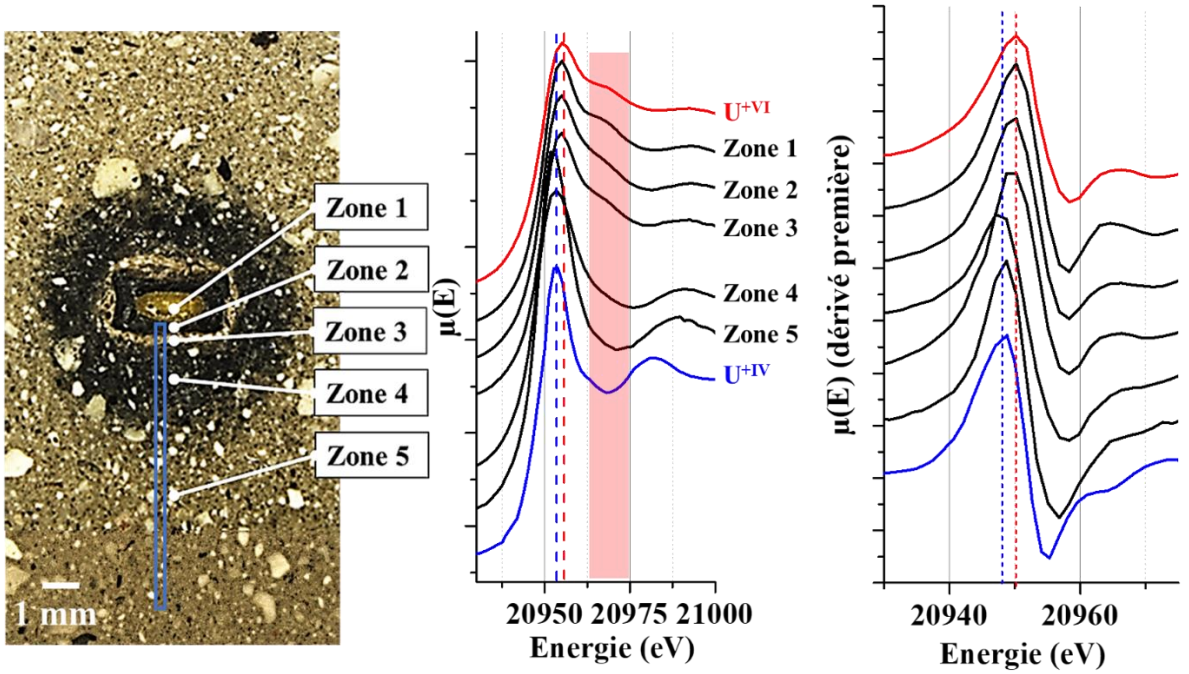



*Figure 90 : Photographie de la colonne Sol-E-d avec le repère des différentes zones d'intérêts (à gauche). Le rectangle bleu présent sur la photographie localise les XANES résolus dans l'espace reportés dans la Figure 91. Au centre sont représentés les XANES réalisés au seuil $L_{II}$ de l'uranium des cinq zones comparées à une référence de $U^{+IV}$ (en bleu) et de $U^{+VI}$ (en rouge). À droite est tracée la première dérivée de ces spectres.*

Les spectres XANES montrent que l'uranium est au degré d'oxydation +VI dans la pastille (zone 1), dans le halo sombre interne (zone 2), et dans l'anneau clair qui fait suite (zone 3). Les spectres XANES montrent également sans ambigüité que l'uranium est au degré d'oxydation +IV dans les zones 4 et 5. En effet, un décalage est constaté au niveau de la raie blanche (pointillés rouges et bleus), notamment lorsque l'on regarde la dérivée du spectre. De plus, la contribution des oxygènes axiaux (encadré rouge) n'est plus visible dans ces deux régions. Il y a donc un mécanisme de réduction de l'uranium dans le système étudié, s'opérant dans la matrice, une fois que l'uranium a migré en dehors du terme source.

Afin de confirmer ces résultats, et notamment d'observer plus finement la réduction $U^{+VI}$ → $U^{+IV}$, l'étude XANES résolu dans l'espace a été appliquée le long de l'axe vertical encadré en bleu dans la Figure 90. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 91.

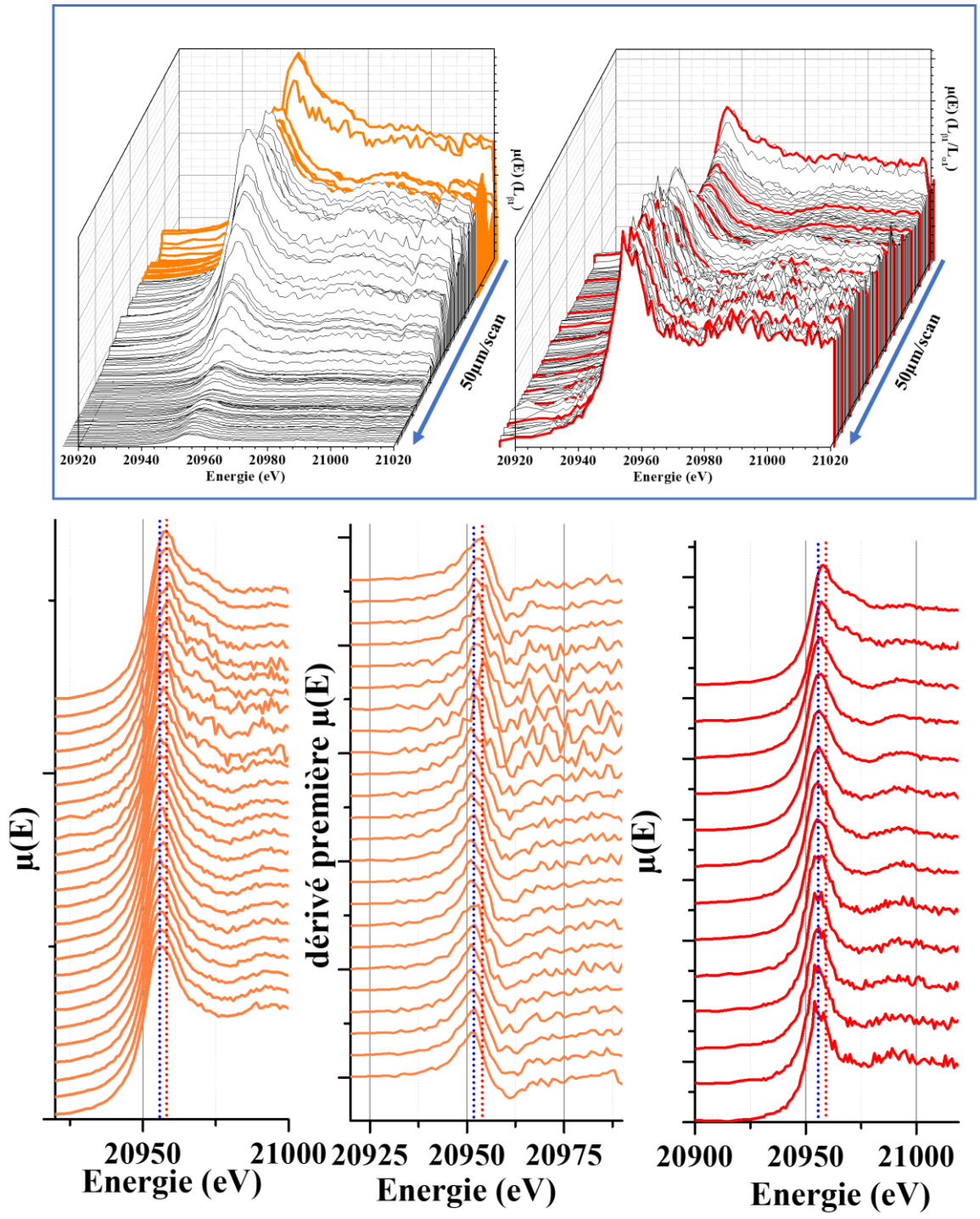



*Figure 91 : XANES résolu dans l'espace (pas de 50µm par spectre) réalisé au seuil $L_{II}$ de l'uranium par intégration de sa raie $L_{\beta 1}$ (en haut, à gauche) et normalisé par sa raie $L_{\alpha 1}$ (en haut à droite. En bas sont représentés en orange les spectres XANES et leurs premières dérivées de la phase de transition entre les zones 2,3 et 4 (transition $U^{+VI}$ → $U^{+IV}$). En rouge sont tracés les spectres XANES chaque 500 µm.*

Sur cette figure, sont représentés les spectres XANES obtenus par acquisition de cartographies à différentes énergies par intégration de la raie $L_{\beta 1}$ de l'uranium (en haut à gauche), et normalisée par sa raie $L_{\alpha 1}$ (en haut à droite). Les spectres XANES et leurs dérivées premières (en bas à gauche et au milieu) proviennent de la phase de transition entre les zones 2, 3 et 4 (transition $U^{+VI} \rightarrow U^{+IV}$) et également repérée par la couleur orange des spectres sur le graphique en haut à gauche de la Figure 91. Les XANES rouges correspondent aux spectres obtenus tous les 500 µm. Ils sont tracés afin d'observer sur de plus grandes distances le degré d'oxydation de l'U. Les pointillés rouges et bleus représentent la position de la raie blanche pour l'U au degré d'oxydation +VI et +IV respectivement. Les résultats montrent que la zone 3 (pauvre en uranium) est bien au degré d'oxydation +VI (notamment par la présence de la contribution des oxygènes axiaux). Bien que bruité, le maximum de la dérivée dans cette région semble montrer une transition vers l'$U^{+IV}$. La zone 4 présente quant à elle une très forte présence d'uranium au degré d'oxydation +IV. En effet, en 50 µm (soit la distance entre deux spectres), l'intensité de fluorescence passe de 6000 coups à plus de 25 000 coups, ce dernier présentant le décalage de la raie blanche caractéristique de l'$U^{+IV}$.

Les spectres XANES tracés en rouge montrent que l'U est, à partir de la zone 4, au degré d'oxydation +IV, quelle que soit la distance du terme source. Afin de comprendre sous quelle forme chimique il se trouve dans les différentes zones prédéfinies, nous avons réalisé une étude complète de la spéciation de l'uranium par analyse EXAFS.

#### *ii. Analyse EXAFS de l'uranium dans la colonne Sol-E-d*

Afin d'améliorer la qualité des spectres EXAFS, le faisceau synchrotron incident a été focalisé sans les miroirs KB, diminuant la résolution spatiale, mais augmentant considérablement le flux de photon. La taille du faisceau ainsi focalisé est de 250x150µm environ. Les résultats EXAFS obtenus pour chaque région d'intérêt sont regroupés dans Figure 92.

La comparaison des spectres EXAFS des zones 1, 2 et 3 montre une évolution des oscillations comprises entre k = 6,5 $Å^{-1}$ et k = 8 $Å^{-1}$, reflétant la réorganisation de la sphère de coordination équatoriale de l'uranyle. Ce changement de spéciation est d'autant plus visible sur la transformée de Fourier des spectres EXAFS, et notamment sur sa partie réelle, où la contribution des oxygènes axiaux (autour de 2 Å sans la correction de phase) est nettement plus importante dans les zones 2 et 3 que dans la zone 1. De plus, la partie réelle montre que la région 2 présente une sphère équatoriale proche du complexe uranyle-acide humique ($UO_2$-AH). Bien que plus bruitée, la zone 3 semble tendre vers une complexation de type tricarbonaté

bidente, notamment du fait que les oxygènes équatoriaux présentent une distance proche des références U-Carb ($UO_2(CO_3)_3^{4-}$) et U-Carb-Ca (liebigite de formule $Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$.

Les données EXAFS de la zone 1 et plus spécifiquement de la 2, montrent deux oscillations absentes des spectres de références, à respectivement 8,5 $Å^{-1}$, et 10 $Å^{-1}$. Ces deux oscillations sont particulièrement marquées sur l'EXAFS de la zone 4.

Les spectres des régions 4 et 5, où l'U est au degré d'oxydation +IV, ont une allure qui est proche, mais présentent une différence principalement visible sur la transformée de Fourier autour de R+Φ = 3,8 Å. En effet, la TF de la zone 4 présente une contribution qui n'est pas constatable sur la TF de la zone 5. Cette contribution est également observable sur le spectre de référence $U^{+IV}O_2$. Il peut être important de noter que ces trois spectres ne présentent pas la contribution des oxygènes axiaux caractéristique de $U^{+VI}$ à R+Φ= 1,5 Å.

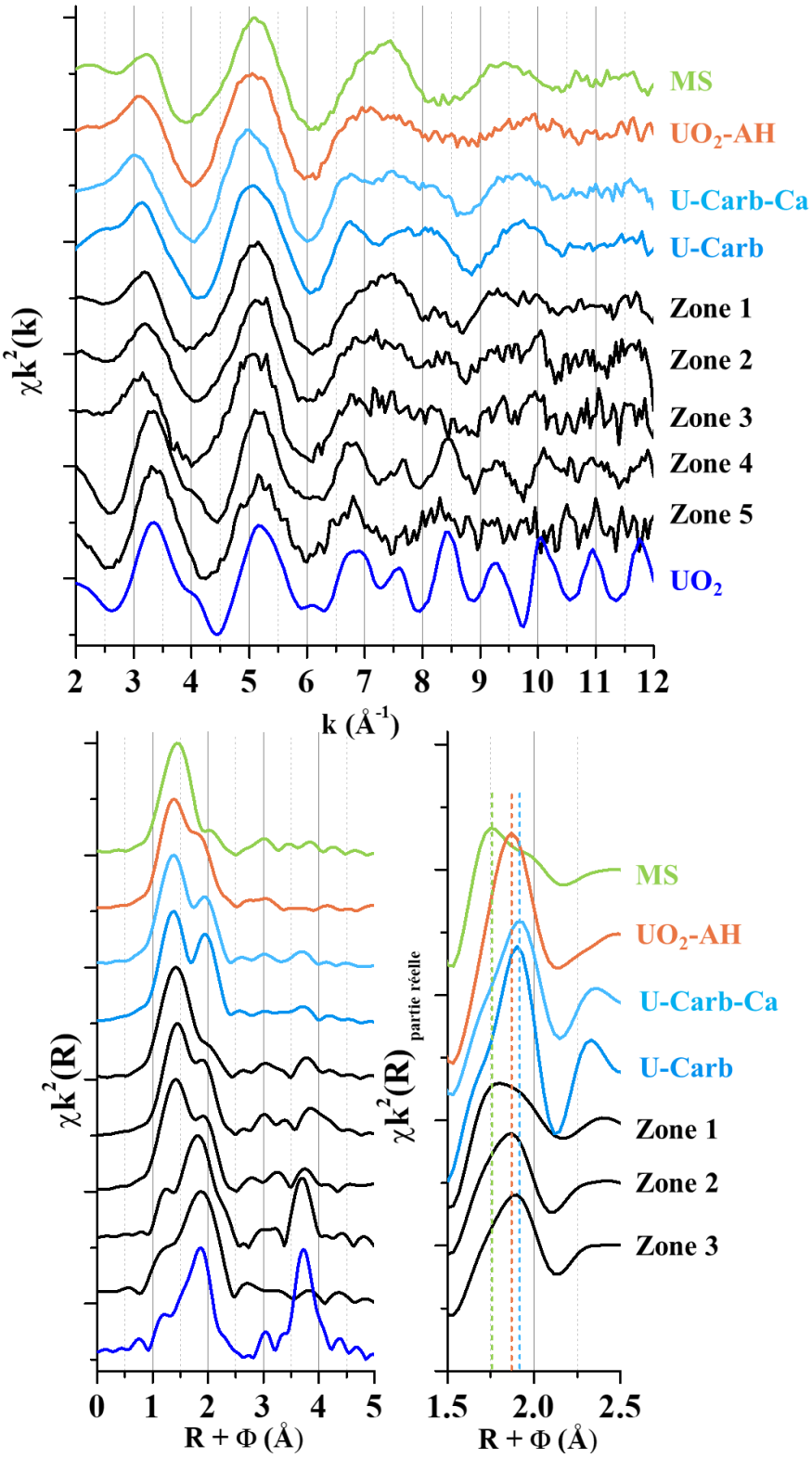



*Figure 92 : En haut : Spectres EXAFS réalisés au seuil $L_{II}$ de l'uranium des 5 zones d'intérêts (en noir) comparait aux spectres de référence de la métaschoepite, du complexe U-AH, de la liebigite (U-Carb-Ca), du complexe aqueux $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ (U-Carb), et de $U^{+IV}O_2$ (en vert, marron, bleu clair, bleu foncé, et bleu marine respectivement). En bas : transformée de Fourier associée à chacun des spectres. À droite est tracée la partie réelle des trois premières zones afin de mettre en évidence l'évolution de la première sphère de coordination équatoriale de l'uranyle.*

### *iii. Ajustement des données EXAFS de l'uranium dans les colonnes de sol*

L'ajustement réalisé sur les zones 1 et 2 est présenté en Figure 93. En haut sont regroupé le spectre EXAFS et l'ajustement, et en bas la transformée de Fourier avec la partie réelle des principales contributions. Les paramètres utilisés sont regroupés dans le Tableau 14.

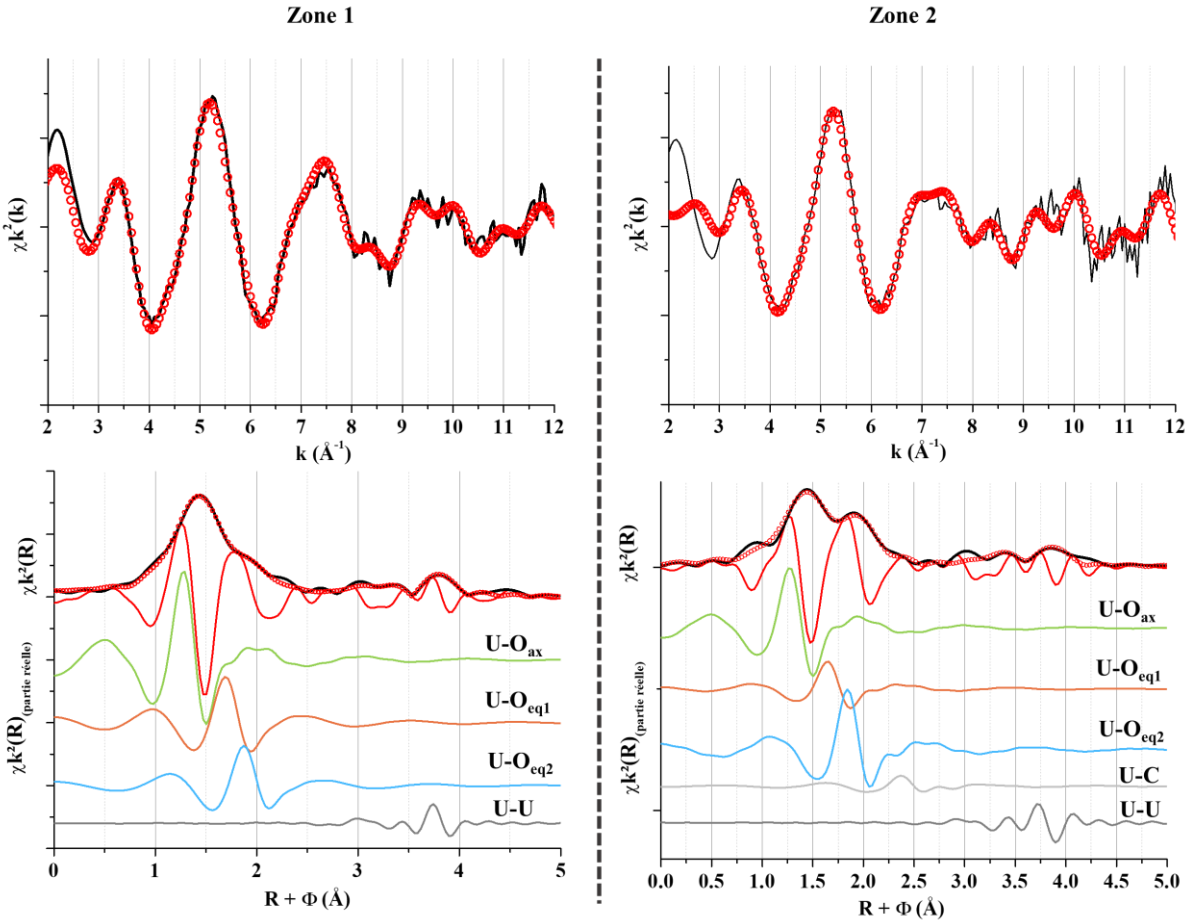



*Figure 93 : Haut : Spectre EXAFS des zones 1 (gauche) et 2 (droite) en noir avec l'ajustement associé (cercle rouge). Bas : Représentation de la partie réelle de la transformée de Fourier ainsi que les contributions principales.*

Les résultats de l'ajustement de la zone 1 montrent sans surprise un environnement chimique de l'uranium identique à celui de la métaschoepite. Les petites variations observées sur le nombre de voisins peuvent provenir des 24 semaines de lixiviation de la pastille, qui a pu modifier sa spéciation.

La zone 2 présente quant à elle un environnement chimique à l'intermédiaire entre la métaschoepite et le complexe U-AH. On y retrouve ainsi la contribution de l'uranium à 3,9 Å,

mais également des oxygènes équatoriaux distants de 2,37 Å. La faible distance observée à 2,18 Å pourrait être attribuée à des groupements hydroxyles présents dans la métaschoepite, qui seraient plus proches de l'uranium du fait de la complexation par la matière organique.

