

## Modélisation et prédiction de la migration de l'uranium à proximité d'un ancien site pollué

Léonie F. Rasoamalala <sup>1\*</sup>; Kanto Volahasina Randrianja <sup>2</sup>; Heritahina Rambelason <sup>3</sup>; Ralijaona Tafitasoloniaina<sup>4</sup>; Miangaly Malanto Randrianja<sup>5</sup>; Jean Jacques Royer <sup>6</sup>

1 : Docteur Ingénieur expert en exploration et valorisation des ressources minières, France

2 : ED Ingénierie et géosciences, Université d'Antananarivo

3 : Docteur en Ingénierie Minière et pétrolière, Université d'Antananarivo

4 : Docteur en Ingénierie et Géosciences, Université d'Antananarivo

5 : ED Ingénierie et géosciences, Université d'Antananarivo

6 : Centre de recherches pétrographiques et géochimiques, Vandœuvre les Nancy, France

\*Auteur correspondant : Tel. +261343300239/+33679093252, E-mail : [rasni1005@yahoo.fr](mailto:rasni1005@yahoo.fr)

### Résumé

Cette étude concerne un site industriel pollué où d'importantes variations de concentrations en Uranium sont observées en hiver. Deux approches complémentaires du problème sont détaillées avec pour objectif une meilleure compréhension de la phénoménologie impliquée sur le terrain. Nous proposons, dans un premier temps, une analyse statistique des chroniques de mesures qui met en évidence de fortes corrélations entre les teneurs mesurées en uranium, la pluviométrie et le potentiel redox. Puis nous proposons des simulations du site à l'aide d'un code de transport-réactif pour tester les deux extrêmes pluviométriques (été et hiver).

Les valeurs de potentiel redox calculées sont tout à fait cohérentes avec l'équilibre uraninite/schoepite. Si des ions sulfates sont pris en compte, le potentiel redox est cohérent avec les valeurs rencontrées, en hiver, sur site. Les concentrations en uranium obtenues lors de ces modélisations sont en première approximation, cohérentes avec les mesures effectuées sur site. Toutefois les valeurs observées sur le terrain restent plus faibles en été car une activité bactérienne sulfato-réductrice entraînant des conditions plus réductrices et donc, une teneur en uranium dissous total limitée par la faible solubilité de l'uraninite  $U^{IV}O_2(s)$ . En hiver, cette activité bactérienne étant minime et la pluviométrie efficace plus importante, les conditions sont plus oxydantes favorisant la forme  $U(VI)$ , plus soluble.

**Mots clés : Modélisation, redox, uranium, dissolution, précipitation, oxydation, migration, uraninite, pluviométrie, piézomètre.**

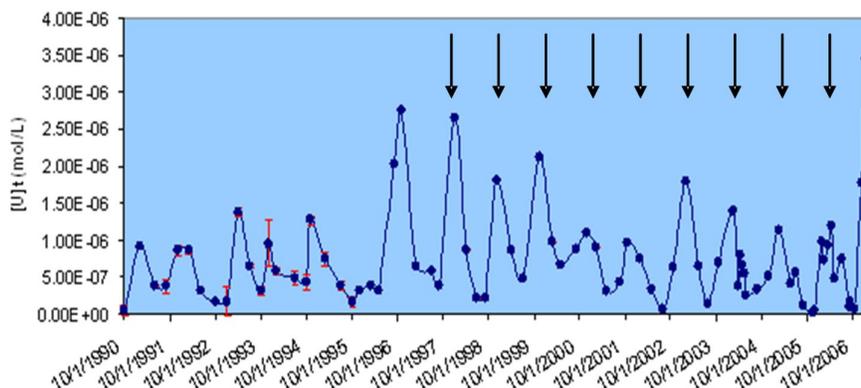
### Abstract

Two complementary approaches to the problem are detailed with a view to a better understanding of the phenomenology involved in the ground. Firstly, we propose a statistical analysis of the chronics of measurements which shows strong correlations between the levels measured in uranium, the pluviometry and the redox potential. Then we propose simulations of the site using a transport-reagent code to test the two extremes of pluviometric (summer and winter). The values redox potential values are quite consistent with the uraninite / schoepite equilibrium. If sulphate ions are taken into account, the redox potential is consistent with the values encountered, in winter, on site. The uranium concentrations obtained during these modelizations are in first approximation, consistent with the measurements made on site. However, the values observed in the ground remain weaker in summer because bacterial sulphate-reducing activity leading to more reducing conditions, So a total dissolved uranium content limited by the low solubility of uraninite  $U^{IV}O_2(s)$ . In winter, this bacterial activity being minimal and the effective pluviometry more important, the conditions are more oxidizing favoring the  $U(VI)$  form, more soluble.

**Keywords :** Modeling, redox, uranium, solvability, précipitation, oxidation, migration, uraninite, pluviometry, piezometer

## 1. INTRODUCTION

Le CEA suit la qualité des eaux dans un site industriel qui a servi de dépôt de résidus où des variations de concentrations importantes en Uranium ont été observées dans un piézomètre de surveillance (appelé PZPK). Ce suivi, dont les résultats sont présentés sur la figure 1, est trimestriel et montre des variations significatives notamment avec des maxima en hiver (Phrommavanh, 2007 ; des flèches verticales visualisent les trimestres concernés).



**Figure 1 :** Variation de la concentration en uranium mesurée à PZPK en fonction du temps de 1990 à 2007

Schématiquement, le piézomètre renseigne une nappe d'eau souterraine située sous une épaisseur de 5 m de tourbe saturée en eau et une couche d'argile imperméable de 60 cm d'épaisseur. Le terme source de la pollution en U est constitué de particules d'uraninite  $UO_2(s)$  (Phrommavanh, 2007). Les particules d'uranium sont soumises à une dissolution qui est fonction de la pluviométrie et de la géochimie du site. Le L3MR a émis l'hypothèse que l'augmentation de la concentration en uranium serait due à la réaction de complexation entre l'uranium et les ions thiosulfates. De plus, il a été mis en évidence que la composition chimique de l'eau, ainsi que des paramètres, tels que le potentiel électrique évoluait dans le temps de manière périodique. Il a été montré que les variations de la concentration en uranium étaient corrélées aux conditions redox. En effet, la question se pose si la pluviométrie explique-t-elle les variations d'U en solution mesurées ? Ensuite, est-ce que la chimie de l'eau explique t'elle aussi les variations de l'uranium en solution mesurées ?

## 2. DEMARCHES METHODOLOGIQUES

Cette étude avance à travers des cycles répétés de formulation et de vérification d'hypothèses concernant le phénomène étudié. Elle fait appel à diverses méthodes comme :

- une analyse statistique par la recherche d'éventuelles corrélations entre la teneur en [U] et des paramètres (la pluviométrie, le potentiel Eh, la température, la conductivité et les concentrations d'éléments sensibles aux phénomènes de dissolution telles que  $[Na^+]$ ,  $[Cl^-]$  et  $[Si]$ ) ;
- une étude géostatistique des variations des teneurs en U, de la pluviométrie et de la température ;
- une simulation de 2 situations extrêmes pluviométriques à l'aide d'une modélisation couplée chimie-transport ;

## 2.1 Approche statistique

Les objectifs de cette étude sont de vérifier l'éventuelle existence de corrélations entre les teneurs en U mesurées et les paramètres importants qui contraignent la géochimie du site, d'évaluer, le cas échéant, l'influence de cette corrélation sur l'analyse statistique des résultats et, enfin, de discuter les informations ainsi obtenues.

