



N° _____

Université de Pau et des Pays de l'Adour

Ecole doctorale des Sciences Exactes et de leurs Applications (ED 211)

THESE

Présentée par

Stephanie HARGUINDEGUY

Le 20 Décembre 2013

Pour obtenir le grade de DOCTEUR

Discipline : Chimie Analytique et Environnement

**Transport de l'uranium dans les eaux et le sol : approche combinée
colloïdale et isotopique.**

DIRECTRICES DE THESE

Gaëtane LESPES et Martine POTIN-GAUTIER

JURY

L. Charlet	Professeur (Université de Grenoble)	<i>Rapporteur</i>
N. Marmier	Professeur (Université de Nice Sophia-Antipolis)	<i>Rapporteur</i>
C. Casellas	Professeur (Université de Montpellier)	
P. Crançon	Ingénieur-chercheur (CEA-DAM, Ile de France, Arpajon)	
G. Lespes	Professeur (Université de Pau et des Pays de l'Adour)	
F. Pointurier	Ingénieur-chercheur (CEA-DAM, Ile de France, Arpajon)	
M. Potin-Gautier	Professeur (Université de Pau et des Pays de l'Adour)	

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé

- au Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE), composante de l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM), UMR 5254

- au sein du Service Radioanalyse, Chimie et Environnement du Département d'Analyse et Surveillance de l'Environnement, au Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA) centre DAM-Ile de France.

Je tiens à remercier au terme de ce travail les personnes qui m'ont aidée et supportée durant ces trois années.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail dans un délai court, et plus particulièrement M. Laurent Charlet et M. Nicolas Marmier pour s'y être intéressés en tant que rapporteurs.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Mme Gaëtane Lespes, l'une de mes deux directrices de thèse, pour m'avoir aidé à mener à terme ce travail grâce à ses conseils, son aide dans l'analyse des résultats et ses corrections attentives.

Mes remerciements vont également à Mme Martine Potin-Gautier, ma deuxième directrice de thèse, pour m'avoir tout d'abord permis d'effectuer mon stage de fin d'étude au LCABIE après notre rencontre à Poitiers, stage qui se poursuivra par ce travail de thèse. Merci également pour sa disponibilité, le savoir qu'elle a su me transmettre pendant ces trois ans, et sa patience notamment dans les corrections d'un point de vue grammaticale et orthographique de ce manuscrit.

Je souhaite également remercier mes deux co-encadrants au CEA.

M. Pierre Crançon, pour ses discussions et son aide notamment dans la pratique des expériences en colonne, et dans la maîtrise des calculs des mélanges isotopiques, ainsi que pour avoir transformé chaque campagne d'échantillonnage en voyage organisé !

M. Fabien Pointurier, pour ses conseils et ses corrections toujours attentives, ainsi que pour l'organisation de mes séjours parisiens au sein de son laboratoire.

Mes remerciements vont également à Mme Amélie Hubert et Mme Anne-Claire Pottin, pour leur connaissance et l'aide qu'elles sont sues m'apporter dans les analyses isotopiques.

Merci également à IDE Environnement pour les conférences en collèges et en lycées qui ont toujours été des moments de plaisir.

Je souhaite également remercier « l'équipe FFF » ancienne et présente pour l'entraide et les conseils dans les analyses des colloïdes ainsi que toutes les personnes que j'ai pu croiser et qui m'ont aidée à traverser ces 3 ans : Julien, Julie, Hind, Guillaume, Marc-Alexandre, Mathieu et Marie (« les gentils biarrots »), Oihan, Arnaud, Alain, Angela, Arianne, Pamela, Magali, Vanessa, et tous ceux que j'oublie...

Je voudrais rajouter une mention spéciale à mon bureau : Thomas (le plus français des Argentins), Stephane (le musicien) et bien sur Sébastien : merci d'avoir contribué à améliorer ma culture musicale, cinématographique et surtout des séries américaines, merci également pour les nombreux fous rires pendant nos pauses, et les soirées sushi-rédaction, ça y est, enfin on va savoir « où est la vraie vie » !!

Je suis obligé d'avoir une pensée pour l'Aviron Bayonnais Rugby Pro, pour les moments de pause dans la thèse, mais qui n'étaient pas pour le moins décompressant...

Je voudrais maintenant remercier les personnes qui sont autour de moi depuis des années, notamment Pauline, merci pour les précieux bons moments passés ensemble et de ton amitié sans faille malgré mon emploi du temps de thésarde et ton emploi du temps de working girl.

Enfin, merci à toi Julien, pour ta présence, ton amour, et ton aide. Merci d'avoir réussi à me supporter pendant ces trois ans et surtout pendant la rédaction.