*Tableau 14 : Paramètres d'ajustements utilisés sur les zones 1 et 2 (respectivement en haut et en bas)*

| | Qualification | N | R (Å) | $\sigma^2$ (Å$^2$) | $E_0$ (eV) | $\sigma_0^2$ | R-factor (%) | $\chi^2_{red}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zone 1 | U_Oax | 2* | 1,81 ± 0,01 | 0,006 | | | | |
| | U_Oeq1 | 2,4 ± 0,1 | 2,23 ± 0,01 | 0,010 | | | | |
| | U_Oeq2 | 2,5 ± 0,1 | 2,43 ± 0,01 | 0,010 | 2,8 | 1,05 | 1,1 | 5,74 |
| | U_U | 1,3 ± 0,1 | 3,88 ± 0,01 | 0,005 | | | | |
| | U_Oax_DM | 4 | 3,62 ± 0,01 | 0,011 | | | | |
| Métaschoepite synthétique | U-Oax | 2 | 1,82 ± 0,01 | 0,004 | | | | |
| | U-Oeq1 | 2,8 ± 0,2 | 2,24 ± 0,01 | 0,007 | | | | |
| | U-Oeq2 | 1,9 ± 0,2 | 2,44 ± 0,01 | 0,007 | 0,88 | 1 | 0,8 | 7,3 |
| | U-U | 4,6 ± 0,3 | 3,86 ± 0,02 | 0,024 | | | | |
| | U-Oax_MD | - | 3,63 | 0,008 | | | | |

| | Qualification | N | R (Å) | $\sigma^2$ (Å$^2$) | $E_0$ (eV) | $\sigma_0^2$ | R-factor (%) | $\chi^2_{red}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zone 2 | U_Oax | 2* | 1,82 ± 0,01 | 0,0058 | | | | |
| | U_Oeq1 | 1,3 ± 0,1 | 2,18 ± 0,01 | 0,0054 | | | | |
| | U_Oeq2 | 3,7 ± 0,1 | 2,37 ± 0,01 | 0,0054 | | | | |
| | U_C | 1,85 ± 0,1 | 2,94 ± 0,01 | 0,059 | 8,3 | 0,80* | 2,0 | 3,32 |
| | U_U | 1,7 ± 0,1 | 3,90 ± 0,01 | 0,0028 | | | | |
| | U_Oax_DM | 4 | 3,64 ± 0,01 | 0,0117 | | | | |
| | U_COdist | 1,85 ± 0,1 | 4,21± 0,01 | 0,0040 | | | | |

Les ajustements réalisés sur les spectres EXAFS des zones 4 et 5 sont représentés respectivement à gauche et à droite de la Figure 94. La transformée de Fourier associée ainsi que les différentes contributions sont tracées en dessous. Le Tableau 15 regroupe les valeurs des paramètres utilisées lors de l'ajustement. L'uranium présent dans la région 4, donc dans le halo où il a un aspect filamenteux, a un environnement chimique constitué d'une première sphère de coordination composée d'oxygènes (2,37 Å), puis d'une seconde d'uranium (3,86 Å). Une troisième contribution constituée d'oxygène (à 4,43 Å) est également mise en évidence. La présence d'atomes d'U autour de l'atome absorbeur montre une forme chimique condensée, typique de l'uraninite $UO_2$. Cette forme condensée se retrouve également dans des colloïdes d'$U^{+IV}$.

L'ajustement réalisé sur les données EXAFS de la zone 5 montre qu'une seule contribution est observable, en considérant le bruit du spectre. Les contributions observables sur la transformée de Fourier, notamment à 3 Å et 3,8 Å, n'ont pas fait l'objet d'investigation. Leurs amplitudes ne sont en effet pas supérieures au niveau du bruit.

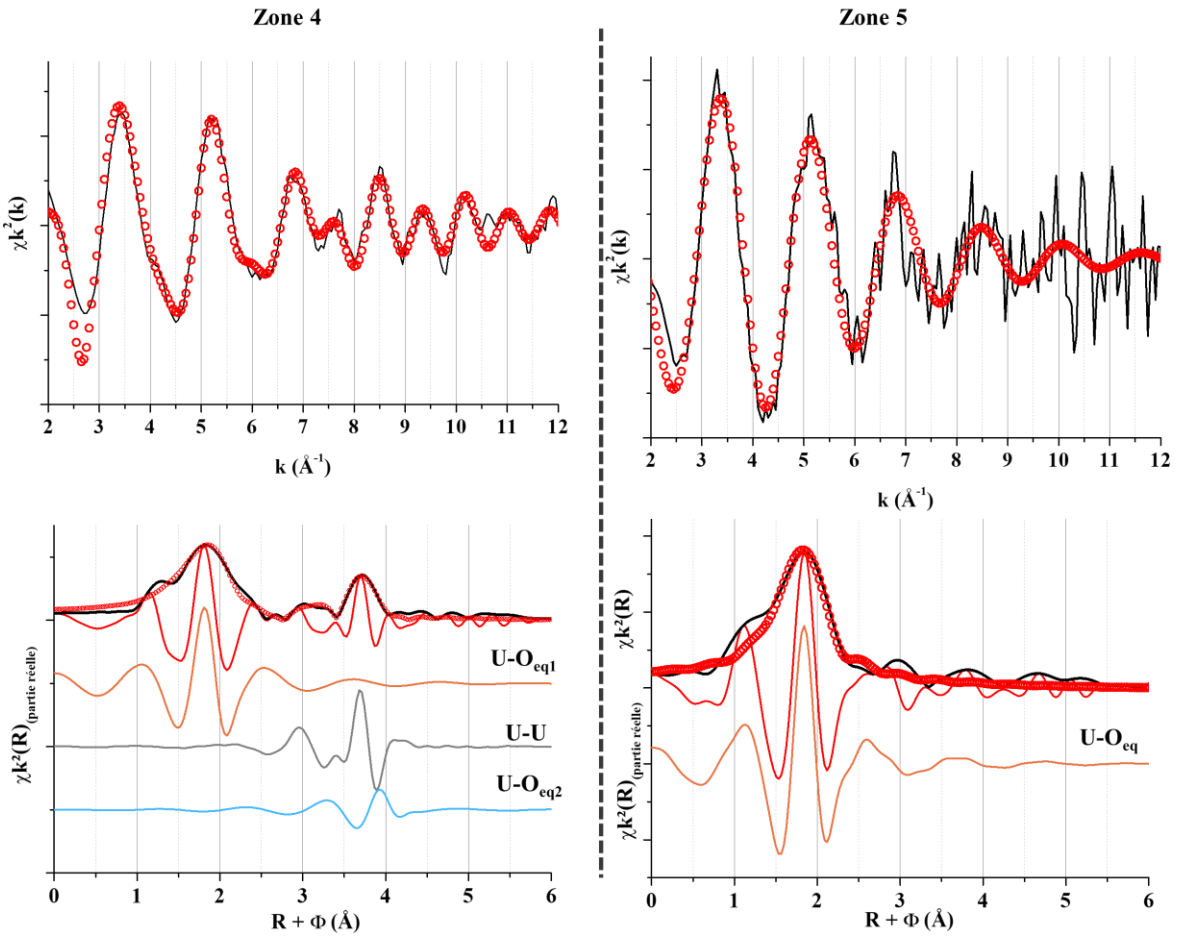



*Figure 94 : Gauche : Spectre EXAFS de la zone 4 (gauche) et 2 (droite) en noir avec le fit Artémis associé (cercle rouge). Droite : Représentation de la partie réelle de la transformée de Fourier ainsi que les contributions principales. Bas : tableau regroupant les paramètres de fit obtenus à partir du logiciel Artémis.*

Les paramètres d'ajustement montrent que dans la zone 5 l'uranium est entouré de 8 atomes d'oxygène distants de 2,37 Å. Cette forme chimique de l'uranium a été reportée notamment par Bower *et al.*[98] qui observent également de l'$U^{+IV}$ dans une colonne de sol naturel contenant de la métaschoepite (dispersée à une hauteur définie) et lixiviée par de l'eau enrichie en donneur d'électrons. Leurs résultats montrent une forme condensée de l'uranium où la contribution U-U est mise en évidence, et où celle-ci n'est plus observable lorsque la distance au terme source est suffisamment importante. Ces deux formes chimiques sont associées à une forme condensée

type uraninite (zone 4), et la seconde à un monomère d'$U^{+IV}$ de type U-$OH_4$. Nos observations sont cohérentes avec celles de Bower et al.[98], car la non-observation de la contribution U-U autour de l'atome absorbeur montre que l'$U^{+IV}$ se trouve sous forme décondensée dans les parties les plus externes du halo de diffusion.

*Tableau 15 : Paramètres d'ajustements utilisés sur les zones 4 et 5 (respectivement en haut et en bas)*

| | Qualification | N | R (Å) | $\sigma^2$ (Å$^2$) | $E_0$ (eV) | $\sigma_0^2$ | R-factor (%) | $\chi^2_{red}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zone 4 | U_Oeq | 6 ± 0,3 | 2,37 ± 0,01 | 0,012 | | | | |
| | U_U | 9,9 ± 1,0 | 3,86 ± 0,01 | 0,010 | 5,1 | 0,92 | 2,6 | 14,55 |
| | U_Oeq2 | 17 ± 5 | 4,43 ± 0,01 | 0,014 | | | | |
| $UO_2$ | U_Oeq | 8 | 2,37 | - | | | | |
| | U_U | 12 | 3,87 | - | - | - | - | - |
| | U_Oeq2 | 24 | 4,53 | - | | | | |

| | Qualification | N | R (Å) | $\sigma^2$ (Å$^2$) | $E_0$ (eV) | $\sigma_0^2$ | R-factor (%) | $X^2_{red}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zone 5 | U_Oeq | 8 | 2,37 ± 0,02 | 0,010 | 2,0 | 1 | 2,4 | 7,9 |

Les investigations menées sur la spéciation de l'uranium ont apporté des résultats particulièrement intéressants qui soulèvent un bon nombre d'interrogations, notamment au niveau des mécanismes mis en jeu. L'étude a été réalisée sur les 5 zones d'intérêt présentant des caractéristiques distinctes, réparties le long d'un profil radial de migration :

**Zone 1** : L'uranium est sous forme de métaschoepite, bien qu'il ait pu, au cours des 6 mois de lixiviation et d'altération *in situ*, avoir subi un léger réarrangement du nombre d'atomes d'oxygène présents dans sa sphère de coordination équatoriale.

**Zone 2 :** L'uranium présente une spéciation intermédiaire entre le terme source et le complexe U-AH (ou un mélange des formes chimiques). Les spectres EXAFS montrent en effet une contribution U-U aux alentours de 3,9 Å, mais également une contribution plus importante des oxygènes équatoriaux. L'ensemble des données recueillies montre que cette zone contient de la matière organique, qui migre à l'intérieur de la pastille au fur et à mesure que le temps de lixiviation augmente.

**Zone 3** : Cette zone présente une forte diminution de l'intensité de fluorescence de l'uranium, qui n'est, à ce jour, pas expliquée. L'U présent dans cette zone est au degré d'oxydation +VI a une spéciation proche de celle observée dans la zone 2, avec potentiellement un léger réarrangement de la sphère de coordination équatoriale qui tendrait vers un environnement tricarbonaté (ou tricarboxylé) bidente.

**Zone 4** : Cette zone présente une forte teneur en uranium, bien supérieure à celle observée en zone 2. L'analyse XANES résolue dans l'espace a montré que la transition entre ces deux zones était brutale, et le changement de l'intensité de fluorescence et de spéciation s'opère sur 50 voire 100 µm tout au plus. L'uranium présent dans cette zone est au degré d'oxydation +IV et l'ajustement des données EXAFS a permis de mettre en évidence une contribution U-U importante aux alentours de 3,9 Å. Cette observation montre une forme condensée de l'U, typique de la précipitation d'uraninite, qui pourrait être sous forme particulaire.

**Zone 5** : Cette zone présente une forte diminution de la fluorescence de l'U, est n'est observable en cartographie par fluorescence X qu'en passant à échelle logarithmique. L'uranium est également au degré d'oxydation +IV dans cette zone, mais il ne présente pas de contribution U-U. Cette forme non condensée pourrait être interprétée comme une forme colloïdale (oxy-hydroxy) très désordonnée.

Nous avons donc un système où l'uranium migre localement bien plus que dans toutes les autres colonnes analysées. De plus, un mécanisme de réduction de l'U est mis en jeu dont l'origine reste à expliquer. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

1) La réduction de l'uranium est induite par réaction redox avec le fer $Fe^{2+}$, qui a été observée par analyse EDX dans la zone 2. Il y aurait donc un premier mécanisme entrainant la migration de l'uranium, puis celui-ci subirait une réduction due à la présence de $Fe^{+II}$ dans la matrice selon la réaction : $U^{+VI} + 2\ Fe^{+II} \rightarrow U^{+IV} + 2\ Fe^{+III}$. Pour rappel, le potentiel standard du couple $Fe^{+III}/Fe^{+II}$ est de 0,77 V, et celui du couple $UO_2^{2+}/U^{+IV}$ est de 0,33 V. Dans le cadre de cette hypothèse, l'étude de la spéciation du fer devrait permettre de mettre en évidence ce changement de degré d'oxydation.
2) L'activité microbienne peut entrainer la réduction de l'uranium. Une fois dans la matrice, celui-ci serait donc incorporé est réduit par des bactéries naturellement présentes dans le milieu. Cependant, une étude avec du sol stérilisé avant sa mise en colonne permettrait de réfuter cette hypothèse.
3) La troisième hypothèse avancée implique de considérer notre système comme étant anoxique, où l'oxygène de l'air ne peut pas rentrer dans la colonne du fait de sa saturation en eau. L'oxygène initialement dissous dans l'eau serait consommé dans les premiers centimètres de sol, avant le terme source. Dès lors, les conditions chimiques autour de la métaschoepite seraient anoxiques et induiraient une réduction de l'uranium.

Pour tester les deux premières hypothèses, la colonne Sol-E-c a été analysée au synchrotron au seuil K du fer afin de voir son degré d'oxydation, et donc de voir cet élément est impliqué dans la réduction de l'uranium. Afin d'apporter de plus amples arguments à l'hypothèse 2, du sol a été préalablement bouilli à 100 °C pendant plusieurs heures avant d'être séché à l'étuve puis utilisé en tant que phase stationnaire dans une colonne. Bien que nous n'ayons pas eu le moyen de mesurer la concentration microbienne avant et après l'opération de stérilisation, nous partons du postulat que la diminution de l'activité microbienne a été suffisante.

### g) Analyse au seuil K du fer de la colonne Sol-E-c

La Figure 95 présente les résultats obtenus lors de l'analyse au seuil du fer de la colonne A2-c. La cartographie de fluorescence sur la raie $K_{\alpha 1}$ du fer (en haut à gauche) a été acquise avec un détecteur silicium à dérive (SDD) à 4 éléments (Vortex), ayant une meilleure efficacité et résolution dans la gamme d'énergie étudiée. Afin de minimiser la fluorescence parasite du fer environnant, des écrans de plomb ont été mis en place. Les cartographies obtenues

respectivement par l'intégration de la raie de fluorescence $M_{\alpha 1}$ de l'uranium et de la $K_{\alpha 1}$ du calcium, ainsi que la photographie optique sont aussi indiquées sur la figure (en haut à droite). La zone 2 présentant un intérêt particulier a été délimitée par un trait noir. Ainsi, comme pour les analyses EDX, ici aussi la présence du fer dans cette zone d'interface est mise en évidence.

Les spectres XANES du fer présenté en bas de la figure sont similaires, quel que soit le point analysé (localisé dans les zones 1 à 5). La comparaison de ces spectres avec des références directement tirées de la base de données de l'IXAS (*International X-ray Absorption Society*) montre que le fer est au degré d'oxydation +III. Il présente un seuil identique à un oxyhydroxyde de fer ($Fe^{+III}OOH$), et est proche d'une structure de type goethite.

L'hypothèse selon laquelle le fer(II) serait à l'origine de la réduction de l'uranium ne peut donc être validée.

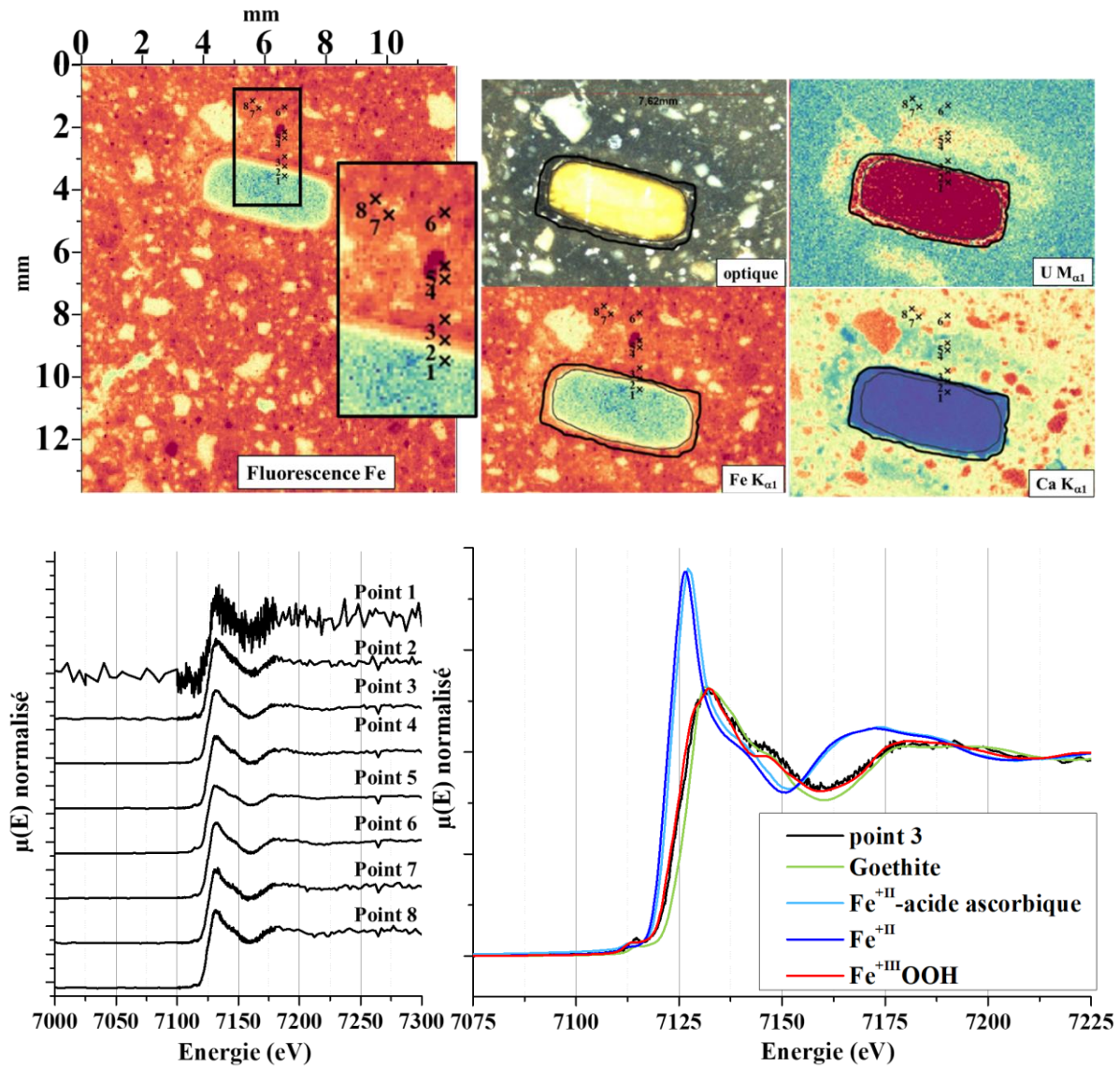



*Figure 95 : Cartographie réalisée au seuil K du fer de la raie de fluorescence $K_{\alpha 1}$ (en haut) de l'échantillon de colonne Sol-E-c. À titre de comparaison, son également présentées la photographie optique de la pastille de métaschoepite la fluorescence $M_{\alpha 1}$ du l'uranium, et la $K_{\alpha 1}$ du calcium. Le tracé noir délimite la zone 2. En bas sont tracés les spectres EXAFS du fer des 8 points d'intérêts (à gauche), et comparé avec des spectres de références de certains composés de fer.*

### h) Colonne de sol stérilisée

La Figure 96 regroupe à la fois la photographie de l'échantillon d'une colonne dont la matrice a été préalablement stérilisée (dans l'eau bouillante pendant plusieurs heures), et qui a été lixiviée 10 semaines, sa cartographie de fluorescence X obtenue par l'intégration de la raie $L_{\beta 1}$ de l'uranium, les XANES et leurs dérivées premières de 6 points compris dans les régions 1 à 4. L'échantillon a été gardé à basse température de l'arrêt de la lixiviation jusqu'à son analyse en synchrotron.

Les deux images présentent une zone riche en $U^{+IV}$ en dehors de la pastille ayant une direction préférentielle (contrairement aux autres colonnes), qui est orientée dans le sens de la lixiviation. Il est à préciser que le débit d'arrosage de cette colonne était identique aux autres colonnes. Cette observation n'est pas corrélée avec la présence d'une zone homogène de couleur foncée en périphérie de la pastille de métaschoepite.

L'analyse des spectres XANES acquis sur différents points présentés sur le grossissement de la cartographie XRF montre que l'uranium est au degré d'oxydation +IV dans la zone externe riche en U. Malgré la stérilisation de la matrice à 100 °C pendant plusieurs heures, la réduction de l'$U^{+IV}$ est toujours visible, mais présente un axe préférentiel non observé dans les autres colonnes de sol analysées. Plusieurs hypothèses peuvent dès lors être avancées :

1) La réduction n'est pas induite par l'activité microbienne du sol.
2) La réduction de l'uranium est bien induite par l'activité microbienne, qui n'a pas été suffisamment inhibée pour supprimer le phénomène. L'axe de migration et de réduction préférentiel observé peut alors être expliqué par la préparation de la colonne. En effet, la partie supérieure de celle-ci (correspondant à la matrice située au-dessus de la pastille de métaschoepite) est positionnée après le placement du terme source. Ce pourrait être un biais de préparation, où le développement microbien a été favorisé à l'une des étapes du protocole.

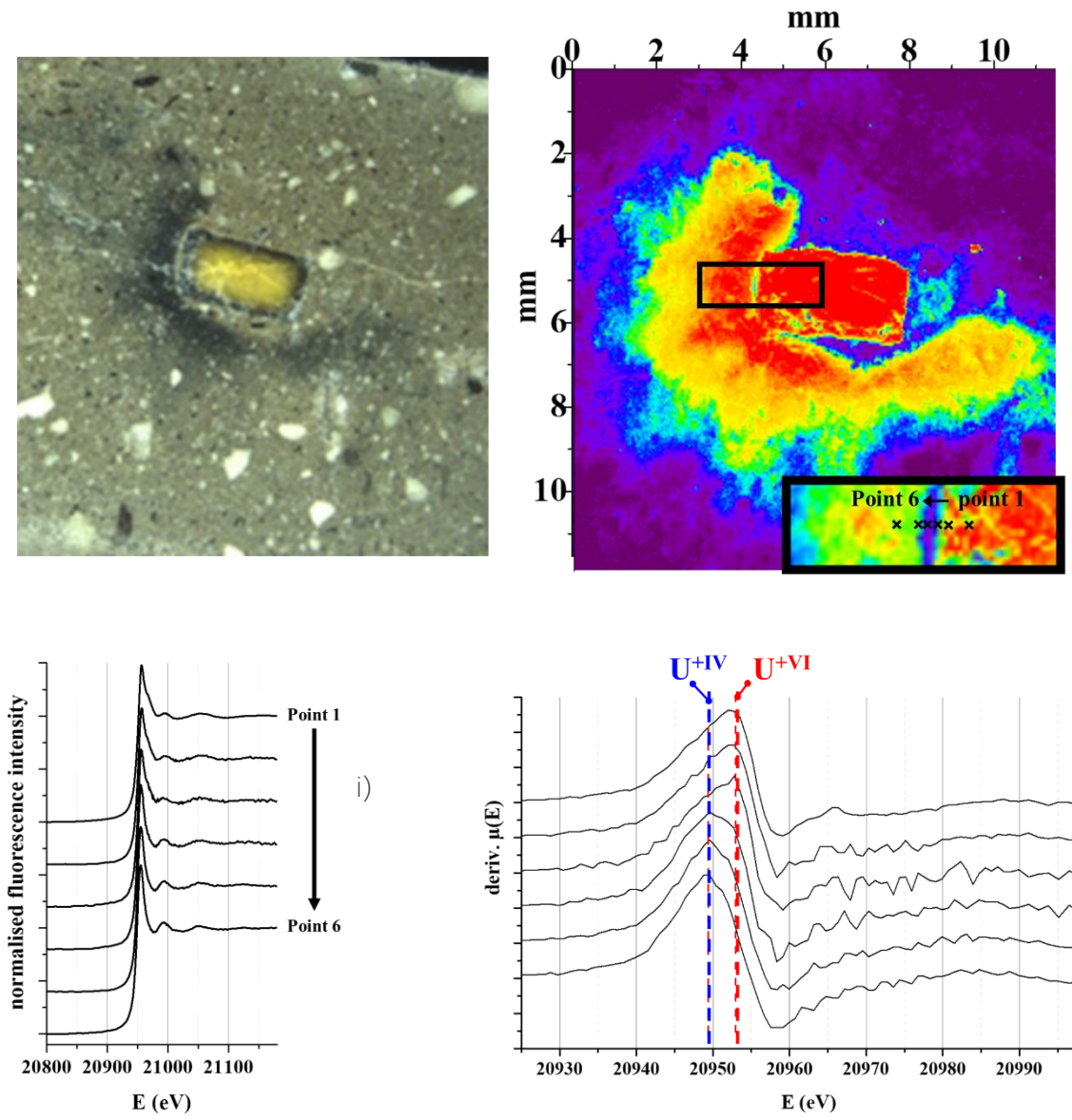



*Figure 96 : Photographie optique et cartographie de la fluorescence X réalisée au seuil LII de l'uranium de la colonne de sol stérilisée (en haut). En bas sont présentés les spectres XANES et sa dérivée première des 6 points analysés.*

# VI. Conclusion générale de l'étude de la spéciation de l'uranium dans des colonnes lixiviées

Au cours de cette partie, nous avons étudié le comportement de l'uranium dans un système dynamique consistant à lixivier un terme source (pastille de métaschoepite ou fragment d'uranium métal) positionné dans une colonne dont la phase stationnaire est constituée d'une matrice carbonatée. L'approche générale a été de partir d'un modèle simple, puis de le complexifier afin de tendre vers un système proche des conditions naturelles observées dans le site d'étude. Dans cette optique, principalement deux paramètres ont été modifiés : la nature de la matrice et la nature de la solution lixiviante.

