



Subject offered for a contract starting October 2017

SUBJECT TITLE: Modélisation thermodynamique de la sorption de l'uranium réduit sur des surfaces minérales et bactériennes modèle / Thermodynamic modeling of sorption of reduced uranium in mineral and bacterial surfaces

Advisor: **Benedetti Marc, Pr, email address** benedetti@ipgp.fr

Second Advisor/ Supervisor:

Mangeret Arnaud, email address arnaud.mangeret@irsn.fr

Host lab/ Team : **IPGP- Aquatic geochemistry– UMR7154**

Financing: Doctoral contract without teaching assignment

For more information go to <http://ed560.ipgp.fr>, section: Offres de these (PhD offer), You must apply on the Doctoral School website

Élément de contexte

La mise en place de filières de gestion pour les sols et les sédiments contaminés en uranium issus de l'environnement des anciens sites miniers d'uranium, de l'assainissement final des installations de l'amont du cycle ou de certaines installations du cycle défense, constitue un enjeu majeur pour la réhabilitation des sites concernés. Compte tenu de leurs activités massives en uranium, ces sols et sédiments relèvent normalement de la catégorie des déchets de très faible activité à vie longue (déchets TFA) qui ont vocation à être stockés dans le centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage (Cires) exploité par l'Andra. Ce site n'est cependant pas dimensionné pour accueillir les sols et sédiments contaminés par de l'uranium. Ce constat conduit à la nécessité d'étudier des solutions alternatives pour le stockage de ces matières et ce sujet est à ce titre identifié comme une problématique centrale du plan national de gestion des matières et déchets radioactifs (PNGMDR) 2016-2018. Quelles que soient les solutions alternatives envisagées, celles-ci devront être testées à l'aide d'outils numériques permettant de simuler le comportement de l'uranium à long terme dans ces matériaux. Or, si des outils de ce type existent d'ores et déjà, ils nécessitent d'être améliorés pour prendre en compte certains mécanismes physiques, chimiques et biologiques susceptibles de modifier la spéciation de l'uranium et, parfois, de favoriser sa remobilisation.

Dans ce cadre, la thèse proposée vise à compléter les bases de données thermodynamiques utilisées par ces modèles en y intégrant les constantes de formation de certains complexes d'uranium mis en évidence dans le cadre du projet URAMINES. Ces travaux permettront ainsi de contribuer à l'évaluation des risques de remobilisation de l'uranium dans certaines conditions d'oxydoréduction associées aux différentes options de gestion envisagées pour les sols et sédiments contaminés en uranium.

Etat de l'art

Dans le détail, il est classiquement admis, qu'en milieu oxydant, l'uranium se présente sous forme soluble à l'état d'oxydation +VI. A l'inverse, en milieu réducteur, l'uranium est à l'état d'oxydation +IV sous forme peu soluble. En conditions réductrices, la transformation des formes chimiques de l'U(VI) vers des formes de l'U(IV) entraîne fréquemment la réduction des concentrations en uranium dans la phase dissoute. Ce mécanisme est fréquemment cité comme stratégie de remédiation des sites de surface et de subsurface contaminés par de l'uranium. Toutefois, différentes études ont montré que la mobilité de l'uranium n'est pas uniquement contrôlée par son état d'oxydation ou le potentiel redox du milieu. Certains processus peuvent en effet induire la réoxydation de l'U(IV) en U(VI) et ainsi favoriser sa remobilisation, même en milieu réducteur. Au contraire, pour d'autres milieux naturels, comme les zones humides acides, la matière organique naturelle et les racines peuvent favoriser l'immobilisation de l'U(VI).

Par ailleurs, jusqu'en 2010, l'uraninite était considérée comme le produit majeur de la réduction de l'U(VI) ; pourtant, des études récentes ont montré, en laboratoire, la prédominance de formes non cristallines d'U(IV) en lieu et place de l'uraninite. L'existence de ces espèces d'U(IV) associées à des groupements phosphates ou silicates a été par ailleurs confirmée dans des échantillons naturels comme des sédiments d'aquifères ou de lacs. Ces formes sont considérées comme bien plus sensibles à la réoxydation que l'uraninite. Ces mécanismes doivent être intégrés dans l'analyse de la mobilité de l'uranium dans le milieu naturel.

A l'heure actuelle les connaissances portant sur la stabilité des formes non cristallines d'U(IV) sont rares dans la littérature. L'étude a permis, à partir d'un modèle de complexation de surface, de déterminer des constantes de stabilité entre U(IV) et des surfaces minérales comme le rutile et la magnétite. Toutefois, ces complexes d'U(IV) ont été synthétisés en laboratoire mais n'ont pas été observés dans les milieux naturels. Par ailleurs, leur stabilité pourrait être altérée du fait de la présence d'Acides Humiques (AH). Par exemple, l'étude montre que la complexation de l'U(IV) par les acides humiques peut favoriser ou limiter la mobilité de l'uranium. Enfin, la stabilité des complexes entre U(IV) et les groupements phosphatés et silicatés récemment identifiés dans le milieu naturel reste très peu évaluée ; seul l'étude [21] aborde la question de la cinétique de réoxydation d'un phosphate d'U(IV).