Deux types de série de mesures ont été étudiés :

- des relevés réguliers de pluviométrie cumulée de température et de concentration en uranium réalisés entre 1990 et 2007 ;
- des relevés de paramètres chimiques (conductivité, potentiel redox ; concentrations en Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> et Si) réalisés entre 2002 et 2007.

Pour être en mesure de comparer les résultats de pluviométrie, de concentration en U et les valeurs des paramètres chimiques considérés, il faut, dans la mesure du possible, unifier le pas de temps des chroniques et nous avons donc commencé par moyenner les données ayant un pas de temps plus faible selon une méthode classique de moyenne glissante.

En superposant les évolutions ainsi obtenues pour diverses paires de paramètres nous recherchons des tendances générales comme une évolution simultanée de deux paramètres au cours du temps ce qui pourrait être la signature d'une corrélation entre ces deux paramètres. Au contraire des évolutions complètement indépendantes pourraient signifier l'absence de relation de causalité entre ces paramètres.

## 2.2 Approche géostatistique

C'est une démarche orientée prédiction qui permet de caractériser la variabilité spatiale, de modéliser les structures spatiales ou temporelles et de prédire les valeurs futures en fonction des observations passées. Cette approche s'est donc rapidement avérée un puissant outil d'analyse exploratoire permettant, en particulier, au vu des résultats, de proposer des recommandations pratiques, pour augmenter, à même coût, l'efficacité d'un échantillonnage de terrain.

Dans cette étude, nous établirons les variogrammes de la température de la concentration en uranium et de la pluviométrie. Par conséquent, la formule (2) sera calculée en considérant :

- $h$  : les intervalles de temps d'une série de relevés réalisés entre 1990 à 2007 aux dates  $x_i$ ,
- $Z(x_i)$  : la valeur de la concentration en uranium, de température ou de la pluviométrie mensuelle mesurée à la date  $x_i$ ,
- $Z(x_i + h)$  : la valeur du paramètre testé à la date  $x_i + h$ ,
- $N(h)$  : le nombre de couples de points expérimentaux distants de  $h$  obtenus à partir de la série concernée.

## 2.3 Simulation sur ALLIANCES

La plateforme ALLIANCES est un outil numérique de simulation du transport réactif développé conjointement par le CEA, l'ANDRA et EDF. Les objectifs de la plate-forme ALLIANCES sont :

- La simulation des sites de stockage et d'entreposage des déchets nucléaires en réalisant des études de performance et de sûreté, et en évaluant l'influence des couplages et des paramètres du milieu.

- La compréhension de la phénoménologie physico-chimique en champ proche (modèle de colis, altération des couplés avec l'environnement).
- L'analyse phénoménologique des situations de stockage.

ALLIANCES regroupe différents codes de calculs pour l'hydraulique, le transport et la chimie :

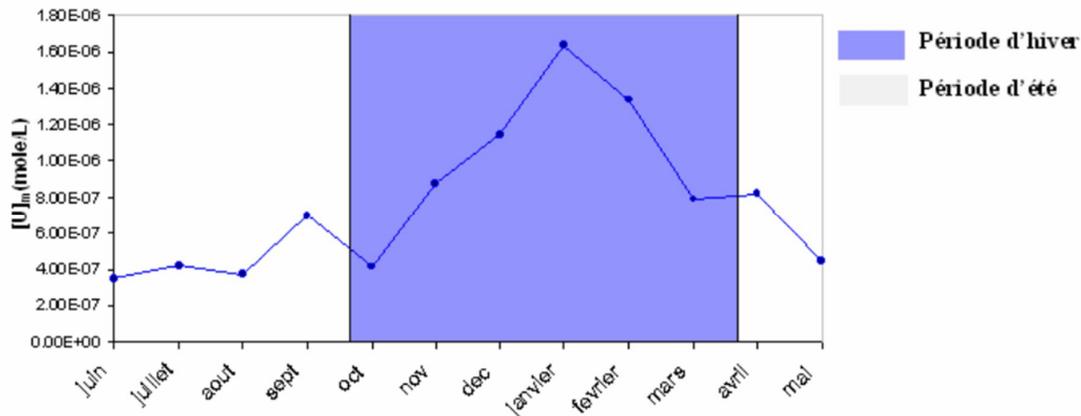
- Les modèles hydrauliques permettent de considérer des milieux saturés et non saturés ;
- Les modèles pour le transport permettent de prendre en compte le transport par diffusion/convection/dispersion. Les codes utilisés sont Porflow, code dédié aux milieux poreux qui utilise les volumes finis, et le code Castem, code généraliste qui utilise les éléments finis mixtes hybrides et les volumes finis.
- Les modèles utilisés pour la géochimie sont : la spéciation aqueuse, la dissolution/précipitation, la sorption en équilibre thermodynamique ou soumis à une loi cinétique. Les différents codes utilisés sont Chess et Phreeqc.

### 3. RESULTATS

#### 3.1 Analyse statistiques

##### 3.1.1. Concentration moyenne en Uranium et la pluviométrie

La figure 2 présente une évolution annuelle moyenne obtenue à partir de la chronique précédente.



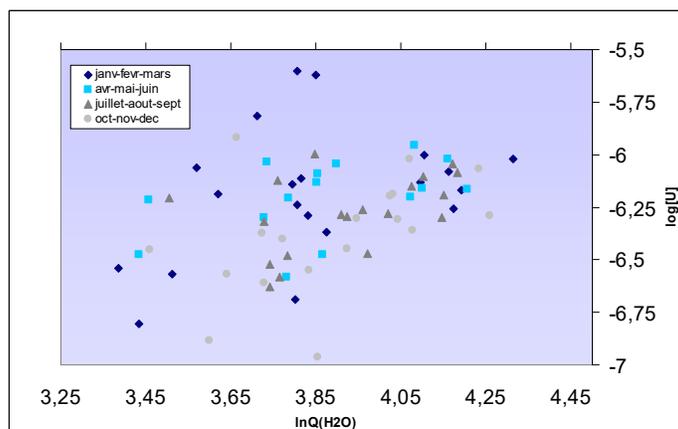
**Figure 2** : Variation de la concentration moyenne trimestrielle de l'uranium entre 1990 et 2007.

Nous constatons une évolution cyclique de la concentration en uranium (cf. figure 2) avec une hausse significative de la concentration moyenne des eaux souterraines en uranium pendant la période hivernale (entre septembre - mars) en comparaison avec les valeurs mesurées en période estivale généralement plus basses.

Après normalisation des données de pluviométrie et de concentration en uranium, la figure 3 présente, sous la forme d'un nuage de corrélation les concentrations en uranium (en logarithme décimal) en fonction de la pluviométrie (en logarithme népérien). Nous reportons les trimestres avec des symboles et des couleurs différentes.