Dans le cas du modèle le plus simple, qui correspond à une matrice constituée de calcite pure (>99,9 %) et lixiviée avec de l'eau distillée à l'équilibre atmosphérique, deux termes sources différents ont été utilisés. Le premier est un fragment d'uranium métallique directement introduit dans la colonne, qui a été ensuite été analysée après un an de lixiviation. Les mesures ont montré que celui-ci avait été bien altéré du fait de sa migration au sein de la colonne (mesures ICP-MS dans le lixiviat). Les spectres XANES et EXAFS n'ont cependant pas permis d'observer une couche oxydée à l'interface entre l'$U^0$ et la matrice.

Plusieurs colonnes ont ensuite été constituées d'un terme source de métaschoepite et d'une phase stationnaire de calcite. La spéciation de l'uranium semble être de type tricarbonatée bidente (structure type liebigite) lorsque celui-ci migre dans la colonne. Ce résultat était prévisible d'un point de vue thermodynamique, du fait de l'environnement aqueux riche en carbonate dissous.

La complexification du système en modifiant la nature de matrice (passant de la calcite à une craie saine issue du substrat géologique) n'a montré aucun changement significatif de la spéciation de l'uranium par analyse EXAFS.

Lorsque l'eau de lixiviation a été dopée en acides humiques, une zone sombre se forme en périphérie de la pastille, mettant en évidence une interaction forte entre les AH et la métaschoepite. Ce phénomène est également corrélé avec l'apparition d'une auréole autour du terme source, observable par intégration de la raie de fluorescence $L_{\beta 1}$ de l'U. Cette première observation suppose que la matière organique intervient à deux niveaux, le premier étant sa migration au sein de la pastille de métaschoepite, et le second, le transport de l'uranium à l'extérieur du terme source. De plus, cette auréole est visible dans toutes les directions.

Les colonnes constituées de la matrice « sol » se sont avérées particulièrement intéressantes, notamment par la mise en évidence de phénomènes, à notre connaissance, jamais rapportés dans la littérature. Tout d'abord, la zone en bordure de pastille est plus importante que celles constatées dans les colonnes de calcite ou de craie lixiviées avec des acides humiques. Ces zones sombres en périphérie de la pastille de métaschoepite sont observables dès les premières semaines de lixiviations et s'accroissent avec le temps, ce qui est corrélé avec la présence importante (≈ 4,5 %) de matière organique dans la matrice. L'imagerie MEB a permis de montrer que la teneur en U était plus faible dans cette zone, confirmant le transport de l'uranium par l'action de la matière organique. L'analyse de la formation du halo autour de la pastille met en avant deux mécanismes distincts. Le premier est la présence de chemins préférentiels où l'U migre rapidement avec des teneurs bien plus importantes que dans les autres colonnes étudiées. L'observation par microscopie électronique montre que ces zones riches en uranium peuvent être de natures différentes. L'uranium se localise essentiellement dans la macroporosité intergranulaire de la matrice, sans s'associer aux phases silicatées. Dans cet espace intergranulaire, l'uranium est observable sous une forme filamenteuse. Avec le temps, il semble que l'U subisse un phénomène de transport diffusif isotrope, mais également une généralisation de cette structure qui se répand dans l'ensemble du halo.

L'étude de la spéciation de l'U dans les colonnes de sol a mis en évidence sa réduction en $U^{+IV}$ dans le halo externe le plus éloigné de la pastille de métaschoepite. Cependant, cette réduction n'est pas observée dans la zone sombre en en bordure de pastille. Outre sa réduction, l'analyse EXAFS montre que l'uranium a une contribution U-U, caractéristique des phases condensées, comme peut l'être l'uraninite. Au-delà, l'U est également au degré d'oxydation +IV, mais ne présente pas cette contribution et se présente sous forme décondensée. L'observation la plus troublante reste la mise en évidence d'une zone comprise entre le terme source et le halo qui montre une diminution drastique de l'intensité de fluorescence, et donc une région contenant moins d'uranium. Il n'y a donc pas de continuité dans la migration, contrairement à ce à quoi on pourrait s'attendre. Il existe dès lors un mécanisme, ou un ensemble de mécanismes, engendrant l'exclusion de l'uranium dans cette zone, et à ce jour aucune hypothèse n'a pu être avancée pour expliquer ce phénomène.

Plusieurs hypothèses ont été testées afin de déterminer l'origine de la réduction de l'uranium dans la matrice « sol ». La mise en évidence de la présence de fer dans le cortex a poussé à étudier la spéciation de celui-ci. Finalement, l'analyse XANES n'a pas montré de présence de $Fe^{+II}$ qui aurait pu être le réducteur de l'uranyle. Une seconde approche a consisté à stériliser le

sol avant de s'en servir en tant que phase stationnaire dans une colonne. De l'U au degré d'oxydation +IV est toujours observé avec un halo non isotrope. De nombreuses questions restent donc ouvertes, et nécessiteront de plus amples investigations pour pouvoir y répondre.

Ce travail aura également servi à développer la technique de cartographie de la fluorescence X sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, qui, au fur et à mesure des différentes sessions d'analyses et des essais/erreurs inhérents, a permis de rendre l'analyse routinière et fiable. De plus, certaines approches, notamment celle de la cartographie XANES, ouvrent de nombreuses possibilités d'étude, essentiellement sur les systèmes présentant des transitions de phases et des changements de spéciation à l'interface entre deux milieux.

# Conclusion et perspectives

*Où seront évoqués puis corrélés l'ensemble des résultats majeurs obtenus lors de ce travail de thèse. Où ils seront mis en perspective afin d'imaginer les possibilités de développement de ces travaux de recherche.*

# I. Conclusion générale

## a) Comportement de l'uranium d'origine anthropique d'un site d'intérêt

Au cours de ce travail de thèse, il a été proposé d'étudier le comportement de l'uranium d'origine anthropique déposé dans un environnement géologique carbonaté. Dans un premier temps, il a été nécessaire de déterminer la spéciation du terme source de marquage des sols en uranium après plusieurs décennies d'altération naturelle en conditions environnementales. Les analyses XANES, EXAFS et SLRT ont montré que les pépites prélevées sur le site (qui ne sont pas nécessairement représentatives de l'ensemble de l'uranium présent en surface) sont entièrement oxydées au degré +VI, sous forme de complexes oxyhydroxydes. Il est raisonnable d'estimer qu'il n'y a pas qu'une seule forme chimique, mais que ces pépites présentent un mélange de formes chimiques relativement proches (schoepite, métaschoepite, becquerelite, etc.). Le terme source est présent jusqu'à plusieurs dizaines de centimètres sous la surface, d'une part par combinaison linéaire des spectres EXAFS, et d'une autre par l'observation au MEB de microparticules d'uranium. L'hypothèse retenue est la migration physique de microparticules issues du terme source, expliquant la diminution de la contribution du spectre EXAFS U-pépite lorsque la profondeur augmente, ainsi que la diminution de la quantité des microparticules observables au MEB.

Le sous-sol du site est composé essentiellement de deux couches, une caractéristique d'un sol carbonaté (rendosol à calcosol), où de la matière organique ainsi que différentes phases altérées ont été mises en évidence sur les premières dizaines de centimètres. La seconde correspond au substrat géologique crayeux du site, composé à plus de 95 % de calcite, et dont les propriétés du cortège minéral sont relativement constantes au-delà de 70-80 cm de profondeur. Ces deux couches sont séparées par une zone de transition observable entre 30-40 cm et 70-80 cm de profondeur, où les caractéristiques physico-chimiques de la matrice passent progressivement du sol au substrat. L'analyse par combinaison linéaire des spectres EXAFS a permis de mettre en évidence une part importante dans la partie sol d'un complexe ayant une structure type uranium-acide humique où des groupements carboxyles monodentes et bidentes constituent la sphère de coordination équatoriale de l'uranyle. La spéciation de l'uranium dans la partie substrat est essentiellement composée d'un complexe d'uranyle tricarbonaté bidente, qui a été associé par analyse SLRT à de la sorption sur la matrice crayeuse. Ces différents travaux ont permis de mettre en évidence l'évolution de la spéciation de l'uranium au fur et à mesure de sa migration dans le sous-sol du site étudié. De plus, les teneurs en uranium suggèrent sa rétention

accrue dans la partie sol, caractérisée par une forte diminution sur de courtes distances, là où la pente de sa concentration en fonction de la profondeur est beaucoup plus faible que dans la partie substrat. Il y a donc une forte corrélation entre la spéciation de l'uranium, sa teneur, et la composition minéralogique et chimique de la matrice environnante. La cohérence des données permet de valider l'approche générale de l'étude des mécanismes régissant le comportement de l'uranium. Le modèle retenu implique dans un premier temps l'oxydation totale de l'uranium, puis la migration microparticulaire du terme source d'un côté, et sa solubilisation de l'autre. Ces deux phénomènes entrainent le transport de l'uranium dans la partie sol du site, où il va être en partie complexé par de la matière organique. Au fur et à mesure que la profondeur augmente, la diminution de la teneur en MO et l'augmentation de celle de la calcite entrainent une modification de la spéciation de l'uranium qui va tendre petit à petit vers une forme tricarbonatée bidente. Cette forme chimique devrait par la suite être stable du fait de l'homogénéité du substrat observée sur plusieurs dizaines de mètres de profondeur. Le mécanisme général du comportement de l'uranium d'origine anthropique est schématiquement représenté dans la Figure 98.

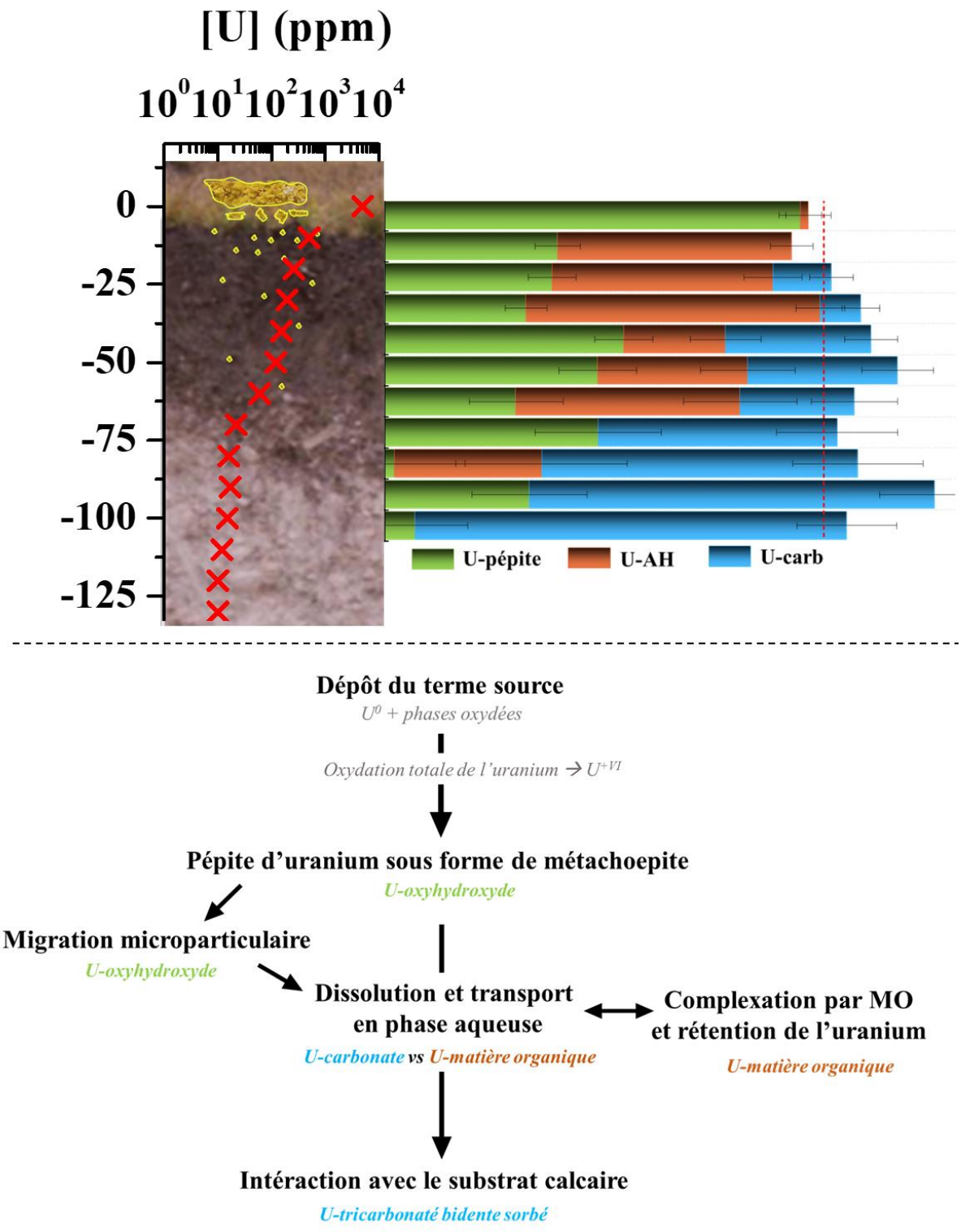



*Figure 97 : En haut est présentée une photographie du profil où ont été prélevés les échantillons avec au premier plan le profil de concentration de l'uranium dans le sol. À droite sont présentés les résultats issus de la combinaison des spectres EXAFS montrant l'évolution de la spéciation de l'uranium au fur et à mesure de sa migration. En bas est représenté un schéma regroupant les principaux mécanismes régissant le comportement de l'uranium dans le sol et le substrat du site étudié.*

### b) Études du comportement de l'uranium menées en laboratoire

Le comportement de l'uranium a été étudié en colonne où un terme source d'uranium a été lixivié au sein d'une colonne composée de différentes matrices. Les résultats obtenus sur la lixiviation de l'uranium métallique montrent que celui-ci migre au sein de la colonne (car il est détecté dans le lixiviat) et qu'il est par conséquent oxydé sur l'échelle de temps de l'expérience (environ 1 an de lixiviation). Cependant, sa spéciation n'a pas pu être mise en évidence, car sa teneur n'était pas suffisante pour acquérir des spectres EXAFS.

Les principaux résultats des colonnes composées d'une pastille de métaschoepite montrent qu'en l'absence de matière organique, l'uranium ayant migré présente un spectre EXAFS semblable à celui des complexes tricarbonatés bidentes de référence. Sa spéciation est équivalente si la matrice est de la calcite « pure », ou de la craie provenant du substrat du site. En présence de matière organique dans l'eau de lixiviation, l'uranium est observé dans un halo autour du terme source. De plus, une interface de couleur sombre est observée entre la pastille et la matrice, suggérant une sorption et une migration des acides humiques à la surface et dans la pastille de métaschoepite. Ce point est confirmé par l'observation de cette même zone sombre le long des porosités ouvertes de la pastille. Ces résultats suggèrent un mécanisme selon lequel les acides humiques sont impliqués dans le transport de l'uranium du terme source vers la matrice environnante. Les différentes observations supposent un comportement de type diffusif, avec potentiellement un axe préférentiel inverse au sens de la lixiviation, mais cohérent avec celui de l'apport en matière organique. Selon cette hypothèse, les substances humiques interagissent dans un premier temps avec la partie haute de la pastille, entrainant dès lors une diffusion accrue selon cet axe. Une fois que la teneur en acide humique est équivalente autour du terme source, le phénomène paraît alors isotrope.

Les résultats les plus remarquables ont été obtenus sur les colonnes composées du sol du site. Dès les premières semaines de lixiviations, de l'uranium est observé hors de la pastille de métaschoepite, et à une distance de quelques millimètres de celle-ci. Au fur et mesure de la lixiviation, un halo noir se forme autour du terme source, et une interface foncée croit de l'extérieur vers l'intérieur de la pastille. L'étude de la spéciation de l'uranium montre que cette interface présente les caractéristiques d'un complexe U-matière organique, avec toutefois une composante U-U typique de la métaschoepite. Les différentes analyses montrent également la présence de fer dans cette interface, qui est vraisemblablement transporté par la matière organique lorsqu'elle diffuse dans la pastille du terme source.

L'uranium présent dans le halo est quant à lui réduit au degré d'oxydation +IV, et l'ajustement des données EXAFS révèle une structure type uraninite, avec une forte contribution de type U-U. Au-delà du halo, de l'uranium est également mis en évidence, mais dans des proportions moindres. À cette distance, l'uranium est toujours au degré d'oxydation +IV, sous une forme moins condensée. Ces échantillons présentent également une zone entre le terme source et le halo où la concentration en uranium est particulièrement faible, révélant ainsi un phénomène jusqu'alors inexpliqué. Sa migration vers la matrice n'est pas continue dans l'espace, et présente une zone d'exclusion qui est corrélée avec la réduction de l'uranium. Jusqu'à présent, aucune hypothèse satisfaisante n'a pu permettre d'expliquer la présence de cette discontinuité dans la migration de l'uranium. En ce qui concerne la réduction de l'uranium en dehors du terme source, plusieurs expériences ont été réalisées afin de comprendre les mécanismes régissant ce comportement. Cependant, aucune d'entre elles n'a permis de conclure, mais plusieurs approches ont pu être écartées. L'absence de $Fe^{+II}$ dans la matrice écarte l'hypothèse de la réduction de l'uranium par l'oxydation du fer. Bien qu'il soit nécessaire de réitérer l'expérience pour confirmer les résultats, cette réduction ne semble pas impliquer d'activités microbiennes.

### c) Conclusion des travaux menés dans le cadre de cette thèse

Les études réalisées dans le cadre de cette thèse ont mis en avant l'importance du rôle de la matière organique dans le comportement de l'uranium dans une matrice calcaire. D'une part, une forte rétention de l'uranium est observée dans la partie sol du site, qui est corrélée avec la présence d'un complexe de type U-AH. D'autre part, les expérimentations réalisées sur colonne ont montré que la distribution de l'uranium autour du terme source est plus importante en présence d'acides humiques. De plus, la matière organique migre au sein de la pastille et forme ainsi une interface de couleur sombre, ce qui, à notre connaissance, n'a jamais été observé. En présence du sol naturel, une réduction de l'uranium vers le degré d'oxydation +IV est observée. Ce dernier phénomène n'est pas mis en évidence dans le cas du site étudié. Une explication peut être avancée :

1) Les colonnes de sol sont saturées en eau, et peuvent être considérées comme anoxiques si le dioxygène présent dans l'eau de lixiviation est consommé avant d'atteindre la pastille de métaschoepite. Dans ce cadre, il est probable qu'il y ait, durant les périodes de pluie régulière, la réduction en $U^{+IV}$ du terme source, si celui-ci se trouve dans la partie sol et non en surface. En période sèche, la porosité de la matrice permettrait la diffusion de l'oxygène et donc la réoxydation de l'$U^{+IV}$ en $U^{+VI}O_2^{2+}$. Selon cette approche, la réduction de l'uranium n'est pas seulement induite par le caractère anoxique de la matrice (qui serait alors visible dans l'ensemble des colonnes), mais par un ensemble de paramètres, tel que la présence de matière organique, le pH, etc.

Ce travail aura également servi à développer la technique de cartographie de la fluorescence X sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, qui, au fur et à mesure des différentes sessions d'analyses et des essais/erreurs inhérents, a permis de rendre l'analyse en microfaisceau en mode flyscan routinière et fiable. De plus, certaines approches, notamment celle des XANES résolus dans l'espace, 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.

# II. Perspectives

La modélisation du comportement de l'uranium est un aspect qui également été abordé au cours de cette thèse, mais dont les premiers résultats ne sont pas présentés dans ce manuscrit. Ces modélisations ont été réalisées à partir du code HYTEC, développé par l'école des Mines de Paris, qui compile le logiciel CHESS permettant de calculer la spéciation d'un élément à partir de bases de données, et un code de transport et d'écoulement en milieu poreux (R2D2). Ce logiciel s'utilise en paramétrant l'environnement chimique (concentration en espèce, pH, température, porosité, etc.) et l'environnement physique (géométrie, sens de l'écoulement de l'eau, temps des réactions et de modélisations, etc.). Il permet donc de modéliser le comportement d'un élément au cours du temps dans une matrice donnée. Par exemple, il est possible de paramétrer le sous-sol du site étudié (en définissant en fonction de la profondeur les concentrations en matière organique, la teneur en phase secondaire, la porosité, la capacité d'échange cationique des différentes phases, etc.), et de modéliser l'évolution au cours du temps d'une pépite d'uranium placée en surface. Les premiers résultats sont prometteurs, et la spéciation de l'uranium en fonction de la profondeur a pu être modélisée. Mais il est nécessaire d'ajuster plus finement l'ensemble des données afin que les résultats puissent être validés et exploitables. Ces travaux devraient faire l'objet de plus amples investigations dans les années à venir.

