

Confinement de l'uranium par la formation de complexes ternaires de surface dans l'environnement post-minier

Les verses à stériles, héritage de l'extraction minière de l'uranium sont des environnements contrôlés par les autorités gouvernementales ainsi que les compagnies minières. En France, ces haldes sont majoritairement granitiques, composées de roches de l'encaissant (la concentration en uranium d'un granite étant d'environ 20 ppm) et de minerais à faible teneur (stériles économiques de moins de 300 ppm). Les verses à stériles, stockées à l'air libre à proximité des anciennes mines, représentent environ 160 Mt. Soumises à l'altération météorique, elles sont une source potentielle de contamination radioactive pour les sols et les eaux souterraines. Des chercheurs de l'équipe Propriétés des amorphes, liquides et minéraux (PALM) de l'IMPMC, du synchrotron SOLEIL en collaboration avec le département R&D, ORANO Mines ont développé une approche multi-échelles pour caractériser ces environnements complexes et identifier les phases minérales secondaires porteuses d'uranium, résultant de l'altération météorique. Des processus de sorption de l'uranium sur des oxyhydroxydes de fer impliquant la formation de complexes ternaires de surface ont été mis en évidence et contribuent à l'immobilisation de l'uranium.

Les stériles granitiques sous l'effet de l'altération météorique se transforment en arènes granitiques et technosol¹. Les conditions oxydantes y sont dominantes. Les minéraux primaires, cofinite ($U^{IV}(SiO_4)_{1-x}(OH)_x$) et uraninite ($U^{IV}O_2$), s'altèrent alors en groupements solubles uranyles ($U^{VI}O_2$) qui sont mobiles. Au travers de processus de sorption ou de précipitation, ces groupements uranyles peuvent être immobilisés.

Afin d'identifier ces potentiels processus d'immobilisation, la spéciation de l'uranium dans des échantillons de stériles miniers du Limousin a été caractérisée par spectroscopie d'absorption X combinée à des analyses géochimiques et minéralogiques fines.

L'approche combinant des échelles depuis celle du mètre jusqu'à celle de la molécule, développée dans cette étude, a permis de mettre en évidence le rôle phare des oxyhydroxydes de fer, associé à la formation de complexes ternaires de surface de phosphate ou de matière organique (MO) dans la régulation de la migration de l'uranyle. La ferrihydrite, qui a une capacité d'échange élevée, permet dans cet environnement une sorption de l'uranium jusqu'à 1% en poids.

Le complexe ternaire de surface Fe-MO-($U^{VI}O_2$) a été identifié par XAS dans les échantillons du canal d'exhaure², un système fortement hydraté avec une forte décomposition de la végétation.

Des concrétions de ferrihydrite dans les échantillons de technosols ont été observées en microscopie électronique à balayage et en cartographie WDS (spectrométrie à dispersion

1 Classe de sols anthropiques, constitués de matériaux parents d'origine naturelle ou technogénique

2 Canal évacuant les eaux d'infiltration d'une mine

de longueur d'onde) sur des lames pétrographiques.

La spectroscopie EXAFS a mis en évidence la sorption de l'uranyle sur la ferrihydrite sous forme de complexes ternaires de phosphate d'uranyle. Dans ces concrétions, des reliques de cellules végétales peuvent constituer une source d'apport supplémentaire de phosphore en plus de l'altération des minéraux.

Dans certains horizons du technosol, la spectroscopie EXAFS montre que l'uranyle est piégé sur la goethite par la formation de complexes de surface de phosphate d'uranyle et/ou de néoformation de phosphate d'uranyle. La séquestration de l'uranyle dans la goethite et la néoformation de phosphates d'uranyle sont des processus complémentaires à l'immobilisation de l'uranyle. Ils constituent des pièges à uranyle stables dans le temps.

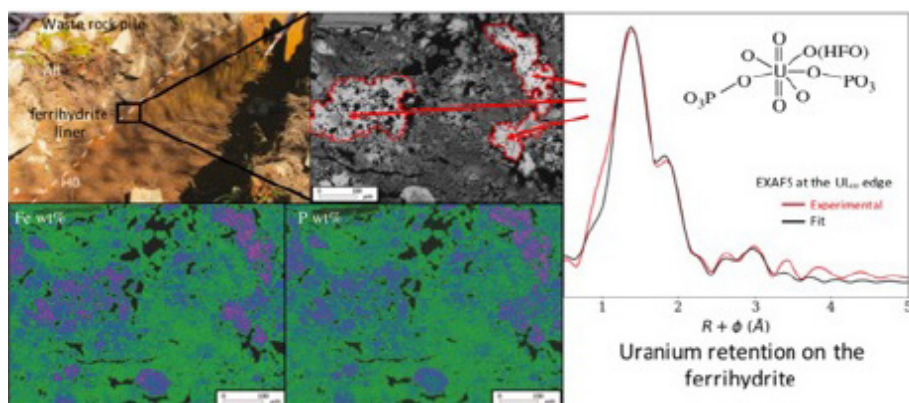


Figure 1

De haut en bas et de gauche à droite.

Tranchée dans un technosol de la verse à stérile. Image MEB de Concrétion de ferrihydrite, image SEM-ASB.

Spectre EXAFS (seuil L_{III} de l'uranium) enregistré sur les concrétions de ferrihydrite et montrant des oxydes de fer et des phosphates dans la sphère de coordination de l'uranyle. Cartographies WDS du Fe et du P Wt%, sur la zone des concrétions.

Cette étude a permis d'identifier dans des échantillons environnementaux la prédominance des processus de sorption sur des oxyhydroxydes de fer dans l'immobilisation l'uranium. La spectroscopie EXAFS montre que cette sorption est toujours associée à la formation de complexes ternaires de surface avec groupements phosphate ou de la matière organique. L'application de cette approche multi-échelles à l'étude des échantillons environnements s'avère transposable à différents milieux et contaminants, en autre ceux de milieux réactifs comme les résidus miniers.

Référence

"Uranium retention on iron oxyhydroxides in post-mining environmental conditions"

Lahrouch, F ; Guo, N ; Hunault, MOJY ; Solari, PL ; Descostes, M ; Gerard, M

CHEMOSPHERE

Volume: 264 Part: 1

Article Number: 128473

DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128473

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128473>

Contacts

martine.gerard@sorbonne-universite.fr, florian.lahrouch@upmc.fr