Ce nuage suggère que la concentration en uranium augmente conjointement avec la pluviométrie, mais à partir d'une certaine valeur seuil de pluviométrie de l'ordre de 47 mm ( $\ln Q_{H_2O} \cong 3.85$ ). Pour de plus

faibles pluviométries, la corrélation est moins évidente, traduisant ainsi un autre contrôle des teneurs en uranium, notamment le potentiel d'oxydo-réduction. Toutefois, nous pouvons retenir que des concentrations importantes en uranium sont observées pour des pluviométries également importantes.

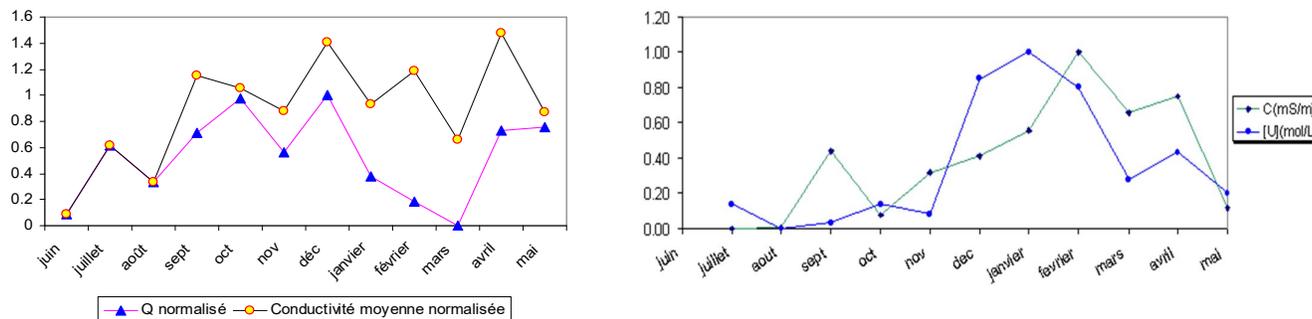


**Figure 3** : Nuage de corrélation de la pluviométrie et de la concentration en uranium de 1990 à 2007

### 3.1.2 Les paramètres chimiques

#### ❖ Conductivité

Après la comparaison des différents paramètres chimiques sensibles à la dissolution, tels que la conductivité, le potentiel d'oxydo-réduction, les teneurs en  $[Na^+]$ ,  $[Cl^-]$  et  $[Si]$  à la pluviométrie puis aux teneurs en uranium, nous avons les résultats suivants :

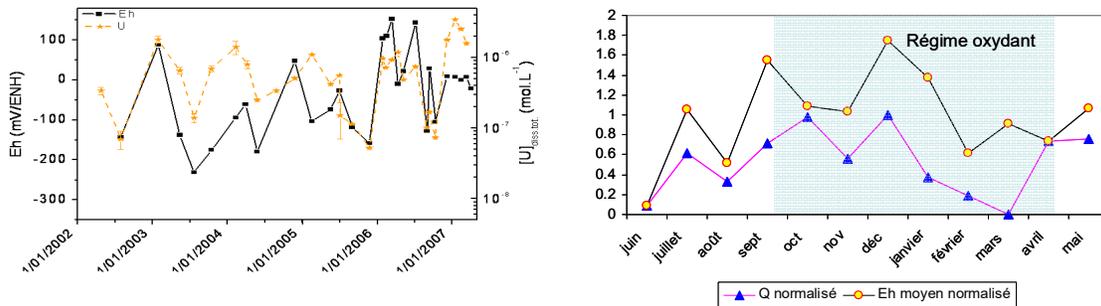


**Figure 4** : a) Variations comparées de la conductivité et la pluviométrie moyenne normalisée en fonction du temps (Conductivité de 2002 à 2007 ; pluviométrie de 1990 à 2007) ; b) Variations comparées de la conductivité et la concentration moyenne normalisée en fonction du temps ( $[U]$  de 2002 à 2007 ; pluviométrie de 1990 à 2007).

La conductivité, proportionnelle à la somme de toutes les espèces ioniques en solution est par conséquent sensible au phénomène de dissolution. Les valeurs de conductivité présentent des valeurs minimales durant l'été (figure 4 ; a)). Toutefois aucune corrélation forte ne semble être apparente. La figure 4 (b) montre, qu'en période de pluie (entre le 21 septembre au 20 mars), les variations de la conductivité et de concentration en uranium sont en phase.

#### ❖ Potentiel redox

Le potentiel redox mesuré sur le terrain évolue dans le temps.

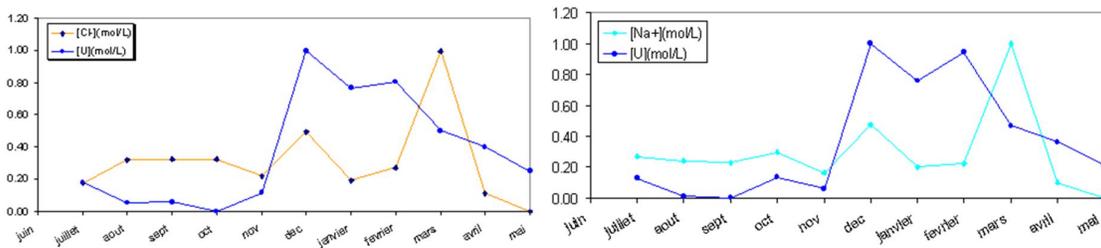


**Figure 5 :** a) Variations comparées du potentiel redox et la concentration moyenne normalisée en fonction du temps de 2002 à 2007 ; b) Variations comparées du potentiel redox et la pluviométrie moyenne normalisée en fonction du temps (Eh de 2002 à 2007 ; pluviométrie de 1990 à 2007).

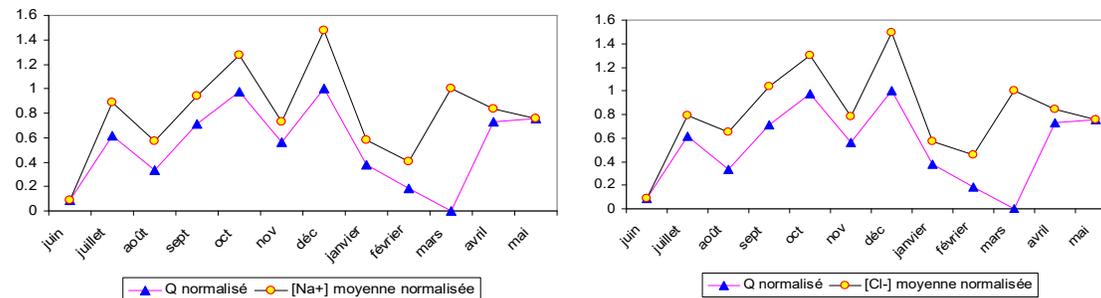
Les variations de la concentration en uranium semblent être corrélées aux conditions redox (cf. figure 5 ; a)). Les hausses de la concentration en uranium coïncident avec des hausses du potentiel redox. La figure 5 (b) montre des variations similaires entre le potentiel redox et la pluviométrie en fonction du temps. Ces observations semblent confirmer que la pluviométrie hivernale favorise un potentiel oxydant, alors que dans les conditions dites d'été (faible pluviométrie), voient des conditions plus réductrices.