Plusieurs axes de recherches peuvent être discutés afin de poursuivre les investigations réalisées au cours de cette thèse. L'étude du site nécessiterait une nouvelle compagne de prélèvement d'échantillons, permettant ainsi d'avoir deux états des lieux de la spéciation et de la migration de l'uranium avec une échelle de temps d'une vingtaine d'années. Cette durée est par ailleurs extrêmement intéressante et pertinente en ce qui concerne le devenir d'un actinide dans un sol. De plus, ce nouveau jeu de données permettrait d'obtenir un second état des lieux du site, essentiel à la validation de modèles comportementaux sur des temps d'altération importants. Il serait également pertinent de considérer l'aspect biologique du site, autant d'un point de vue de l'activité microbienne, que de l'accumulation de l'uranium par les plantes et les mycéliums notamment.

Les expériences menées en laboratoire ont permis de soulever de nombreuses questions, et nécessiteront de plus amples investigations pour pouvoir y répondre. Voici une liste non exhaustive des expériences à réaliser qui permettrait d'apporter certains éléments de réponses :

1) Réitérer les expériences mettant en jeu les acides humiques : deux approches peuvent être considérées. La première est de faire varier la concentration en acides humiques dans l'eau de lixiviation afin d'observer plus finement la formation du cortex sombre en périphérie du terme source. La seconde est d'apporter directement les AH dans la matrice, et ce à différentes teneurs. Cette seconde approche a l'avantage d'accélérer la mise en contact AH-uranium, et donc l'observation à la fois de la formation de la zone en périphérie de pastille, et du halo entourant le terme source. La suite de cette expérience est de placer une pastille de métaschoepite dans une colonne constituée essentiellement de matière organique. Celle-ci a été réalisée, et les résultats sont présentés en Annexe, car la matrice n'a pas pu être caractérisée (et elle ne provient pas du site étudié). Néanmoins, l'analyse de fluorescence X et de spéciation de l'uranium montre une migration importante, sans que de réduction ne soit observée.
2) Complexifier la matrice en y ajoutant un cortex minéral : l'idée derrière cette expérience est de recréer synthétiquement le sol où la réduction de l'uranium a été observée. Plusieurs degrés de complexation peuvent être mis en place : ajout de fer en présence et absence de MO.
3) Retrait des substances humiques dans la matrice « sol » : trouver un moyen de retirer la MO inerte, permettrait de confirmer (ou infirmer) le rôle majeur de celle-ci dans l'ensemble des phénomènes observés.
4) Si l'origine de la réduction de l'uranium est effectivement issue du caractère anoxique du milieu (couplé à la présence de phases secondaires et de matière organique), deux expériences peuvent être imaginées. La première consiste à alterner les phases de sécheresse et d'humidité de la colonne afin qu'il puisse y avoir un apport régulier d'oxygène de l'air. La seconde serait de placer une pastille d'uranium (de préférence longue de quelques centimètres) au centre de la colonne, depuis sa surface. Cette approche permettrait de mettre en évidence si la réduction a lieu à partir d'une certaine profondeur, ce qui pourrait être corrélé avec la diminution de la teneur en oxygène dans l'eau de lixiviation.
5) L'aspect sorbé/incorporé de l'uranium sur/dans la calcite est un point essentiel qui doit être développé dans l'avenir. La SLRT semble être un outil pertinent quant à la mise en évidence de la forme chimique de l'uranium lorsqu'il est en interaction avec la calcite, ou plus généralement avec de la craie. Il serait dès lors intéressant de développer des expériences de sorption/désorption afin d'observer la fraction mobilisable de l'U, et de les coupler à des analyses SLRT. Ainsi, une confirmation expérimentale permettrait de

valider définitivement l'attribution des spectres de fluorescence de l'uranium dans les différents contextes (site, expériences en laboratoire). Mettre en évidence les mécanismes permettant d'expliquer la forme sorbée ou incorporée de l'uranium permettrait un approfondissement certain de la compréhension de son comportement dans l'environnement.

Cette liste d'expériences reste dans le même cadre que celui développé lors de la thèse. Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, il est nécessaire de connaître parfaitement l'environnement physico-chimique auquel est soumis l'uranium. Pour cela, des colonnes équipées de capteurs mesurant en plusieurs points le pH, la $pCO_2$, la $pO_2$, mais également le potentiel de l'eau tout au long de sa lixiviation permettraient une meilleure compréhension des mécanismes chimiques s'opérant le long de la phase stationnaire.

# Bibliographie

1. Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (CRC Press, 2014).
2. Jefferson, C. W. *et al. Unconformity-associated uranium deposits of the Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta*. 588 https://geoscan.nrcan.gc.ca/starweb/geoscan/servlet.starweb?path=geoscan/fulle.web&search1=R=223744 (2007) doi:10.4095/223744.
3. King, R. B. Some Aspects of Structure and Bonding in Binary and Ternary Uranium(VI) Oxides. *Chem. Mater.* **14**, 3628–3635 (2002).
4. Mandarino, J. A. *Fleischer's glossary of mineral species 1999.* (Tucson, 1999).
5. Murphy, W. M. & Shock, E. L. 5. Environmental Aqueous Geochemistry of Actinides. in *Uranium* (eds. Burns, P. C. & Finch, R. J.) 221–254 (De Gruyter, 1999). doi:10.1515/9781501509193-010.
6. Arai, Y., McBeath, M., Bargar, J. R., Joye, J. & Davis, J. A. Uranyl adsorption and surface speciation at the imogolite–water interface: Self-consistent spectroscopic and surface complexation models. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 2492–2509 (2006).
7. Baumann, N., Brendler, V., Arnold, T., Geipel, G. & Bernhard, G. Uranyl sorption onto gibbsite studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Journal of Colloid and Interface Science* **290**, 318–324 (2005).
8. Bell, J. T. & Biggers, R. E. Absorption Spectrum of the Uranyl Ion in Perchlorate Media. 18.
9. Catalano, J. G. & Brown, G. E. Uranyl adsorption onto montmorillonite: Evaluation of binding sites and carbonate complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 2995–3005 (2005).
10. Froideval, A. *et al.* Uranyl sorption species at low coverage on Al-hydroxide: TRLFS and XAFS studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 5270–5284 (2006).

11. Sylwester, E. R., Hudson, E. A. & Allen, P. G. The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 2431–2438 (2000).
12. Domingo, J. L. Reproductive and developmental toxicity of natural and depleted uranium: a review. *Reproductive Toxicology* **15**, 603–609 (2001).
13. World Health Organization. *Guidelines for drinking-water quality: first addendum to the third edition, volume 1 : recommendations*. (2006).
14. Bem, H. & Bou-Rabee, F. Environmental and health consequences of depleted uranium use in the 1991 Gulf War. *Environment International* **30**, 123–134 (2004).
15. Bou-Rabee, F. Estimating the concentration of uranium in some environmental samples in Kuwait after the 1991 gulf war. *Applied Radiation and Isotopes* **46**, 217–220 (1995).
16. Danesi, P. R. *et al.* Isotopic composition and origin of uranium and plutonium in selected soil samples collected in Kosovo. *Journal of Environmental Radioactivity* **64**, 121–131 (2003).
17. Danesi, P. R. *et al.* Depleted uranium particles in selected Kosovo samples. *Journal of Environmental Radioactivity* **64**, 143–154 (2003).
18. Di Lella, L. A., Nannoni, F., Protano, G. & Riccobono, F. Uranium contents and 235U/238U atom ratios in soil and earthworms in western Kosovo after the 1999 war. *Science of The Total Environment* **337**, 109–118 (2005).
19. Di Lella, L. A., Frati, L., Loppi, S., Protano, G. & Riccobono, F. Environmental distribution of uranium and other trace elements at selected Kosovo sites. *Chemosphere* **56**, 861–865 (2004).
20. Salbu, B., Janssens, K., Lind, O. C., Proost, K. & Danesi, P. R. Oxidation states of uranium in DU particles from Kosovo. *Journal of Environmental Radioactivity* **64**, 167–173 (2003).

21. Lind, O. C. *et al.* Solid state speciation and potential bioavailability of depleted uranium particles from Kosovo and Kuwait. *Journal of Environmental Radioactivity* **100**, 301–307 (2009).

22. Oliver, I. W., Graham, M. C., MacKenzie, A. B., Ellam, R. M. & Farmer, J. G. Assessing depleted uranium (DU) contamination of soil, plants and earthworms at UK weapons testing sites. *J. Environ. Monit.* **9**, 740 (2007).

23. Graham, M. C., Oliver, I. W., MacKenzie, A. B., Ellam, R. M. & Farmer, J. G. An integrated colloid fractionation approach applied to the characterization of porewater uranium–humic interactions at a depleted uranium contaminated site. *Science of The Total Environment* **404**, 207–217 (2008).

24. Ravel, B. & Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* **12**, 537–541 (2005).

25. Sitaud, B., Solari, P. L., Schlutig, S., Llorens, I. & Hermange, H. Characterization of radioactive materials using the MARS beamline at the synchrotron SOLEIL. *Journal of Nuclear Materials* **425**, 238–243 (2012).

26. Solari, P. L., Schlutig, S., Hermange, H. & Sitaud, B. MARS, a new beamline for radioactive matter studies at SOLEIL. *J. Phys.: Conf. Ser.* **190**, 012042 (2009).

27. LLorens, I. *et al.* X-ray absorption spectroscopy investigations on radioactive matter using MARS beamline at SOLEIL synchrotron. *Radiochimica Acta* **102**, 957–972 (2014).

28. Leclercq, N., Berthault, J., Langlois, F., Le, S. & Poirier, S. FLYSCAN: A FAST AND MULTI-TECHNIQUE DATA ACQUISITION PLATFORM FOR THE SOLEIL BEAMLINES. 5.

29. Medjoubi, K. *et al.* Development of fast, simultaneous and multi-technique scanning hard X-ray microscopy at Synchrotron Soleil. *J Synchrotron Rad* **20**, 293–299 (2013).

30. Laclavetine, K. Treatment of data obtained with CXRF setups using PyMCA software. (2015) doi:10.13140/RG.2.1.3579.2245.

31. Meinrath, G. Uranium(VI) speciation by spectroscopy. *J Radioanal Nucl Chem* **224**, 119–126 (1997).

32. Moulin, C., Laszak, I., Moulin, V. & Tondre, C. Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence as a Unique Tool for Low-Level Uranium Speciation. *Appl Spectrosc* **52**, 528–535 (1998).

33. Wang, Z. *et al.* A cryogenic fluorescence spectroscopic study of uranyl carbonate, phosphate and oxyhydroxide minerals. *Radiochimica Acta* **96**, (2008).

34. Sowder, A. G., Clark, S. B. & Fjeld, R. A. The effect of sample matrix quenching on the measurement of trace uranium concentrations in aqueous solutions using kinetic phosphorimetry. *J Radioanal Nucl Chem* **234**, 257–260 (1998).

35. Baize, D. & Girard, M.-C. Référentiel pédologique 2008. *Edition Quae* **collection Savoir-faire**, 435.

36. BRGM. cartes géologique, des végétations et des sols. (2022).

37. Bourdon, B., Bureau, S., Andersen, M. B., Pili, E. & Hubert, A. Weathering rates from top to bottom in a carbonate environment. *Chemical Geology* **258**, 275–287 (2009).

38. Crançon, P., Mangeret, A. & De Windt, L. Assessing Migration of Uranium through Chalk Substrate: Field Study and Reactive Transport Modelling. *IJEPR* (2012) doi:10.11159/ijepr.2012.009.

39. Gillon, M., Renard, F., Crançon, P. & Aupiais, J. Kinetics of incongruent dissolution of carbonates in a Chalk aquifer using reverse flow modelling. *Journal of Hydrology* **420–421**, 329–339 (2012).

40. Gillon, M., Crançon, P. & Aupiais, J. Modelling the baseline geochemistry of groundwater in a Chalk aquifer considering solid solutions for carbonate phases. *Applied Geochemistry* **25**, 1564–1574 (2010).

41. Hubert, A., Bourdon, B., Pili, E. & Meynadier, L. Transport of radionuclides in an unconfined chalk aquifer inferred from U-series disequilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 5437–5454 (2006).

42. Mangeret, A., De Windt, L. & Crançon, P. Reactive transport modelling of groundwater chemistry in a chalk aquifer at the watershed scale. *Journal of t Hydrology* **138–139**, 60–74 (2012).

43. Renard, F. & Jeannée, N. Estimating transmissivity fields and their influence on flow and transport: The case of Champagne mounts. *Water Resour. Res.* **44**, (2008).

45. Parfitt, R. L., Giltrap, D. J. & Whitton, J. S. Contribution of organic matter and clay minerals to the cation exchange capacity of soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **26**, 1343–1355 (1995).

46. Laue, C. A., Gates-Anderson, D. & Fitch, T. E. Dissolution of metallic uranium and its alloys. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **261**, 709–717 (2004).

47. Handley-Sidhu, S., Keith-Roach, M. J., Lloyd, J. R. & Vaughan, D. J. A review of the environmental corrosion, fate and bioavailability of munitions grade depleted uranium. *Science of The Total Environment* **408**, 5690–5700 (2010).

48. Handley-Sidhu, S. *et al.* Corrosion and transport of depleted uranium in sand-rich environments. *Chemosphere* **77**, 1434–1439 (2009).

49. Mellini, M. & Riccobono, F. Chemical and mineralogical transformations caused by weathering in anti-tank DU penetrators (“the silver bullets”) discharged during the Kosovo war. *Chemosphere* **60**, 1246–1252 (2005).

50. Wang, Y. *et al.* Products of in Situ Corrosion of Depleted Uranium Ammunition in Bosnia and Herzegovina Soils. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 12266–12274 (2016).

51. Schimmack, W., Gerstmann, U., Schultz, W. & Geipel, G. Long-term corrosion and leaching of depleted uranium (DU) in soil. *Radiat Environ Biophys* **46**, 221–227 (2007).

52. Erikson, R., Hostetler, C., Divine, J. & Price, K. *A review of the environmental behavior of uranium derived from depleted uranium alloy penetrators*. PNL-7213, 5105913 http://www.osti.gov/servlets/purl/5105913/ (1990) doi:10.2172/5105913.

53. McGillivray, G. W., Geeson, D. A. & Greenwood, R. C. Studies of the kinetics and mechanism of the oxidation of uranium by dry and moist air A model for determining the oxidation rate over a wide range of temperatures and water vapour pressures. *Journal of Nuclear Materials* **208**, 81–97 (1994).

54. Hilton, B. A. REVIEW OF OXIDATION RATES OF DOE SPENT NUCLEAR FUEL: PART 1: METALLIC FUEL. 100.

55. Durakovic, A., Medical effects of internal contamination with uranium. Croatian Medical Journal, 1999. 40(1): p. 49-66.

56. *Read 'Gulf War and Health: Updated Literature Review of Depleted Uranium' at NAP.edu*. doi:10.17226/12183.

57. Papastefanou, C. DEPLETED URANIUM IN MILITARY CONFLICTS AND THE IMPACT ON THE ENVIRONMENT: *Health Physics* **83**, 280–282 (2002).

58. Salbu, B. *et al.* Oxidation states of uranium in depleted uranium particles from Kuwait. *Journal of Environmental Radioactivity* **78**, 125–135 (2005).

59. Lloyd, N. S. *et al.* The morphologies and compositions of depleted uranium particles from an environmental case-study. *Mineral. mag.* **73**, 495–510 (2009).

60. Hanson, A. B., Nizinski, C. A. & McDonald, L. W. Effect of Diel Cycling Temperature, Relative Humidity, and Synthetic Route on the Surface Morphology and Hydrolysis of α-$U_3O_8$. *ACS Omega* **6**, 18426–18433 (2021).

61. Giammar, D. E. & Hering, J. G. Influence of Dissolved Sodium and Cesium on Uranyl Oxide Hydrate Solubility. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 171–179 (2004).

62. Bruno, J. & Sandino, A. The Solubility of Amorphous and Crystalline Schoepite in Neutral to Alkaline Aqueous Solutions. *MRS Proc.* **127**, 871 (1988).

63. Meinrath, G., Kato, Y., Kimura, T. & Yoshida, Z. Solid-Aqueous Phase Equilibria of Uranium(VI) under Ambient Conditions. *Radiochimica Acta* **75**, (1996).

64. Meinrath, G. & Kimura, T. Behaviour of U(VI) solids under conditions of natural aquatic systems. *Inorganica Chimica Acta* **204**, 79–85 (1993).

65. Kramer-Schnabel, U., Bischoff, H., Xi, R. H. & Marx, G. Solubility Products and Complex Formation Equilibria in the Systems Uranyl Hydroxide and Uranyl Carbonate at 25°C and I = 0.1 M. *Radiochimica Acta* **56**, (1992).

66. Rai, D., Felmy, A. R., Hess, N. J., LeGore, V. L. & McCready, D. E. Thermodynamics of the U(VI)-Ca2+-Cl −-OH −-H2O system: Solubility product of becquerelite. *Radiochimica Acta* **90**, (2002).

67. Vochten, R. & Haverbeke, L. V. Transformation of Schoepite into the Uranyl Oxide Hydrates: Becquerelite, Billietite and W61sendorfite. 8.

68. Casas, I., Bruno, J., Cera, E., Finch, R. J. & Ewing, R. C. Characterization and dissolution behavior of a becquerelite from Shinkolobwe, Zaire. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 3879–3884 (1997).

69. Sandino, M. C. A. & Grambow, B. Solubility Equilibria in the U(VI)-Ca-K-Cl-H20 System: Transformation of Schoepite into Becquerelite and Compreignacite. 8.

70. Giammar, D. E. & Hering, J. G. Equilibrium and kinetic aspects of soddyite dissolution and secondary phase precipitation in aqueous suspension. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3235–3245 (2002).

71. Jang, J.-H., Dempsey, B. A. & Burgos, W. D. Solubility of schoepite: Comparison and selection of complexation constants for U(VI). *Water Research* **40**, 2738–2746 (2006).

72. Gorman-Lewis, D., Burns, P. C. & Fein, J. B. Review of uranyl mineral solubility measurements. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **40**, 335–352 (2008).

73. Waite, T. D., Davis, J. A., Payne, T. E., Waychunas, G. A. & Xu, N. UraniumVI_adsorption_to_ferrihydrite_A20160821-19702-wyejf2.pdf. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, (1994).

74. Dong, W. & Brooks, S. C. Determination of the Formation Constants of Ternary Complexes of Uranyl and Carbonate with Alkaline Earth Metals ($Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, and $Ba^{2+}$) Using Anion Exchange Method. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 4689–4695 (2006).

75. Maher, K., Bargar, J. R. & Brown, G. E. Environmental Speciation of Actinides. *Inorg. Chem.* **52**, 3510–3532 (2013).

76. Canellas, L. P. *et al.* Chemical composition and bioactivity properties of size-fractions separated from a vermicompost humic acid. *Chemosphere* **78**, 457–466 (2010).

77. Schulten, H.-R. & Schnitzer, M. The chemistry of soil organic nitrogen: a review. *Biology and Fertility of Soils* **26**, 1–15 (1997).

78. Choppin, G. R. & Kullberg, L. Protonation thermodynamics of humic acid. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **40**, 651–654 (1978).

79. Klučáková, M. & Kolajová, R. Dissociation ability of humic acids: Spectroscopic determination of pKa and comparison with multi-step mechanism. *Reactive and Functional Polymers* **78**, 1–6 (2014).

80. Pandey, A. K., Pandey, S. D. & Misra, V. Stability Constants of Metal–Humic Acid Complexes and Its Role in Environmental Detoxification. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **47**, 195–200 (2000).

81. Spark, K. M., Wells, J. D. & Johnson, B. B. The interaction of a humic acid with heavy metals. *Soil Research* (1997).

82. Jones, M. N. & Bryan, N. D. Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science* **78**, 1–48 (1998).

83. Hartland, A. *et al.* From soil to cave: Transport of trace metals by natural organic matter in karst dripwaters. *Chemical Geology* **304–305**, 68–82 (2012).

84. Cumberland, S. A., Douglas, G., Grice, K. & Moreau, J. W. Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes. *Earth-Science Reviews* **159**, 160–185 (2016).

85. Lenhart, J. J., Cabaniss, S. E., MacCarthy, P. & Honeyman, B. D. Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids. *Radiochimica Acta* **88**, 345–354 (2000).

86. Warwick, P., Evans, N., Hall, A., Walker, G. & Steigleder, E. Stability constants of U(VI) and U(IV)-humic acid complexes. *J Radioanal Nucl Chem* **266**, 179–190 (2005).

87. Steudtner, R., Müller, K., Schmeide, K., Sachs, S. & Bernhard, G. Binary and ternary uranium(vi) humate complexes studied by attenuated total reflection Fourier-transform infrared spectroscopy. *Dalton Trans.* **40**, 11920 (2011).

88. Piccolo, A., Spaccini, R., Drosos, M., Vinci, G. & Cozzolino, V. The Molecular Composition of Humus Carbon: Recalcitrance and Reactivity in Soils. in *The Future of Soil Carbon* 87–124 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-12-811687-6.00004-3.

89. Denecke, M. A. *et al.* Determination of structural parameters of uranyl ions complexed with organic acids using EXAFS. *Journal of Alloys and Compounds* **271–273**, 123–127 (1998).

90. Denecke, M. A. *et al.* Measurements of the Structural Parameters for the Interaction of Uranium(VI) with Natural and Synthetic Humic Acids using EXAFS. *Radiochimica Acta* **79**, 151–160 (1997).

91. Fuller, A. J. *et al.* Organic complexation of U(VI) in reducing soils at a natural analogue site: Implications for uranium transport. *Chemosphere* **254**, 126859 (2020).

92. Allen, P. G. *et al.* EXAFS Determinations of Uranium Structures: The Uranyl Ion Complexed with Tartaric, Citric, and Malic Acids. *Inorg. Chem.* **35**, 784–787 (1996).

93. Schmeide, K. *et al.* Interaction of uranium(VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR spectroscopy. *Inorganica Chimica Acta* **351**, 133–140 (2003).

94. Velasco, C. A. *et al.* Organic Functional Group Chemistry in Mineralized Deposits Containing U(IV) and U(VI) from the Jackpile Mine in New Mexico. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 5758–5767 (2019).

95. Mikutta, C., Langner, P., Bargar, J. R. & Kretzschmar, R. Tetra- and Hexavalent Uranium Forms Bidentate-Mononuclear Complexes with Particulate Organic Matter in a Naturally Uranium-Enriched Peatland. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 10465–10475 (2016).

96. Geochemical control on the reduction of U(VI) to mononuclear U(IV) species in lacustrine sediments | Elsevier Enhanced Reader. https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0016703717306890?token=08633A1C94D0595179EC4F4E4D3446C0A244F45EA5CFBC0447610E2EDB694488F008DA2509AE7BF6106DC9855FD15EE0&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220110104407 doi:10.1016/j.gca.2017.10.026.

97. Bernier-Latmani, R. *et al.* Non-uraninite Products of Microbial U(VI) Reduction. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 9456–9462 (2010).

98. Bower, W. R. *et al.* Metaschoepite Dissolution in Sediment Column Systems—Implications for Uranium Speciation and Transport. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 9915–9925 (2019).