Objectifs de l'étude

L'objectif de ce travail de thèse est d'être en capacité d'intégrer dans des modèles de transport réactif les données thermodynamiques spécifiques aux complexes d'U(IV) identifiés dans les milieux naturels. En effet, si les bases de données

thermodynamiques actuelles permettent de prendre en compte un grand nombre de réactions de complexation de surface de l'U(VI), les constantes cinétiques et les données thermodynamiques spécifiques des complexation pour l'U(IV) sont peu nombreuses.

L'atteinte de cet objectif repose sur la capacité à modéliser, à l'équilibre thermodynamique, la sorption de l'U(IV) sur des surfaces minérales modèles représentatives des phases rencontrées dans les milieux naturels. L'influence des AH sur la sorption de l'U(IV) sera évaluée, étant donné que ces deux espèces sont souvent associées dans les systèmes naturels [22]. La modélisation à l'équilibre s'appuiera sur des données acquises en laboratoire dans des expérimentations en réacteurs fermés, comprenant d'une part, l'analyse chimique des eaux et d'autre part l'identification des complexes d'U(IV) de surface sur les minéraux modèles choisis. Elle permettra non seulement d'acquérir les valeurs des constantes de stabilité des complexes mais aussi de simuler la compétition entre les groupements silicates, phosphates et carboxylates pour la sorption de l'U(IV).

Déroulement de la thèse

Volet expérimentations en laboratoire

Ce premier volet sera consacré au choix, à la préparation des surfaces minérales modèles et à la réalisation des expérimentations en réacteurs fermés de sorption de l'U(IV). Le choix de ces surfaces modèles sera basé sur la connaissance des formes chimiques de l'U(IV) associées à des groupements silicatés et phosphatés, et ce pour des phases amorphes et cristallisées. Préalablement aux expériences de laboratoire, la composition minéralogique et la surface spécifique des surfaces modèles seront caractérisées respectivement par DRX et BET. La synthèse, la caractérisation des surfaces minérales ainsi que le dimensionnement des expériences de laboratoire feront l'objet du premier semestre de travail.

Les expériences de sorption de l'U(IV), à l'équilibre, en fonction du pH, seront réalisées en réacteurs fermés, sous atmosphère inerte, en faisant réagir de l'U(IV) dissous avec les surfaces minérales précédemment préparées. L'influence de la présence d'AH dans le système sera également évaluée. Ces travaux constitueront le socle de travail du second semestre et de la seconde année de thèse.

Le suivi des teneurs en uranium dissous sera réalisé par ICP-MS. En parallèle, une attention particulière sera portée sur le suivi de la précipitation éventuelle de minéraux comme l'uraninite UO_2 .

Volet caractérisation des complexes d'U(IV) de surface

Des mesures par spectroscopie d'absorption des rayons X sur rayonnement synchrotron (EXAFS, XANES) seront menées par le doctorant pour identifier les complexes d'U(IV) à la surface des phases solides modèles. Ces mesures seront réalisées sous le pilotage de l'IMPMC, reconnu dans ce domaine. Ces connaissances sont en effet cruciales pour définir la stœchiométrie des réactions de sorption de l'U(IV) sur les phases phosphatées et silicatées choisies comme minéraux modèles.

Volet modélisation

La datation des dépôts sédimentaires indique que les complexes U(IV)-phosphates/silicates observés dans les sédiments anoxiques de l'étude sont considérés comme stables durant plusieurs années. A ce titre, l'adsorption de l'U(IV) peut être modélisée à l'aide de réactions de complexation de surface. Les résultats des expériences de sorption de l'U(IV) seront simulés à l'aide des codes géochimiques. La stœchiométrie des réactions de complexation de surface sera déterminée à partir des complexes de surface identifiés par spectroscopie. Les modèles réalisés dans le cadre de cette étude tiendront compte des réactions acido-basiques des groupements de surface des minéraux, des complexes aqueux de l'U(IV), de la précipitation d'uraninite et des réactions impliquées dans la sorption de l'U(IV) sur les minéraux modèles et sur la surface des réacteurs. Ce travail sera réalisé tout au long de la thèse, à la fin des expériences de sorption de l'U(IV) en laboratoire.

Collaborations extérieures :

- IMPMC (Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie) – UMR CNRS 7590,
- PRP-DGE/SRTG/LT2S de l'IRSN