#### ❖ Les teneurs en [Cl<sup>-</sup>] , [Na<sup>+</sup>] et [Si]

La figure 6 indique que les teneurs élevées en Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> coïncident avec les fortes concentrations en uranium observées en période hivernale

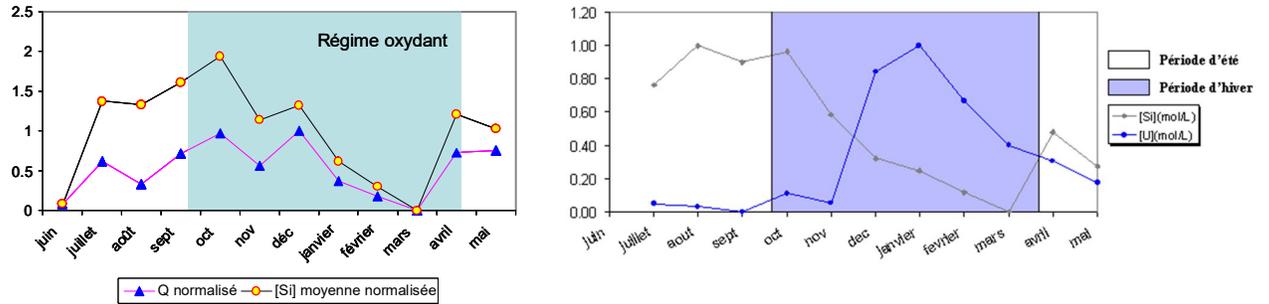


**Figure 6 :** Comparaison des variations des concentrations moyennes en Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> et en uranium en fonction du temps de 2002 à 2007.



**Figure 7 :** Comparaison des variations de [Cl<sup>-</sup>] et de [Na<sup>+</sup>] et de la pluviométrie moyenne en fonction du temps ([Cl<sup>-</sup>] et [Na<sup>+</sup>] : de 2002 à 2007 ; pluviométrie de 1990 à 2007).

Les concentrations en Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> sont comparées à la pluviométrie sur la figure 7. Une corrélation est mise en évidence entre la teneur de ces éléments et la pluviométrie. Ainsi des teneurs maximales sont observées pour des épisodes pluviométriques importants.



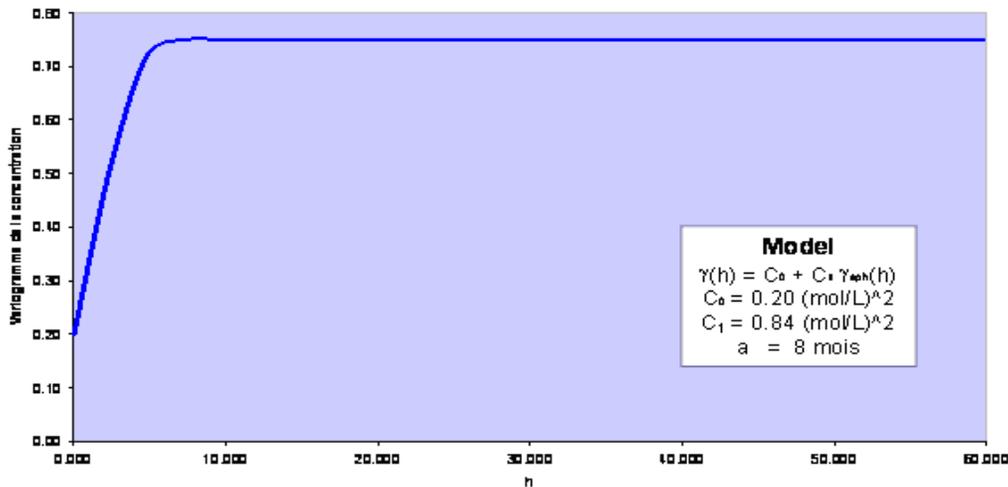
**Figure 8 :** a) Comparaison des variations de  $[Si]$  et de la pluviométrie moyenne en fonction du temps ( $[Si]$  de 2002 à 2007 ; pluviométrie de 1990 à 2007) ; b) Variations comparées de la concentration de Silice et de la concentration moyenne normalisée en fonction du temps de 2002 à 2007.

La figure 8 (a) compare les variations de concentrations moyennes en Si à la pluviométrie et la figure 8 (b) représente l'évolution comparée des concentrations moyennes en U et Si. Les concentrations en Si plus élevées sont observées en période hivernale, avec une décroissance observable toutefois du mois d'octobre au mois de mars. D'un côté, les fortes teneurs en U sont observées pour lorsque les teneurs en Si sont faibles.

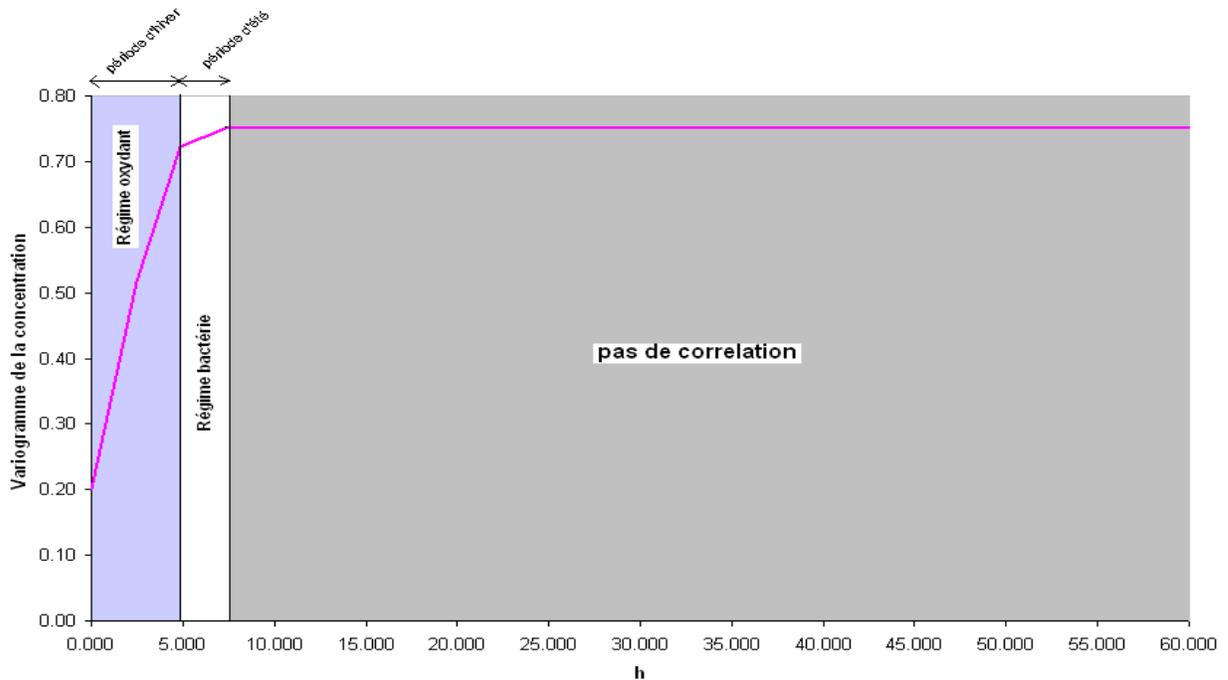
### 3.2 Analyse Géostatistique

Les logarithmes naturels de la pluviométrie et de la concentration en uranium ont été utilisés pour le calcul du variogramme afin d'atténuer les variations. Ce variogramme a été calculé sur le résidu d'une série de relevés de 1990-2007, puis ajusté à un modèle théorique.