99. Sachs, S. & Bernhard, G. Influence of humic acids on the actinide migration in the environment: suitable humic acid model substances and their application in studies with uranium—a review. *J Radioanal Nucl Chem* **290**, 17–29 (2011).

100. Mibus, J., Sachs, S., Pfingsten, W., Nebelung, C. & Bernhard, G. Migration of uranium(IV)/(VI) in the presence of humic acids in quartz sand: A laboratory column study. *Journal of Contaminant Hydrology* **89**, 199–217 (2007).

101. Sachs, S., Brendler, V. & Geipel, G. Uranium(VI) complexation by humic acid under neutral pH conditions studied by laser-induced fluorescence spectroscopy. *Radiochimica Acta* **95**, 103–110 (2007).

102. Shen, Y.-H. Sorption of natural dissolved organic matter on soil. *Chemosphere* **38**, 1505–1515 (1999).

103. Artinger, R. *et al.* Humic colloid-borne migration of uranium in sand columns. *Journal of Contaminant Hydrology* **58**, 1–12 (2002).

104. Reiller, P. E. Structure-reactivity relationships in the interactions between humic substances, pollutants from the nuclear cycle, and mineral surfaces. 120.

105. Reiller, P. E. & Buckau, G. Impacts of humic substances on the geochemical behaviour of radionuclides. in *Radionuclide Behaviour in the Natural Environment* 103–160 (Elsevier, 2012). doi:10.1533/9780857097194.1.103.

106. Montavon, G. *et al.* Complexation studies of $UO_2^{2+}$ with humic acid at low metal ion concentrations by indirect speciation methods. *Radiochimica Acta* **88**, 17–25 (2000).

107. Claveranne-Lamolère, C. *et al.* Investigation of uranium–colloid interactions in soil by dual field-flow fractionation/capillary electrophoresis hyphenated with inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Talanta* **85**, 2504–2510 (2011).

108. Claveranne-Lamolère, C. *et al.* Colloidal transport of uranium in soil: Size fractionation and characterization by field-flow fractionation–multi-detection. *Journal of Chromatography A* **1216**, 9113–9119 (2009).

109. Crançon, P. & van der Lee, J. Speciation and mobility of uranium(VI) in humic-containing soils. *Radiochimica Acta* **91**, (2003).

110. Crançon, P., Pili, E. & Charlet, L. Uranium facilitated transport by water-dispersible colloids in field and soil columns. *Science of The Total Environment* **408**, 2118–2128 (2010).

111. Harguindeguy, S., Crançon, P., Pointurier, F., Potin-Gautier, M. & Lespes, G. Isotopic investigation of the colloidal mobility of depleted uranium in a podzolic soil. *Chemosphere* **103**, 343–348 (2014).

112. Dong, W. *et al.* Influence of Calcite and Dissolved Calcium on Uranium(VI) Sorption to a Hanford Subsurface Sediment. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 7949–7955 (2005).

113. Niu, Z. *et al.* Spectroscopic studies on U(VI) incorporation into CaCO3: Effects of aging time and U(VI) concentration. *Chemosphere* **220**, 1100–1107 (2019).

114. Geipel, G., Reich, T., Brendler, V., Bernhard, G. & Nitsche, H. Laser and X-ray spectroscopic studies of uranium-calcite interface phenomena. *Journal of Nuclear Materials* **248**, 408–411 (1997).

115. Elzinga, E. J. *et al.* Spectroscopic investigation of U(VI) sorption at the calcite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 2437–2448 (2004).

116. Reeder, R. J., Nugent, M., Lamble, G. M., Tait, C. D. & Morris, D. E. Uranyl Incorporation into Calcite and Aragonite: XAFS and Luminescence Studies. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 638–644 (2000).

117. Reeder, R. J. *et al.* Coprecipitation of Uranium(VI) with Calcite: XAFS, micro-XAS, and luminescence characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 3491–3503 (2001).

118. Smith, K. F. *et al.* U(VI) behaviour in hyperalkaline calcite systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **148**, 343–359 (2015).

119. Elzinga, E. J., Reeder, R. J. & Tait, C. D. EXAFS Study of U(VI) Sorption at the Calcite-Water Interface. 4.

120. Ortega, R., Maire, R., Devès, G. & Quinif, Y. High-resolution mapping of uranium and other trace elements in recrystallized aragonite–calcite speleothems from caves in the Pyrenees (France): Implication for U-series dating. *Earth and Planetary Science Letters* **237**, 911–923 (2005).

121. Lachniet, M. S., Bernal, J. P., Asmerom, Y. & Polyak, V. Uranium loss and aragonite–calcite age discordance in a calcitized aragonite stalagmite. *Quaternary Geochronology* **14**, 26–37 (2012).

122. Doudou, S., Vaughan, D. J., Livens, F. R. & Burton, N. A. Atomistic Simulations of Calcium Uranyl(VI) Carbonate Adsorption on Calcite and Stepped-Calcite Surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 7587–7594 (2012).

123. Kelly, S. D. *et al.* Uranyl Incorporation in Natural Calcite. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 1284–1287 (2003).

124. Nair, S., Karimzadeh, L. & Merkel, B. J. Sorption of uranyl and arsenate on SiO2, Al2O3, TiO2 and FeOOH. *Environ Earth Sci* **72**, 3507–3512 (2014).

125. Nair, S. & Merkel, B. J. Effect of Mg-Ca-Sr on the Sorption Behavior of Uranium(VI) on Silica. in *The New Uranium Mining Boom* (eds. Merkel, B. & Schipek, M.) 763–770 (Springer Berlin Heidelberg, 2011). doi:10.1007/978-3-642-22122-4_87.

126. Walter, M., Arnold, T., Reich, T. & Bernhard, G. Sorption of Uranium(VI) onto Ferric Oxides in Sulfate-Rich Acid Waters. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 2898–2904 (2003).

127. Moyes, L. N. *et al.* Uranium Uptake from Aqueous Solution by Interaction with Goethite, Lepidocrocite, Muscovite, and Mackinawite: An X-ray Absorption Spectroscopy Study. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1062–1068 (2000).

128. Bargar, J. R., Reitmeyer, R. & Davis, J. A. Spectroscopic Confirmation of Uranium(VI)−Carbonato Adsorption Complexes on Hematite. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2481–2484 (1999).

129. Bargar, J. R., Reitmeyer, R., Lenhart, J. J. & Davis, J. A. Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 2737–2749 (2000).

130. Sherman, D. M., Peacock, C. L. & Hubbard, C. G. Surface complexation of U(VI) on goethite (α-FeOOH). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 298–310 (2008).

131. Missana, T., García-Gutiérrez, M. & Maffiotte, C. Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* **260**, 291–301 (2003).

132. Stewart, B. D., Mayes, M. A. & Fendorf, S. Impact of Uranyl−Calcium−Carbonato Complexes on Uranium(VI) Adsorption to Synthetic and Natural Sediments. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 928–934 (2010).

133. Murphy, R. J., Lenhart, J. J. & Honeyman, B. D. The sorption of thorium (IV) and uranium (VI) to hematite in the presence of natural organic matter. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **157**, 47–62 (1999).

134. Payne, T. E., Davis, J. A. & Waite, T. D. Uranium Adsorption on Ferrihydrite - Effects of Phosphate and Humic Acid. *Radiochimica Acta* **74**, 239–244 (1996).

135. Du, L. *et al.* Effect of humic acid on uranium(VI) retention and transport through quartz columns with varying pH and anion type. *Journal of Environmental Radioactivity* **177**, 142–150 (2017).

136. Wang, Q., Cheng, T. & Wu, Y. Influence of mineral colloids and humic substances on uranium(VI) transport in water-saturated geologic porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* **170**, 76–85 (2014).

137. Chen, C. *et al.* Uranium (VI) transport in saturated heterogeneous media: Influence of kaolinite and humic acid. *Environmental Pollution* **240**, 219–226 (2018).

138. Bachmaf, S., Planer-Friedrich, B. & Merkel, B. J. Effect of sulfate, carbonate, and phosphate on the uranium(VI) sorption behavior onto bentonite. *Radiochimica Acta* **96**, 359–366 (2008).

139. Garciagarcia, S., Wold, S. & Jonsson, M. Effects of temperature on the stability of colloidal montmorillonite particles at different pH and ionic strength. *Applied Clay Science* **43**, 21–26 (2009).

140. Tran, E. *et al.* Colloid-facilitated transport of 238Pu, 233U and 137Cs through fractured chalk: Laboratory experiments, modelling, and implications for nuclear waste disposal. *Science of The Total Environment* **757**, 143818 (2021).

141. Schimmack, W., Gerstmann, U., Oeh, U., Schultz, W. & Schramel, P. Leaching of depleted uranium in soil as determined by column experiments. *Radiat Environ Biophys* **44**, 183–191 (2005).

142. Abdelouas, A. *et al.* Biological reduction of uranium in groundwater and subsurface soil. *Science of The Total Environment* **250**, 21–35 (2000).

143. Abdelouas, A., Lu, Y., Lutze, W. & Nuttall, H. E. Reduction of UžVI/ to UžIV/ by indigenous bacteria in contaminated ground water. 17 (1998).

144. Abdelouas, A., Lutze, W. & Nuttall, E. Chemical reactions of uranium in ground water at a mill tailings site. *Journal of Contaminant Hydrology* **34**, 343–361 (1998).

145. van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V. & Goblet, P. Presentation and application of the reactive transport code HYTEC. in *Developments in Water Science* vol. 47 599–606 (Elsevier, 2002).

146. Walshe, A., Prüßmann, T., Vitova, T. & Baker, R. J. An EXAFS and HR-XANES study of the uranyl peroxides [UO $_2$ (η $^2$ -O $_2$ )(H $_2$ O) $_2$ ]·nH $_2$ O (n = 0, 2) and uranyl (oxy)hydroxide [(UO $_2$ ) $_4$ O(OH) $_6$ ]·6H $_2$ O. *Dalton Trans.* **43**, 4400–4407 (2014).

147. Structure of uranium(VI) oxide dihydrate, UO3·2H2O; synthetic meta-schoepite (UO2)4O(OH)6·5H2O. . *B* 7 (2000).

148. Weller, M. T., Light, M. E. & Gelbrich, T. Structure of uranium(VI) oxide dihydrate, UO3Á2H2O; synthetic meta-schoepite. . *B* 7 (2000).

149. Kienzler, B. *et al.* Chemical status of U(VI) in cemented waste forms under saline conditions. *ract* **98**, 674–683 (2010).

150. Guillaumont, R. UPDATE ON THE CHEMICAL THERMODYNAMICS OF URANIUM, NEPTUNIUM, PLUTONIUM, AMERICIUM AND TECHNETIUM. 959.

151. Bruno, I. J. *et al.* New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **58**, 389–397 (2002).

152. Huang, Z. *et al.* Interaction mechanism of uranium(VI) with three-dimensional graphene oxide-chitosan composite: Insights from batch experiments, IR, XPS, and EXAFS spectroscopy. *Chemical Engineering Journal* **328**, 1066–1074 (2017).

153. Wang, Z., Zachara, J. M., McKinley, J. P. & Smith, S. C. Cryogenic Laser Induced U(VI) Fluorescence Studies of a U(VI) Substituted Natural Calcite: Implications to U(VI)

Speciation in Contaminated Hanford Sediments. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 2651–2659 (2005).

154. Steudtner, R., Sachs, S., Schmeide, K., Brendler, V. & Bernhard, G. Ternary uranium(VI) carbonato humate complex studied by cryo-TRLFS. *Radiochimica Acta* **99**, 687–692 (2011).
155. Allen, P. G. *et al.* Determinations of Uranium Structures by EXAFS: Schoepite and Other U(VI) Oxide Precipitates. *Radiochimica Acta* **75**, (1996).
156. WYCKOFF, Ralph WG. Cubic closest packed, ccp, structure. *Crystal structures* **1**, 7–83 (1963).
157. Reeder, R. J. *et al.* Site-specific incorporation of uranyl carbonate species at the calcite surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 4799–4808 (2004).
158. Maria, E., Crancon, P., Lespes, G. & Bridoux, M. patial Variation in the Molecular Composition of Dissolved Organic Matter from the Podzol Soils of a Temperate Pine Forest. *ACS Earth and Space Chemistry* **3**, 1685–1696 (2019).
159. Pompe, S. *et al.* A Comparison of Natural Humic Acids with Synthetic Humic Acid Model Substances : Characterization and Interaction with Uranium(VI). *Radiochimica Acta* **74**, 135–140 (1996).
160. Regenspurg, S. *et al.* Speciation of naturally-accumulated uranium in an organic-rich soil of an alpine region (Switzerland). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 2082–2098 (2010).
161. Schmeide, K. *et al.* Interaction of uranium(VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR spectroscopy. *Inorganica Chimica Acta* 8 (2003).

162. Walter, M., Arnold, T., Geipel, G., Scheinost, A. & Bernhard, G. An EXAFS and TRLFS investigation on uranium(VI) sorption to pristine and leached albite surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **282**, 293–305 (2005).

163. Reich, T. *et al.* Characterization of Hydrous Uranyl Silicate by EXAFS. *Radiochimica Acta* **74**, 219–224 (1996).

164. Reich, T. *et al.* An EXAFS study of uranium(VI) sorption onto silica gel and ferrihydrite. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **96**, 237–243 (1998).

165. Mei, H. *et al.* Effect of silicate on U(VI) sorption to γ-Al2O3: Batch and EXAFS studies. *Chemical Engineering Journal* **269**, 371–378 (2015).

166. Catalano, J. G., Trainor, T. P., Eng, P. J., Waychunas, G. A. & Brown, G. E. CTR diffraction and grazing-incidence EXAFS study of U(VI) adsorption onto α-Al2O3 and α-Fe2O3 (1$\bar{1}$02) surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 3555–3572 (2005).

# Annexes

# I. Annexe 1 : données relatives à la composition chimique et au cortège minéral du site d'intérêt en fonction de la profondeur.

*Tableau 16 : tableau regroupant les données de la distribution élémentaire des échantillons du site*

| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 200 | 500 | craie | sol |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calcaire total (g/kg) | 855,7 | 862,3 | 877,0 | 872,0 | 896,3 | 929,0 | 945,0 | 959,0 | 962,0 | 969,0 | 971,0 | 974,0 | 975,0 | 974,0 | 603,0 |
| err | 34,6 | 34,9 | 35,4 | 35,2 | 36,2 | 37,5 | 38,2 | 38,7 | 38,8 | 39,1 | 39,2 | 39,3 | 39,4 | 39,3 | 24,5 |
| carbone total (g/kg) | 128,7 | 128,2 | 123,3 | 120,2 | 118,8 | 116,2 | 113,8 | 113,7 | 114,5 | 115,2 | 114,8 | 113,8 | 114,7 | 115,2 | 97,6 |
| err | 4,1 | 4,0 | 3,9 | 3,8 | 3,8 | 3,7 | 3,6 | 3,6 | 3,6 | 3,7 | 3,6 | 3,6 | 3,6 | 3,7 | 3,1 |
| COT (g/kg) | 26,06 | 24,76 | 18,04 | 15,58 | 11,24 | 5,68 | 0,87 | 1,44 | 1,47 | 1,67 | 1,35 | 0,77 | 0,62 | 0,98 | 25,19 |
| err | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| MO (g/kg) | 45,1 | 42,8 | 31,2 | 27 | 19,4 | 9,83 | 1,51 | 2,49 | 2,54 | 2,89 | 2,34 | 1,33 | 1,07 | 1,7 | 43,6 |
| err | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| $CEC_{eff}$ (cmol/kg) | 9,9 | 12,6 | 11,3 | 9,8 | 9,0 | 7,1 | 4,3 | 1,9 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,2 | <1 | <1 | 15,4 |
| err | 0,8 | 0,9 | 0,8 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | - | - | 1,0 |
| Al g/100g | 0,65 | 0,72 | 0,74 | 0,73 | 0,75 | 0,64 | 0,57 | 0,44 | 0,37 | 0,32 | 0,33 | 0,23 | 0,30 | 0,36 | 2,24 |
| err | 0,04 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,12 |
| Ca g/100g | 32,7 | 33,6 | 34,0 | 34,9 | 35,2 | 36,0 | 36,8 | 36,5 | 36,6 | 36,9 | 27,6 | 36,8 | 37,6 | 35,7 | 24,3 |
| err | 1,6 | 1,7 | 1,7 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,9 | 1,8 | 1,8 | 1,9 | 1,4 | 1,8 | 1,9 | 1,8 | 1,2 |
| Fe g/100g | 0,31 | 0,42 | 0,34 | 0,32 | 0,31 | 0,28 | 0,23 | 0,17 | 0,15 | 0,13 | 0,13 | 0,14 | 0,13 | 0,14 | 1,10 |
| err | 0,03 | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,08 |
| Mg g/100g | 0,11 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,11 | 0,12 | 0,12 | 0,15 | 0,10 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,23 |
| err | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 |
| Mn ppm | 208 | 241 | 241 | 241 | 232 | 204 | 163 | 136 | 130 | 121 | 124 | 128 | 147 | 134 | 470 |
| err | 15 | 16 | 16 | 16 | 16 | 14 | 13 | 12 | 11 | 11 | 11 | 11 | 12 | 12 | 25 |
| P g/100g | 0,059 | 0,064 | 0,061 | 0,061 | 0,059 | 0,054 | 0,044 | 0,035 | 0,032 | 0,031 | 0,036 | 0,033 | 0,039 | 0,034 | 0,078 |
| err | 0,006 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,006 | 0,005 | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,009 |
| K g/100g | 0,128 | 0,136 | 0,133 | 0,125 | 0,124 | 0,111 | 0,106 | 0,094 | 0,081 | 0,067 | 0,072 | 0,091 | 0,072 | 0,086 | 0,521 |
| err | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Na g/100g | 0,029 | 0,034 | 0,036 | 0,035 | 0,035 | 0,028 | 0,024 | 0,021 | - | - | - | - | - | - | 0,154 |
| err | 0,011 | 0,012 | 0,012 | 0,012 | 0,012 | 0,011 | 0,011 | 0,011 | - | - | - | - | - | - | 0,018 |
| U ppm | 7220,83 | 586,18 | 265,25 | 195,14 | 163,69 | 81,66 | 65,04 | 23,00 | 16,93 | 17,39 | 15,84 | 8,72 | 21,91 | 0,64 | 1,43 |
| err | 4,33 | 0,35 | 0,16 | 0,12 | 0,10 | 0,05 | 0,04 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| Al g/100g | 0,70 | 0,85 | 0,83 | 0,81 | 0,83 | 0,72 | 0,63 | 0,48 | 0,43 | 0,37 | 0,40 | 0,35 | 0,33 | 0,34 | 2,33 |
| err | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,09 | 0,09 | 0,08 | 0,09 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,16 |
| Si g/100g | 1,14 | 1,62 | 1,51 | 1,58 | 1,67 | 1,25 | 0,95 | 0,68 | 0,58 | 0,45 | 0,47 | 0,40 | 0,30 | 0,51 | 9,83 |
| err | 0,19 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,21 | 0,19 | 0,18 | 0,17 | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,15 | 0,16 | 0,53 |
| Ti g/100g | 0,05 | 0,05 | 0,08 | 0,08 | 0,06 | 0,05 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,18 |
| err | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,03 |

*Tableau 17 : cortège minéral du site obtenu par calcul du bilan de masse*

| | Ca-Carbonate | Feldspath / Micas | Kaolinite | Silica | Gibbsite | Fe-oxydes | Apatite | Autres oxydes | Matière organique |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | %mass. | | | | | | | | |
| **0** | 87,1% | 2,7% | 1,8% | 0,0% | 2,5% | 1,0% | 0,0% | 0,1% | 4,8% |
| **-10** | 85,6% | 2,8% | 3,7% | 0,0% | 2,0% | 1,4% | 0,0% | 0,1% | 4,3% |
| **-20** | 87,3% | 2,8% | 3,2% | 0,0% | 2,2% | 1,1% | 0,0% | 0,2% | 3,2% |
| **-30** | 87,9% | 2,7% | 3,6% | 0,0% | 1,8% | 1,0% | 0,1% | 0,2% | 2,7% |
| **-40** | 88,6% | 2,6% | 4,1% | 0,0% | 1,6% | 1,0% | 0,0% | 0,1% | 1,9% |
| **-50** | 91,1% | 2,3% | 2,6% | 0,0% | 2,0% | 0,9% | 0,0% | 0,1% | 1,0% |
| **-60** | 93,2% | 2,1% | 1,5% | 0,0% | 2,2% | 0,8% | 0,0% | 0,1% | 0,2% |
| **-70** | 94,6% | 1,9% | 0,6% | 0,0% | 2,0% | 0,6% | 0,0% | 0,1% | 0,3% |
| **-80** | 95,1% | 1,6% | 0,7% | 0,0% | 1,8% | 0,5% | 0,0% | 0,1% | 0,3% |
| **-90** | 95,8% | 1,3% | 0,4% | 0,0% | 1,6% | 0,4% | 0,0% | 0,1% | 0,3% |
| **-100** | 94,4% | 1,8% | 0,5% | 0,0% | 2,3% | 0,6% | 0,0% | 0,1% | 0,3% |
| **-200** | 96,1% | 1,5% | 0,0% | 0,0% | 1,7% | 0,5% | 0,0% | 0,1% | 0,1% |
| **-500** | 96,6% | 1,1% | 0,0% | 0,0% | 1,7% | 0,4% | 0,0% | 0,1% | 0,1% |
| **craie** | 95,9% | 1,7% | 0,3% | 0,0% | 1,5% | 0,5% | 0,0% | 0,1% | 0,2% |

# II. Annexe 2 : Base de données EXAFS de différentes formes chimiques de l'uranium.

*Tableau 18 : Tableau récapitulatif des ajustements des données EXAFS provenant des phases d'intérêts*

| | sorbant/ complexant | description | interaction | d | err | N | err | pH | ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ligands organiques | $(UO_2)_2(tartrate)_2$ | | U-Oax | 1,78 | ± 0,02 | 2 | 0,4 | 2,2 | Allen 1996[92] |
| | | | U-Oeq1 | 2,35 | ± 0,02 | 3,1 | 0,62 | | |
| | | | U-Oeq2 | 2,47 | ± 0,02 | 2,6 | 0,52 | | |
| | | | U-C | 2,92 | ± 0,02 | 2 | 0,4 | | |
| | | | U-U | 3,95 | ± 0,02 | 0,5 | 0,1 | | |
| | $(UO_2)_2(malate)_2$ | | U-Oax | 1,78 | ± 0,02 | 2 | 0,4 | 2 | allen_1996[92] |
| | | | U-Oeq1 | 2,33 | ± 0,02 | 2,7 | 0,54 | | |
| | | | U-Oeq2 | 2,45 | ± 0,02 | 2,7 | 0,54 | | |
| | | | U-C | 2,94 | ± 0,02 | 2 | 0,4 | | |
| | | | U-U | 3,93 | ± 0,02 | 0,7 | 0,14 | | |
| | $(UO_2)_2(citrate)_2$ | | U-Oax | 1,78 | ± 0,02 | 2 | 0,4 | 3,8 | allen_1996[92] |
| | | | U-Oeq1 | 2,38 | ± 0,02 | 5 | 1 | | |
| | | | U-C | 2,94 | ± 0,02 | 2 | 0,4 | | |
| | | | U-U | 3,93 | ± 0,02 | 1,3 | 0,26 | | |
| | $Na[UO_2(CH_3COO)_3]$ | | U-Oax | 1,78 | - | 2 | | - | denecke 1998[89] |
| | | | U-Oeq1 | 2,48 | - | 5,2 | 0,4 | | |
| | | | U-C | 2,59 | - | 2,9 | 0,3 | | |
| | $UO_2[C_6H_5(COO)]_2$ | | U-Oax | 1,76 | - | 2 | | - | denecke 1998[89] |
| | | | U-Oeq1 | 2,29 | - | 4,5 | 0,2 | | |
| | Uranyl humate | | U-Oax | 1,78 | - | 2 | | - | denecke 1998[89] |
| | | | U-Oeq1 | 2,39 | - | 5,3 | 0,5 | | |
| | $UO_2[C_6H_4(COO)(OH)]_2$ | | U-Oax | 1,77 | - | 2 | | - | denecke 1998[89] |
| | | | U-Oeq1 | 2,42 | - | 5,6 | 0,6 | | |
| | | | U-C | 2,86 | - | 1,3 | 0,5 | | |
| | $UO_2[C_6H_4(COO)(OCH_3)]_2$ | | U-Oax | 1,77 | - | 2 | | - | denecke 1998[89] |
| | | | U-Oeq1 | 2,29 | - | 4,4 | 0,2 | | |
| | U-OM nat 5cm prof | | U-Oax | 1,82 | ± 0,01 | 2 | - | 6,6-7 | Fuller 2020[91] |
| | | | U-Oeq1 | 2,34 | ± 0,02 | 3 | - | | |
| | | | U-Oeq2 | 4,49 | ± 0,03 | 2,5 | - | | |
| | | | U-C | 2,89 | ± 0,04 | 1,5 | - | | |
| | U-OM nat 15 cm prof | | U-Oax | 1,79 | ± 0,01 | 2 | - | 6,6-7 | Fuller 2020[91] |
| | | | U-Oeq1 | 2,33 | ± 0,03 | 3 | - | | |
| | | | U-Oeq2 | 2,47 | ± 0,03 | 2,5 | - | | |
| | | | U-C | 2,9 | ± 0,05 | 2 | - | | |
| | U-OM nat 30 cm prof | | U-Oax | 1,79 | ± 0,01 | 0,9 | - | 6,6-7 | Fuller 2020[91] |
| | | | U-Oeq1 | 2,33 | ± 0,01 | 4 | - | | |
| | | | U-Oeq2 | 2,49 | ± 0,01 | 4 | - | | |
| | | | U-C | 3,1 | ± 0,02 | 2 | - | | |
| | U-AH nat | | U-Oax | 1,78 | ± 0,02 | 2 | - | 5,7 | Pompe 1996[159] |
| | | | U-Oeq1 | 2,38 | ± 0,02 | 4,7 | 0,4 | | |
| | U-AH synt | | U-Oax | 1,78 | ± 0,02 | 2 | - | 5,4 | Pompe 1996[159] |
| | | | U-Oeq1 | 0,38 | ± 0,02 | 4,5 | 0,5 | | |
| | U(VI)-AH | | U-Oax | 1,74 | ± 0,03 | 1,9 | 0,5 | - | Regenspurg 2010[160] |
| | | | U-Oeq1 | 2,19 | ± 0,01 | 3,4 | 0,3 | | |
| | | | U-Oeq2 | 2,38 | ± 0,04 | 3,8 | 0,2 | | |
| | U-AH_aldrich | | U-Oax | 1,78 | ± 0,02 | 2 | - | 2 | Schmeide 2003[161] |
| | | | U-Oeq1 | 2,4 | ± 0,02 | 5,3 | 0,5 | | |
| | U- AH Kranichsee | | U-Oax | 1,78 | ± 0,02 | 2 | - | 2 | Schmeide 2003[161] |
| | | | U-Oeq1 | 2,39 | ± 0,02 | 5,2 | 0,5 | | |
| | U- AF Kranichsee | | U-Oax | 1,78 | ± 0,02 | 2 | - | 2 | Schmeide 2003[161] |
| | | | U-Oeq1 | 2,39 | ± 0,02 | 5,3 | 0,5 | | |
| | $UO_2(CH_3COO)_2 2H_2O_{(s)}$ | | U-Oax | 1,76 | ± 0,01 | 2 | - | - | Huang 2017[152] |
| | | | U-Oeq1 | 2,37 | ± 0,01 | 3 | - | | |
| | | | U-Oeq2 | 2,47 | ± 0,03 | 2 | - | | |
| | | | U-C | 2,91 | - | 1 | - | | |
| (a lu m | albite1 | | U-Oax | 1,77 | ± 0,01 | 2,2 | 0,3 | 6,4 | Walter 2005[162] |
| | | | U-Oeq1 | 2,34 | ± 0,02 | 6 | 1 | | |
| | albite2 modèle A | | U-Oax | 1,79 | ± 0,01 | 1,9 | 0,2 | 5,8 | Walter 2005[162] |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | U-Oeq1 | 2,36 | ± 0,01 | 5 | 1 | | |
| | albite2 modèle B | U-Oax | 1,79 | ± 0,01 | 1,7 | 0,2 | 5,8 | Walter 2005[162] |
| | | U-Oeq1 | 2,36 | ± 0,01 | 6 | 1 | | |
| | | U-Si | 3,1 | ± 0,01 | 0,9 | 0,2 | | |
| | albite3 | U-Oax | 1,79 | ± 0,01 | 2,5 | 0,3 | 5,8 | Walter 2005[162] |
| | | U-Oeq1 | 2,35 | ± 0,02 | 5 | 1 | | |
| | soddyite | U-Oax | 1,79 | ± 0,01 | 1,7 | 0,2 | - | Walter 2005[162] |
| | | U-Oeq1 | 2,37 | ± 0,01 | 6 | 1 | | |
| | | U-Si | 3,1 | ± 0,01 | 0,9 | 0,2 | | |
| | | U-U | 3,9 | ± 0,01 | 1,7 | 0,2 | | |
| | albite lixivié 1 | U-Oax | 1,76 | ± 0,01 | 1,8 | 0,2 | 5,8 | Walter 2005[162] |
| | | U-Oeq1 | 2,23 | ± 0,01 | 2,6 | 0,6 | | |
| | | U-Oeq2 | 2,44 | ± 0,01 | 2,8 | 0,6 | | |
| | albite lixivié 2 | U-Oax | 1,76 | ± 0,01 | 2,1 | 0,2 | 5 | Walter 2005[162] |
| | | U-Oeq1 | 2,22 | ± 0,02 | 3 | 1 | | |
| | | U-Oeq2 | 2,43 | ± 0,02 | 4 | 1 | | |
| | $(U0_2)_2Si0_4 \cdot 2H_20$ | U-Oax | 1,79 | ± 0,02 | 1,7 | 0,2 | | Reich 1996[163] |
| | | U-Oeq1 | 2,38 | ± 0,02 | 5,4 | 0,5 | | |
| | | U-Si | 3,16 | ± 0,02 | 0,9 | 0,3 | | |
| | | U-U | 3,86 | ± 0,02 | 1,2 | 0,1 | | |
| | sorption sur gel de silice (moyenne sur 4 échantillons) | U-Oax | 1,79 | ± 0,02 | 2 | 0,2 | 3,5-4,5 | Reich 1998[164] |
| | | U-Oeq1 | 2,26 | ± 0,02 | 2,2 | 0,5 | | |
| | | U-Oeq2 | 2,51 | ± 0,02 | 3 | 0,6 | | |
| | sorption U $Al_2O_3$ | U-Oax | 1,79 | - | 5 | - | 5 | Mei 2015[165] |
| | | U-Oeq1 | 2,43 | - | 5 | - | | |
| | | U-Al | 3,35 | - | 0,1 | - | | |
| oxy-hydroxyde | shoepite | U-Oax | 1,77 | ± 0,01 | 1,9 | 0,2 | - | Walshe 2014[146] |
| | | U-Oeq1 | 2,32 | ± 0,02 | 3,5 | 1 | | |
| | | U-Oeq2 | 2,51 | ± 0,02 | 2,4 | 0,6 | | |
| | métaschoepite | U-Oax | 1,79 | ± 0,01 | 2 | - | - | Froideval 2006[10] |
| | | U-Oeq1 | 2,32 | ± 0,02 | 1,9 | 0,4 | | |
| | | U-Oeq2 | 2,51 | ± 0,02 | 1,8 | 0,4 | | |
| | | U-U1 | 3,91 | ± 0,02 | 1,9 | 0,4 | | |
| | shoepite | U-Oax | 1,8 | ± 0,01 | 1,7 | 0,3 | | Allen 1996 |
| | | U-Oeq1 | 2,26 | ± 0,02 | 2,1 | 0,5 | | |
| | | U-Oeq2 | 2,47 | ± 0,02 | 1,9 | 0,5 | | |
| | | U-U1 | 3,84 | ± 0,02 | 1,2 | 0,4 | | |
| | | U-U2 | 4,53 | ± 0,02 | 1,4 | 0,4 | | |
| | Becquerelite | U-Oax | 1,81 | ± 0,01 | 2 | 0,3 | | Smith 2015[118] |
| | | U-Oeq1 | 2,23 | ± 0,02 | 2,5 | 0,5 | | |
| | | U-Oeq2 | 2,4 | ± 0,02 | 2,5 | 0,5 | | |
| | | U-U1 | 3,65 | ± 0,05 | 1 | 0,4 | | |
| | | U-U2 | 3,82 | ± 0,05 | 3 | 0,4 | | |
| carbonate | $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ | U-Oax | 1,8 | - | 2 | - | 8,3 | Huang 2017[152] |
| | | U-Oeq1 | 2,45 | ± 0,01 | 6 | - | | |
| | | U-C | 2,9 | - | 3 | - | | |
| | U-calcite coprécipitation | U-Oax | 1,78 | ± 0,01 | 2 | - | - | Smith 2015[118] |
| | | U-Oeq1 | 2,2 | ± 0,02 | 2 | - | | |
| | | U-Oeq2 | 2,38 | ± 0,02 | 4 | - | | |
| | | U-C | 2,9 | ± 0,02 | 3 | - | | |
| | U-calcite méthode 1 | U-Oax | 1,79 | ± 0,02 | 2 | 0,4 | - | Reeder 2001[117] |
| | | U-Oeq1 | 2,29 | ± 0,02 | 3,6 | 0,7 | | |
| | | U-Oeq2 | 2,4 | ± 0,02 | 2,7 | 0,5 | | |
| | | U-C1 | 2,85 | ± 0,02 | 2,1 | 0,4 | | |
| | | U-C2 | 2,99 | ± 0,02 | 1,1 | 0,2 | | |
| | U-calcite méthode 2 | U-Oax | 1,8 | ± 0,02 | 2 | 0,4 | - | Reeder 2001[117] |
| | | U-Oeq1 | 2,28 | ± 0,02 | 2,3 | 0,5 | | |
| | | U-Oeq2 | 2,43 | ± 0,02 | 3,9 | 0,8 | | |
| | | U-C | 2,92 | ± 0,02 | 3,1 | 0,6 | | |
| | U-aragonite | U-Oax | 1,81 | ± 0,01 | 2 | 0,4 | - | Reeder 2000[116] |
| | | U-Oeq1 | 2,44 | ± 0,01 | 5,9 | 1,2 | | |
| | | U-C | 2,9 | ± 0,02 | 3,2 | 0,6 | | |
| | | U-Ca1 | 3,82 | ± 0,03 | 2,8 | 0,6 | | |
| | | U-Ca2 | 4,03 | ± 0,03 | 2,9 | 0,6 | | |
| | | U-Ca3 | 4,75 | ± 0,03 | 0,9 | 0,2 | | |
| | U-calcite | U-Oax | 1,8 | ± 0,01 | 2 | - | - | Kelly 2003[123] |
| | | U-Oeq1 | 2,41 | ± 0,01 | 3,8 | 0,4 | | |
| | | U-C | 3,51 | ± 0,04 | 4,3 | 2,7 | | |
| | | U-Ca1 | 3,78 | ± 0,03 | 2,3 | 0,4 | | |
| | | U-Ca2 | 4,01 | ± 0,02 | 3,7 | 0,4 | | |
| | $UO_2(CO_3)_3^{4-}(aq)$ | U-Oax | 1,8 | ± 0,01 | 2 | - | 8,3 | Elzinga 2004[115] |
| | | U-Oeq1 | 2,42 | ± 0,01 | 6 | - | | |
| | | U-C | 2,9 | ± 0,02 | 3 | - | | |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | U sorbé sur calcite $5.10^{-5}$M | U-Oax | 1,8 | ± 0,01 | 2 | - | 8,3 | Elzinga 2004[115] |
| | | U-Oeq1 | 2,41 | ± 0,01 | 6 | - | | |
| | | U-C | 2,93 | ± 0,02 | 3 | - | | |
| | U sorbé sur calcite $5.10^{-4}$M | U-Oax | 1,81 | ± 0,01 | 2 | - | 8,3 | Elzinga 2004[115] |
| | | U-Oeq1 | 2,39 | ± 0,01 | 6 | - | | |
| | | U-C | 2,92 | ± 0,02 | 3 | - | | |
| | U sorbé sur calcite $5.10^{-4}$M sans CO3 ajouté | U-Oax | 1,82 | ± 0,01 | 2 | | 8,3 | Elzinga 2004[115] |
| | | U-Oeq1 | 2,25 | ± 0,01 | 3 | | | |
| | | U-Oeq2 | 2,45 | ± 0,01 | 3 | | | |
| | U sorbé sur calcite $5.10^{-3}$M | U-Oax | 1,82 | ± 0,01 | 2 | | 8,3 | Elzinga 2004[115] |
| | | U-Oeq1 | 2,25 | ± 0,01 | 3 | | | |
| | | U-Oeq2 | 2,53 | ± 0,02 | 3 | | | |
| | U:calcite | U-Oax | 1,8 | ± 0,01 | 2 | | | Elzinga 2004[115] |
| | | U-Oeq1 | 2,34 | ± 0,01 | 5 | | | |
| | | U-C1 | 2,89 | ± 0,02 | 3 | | | |
| (oxy-)hydroxyde de fer | U-hématite-$CO_3$ | U-Oax | 1,80 | ± 0,01 | 1,9 | 0,1 | 4,55 | Bargar 2000[128] |
| | | U-Oeq1 | 2,34 | ± 0,02 | 2,7 | 0,5 | | |
| | | U-Oeq2 | 2,49 | ± 0,02 | 2,8 | 0,5 | | |
| | | U-C | 2,91 | ± 0,01 | 1,1 | 0,2 | | |
| | | U-Fe | 3,45 | ± 0,01 | 0,7 | 0,1 | | |
| | U-hématite-$CO_3$ | U-Oax | 1,80 | ± 0,01 | 2,1 | 0,1 | 6,48 | Bargar 2000[128] |
| | | U-Oeq1 | 2,35 | ± 0,03 | 2,5 | 1,3 | | |
| | | U-Oeq2 | 2,44 | ± 0,05 | 2,1 | 1,3 | | |
| | | U-C | 2,94 | ± 0,01 | 0,8 | 0,1 | | |
| | | U-Fe | 3,45 | ± 0,01 | 0,7 | 0,1 | | |
| | U-hématite-$CO_3$ | U-Oax | 1,80 | ± 0,01 | 1,7 | 0,1 | 8,49 | Bargar 2000[128] |
| | | U-Oeq1 | 2,35 | ± 0,03 | 3,3 | 0,8 | | |
| | | U-Oeq2 | 2,48 | ± 0,03 | 3,3 | 0,8 | | |
| | | U-C | 2,87 | ± 0,01 | 1,7 | 0,2 | | |
| | | U-Fe | 3,42 | ± 0,01 | 1,3 | 0,1 | | |
| | | U-U | 3,9 | ± 0,01 | 0,5 | 0,1 | | |
| | U-$Fe_2O_3$-$CO_3$ | U-Oax | 1,76 | ± 0,01 | 2 | - | 7 | Catalano 2005[166] |
| | | U-Oeq1 | 2,3 | ± 0,2 | 2 | 0,2 | | |
| | | U-Oeq2 | 2,4 | ± 0,1 | 4 | - | | |
| | | U-C | 2,91 | ± 0,4 | 2 | 0,2 | | |
| | U-goethite | U-Oax | 1,80 | ± 0,02 | 2 | 1 | 7 | Moyes 2000[127] |
| | | U-Oeq1 | 2,40 | ± 0,02 | 5 | 1 | | |
| | | U-Fe | 2,47 | ± 0,02 | 1 | 1 | | |
| | U-goethite | U-Oax | 1,76 | ± 0,01 | 1,9 | 0,1 | 4,2 | Walter 2003[126] |
| | | U-Oeq1 | 2,36 | ± 0,01 | 6,7 | 0,8 | | |
| | | U-Fe | 3,44 | ± 0,01 | 1*1,2 | 0,2 | | |
| | U-goethite | U-Oax | 1,80 | ± 0,01 | 2 | - | 6,5 | Walter 2003[126] |
| | | U-Oeq1 | 2,37 | ± 0,01 | 3,6 | 0,4 | | |
| | | U-Fe | 3,45 | ± 0,02 | 0,8 | 0,2 | | |
| | U-goethite $P(CO_2) = 10^{-6}$ bar | U-Oax | 1,80 | - | 2 | - | 8 | Sherman 2008[130] |
| | | U-Oeq1 | 2,33 | - | 2 | - | | |
| | | U-Oeq2 | 2,46 | - | 2 | - | | |
| | | U-C | 2,93 | - | 1 | - | | |
| | | U-Fe | 4,31 | - | 2 | - | | |
| | U-goethite $P(CO_2) = 10^{-3,5}$ bar | U-Oax | 1,80 | - | 2 | - | 8 | Sherman 2008[130] |
| | | U-Oeq1 | 2,34 | - | 2 | - | | |
| | | U-Oeq2 | 2,48 | - | 2 | - | | |
| | | U-C | 2,92 | - | 1 | - | | |
| | | U-Fe | 4,31 | - | 2 | - | | |

# III. Annexe 3 : Base de données SLRT de différentes formes chimiques de l'uranium

| | | species | lifetime µs | error | mains fluorescence emission (nm) | | | | | | reference |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Complexe aqueux | oxyhydroxide | UO2 2+ | 2 | 0,1 | 470 | 488 | 509 | 533 | 559 | 588 | Moulin 1998 |
| | | | 1,7 | | | 489 | 510 | 535 | 560 | | Eliet 1995 |
| | | | 0,9 | | | 488 | 509 | 534 | 560 | | Kato 1994 |
| | | UO2(OH)2 | 15 | 5 | | 488 | 508 | 534 | 558 | | Moulin 1998 |
| | | | 3,2 | | | - | - | - | - | | Eliet 1995 |
| | | UO2(OH)+ | 80 | 5 | 480 | 497 | 519 | 544 | 570 | 598 | Moulin 1998 |
| | | | 32,8 | | | 496 | 518 | 542 | 566 | | Eliet 1995 |
| | | UO2(OH)3- | 0,8 | 0,1 | 482 | 499 | 519 | 543 | 567 | 594 | Moulin 1998 |
| | | | 0,4 | | | 506 | 524 | 555 | 568 | | Eliet 1995 |
| | | (UO2)2(OH)2 2+ | 9 | 1 | 480 | 497 | 519 | 542 | 570 | 598 | Moulin 1998 |
| | | | 9,5 | | | 498 | 51 | 544 | | | Eliet 1995 |
| | | | 2,9 | | | 499 | 519 | 542 | 566 | | Kato 1994 |
| | | (UO2)3(OH)5 + | 23 | 3 | | 496 | 514 | 535 | 556 | | Moulin 1998 |
| | | | 6,6 | | | | 515 | 536 | | | Eliet 1995 |
| | | | 7 | | | 500 | 516 | 533 | 554 | | Kato 1994 |
| | | (UO2)3(OH)7 - | 230 | 20 | | 503 | 523 | 547 | 574 | | Moulin 1998 |
| | | | 10 | | | - | - | - | - | | Kato 1994 |
| | silicate | UO2OSi(OH)3 + | 19 | 4 | | 500 | 521 | 544 | 570 | | Moll 1998 |
| | carbonate | MgUO2(CO3)3 2+ | 0,0182 | 0,0027 | 466,4 | 485 | 504,5 | 526,9 | 551,2 | 583,6 | Geipel 2008 |
| | | CaUO2(CO3)3 2−, Ca2UO2(CO3)3 | 0,043 | 0,012 | 466 | 484,6 | 504,1 | 525,4 | 549,1 | 573,4 | |
| | | Ca2UO2(CO3)3 | | | | 480,5 | 501,2 | 522,7 | 546 | | |
| | | UO2(CO3)34- | | | | 479,6 | 499,2 | 519,9 | 542,4 | | |
| | | SrUO2(CO3)3 2- | 0,0182 | 0,0021 | 467,2 | 485,9 | 505,6 | 526,2 | 549,7 | 575 | Geipel 2008 |
| | | Sr2UO2(CO3)3 | 0,0282 | 0,0071 | 467,2 | 485,9 | 505,6 | 526,2 | 549,7 | 575 | Geipel 2008 |
| | | BaUO2(CO3)3 2−/Ba2UO2(CO3)3 | 0,0161 | 0,0033 | 467,4 | 486,2 | 505,9 | 526,6 | 548,2 | 573,3 | Geipel 2008 |
| | sulphate | UO2SO4 | 4,3 | 1 | | 493 | 514 | 538 | 565 | | Bernhard 1996 |
| | | UO2(SO4)2 2- | 11 | 2 | | 493 | 514 | 538 | 565 | | Bernhard 1996 |
| | | UO2(SO4)3 4- | 18,3 | 3 | | 493 | 514 | 538 | 565 | | Bernhard 1996 |
| | | UO2H2PO4 + | 14 | 1,3 | | 498 | 518 | 540 | 569 | | Bernhard 1996 |
| | | seepage water | 0,064 | 0,0017 | 463,9 | 483,6 | 502,8 | 526,3 | 555,4 | | Bernhard 1996 |
| | | seepage water synthetic | 43 | 12 | 464,6 | 483,6 | 504 | 525,8 | 550,6 | | Bernhard 1996 |
| Solid | carbonate | Mg2UO2(CO3)3·18H2O | 17,9 | 0,5 | 471 | 488 | 507 | 528 | 551 | 578 | Amayri 2005 |
| | | Ca2UO2(CO3)3·10H2O | 145 | 5 | 465 | 483 | 502 | 525 | 545 | 572 | Amayri 2005 |
| | | liebigite (natural) | 313 | 10 | 466,9 | 483,1 | 502,8 | 524,1 | 545,9 | 571,9 | Amayri 2005 |
| | | liebigite | 270 | 30 | 465,8 | 482,9 | 502,8 | 523,7 | 545,8 | | Bernhard 1996 |
| | | liebigite | 349 | | 463,1 | 480,9 | 502,2 | 524,3 | 547,8 | 574,4 | Wang 2008 |
| | | Sr2UO2(CO3)3·8H2O | 77 | 1 | 483 | 489 | 503 | 523 | 545 | 569 | Amayri 2005 |
| | | Ba2UO2(CO3)3·6H2O | 16,3 | 0,4 | 470 | 488 | 507 | 529 | 552 | 570 | Amayri 2005 |