Le variogramme Figure 9 montre un effet de pépite ( $C_0=0.20 \text{ (mol/L)}^2$ ) à l'origine, un modèle sphérique de portée environ 8 mois et de palier  $C_1=0.84 \text{ (mol/L)}^2$ . La corrélation temporelle de 8 mois est intéressante puisqu'elle indique que les concentrations en uranium ne varient pas aléatoirement mais restent prévisible sur une durée de même ordre.



**Figure 9:** Variogramme de la concentration en uranium entre 1990–2007



**Figure 10** : Variogramme de la concentration en uranium montrant les zones d'études.

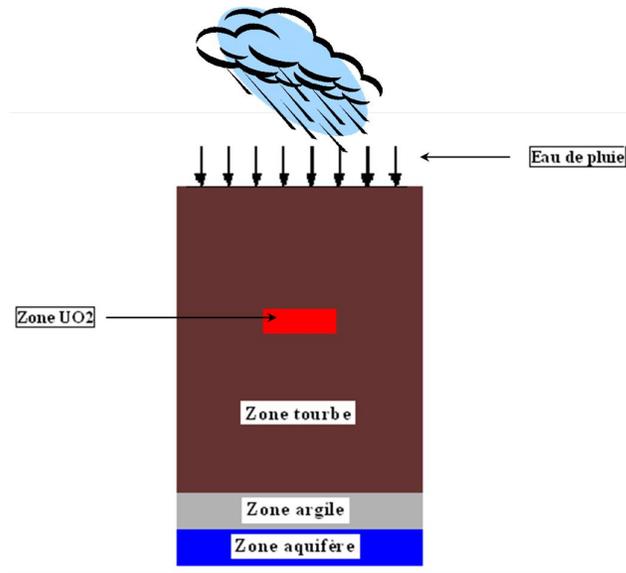
La Figure 10 montre que le variogramme présente deux pentes différentes et un plateau. L'une des pentes présente une croissance rapide au cours des premiers 5 mois qui correspond à la période d'hiver, puis une croissance lente qui correspond à la période d'été. Cela signifie qu'il y a une corrélation temporelle de la concentration en uranium, selon la période. Le plateau montre que le variogramme atteint son palier  $C_1$  correspondant à la portée de  $a=8$  mois, et il n'y a plus de corrélation entre les points de mesure au-delà de cette portée.

### 3.3 Calculs sur ALLIANCES

L'objectif des simulations ALLIANCES est de tenter de retrouver par le calcul les deux situations extrêmes (été et hiver) obtenues sur le terrain.

Une représentation à deux dimensions (2D) du terrain, schématisée figure 11, et comprenant

- la zone  $UO_{2(s)}$ , Uraninite à un seul barreau
- la zone tourbe (milieu poreux contenant des particules d' $UO_{2(s)}$ ),
- la zone argile (milieu imperméable peu poreux),
- la zone aquifère,
- une infiltration d'eau en surface (condition aux limites entrante)

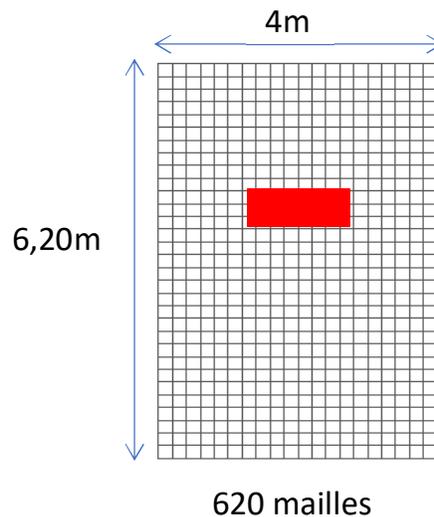


**Figure 11:** Stratigraphie des zones étudiées

Dans tous les calculs nous avons fixé le pH à  $\text{pH}=6.7$  et le potentiel redox à  $\text{Eh}=-0.25\text{V/ENH}$ . Ces valeurs correspondent aux valeurs enregistrées au sein du PZPK en période estivale

❖ **Maillage**

Le maillage 2D réalisé pour cette étude est constitué d'un rectangle de 4 m de longueur et de 6,20 m de profondeur, discrétisé en éléments finis de 0.2 m. Le maillage comporte ainsi 20 mailles régulières selon l'axe x et 31 mailles régulières selon l'axe y, soit au total 620 mailles. La figure 26 reproduit le maillage utilisé.

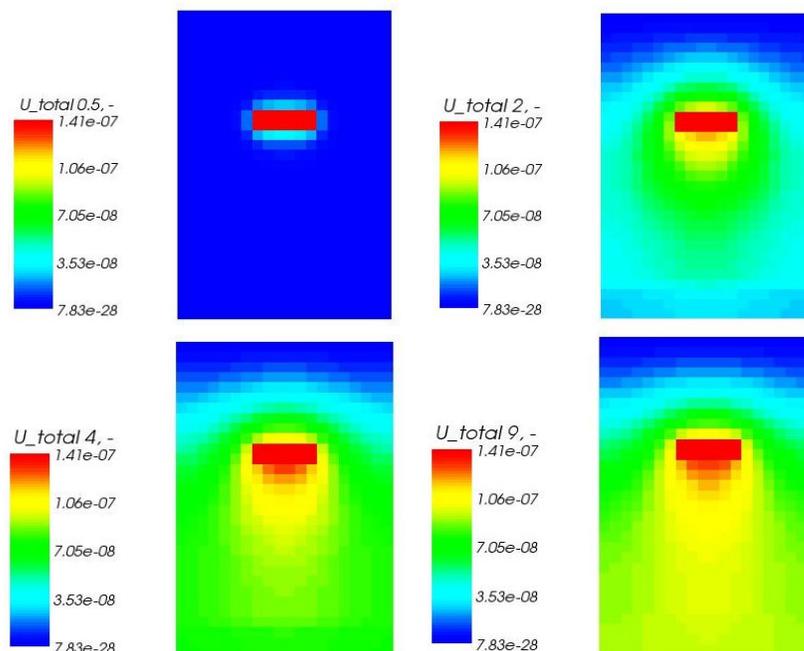


**Figure12 :** Maillage utilisé dans la modélisation.

❖ **Cas simple**

La figure 13 présente quatre instantanés du champ de concentration d'U dans un terrain ne comportant autrement que des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , calculé à des temps différents. Nous constatons

que l'uraninite subit une dissolution oxydante qui entraîne une augmentation de la concentration totale en uranium dissout dans la zone aquifère. Au niveau du barreau d'uraninite elle diminue du fait de sa réaction avec l'oxygène. La dissolution de l'uranium total commence à  $t = 0,5$  an et l'uranium total dissout arrive à l'aquifère à  $t = 1,5$  ans. La concentration maximale calculée au niveau de l'aquifère est de  $1,41 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  après 9 ans.



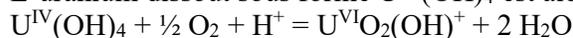
**Figure 13 :** Evolution de la concentration totale de l'uranium dissout ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps dans le cas d'un calcul de type 1 : a) 0,5 an ; b) 2 ans ; c) 4 ans ; d) 9 ans

La spéciation de l'uranium total dissout en fonction du temps et de la profondeur est illustrée sur la figure 14. Nous notons que tant que le milieu ne contient pas d'oxygène (situation initiale), l'uranium est majoritairement sous forme  $\text{U}^{\text{IV}}(\text{OH})_4$ , avec un degré d'oxydation égal à +IV, et n'a donc pas encore été oxydé. Dans un second temps, au fur et à mesure de la pénétration de l'oxygène dans le sol, l'uranium devient majoritairement  $\text{U}^{\text{VI}}$  avec une spéciation dominée par  $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{OH}^+$  et  $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OH})_2$ . Les teneurs en uranium augmentent jusqu'à saturation vis-à-vis de la schoepite, hydroxyde d' $\text{U}^{\text{VI}}$  ( $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), localisée au niveau du barreau d'uraninite. Ce point est illustré sur la figure 15.

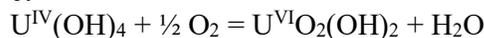
Ces résultats peuvent être interprétés par la dissolution d'une fraction d'uraninite, selon l'équation :



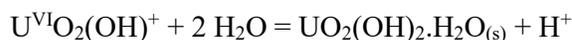
L'uranium dissout sous forme  $\text{U}^{\text{IV}}(\text{OH})_4$  est alors oxydé sous forme  $\text{U}^{\text{VI}}$  selon:

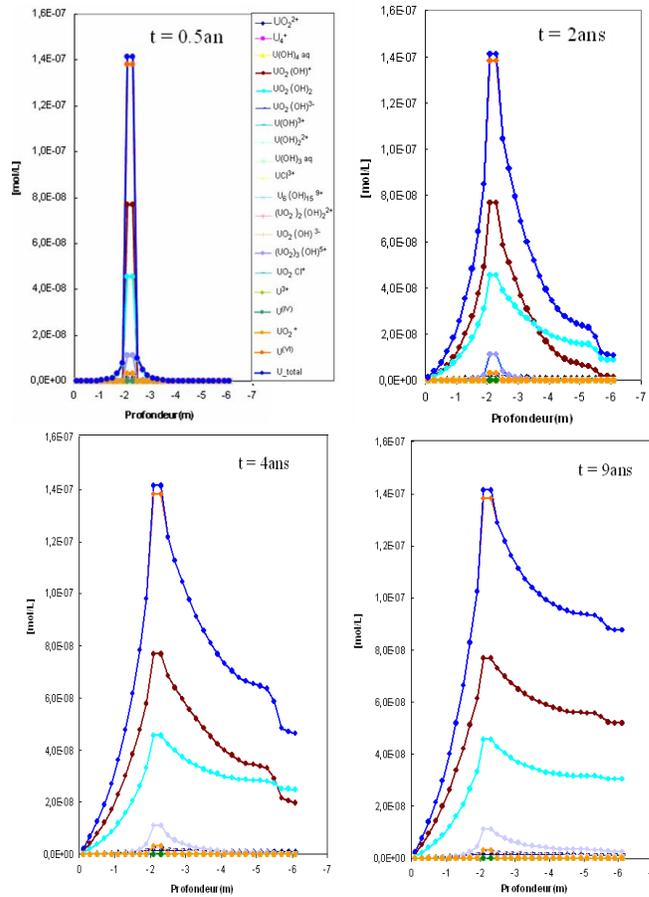


et

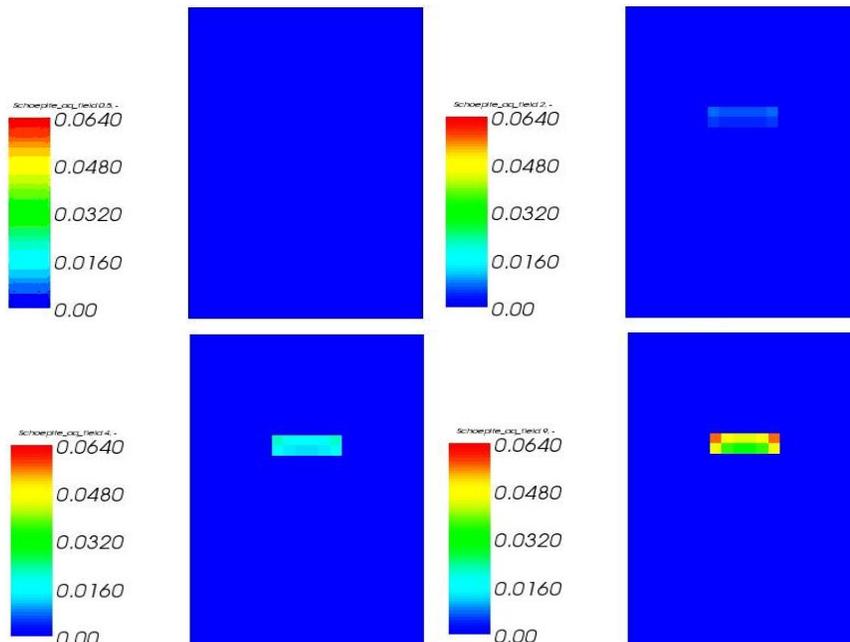


La concentration en  $\text{U}^{\text{VI}}$  dissout augmente suffisamment pour atteindre la solubilité de la schoepite localement au niveau du grain de  $\text{UO}_{2(\text{s})}$  :





**Figure 14** : Evolution de la spéciation de l'uranium dissout ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) en fonction de la profondeur (m)  
 : a)  $t=0,5$  an ; b)  $t=2$  ans ; c)  $t=4$  ans ; d)  $t=9$  ans.