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Na2Ca[UO2(CO3)3], 6H2O | 65,2 | 0,6 | 470,6 | 486,1 | 505,4 | 526,7 | 549,6 | 573,9 | Amayri 2005 |
| | | andersonite (natural) | 33 | 4 | | 485,2 | 504,8 | 526,2 | 549,6 | 575,4 | Amayri 2005 |
| | | CaMg[UO2(CO3)3],12H2O | 59,4 | 0,1 | 472,3 | 488,9 | 509,2 | 531 | 554,7 | 578,9 | Amayri 2005 |
| | | seepage dried | 19 | 2 | 465,8 | 482,9 | 504,1 | 526,9 | 544,4 | | Bernhard 1996 |
| | | Rutherfordine | - | | | | | 514 | | | Bernhard 1996 |
| | | Rutherfordine | 16,5 | | | | | 517,8 | 541 | | Wang 2008 |
| | | Voglite (CaCu[UO2(CO3)3], 6H2O | 46 | 3 | | | | 529 | | | Bernhard 1996 |
| | | | 355 | 20 | | | | | | | |
| | | Zellerite ( Ca[UO2(CO3)2],5H2O ) | 11,8 | 1,6 | 464,7 | 483,9 | 503,8 | 526 | 550,1 | 577,9 | Wang 2008 |
| | phosphate | meta-autunite ( Ca[UO2(PO4)]2,6H2O ) | 66,7 | 8 | | 501,1 | 522,1 | 546,8 | 572,7 | | Wang 2008 |
| | | Metatorbernite ( Cu[UO2(PO4)]2,6H2O ) | 1,09 | | | 503,3 | 524,9 | 548,9 | 575,2 | | Wang 2008 |
| | | Phosphuranylite (Ca(UO2)[(UO2)3(OH)2(PO4)2]2, 12H2O | 131,3 | | | 501 | 523,5 | 547,8 | 573,3 | | Wang 2008 |
| | | synthetic metatorbernite (Cu[UO2(PO4)]2,6H2O ) | 20,1 | | | 503 | 525,2 | 547,8 | 574,9 | | Wang 2008 |
| | | synthetic uranylphosphate [(UO2)3(PO4)2],4H2O | 14,5 | | | 498,1 | 520,2 | 544,8 | 571,9 | | Wang 2008 |
| | | syn, Na-uranylphosphate Na[UO2(PO4)]2,3H2O | 141,7 | | | 501,1 | 523 | 546,8 | 573,5 | | Wang 2008 |
| | Oxy-hydroxide | Becquerelite Ca[(UO2)6O4(OH)6],8H2O | 2 | | | | 537,5 | 551,7 | | | Wang 2008 |
| | | Metaschoepite [(UO2)8O2(OH)12], 10H2O | 16,8 | | | 510,7 | 527,1 | 551,7 | | | Wang 2008 |
| | | Schoepite [(UO2)8O2(OH)12], 12H2O | 20,6 | | | 514,2 | 532 | | | | Wang 2008 |
| | | Dehydr Schoepite (UO2)O0,15−x (OH)1,5+2x (0 < x < 0,25) | 1,3 | | | | | | | | Wang 2008 |
| | | compreignacite K2[(UO2)6O4(OH)],7H2O | 10,4 | | | | | | | | Wang 2008 |
| sorption | Montmoril-lonite | species 1 | 170-270 | | | 500 | 521 | 545 | 570 | | Chisholm-Brause 2001 |
| | | species 2 | 2 à 12 | | | 494 | 513 | 533 | 555 | | Chisholm-Brause 2001 |
| | | species 3 | 15-25 | | | - | - | - | - | | Chisholm-Brause 2001 |
| | | species 4 | 80-110 | | | 504 | 525 | 549 | 575 | | Chisholm-Brause 2001 |
| | muscovite | species 1 | 0,45 | 0,022 | 491 | 504 | 521 | 542 | 563 | 589 | Arnold 2006 |
| | | species 2 | 4 | 0,19 | 489 | 502 | 519 | 539 | 559 | 584 | Arnold 2006 |
| | silica | ≡SiO2UO2 | 170 | 25 | | - | - | - | - | | Gabriel 2001 |
| | | ≡SiO2UO2OH- | 360 | 50 | | - | - | - | - | | Gabriel 2001 |
| | Albite | t1 | 0,49-1,5 | | | 500 | 521 | 543 | 573 | | Walter 2005 |
| | | t2 | 10,6-21 | | | 500 | 520 | 543 | 570 | | Walter 2005 |
| | Calcite | | - | | | 492 | 512 | 533 | | | Elzinga 2004 |
| Incorp. | Aragonite | | - | | | 484 | 504 | 526 | 548 | | Elzinga 2004 |
| | calcite | | | | | 498 | 517 | 541 | | | Elzinga 2004 |

# IV. Annexe 4 : Présentation des expériences de sorption réalisées dans le cadre de cette thèse

## a) Expérience de sorption de l'uranium sur différentes matrices

### *i. Mises en place des tests de sorption*

Plusieurs séries de tests de sorption ont été réalisées sur des matrices tricarbonatées calciques (calcite de référence, substrat, et sol du site). Les expérimentations ont consisté à faire varier la concentration en uranium ajouté afin de déterminer les isothermes de sorption liées à ces différentes phases. Le protocole mis en place suit les étapes suivantes :

1- Mise en équilibre de la solution avec le milieu durant plusieurs jours avec un rapport eau/roche de 5 ou de 10 selon les séries. Le tout est sous agitation permanente sur plaque rotative.
2- Une fois l'équilibre considéré comme atteint, l'uranium est ajouté sous forme aqueuse. Quelle que soit la concentration finale désirée, le volume ajouté est identique (avec un rapport de 1 % du volume total), et à pH neutre à légèrement basique (7-8). Afin de limiter la précipitation pour les solutions mères les plus concentrées, le changement de pH est réalisé au dernier moment avant l'injection.
3- La série est de nouveau agitée sur plaque rotative pendant au moins deux semaines afin de s'assurer que l'équilibre entre les phases soit atteint.
4- Le lixiviat est ensuite récupéré et filtré (0,25 µm) avant que l'uranium soit quantifié par ICP-MS. La phase solide est quant à elle rincée 3 fois avec de l'eau distillée.

Au total, 10 séries ont été réalisées. Le Tableau 19 regroupe les différentes conditions de réalisations des expériences de sorption.

La quantification de l'uranium est réalisée par mesure ICP-MS (ELAN 9000 de la marque PERKIN ELMER). Les échantillons les moins concentrés sont acidifiés à 2 % directement par ajout de HNO3 (69 $\%_{massique}$) supra pur (MERCK). Du bismuth est ajouté à hauteur de 10 µg.$L^{-1}$ à la solution comme étalon interne. Pour les échantillons les plus concentrés, une étape de dilution est nécessaire afin de ne pas saturer l'appareil. Les concentrations sont ensuite calculées à partir d'une droite d'étalonnage réalisée à partir d'une solution étalon d'uranium 1g.$L^{-1}$. L'estimation de la concentration en uranium en phase solide est obtenue en soustrayant la concentration finale mesurée en solution à la concentration initiale. La masse en uranium restante est rapportée à la masse de solide introduite pour obtenir une concentration massique.

*Tableau 19 : Tableau récapitulatif des expériences de sorption réalisées sur différentes matrices*

| série | Matrice | Gamme de concentration en uranium | Rapport eau/roche | pH | remarque |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $CaCO_3$ | 2,3 ppb - 23,8 ppm | 10 | 7,0 | Réalisé par Julien Dumas lors de son stage de master 1 |
| 2 | $CaCO_3$ | 2,3 ppb - 23,6 ppm | 10 | 7,0 | Réalisé par Julien Dumas lors de son stage de master 1 |
| 3 | $CaCO_3$ | 1 ppm – 1000 ppm | 10 | 9,1 | |
| 4 | $CaCO_3$ | 2,3 ppb - 1,2 ppm | 5 | 9,1 | Uranium ajouté sous forme de $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ |
| 5 | Substrat site | 2,4 ppb - 20,5 ppm | 10 | 7,6 | Réalisé par Julien Dumas lors de son stage de master 1 |
| 6 | Substrat site | 2,4 ppb - 20,6 ppm | 10 | 7,6 | Réalisé par Julien Dumas lors de son stage de master 1 |
| 7 | Substrat site | 1 ppm – 1000 ppm | 10 | 7,4 | |
| 8 | Substrat site | 4,7 ppb-1,23 ppm | 5 | 7,4 | Uranium ajouté sous forme de $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ |
| 9 | Sol site | 1 ppm – 1000 ppm | 10 | 7,1 | |
| 10 | Sol site | 2,4 ppb - 1,19 ppm | 5 | 7,1 | Uranium ajouté sous forme de $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ |

### *ii. Résultats des tests de sorption*

La Figure 98 présente les résultats obtenus pour l'ensemble des séries réalisées. Plusieurs points peuvent être abordés. Dans un premier temps, les trois séries réalisées à faible concentration (séries 4, 8 et 10) semblent présenter une plus faible concentration en phase solide que les autres séries, malgré un rapport eau/roche plus faible. Dans ces séries, l'uranium est ajouté sous forme tricarbonatée, ce qui a tendance à « protéger » l'uranium, le rendant moins disponible à la sorption. Ce point est particulièrement marqué sur la calcite et sur la matrice « sol » où à peu près un ordre de grandeur sépare les séries où l'uranium est ajouté sous forme tricarbonatée de cette où il n'est pas protégé.

Seconde observation, dans la gamme de concentration allant de 1 à 1000 ppm, la matrice « sol » semble davantage sorbée l'uranium. Cette observation est cohérente avec la nature même de la phase, qui est hétérogène et comprend de nombreuses phases secondaires, et une teneur en matière organique plus importante que dans les autres matrices. Ce point est en adéquation avec les observations terrain, qui montrent une teneur en uranium plus importante dans la partie sol que dans la partie substrat. Bien que les systèmes divergent (système naturel dynamique/système en laboratoire en bulk), ils restent cohérents entre eux.

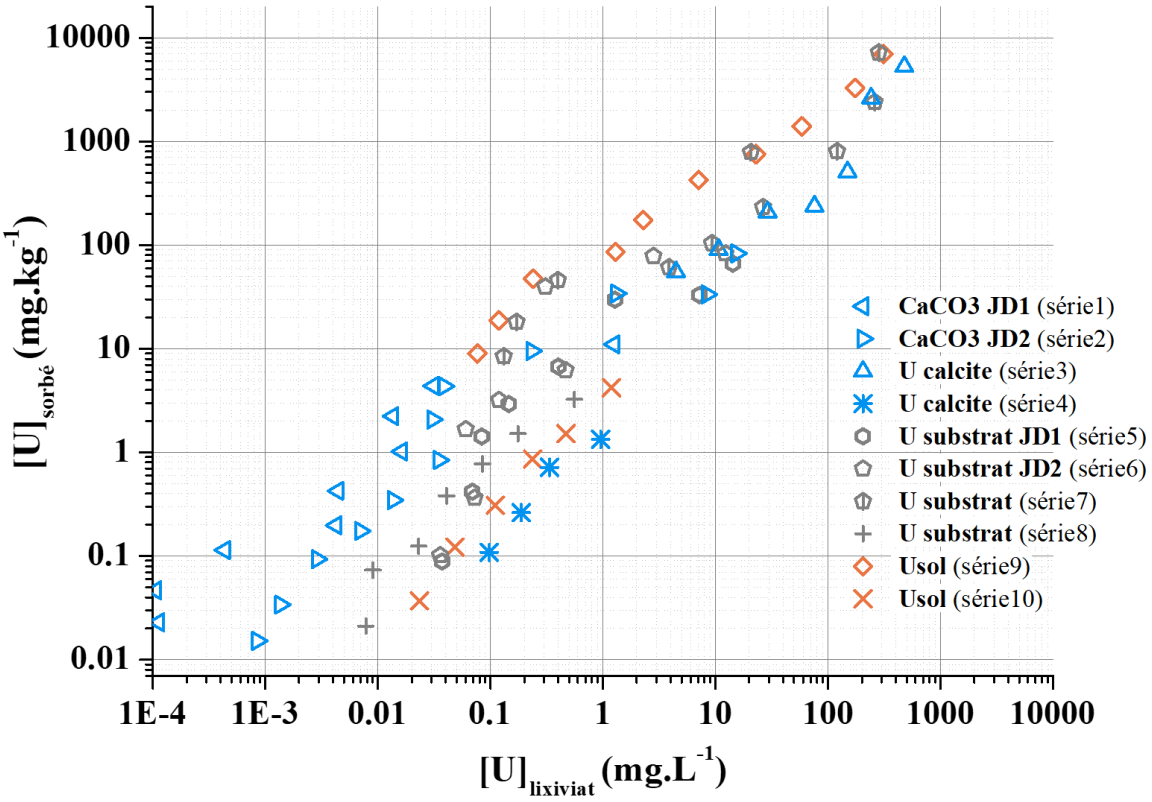



*Figure 98 : présentation des isothermes de sorption réalisées sur les différentes matrices. Respectivement, la calcique, le substrat, et le sol du site sont colorés en bleu, gris et marron. Le graphique est tracé selon la concentration en uranium dans la phase solide (en mg(U).kg$^{-1}$(matrice)) en fonction de sa teneur en solution (en mg(U).L$^{-1}$(solution)).*

La Figure 99 compare les isothermes de sorption obtenues dans le cadre de recherche de la thèse, et ceux provenant de différentes publications. L'ensemble des données regroupées proviennent de tests de sorption réalisés soit sur de la calcite, soit sur de la craie, soit sur un sol crayeux (donc essentiellement composé de carbonate de calcium). L'ensemble des résultats sont relativement cohérents entre eux, où les variations observées peuvent être facilement expliquées par les conditions opératoires des expériences. Le trait plein noir représente le $K_d$ (de 16 L.kg$^{-1}$) proposé par Dong *et al.*[74], qui passe globalement au centre de l'ensemble des données. Cependant, ce coefficient de distribution ne décrit pas les mécanismes physico-chimiques sous-jacents les réactions de sorption de l'uranium sur des phases calcaires.

La courbe tracée en rouge sur la figure présente la distribution de l'uranium entre les phases aqueuses et sorbantes modélisée par le code CHESS. Les courbes en pointillés bleu foncé, bleu clair et vert en sont les différentes composantes. Cette modélisation est obtenue en paramétrant un certain nombre de variables, qui peuvent être ajustées selon les conditions opératoires des différentes expérimentations présentées dans la figure. La modélisation tracée a donc été

obtenue en fixant un rapport eau/roche de 10 (100 g de calcite pour 1 L d'eau), le pH initial est fixé à 8,5 et la concentration totale en uranium varie entre 5 µg.$L^{-1}$ et 5 g.$L^{-1}$. Ne travaillant qu'aux équilibres thermodynamiques, il a été nécessaire de bloquer les réactions de précipitation, car au-delà de 0,3 mg(U).$L^{-1}$, le code prédit la formation de liebigite, qui agrège tout l'uranium au-delà de cette concentration. Le code CHESS peut prendre en compte des cinétiques de formation, mais nous manquons de données pour les ajuster convenablement. Le parti pris a donc été de considérer que dans les temps de mis en contact uranium-matrice étaient suffisamment court pour que la formation de phases minérales ne soit pas prédominante. Il est en revanche nécessaire de considérer qu'à partir d'une certaine concentration totale en uranium, qu'au moins une partie de l'U présent dans la phase solide ne soit pas sorbé, mais résulte de sa précipitation sous différente forme (liebigite, (méta-)schoepite, becquerelite, etc.).

La calcite est décrite dans le code CHESS comme ayant deux sites de complexation de surface. Le premier correspond à un groupement hydroxyle lié à un calcium, et le second à un groupement carboxyle, les deux caractérisés par une capacité d'échange cationique de 8,3 µmol.$m^{-2}$. La courbe rouge est obtenue en fixant une surface spécifique de 2 $m^2.g^{-1}$. Trois réactions de complexations sont ensuite prises en compte. Les deux premières correspondent à la sorption de l'uranium bi ou tricarbonaté, avec un cation $Ca^{2+}$ en compensateur de charge. Le troisième modèle de sorption ne prend pas en compte le calcium. Ces trois structures chimiques ont un log(k) ajusté au différentes données de –5,3 (>$(CO_3)CaUO_2(CO_3)_3^{3-}$, pointillés bleu foncé), 1,8 (>$(CO_3)CaUO_2(CO_2)_2^{-}$, pointillé bleu clair ), et de -2,5 (>$(CO_3)UO_2(CO_3)_2^{3-}$, pointillé vert). La somme de ces trois contributions est tracée en rouge dans la figure. Le principal apport de cette approche est de considérer les réactions chimiques impliquées dans la sorption de l'uranium. Ce paramétrage de modélisation montre une prédominance de la forme « (>$(CO_3)UO_2(CO_3)_2^{3-}$ » à faible concentration en uranium, puis, au-delà de 2 mg.$L^{-1}$, c'est la forme « >$(CO_3)CaUO_2(CO_3)_3^{3-}$ » qui devient prédominante. La combinaison de ces deux contributions permet de mettre en avant un changement de pente.

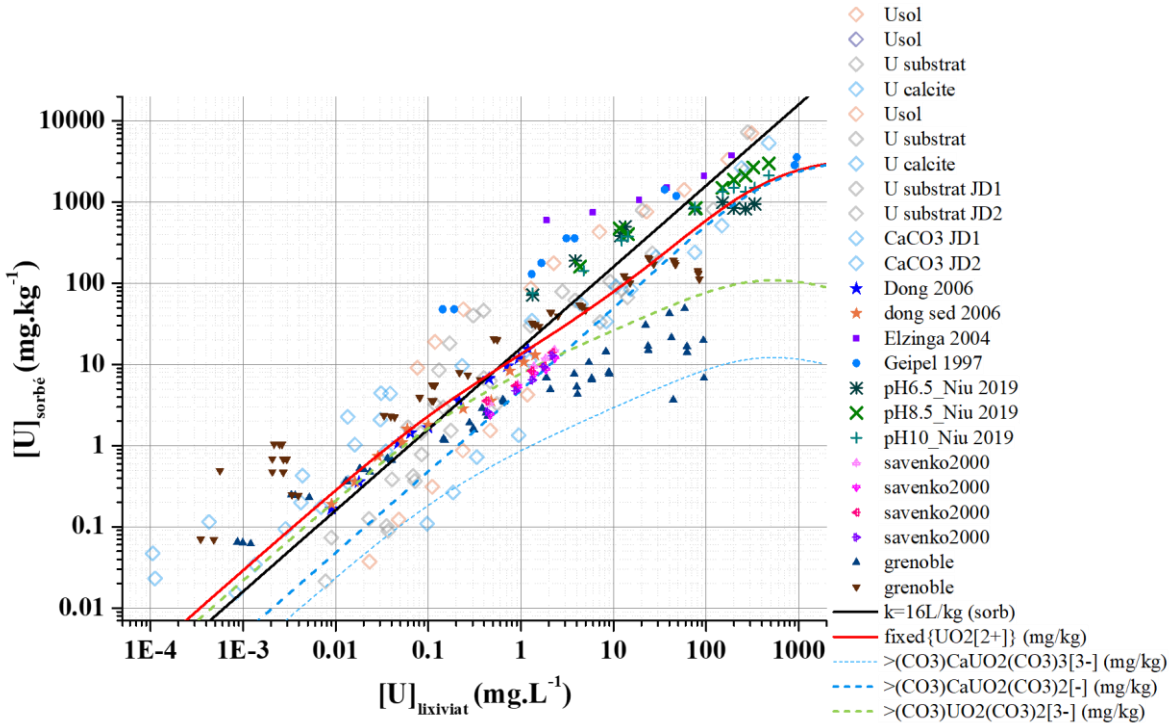



*Figure 99 : Comparaison des isothermes de sorption réalisées dans le cadre de ces travaux de thèses (en transparent), à ceux réalisés par différentes équipes : Dong et al. (2006)[74], Elzinga et al. (2004)[115],Geipel et al. (1997)[114], Niu et al. (2019)[113], Savenko et al. (2000).*

# V. Annexe 5 : analyse d'une colonne composée essentiellement de matière organique

La Figure 100 présente les résultats de la lixiviation d'une colonne composée d'humus qui a été prélevé sur le site de Rophin (communes de Lachaux et Ris – Puy-de-Dôme, 63). La matrice n'a pas été caractérisée, mais elle est en grande majorité composée de matière organique. La photographie fait apparaitre un terme source entièrement altéré, où le cœur et de couleur sombre (comme le cortex en périphérie des colonnes contenant des acides humiques ou de la matière organique), qui est lui-même entouré d'un cortex de couleur orangée, différent de celle de la métaschoepite. Ces expériences tant réalisées en parallèle du projet de thèse, sans qu'il n'y ait de lien direct (notamment sur la provenance de la matrice), seuls des XANES ont été réalisés sur cette colonne. Les résultats montrent que l'uranium est au degré d'oxydation +VI dans toutes les zones analysées. De plus, nous pouvons observer que la migration de l'uranium est ici continue et qu'il n'y a pas de zones d'exclusion.