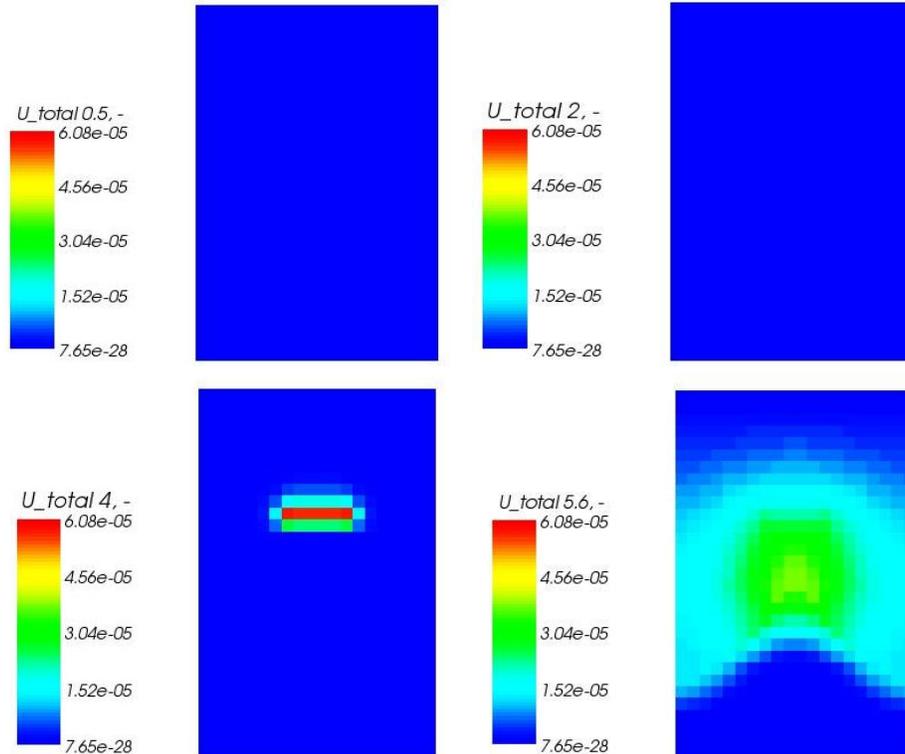
**Figure 15** : Evolution de la concentration ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) de la schoepite en fonction du temps : a)  $0,5$  an ; b)  $2$  ans ; c)  $4$  ans ; d)  $9$  ans.

### ❖ Cas complexes

- 1) En ajoutant le soufre sous la forme  $\text{SO}_4^{2-}$  dans le même terrain, les conditions réductrices imposées initialement dans chaque compartiment entraînent une spéciation du soufre où coexiste le soufre à deux degrés d'oxydation  $\text{S}^{\text{II}}$  et  $\text{S}^{\text{VI}}$

La différence avec le cas précédent est la conséquence de l'évolution parallèle du pH qui voit une acidification jusqu'à  $\text{pH} \approx 4$ . A l'emplacement de la zone  $\text{UO}_2(\text{s})$ , le potentiel redox calculé demeure plus faible (réducteur).

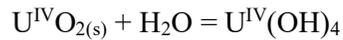
Nous constatons que la dissolution de l'uraninite est bien plus tardive que dans le calcul n°1 (cf. figure 16). Ce retard est à mettre au compte du soufre qui consomme également de l'oxygène. En effet, le soufre sous forme  $\text{S}^{\text{II}}$  est oxydé en  $\text{S}^{\text{VI}}$ . La présence de soufre engendre une spéciation de l'uranium plus complexe. En effet, les ions sulfates sont des complexants de l'uranium (Vitorge et al., 2007). L'uranium demeure ainsi sous forme  $\text{U}^{\text{IV}}$  au début avec une concentration assez faible. La spéciation de l'uranium entraîne une augmentation en profondeur de la concentration en uranium qui est majoritairement sous forme de  $\text{U}^{\text{VI}}$ . Les complexes  $\text{U}^{\text{VI}}\text{-SO}_4^{2-}$  entraîne une solubilité plus élevée de la schoepite ainsi que sa formation plus tardive dans le milieu.



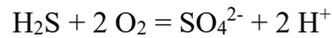
**Figure 16** : Evolution de la concentration totale de l'uranium dissout ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps  
a)  $t = 0,5$  an ; b)  $t = 2$  ans ; c)  $t = 4$  ans ; d)  $t = 5,6$  ans.

Nous pouvons par conséquent proposer un chemin réactionnel quelque peu similaire que dans le cas simple :

- dissolution non oxydante de l'uraninite

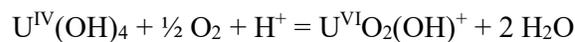


- parallèlement l'oxygène est consommé par le soufre selon :

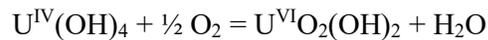


L'oxydation du soufre est une réaction acidifiante qui entraîne donc une baisse de pH assez importante.

Une fois le soufre S-II oxydé en SVI, l'uranium IV est à son tour oxydé en UVI selon :



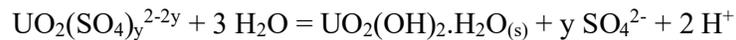
Et



- La spéciation de l'uranium est également modifiée par la présence de  $SO_4^{2-}$  qui est un complexant notable de l'uranium :



- La concentration en  $U^{VI}$  dissout augmente suffisamment pour atteindre la solubilité de la schoepite localement au niveau du grain de  $UO_2(s)$  :



2) En ajoutant de  $CO_2$  et des carbonates dans le terrain précédent, dans ce cas le terrain est composé d'une tourbe calcique en milieu alcalin et/ou à pH neutre.

La concentration totale en uranium dissout en présence de  $CO_2$  ne modifie pas beaucoup en fonction du temps (cf. figure 17) par rapport au cas précédent. Par contre que la concentration des complexes formés à partir des carbonates sont de plus en plus dissociés au cours du temps.

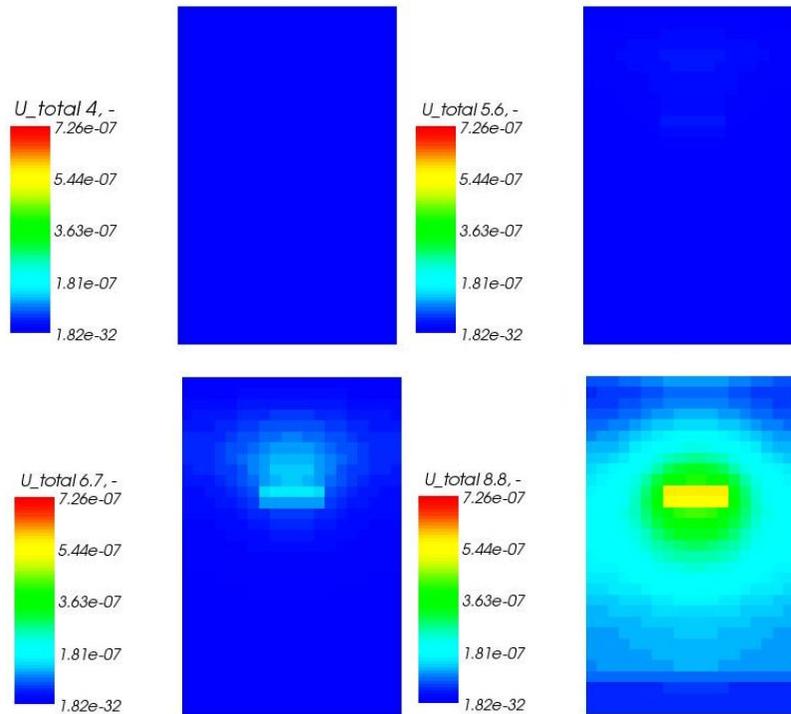
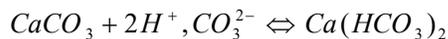
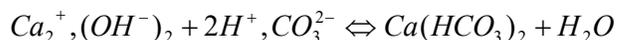