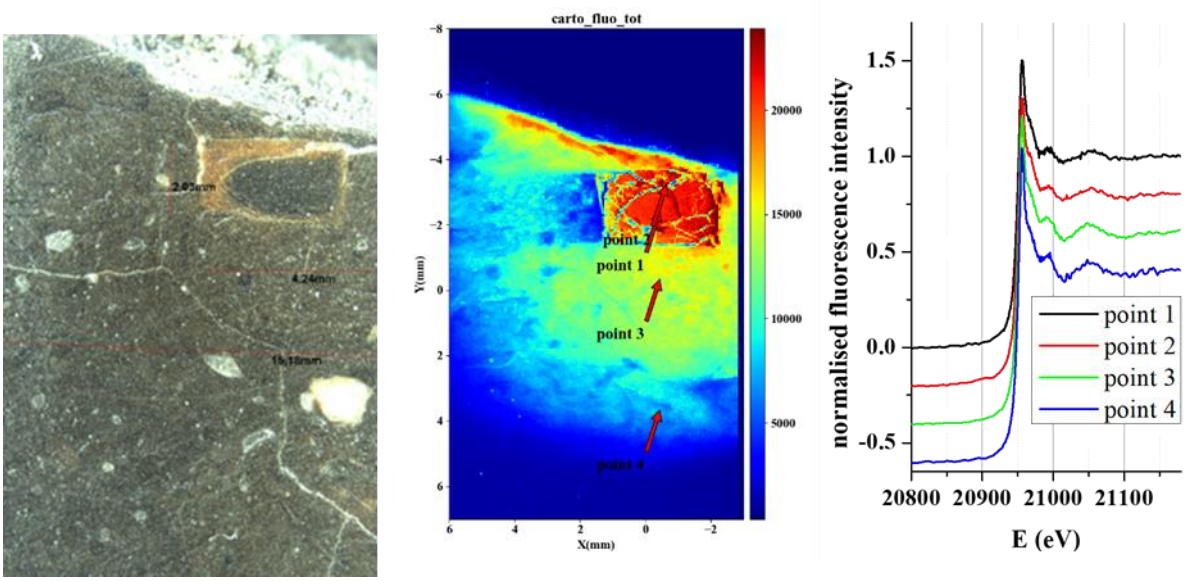



*Figure 100 : Colonne composée d'humus prélevé sur le site de Rophin et où une pastille de métaschoepite a été lixiviée à l'eau distillée. À gauche est présenté une photographie réalisée à la loupe binoculaire, au centre la cartographie de la fluorescence X obtenus par intégration de la raie Lb1 de l'uranium, et à droite les spectres XANES de quelques points d'intérêts.*

# VI. Annexe 6 : mise en évidence d'un biais de préparation dans les colonnes Cal-E-1 et Cal-E-2

## a) Étude de la cartographie de la fluorescence X des colonnes Cal-E-1 et Cal-E-2

La Figure 101 présente les photos prises à la loupe binoculaire (A et D) des échantillons des colonnes Cal-E-1 et Cal-E-2 lixiviées respectivement 2 et 12 mois, en comparaison avec les cartographies de la fluorescence $L_{\alpha 1}$ de l'uranium (B, C et E). Les cartographies B et E ont été réalisées avec des pas de 50*50 µm et la C avec des pas de 150*250 µm. Pour ces expérimentations, la réduction de la taille du faisceau incident a été obtenue par la focalisation induite par les miroirs KB (dans le cas de la cartographie B), ou par l'utilisation d'un pinhole (cas de la cartographie E) (voir paragraphe suivant pour l'explication de ce changement de montage). La cartographie C a quant à elle été obtenue par focalisation du faisceau sans emploi du KB.

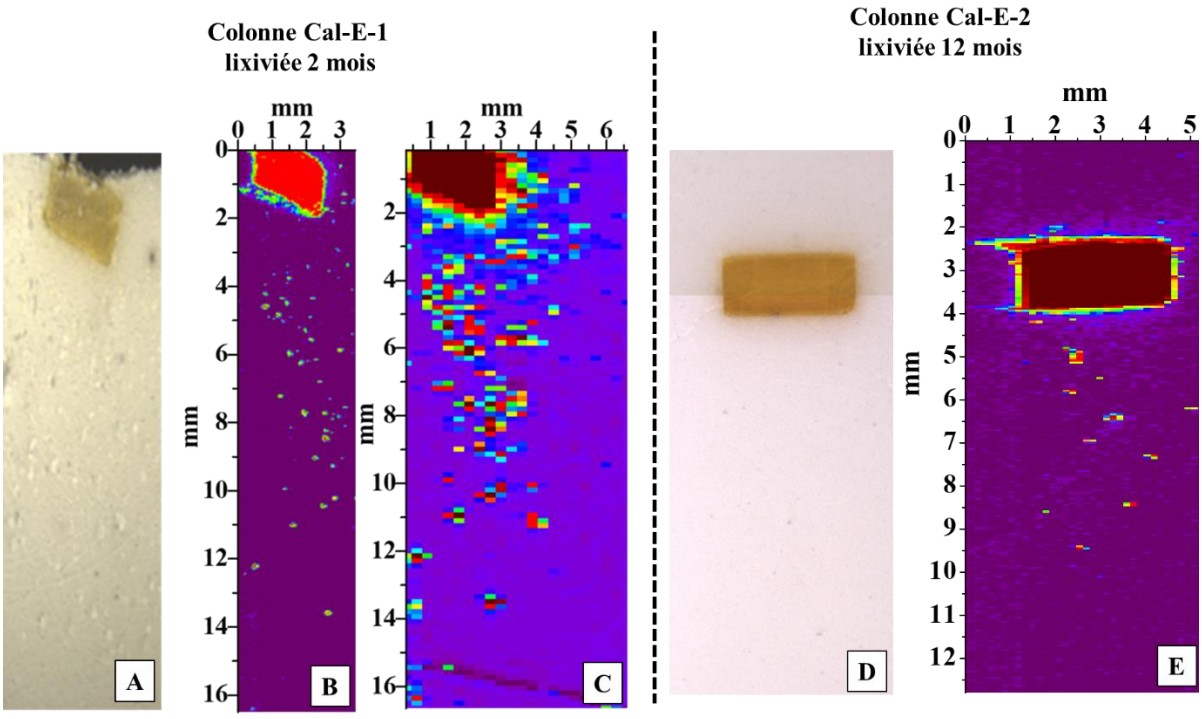



*Figure 101 : Photographie prise à la loupe binoculaire (à gauche) de l'échantillon de la colonne 1. Au centre : cartographie de la fluorescence X réalisée par intégration de la raie $L_{\alpha 1}$ de l'uranium avec des pas de 50*50 µm (faisceau microfocalisé). À droite : cartographie XRF réalisée avec des pas de 250*150 µm (faisceau focalisé sans l'utilisation des miroirs KB).*

Il faut mentionner que la colonne Cal-E-1 s'est arrêtée de couler au bout de 2 mois, certainement en raison de l'obturation du filtre en sortie de colonne (seul cas observé). Suite à

cela, elle a été mise de côté pendant plusieurs mois à température ambiante et a donc séché. Elle a par la suite été utilisée comme test de validation du protocole de préparation, transport et analyse des échantillons en synchrotron.

Cette colonne présente cependant des caractéristiques intéressantes. La première observation est la présence de points chauds (uranium localement concentré), également visibles dans la colonne Cal-E-2 lixiviée 12 mois, qui soient essentiellement localisés sous le terme source de métaschoepite. Ce premier fait sera par la suite remis en cause par les analyses réalisées sur les autres colonnes de calcite. Toutefois, cette observation peut être discutée. La présence de pores constatable sur la photographie est avérée seulement sur la colonne 1 et peut donc être attribuée à sa période de séchage. Partant de ce fait, trois hypothèses peuvent être avancées sur la présence de ces points chauds :

1) Il s'agit d'un biais de préparation, où, lors du ponçage de l'échantillon, de la métaschoepite a physiquement été déplacé et s'est retrouvé dans les pores dans le cas de la colonne Cal-E-2, et simplement dispersé dans la colonne Cal-E-2.
2) Il s'agit de migration microparticulaire, assimilable aux observations réalisées sur le site étudié, et attesté par imagerie MEB.
3) La période d'assèchement de la colonne a entrainé la formation de pores, mais également la précipitation de l'uranium. Selon cette approche, l'uranium se trouverait donc localement concentré, et expliquerait les observations faites en cartographie de la fluorescence X. Dans ce cas, les points chauds visibles dans la colonne 2 pourraient ne pas avoir la même origine.

L'hypothèse 1 impliquerait a priori une répartition isotrope des points chauds autour des pastilles de métaschoepite, du fait du mouvement circulaire appliqué lors du ponçage. De plus, si des particules du terme source se trouvent effectivement introduites dans les pores, il devrait être de même des grains des différents papiers à poncer utilisés. Ceux-ci présentent une signature de fluorescence caractéristique (présence de métaux) observée sur certains échantillons, mais les spectres MCA de chaque pixel de la cartographie ne retracent pas de telles signatures. Ce fait n'est nullement une preuve, mais peut être considéré comme un argument en faveur d'un phénomène naturel induisant la présence de ces points chauds.

La seconde hypothèse est particulièrement élégante à ce niveau d'information, car elle unifie des observations réalisées lors de l'étude du site d'intérêt, et les expériences menées en laboratoire.

La troisième hypothèse reste envisageable en considérant l'historique de la colonne Cal-E-1. Dans ce cadre, la forme chimique de l'uranium la plus probable dans les conditions chimiques du milieu est de type complexe tricarbonaté, qui peut donc être mis en évidence par étude XAFS.

### b) Étude de la spéciation des points chauds observés

L'analyse EXAFS des points chauds n'a pas pu être réalisée du fait de la présence inexpliquée d'oscillations parasite sur les spectres acquis (visible sur les points chauds 1 et 2 de la Figure 102). L'une des hypothèses avancées a été de considérer le déplacement du faisceau microfocalisé en fonction de l'énergie incidente. Afin de pallier ce phénomène, un changement de montage expérimental a été opéré au cours de la session d'analyse de la colonne 2. Ce changement a consisté à utiliser un pinhole dans le but de réduire la taille du faisceau incident, au lieu de la microfocalisation KB. L'intérêt de cette approche est de garder un faisceau incident stable au niveau de l'échantillon, mais aux dépens de l'intensité du faisceau.

La Figure 102 présente les spectres XANES des points chauds analysés sur les échantillons des colonnes Cal-E-1 et Cal-E-2 (en rouge) et sont comparés aux références de métaschoepite et de liebigite (respectivement en vert et en bleu). Les pointillés bleus et verts sont tracés de sorte à mettre en évidence la principale différence entre les complexes d'uranyles oxyhydroxyle et tricarbonaté. Sans ambigüité, les XANES des points chauds présentent les caractéristiques de la métaschoepite.

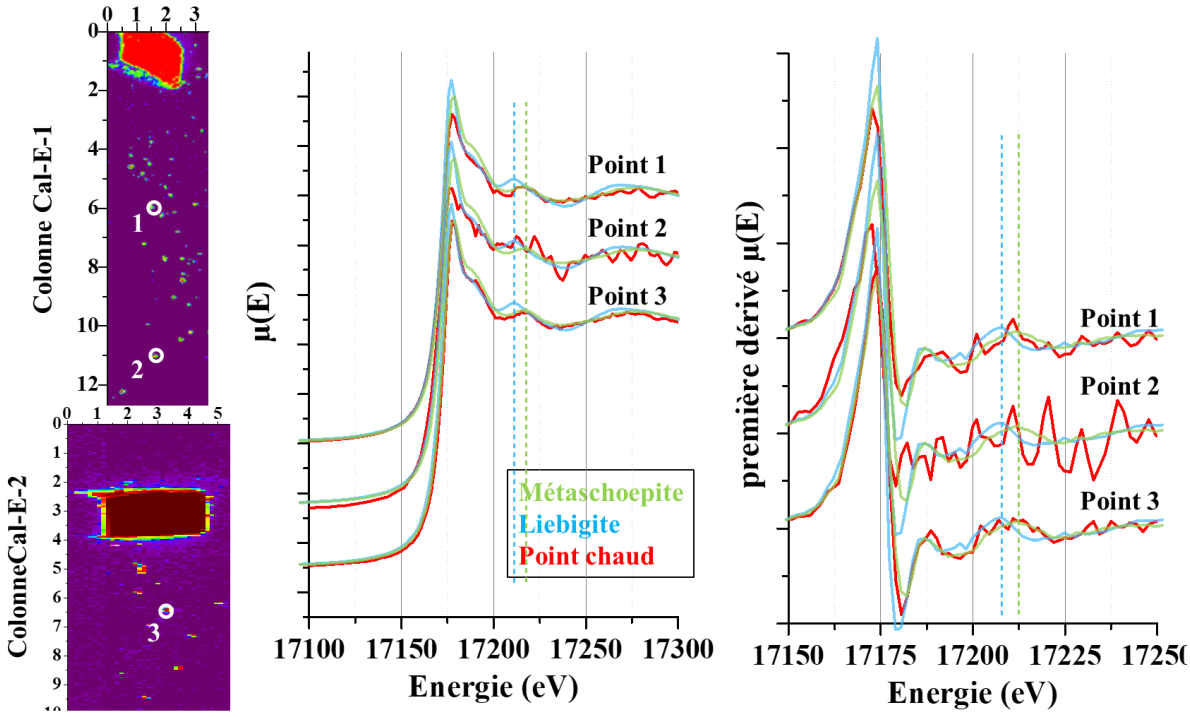



*Figure 102 : analyse XANES réalisée sur trois points chauds (en rouge) présents dans les échantillons des colonnes Cal-E-1 et Cal-E-2. Les spectres ont été acquis au seuil $L_{III}$ de l'uranium et sont comparés aux spectres de référence de la métaschoepite ($UO_3.2H_2O$, en vert) et la liebigite ($Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$, en bleu). À droite est présentée la dérivée première des spectres XANES.*

La troisième hypothèse étant invalidée, il ne reste plus que les deux premières. Afin de les départager, l'échantillon provenant de la colonne Cal-E-2 a été, après son analyse en synchrotron, coulé dans de la résine époxy puis de nouveau poncé. Ainsi, on s'affranchit de la possible présence de pores retenant des particules du terme source. S'il s'agit bien de migration naturelle de microparticule, celle-ci devrait être observable en imagerie MEB. Celle-ci est présentée en mode électron rétrodiffusé, permettant un contraste élevé entre les phases ayant une densité électronique importante (en clair) et plus modeste (en foncé). Ainsi, l'uranium du terme source apparait blanc, et la calcite gris sombre. Dans ces conditions d'acquisitions, la présence de points chauds serait directement mise en évidence. Leurs absences signifient donc que leurs observations en cartographie X ont été causées par des biais de préparations des échantillons, certainement lors de l'étape de ponçage.

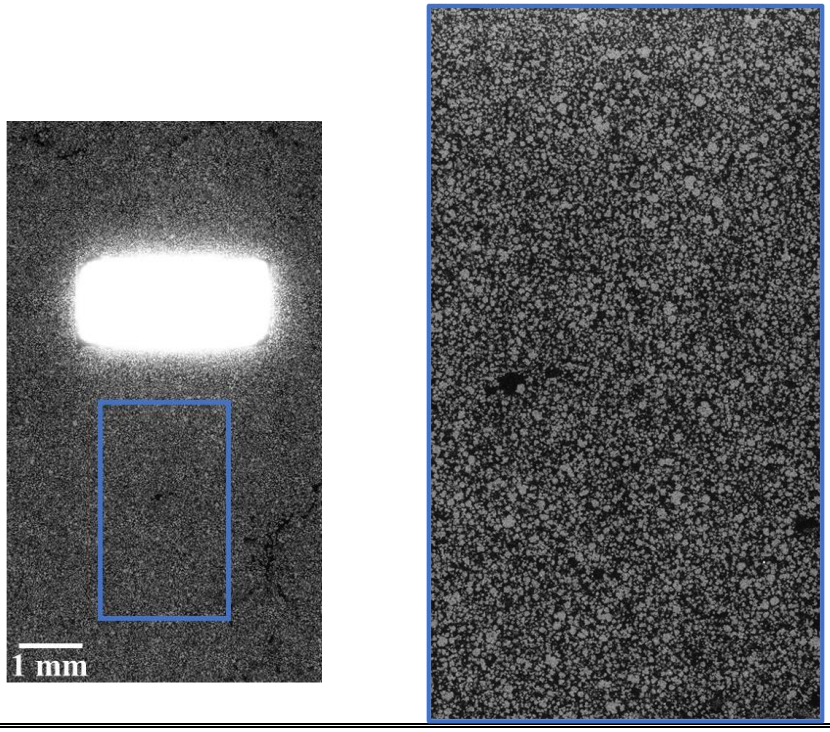



*Figure 103 : Imagerie MEB réalisée sur l'échantillon de la colonne Cal-E-2 (lixiviée 12 mois). L'image a été acquise en mode électron rétrodiffusé permettant un contraste élevé selon la densité électronique. Ainsi, les atomes lourds apparaissent en clair, et les légers en foncé.*

Cette observation a été confirmée par l'étude des deux autres colonnes de calcites analysées (Cal-E-a et Cal-E-b), dont les photographies et les cartographies de la fluorescence X sont regroupées dans la Figure 104. Ces échantillons ne présentent aucun point chaud, malgré un environnement physico-chimique et une préparation identique.

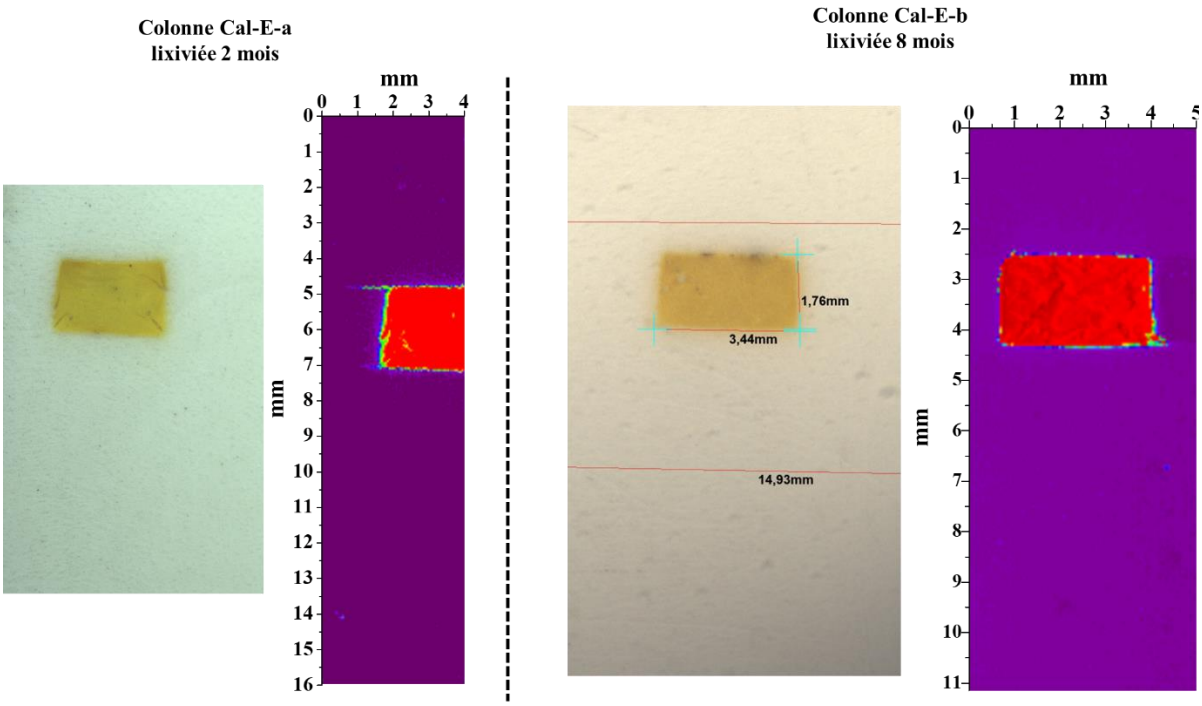



*Figure 104 : Photographies et cartographie de la fluorescence X (raie $L_{\beta 1}$ de l'uranium) des échantillons des colonnes Cal-E-a (gauche) et Cal-E-b (droite).*

Malgré un résultat intéressant, la présence de points chauds d'uranium a été remise en cause par l'accumulation des données. Initialement, trois hypothèses ont été avancées afin d'expliquer cette observation. Finalement, la multiplication des approches a permis d'invalider l'origine naturelle de ces points chauds, ce qui se conclut par un biais de préparation lors de l'échantillonnage. Conclusion particulièrement décevante lorsqu'elle est mise en perspective au temps qu'il a fallu pour la mettre en place.

*Résumé :*

Les travaux de thèse présentés dans le présent manuscrit ont porté sur l'étude de la spéciation et du comportement d'uranium d'origine anthropique déposé sur un sol naturel. Une approche multitechnique groupant des techniques d'analyse réalisée au synchrotron SOLEIL tel que l'EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), le XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), la cartographie XRF (X-Ray Fluorescence) ou plus conventionnelle tels que la SLRT (*Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle*) a permis de mettre en évidence l'évolution de la forme chimique de l'uranium au fur et à mesure de sa migration dans le sous-sol du site étudié. L'utilisation de la combinaison linéaire des spectres EXAFS obtenus sur des échantillons prélevés à différentes profondeurs s'est avérée être un outil puissant des traitements de données. Ainsi, une forte corrélation a pu être établie entre l'évolution de la spéciation de l'uranium, son profil de concentration, et la composition chimique et minéralogique du sol et du substrat du site, suggérant dès lors de la pertinence de l'approche analytique choisie.

En parallèle de l'étude du site, des expérimentations ont été réalisées en laboratoire afin d'améliorer nos connaissances sur le comportement dynamique de l'uranium. Pour ce faire, des colonnes modèles composées d'un terme source en uranium et d'une phase stationnaire ont été lixiviées durant plusieurs mois afin d'étudier la migration et l'évolution de la spéciation de l'uranium. Les résultats obtenus montrent l'impact des acides humiques sur le comportement de l'uranium. En effet, la présence de matière organique engendre des observations jusqu'ici jamais réalisées. Lorsqu'elle est présente dans l'eau de lixiviation, celle-ci se sorbe et migre au cœur du terme source d'uranium utilisé. Lorsqu'elle est présente dans la matrice composant la colonne, des phénomènes de diffusion importants sont observés, corrélés avec une réduction de l'uranium.

Ces travaux auront également servi à développer la technique de cartographie de la fluorescence X sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, qui, au fur et à mesure des différentes sessions d'analyses et des essais/erreurs inhérents, a permis de rendre l'analyse routinière et fiable. De plus, certaines approches, notamment celle de la 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.

Mots-clés : **Uranium ; spéciation ; environnement ; EXAFS ; SLRT ; comportement ; sol ; craie**

*Summary:*

The thesis work presented in this manuscript focused on the study of the speciation and behavior of anthropogenic uranium dispersed on a natural soil. A multi-technique approach combining analytical techniques carried out at the SOLEIL synchrotron, such as EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), XRF (*X-Ray Fluorescence*) mapping, or more conventional techniques such as TRLFS (*Time-Resolved Laser-induced Fluorescence Spectroscopy*), has made it possible to highlight the evolution of the chemical form of uranium as it migrates through the subsoil of the site studied. The use of the linear combination of EXAFS spectra obtained on samples taken at different depths has proven to be a powerful tool for data processing. Thus, a strong correlation was established between the evolution of uranium speciation, its concentration profile, and the chemical and mineralogical composition of the soil and substrate at the site, suggesting the relevance of the analytical approach chosen.

In parallel with the study of the site, experiments were carried out in the laboratory to improve our knowledge of the dynamic behavior of uranium. To do this, model columns composed of a uranium source term and a stationary phase were leached for several months in order to study the migration and evolution of the speciation of uranium. The results obtained show the impact of humic acids on the behavior of uranium. Indeed, the presence of organic matter leads to observations never before made. When it is present in the leaching water, it sorbs and migrates to the heart of the uranium source term used. When it is present in the matrix that makes up the column, significant diffusion phenomena are observed, correlated with a reduction of the uranium.

This work was also used to develop the X-ray fluorescence mapping technique on the MARS line of the SOLEIL synchrotron, which, as the various analysis sessions and the inherent trials and errors were carried out, made the analysis routine and reliable. Moreover, some approaches, notably XANES mapping, open many possibilities of study, especially on systems presenting phase transitions and speciation changes at the interface between two media.

Keywords: **Uranium ; speciation; environment ; EXAFS ; TRLFS; behavior ; soil ; chalk**