Figure 46 : Variation de la concentration en uranium dissout (mol/L) en fonction du temps :  
a)  $t = 4$  ans ; b)  $t = 5.6$  ans ; c)  $t = 6.7$  ans ; d)  $t = 8.8$  ans

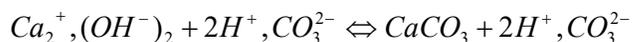
Toutefois, il se forme de nouveaux complexes d'uranium dues à la présence du  $\text{CO}_2$  et des carbonates dans le milieu. Les réactions à prendre en compte dans ce cas, sont les suivantes :



- formation des bicarbonates à partir de la précipitation des  $\text{Ca}^+$  :



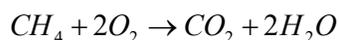
- attaque en milieu acide des carbonates :



Le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  est tout d'abord dissout dans l'eau, mais ne reste pas sous forme de gaz, il réagit avec les ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$  pour former de l'acide carbonique. L'acide carbonique en solution se dissocie en  $\text{H}^+$  et  $\text{HCO}_3^-$ , c. à d. l'ion bicarbonate qui à son tour peut se dissocier, mais plus difficilement, en  $\text{H}^+$  et en  $\text{CO}_3^{2-}$ , pour donner la suite de réactions suivantes :



Le milieu étudié contient des acides sulfurique et carbonique. L'oxydation de la matière organique contenue dans le milieu produit également du  $\text{CO}_2$  selon la réaction :



Le CO<sub>2</sub> ainsi produit par ces deux réactions va réagir avec l'uraninite UO<sub>2</sub> pour former des complexes solubles. Les réactions de dissolution de l'uranium se produisent avec retard car la quantité d'oxygène dans l'eau venant de la surface doit être suffisante, or elle est en partie consommée par les réactions d'oxydation des sulfates et de la matière organique. Par contre, la concentration en ions uranyle est plus élevée à cause de la présence des complexes formés avec les sulfates et les bicarbonates.

#### 4. CONCLUSION

L'étude réalisée a comporté deux volets complémentaires :

- Une première partie consacrée à une nouvelle compilation des mesures de terrain disponibles, réalisées entre 1990 et 2007 et concernant des relevés de pluviométrie, de température, de concentration en uranium et des paramètres chimiques (conductivité, potentiel redox ; concentrations en Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> et Si). Des corrélations entre les teneurs en uranium mesurées, la pluviométrie et le potentiel redox ont été mises en évidence par l'analyse statistique classique et confirmées par une l'analyse géostatistique. Les plus faibles teneurs en uranium sont observées en été où les bactéries sulfato-réductrices sont activées, alors que les teneurs élevées en uranium coïncident avec des potentiels oxydants mesurés en hiver.
- Une deuxième partie consacrée à des simulations du site à l'aide de la plateforme logicielle ALLIANCES pour tester les deux extrêmes pluviométriques (été et hiver) en termes de transport réactif. L'oxygène réagit avec UO<sub>2</sub> et des réactifs ajoutés successivement (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>2</sub>) pour tenter de reproduire de façon réaliste les conditions géochimiques de terrain avec pour objectif une meilleure compréhension de la phénoménologie impliquée. Les concentrations en uranium obtenues lors des modélisations sont en première approximation, cohérentes avec les mesures effectuées sur site.

## 5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] DE MARSILY G. (1994) : Hydrogéologie : Comprendre et estimer les écoulements souterrains et le transport des polluants ; Academic Press, Inc.
- [2] GARCIA E. (2002) : MEIER P.; DESCOSTES M. : Rapport d'avancement ; Note technique DPC/SCPA/NT-2002-34,
- [3] Gorgeon, L. (1994) : Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux. Ph-D thesis, Paris VI University, 201p.
- [4] LANGMUIR D. (1997): Aqueous Environmental Geochemistry; Prentice Hall,.
- [5] LIDE David R. (2000/2001): Handbook of chemistry and physics 81st edition; CRC Press,
- [6] MAIGRET P. (2003): Etudes de la chimie des eaux naturelles à proximité d'un ancien site pollué; Rapport de stage de maîtrise de chimie,
- [7] MATHERON (1962): Mathéron G.: Mémoires du Bureau de Recherches Géologiques et Minières. Traité de Géostatistique Appliquée. Numéro 14. Tome I.
- [8] Montarnal P. (2007) : Mügler C., Colin J., Descostes M., Dimier A. and Jacquot E : Presentation and use of a reactive transport code in porous media. Physics and Chemistry of the Earth, 32 (1-7), pp. 507-517.
- [9] MONTARNAL (2003) : MONTARNAL P.; MUGLER C.; Formation à l'utilisation du couplage Chimie-Transport dans ALLIANCES ; Rapport DEN/DM2S/SFME/MTMS, 2003.
- [10] Michard, G. (1989): Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. Publisud, Paris, 357p.
- [11] Negrel, G. & Toulhoat, P., (1998): Chimie des eaux profondes en milieu granitique, application au stockage souterrain des déchets radioactifs. 113-168. In Introduction à la géochimie et ses applications. Hagemann, R. and Treuil, M., vol.2. Eds UPMC/CEA Collection enseignement. Neiss
- [12] OMS (Organisation Mondiale de la Santé), 2006: Guidelines for drinking-water quality: incorporating first addendum. Vol.1, Recommendations-3rd ed. Electronic version for the Web. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3rev/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/)
- [13] Pourbaix (1992): M. and Pourbaix, A.: Potential-pH equilibrium diagrams for the system S-H<sub>2</sub>O from 25 to 150°C: Influence of access of oxygen in sulphide solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(8): 3157-3178.
- [14] PHROMMAVANH (2007) : Phrommavanh V., Klein J., Descostes M., Beaucaire C., Gaudet J.P., Prestel E., Dubow M., Laporte E. (2007): Role of bacteria on uranium migration in a calcareous peatland. Goldschmidt Conference, Koln, Germany. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(15), A788.
- [15] ROTH (1995) : Chris ROTH : Contribution de la géostatistique à la résolution du problème inverse en hydrogéologie ; thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris 1995
- [16] VITORGE (2007): Vitorge P, Phrommavanh V., Siboulet B., You D., Vercoouter T., Descostes M., Marsden C. J., Beaucaire C. and Gaudet J.P.: Estimating the Stabilities of Actinide Aqueous Species. Influence of Sulfoxy-Anions on Uranium (IV) Geochemistry. Accepted in Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, Special Issue Nuclear energy and radiochemistry".
- [17] Wei (2007): M., Liao, J., Liu, N., Zhang, D, Kang, H., Yang, Y., Yang, Y. and Jin, J.: Interaction between uranium and humic acid (I): Adsorption behaviors of U(VI) in soil humic acids. Nuclear Science and Techniques, 18(5): 287-293.

[18] Wilkins (2006): M.J., Livens, F.R., Vaughan, D.J., Lloyd, J.R. : The Impact of Fe(III)-reducing bacteria on uranium mobility. *Biogeochemistry*, 78 (2): 125-150.