Je ne pourrais terminer sans remercier très chaleureusement mes parents ainsi que mes deux petites sœurs Merci de votre soutien, de votre amour, et d'avoir toujours été là pour moi. Sans vous, je n'en serai pas là.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etat de l'art, problématiques scientifiques.....	5
Etat de l'art, problématiques scientifiques	7
1. Le sol : généralités, transferts et interactions	9
1.1 Le système sol	9
1.1.1 La phase solide	9
1.1.2 La phase liquide	10
1.1.2.1 Les solutions de sol	10
1.1.2.2 La phase colloïdale.....	11
1.2 Les sols podzolisés	12
1.3 Le transport de solutés dans les sols.....	15
1.3.1 Les paramètres structuraux du sol.....	16
1.3.2 Transport physique dans un milieu poreux	17
1.3.3 Interactions physico-chimiques entre solutés et sol	19
1.3.4 Transport colloïdal	22
1.3.4.1 Associations colloïdes-radionucléides	22
1.3.4.2 Paramètres influençant le transport colloïdal	23
2. L'uranium.....	25
2.1 Propriétés atomiques et isotopiques	25
2.2 Formes chimiques.....	26
2.3 Abondance dans les milieux naturels	28

2.3.1 Origine naturelle.....	28
2.3.2 Origine anthropique.....	28
2.4 Mobilité de l'uranium dans les milieux naturels.....	29
2.4.1 En solution aqueuse :.....	29
2.4.2 A l'interface solide/liquide :.....	32
2.5 Interactions colloïdes-uranium.....	34
3. Etudes expérimentales des interactions colloïdes/uranium.....	38
3.1 Méthodes d'extraction de la phase colloïdale.....	38
3.1.1 Les différentes approches.....	38
3.1.2 Les techniques de lixiviation.....	39
3.1.3 Transferts en colonne.....	41
3.2 Techniques d'analyse de la phase colloïdale.....	45
Synthèse et objectifs de la thèse.....	48
References :.....	50
Chapitre II : Stratégie expérimentale, matériels et méthodes.....	63
1. Le site expérimental d'étude.....	65
1.1 Généralités et contexte de l'étude.....	65
1.2 Distribution de l'uranium.....	66
1.3 Géochimie des sols et du milieu aquatique.....	68
2. Démarche expérimentale.....	72
2.1 Protocole d'échantillonnage.....	72
2.1.1 Le sol.....	73

2.1.2 Les eaux.....	74
2.2 Protocole d'extraction de la phase colloïdale.....	75
2.2.1 Protocole de lixiviation en batch.....	75
2.2.2 Protocole de lixiviation en colonne.....	75
3. Réactifs et préparations des échantillons.....	77
3.1 Produits chimiques.....	77
3.2 Mesure des différents paramètres chimiques.....	78
3.2.1 pH.....	78
3.2.2 Conductivité.....	78
3.3.3 Potentiel redox.....	78
3.3 Mise en solution des sols et des eaux brutes.....	78
3.4 Dopage du sol.....	79
3.5 Filtration et ultrafiltration des échantillons.....	79
3.6 Purification chimique des échantillons pour l'analyse isotopique.....	79
4. Caractérisation physico-chimique des échantillons environnementaux.....	80
4.1 COTmètre.....	80
4.2 La spectrométrie de masse atomique.....	81
4.3 Diffusion de lumière statique.....	82
4.4 Fractionnement par couplage flux force.....	82
4.4.1 Principe de fonctionnement.....	83
4.4.2 Etapes du fractionnement.....	84
4.4.3 Conditions analytiques utilisées.....	85
4.4.4. Détecteurs utilisés.....	87

4.4.4.1 Le détecteur UV-visible	87
4.4.4.2 Le détecteur à diffusion de lumière statique	88
4.4.4.3 La spectrométrie de masse atomique	88
4.5. Modélisation.....	89
Chapitre III : Associations uranium-colloïdes sur le site d'étude.....	95
1. Introduction	99
2. Materials and methods	101
2.1 Field work.....	101
2.2 Samples analysis.....	103
2.3 Batch experiments	103
2.4 Soil digestion in mineral acids	104
2.5 Isotopic composition of uranium and source mixing calculation.....	104
3. Results and discussion.....	106
3.1 Uranium mobilization.....	106
3.2 Uranium migration	108
4. Conclusion.....	111
References	112
Chapitre IV : Etude du transport colloïdal de l'uranium.....	116
Partie 1. Etude préliminaire au transport colloïdal en colonne.....	120
1. Caractérisation hydrodynamique du milieu poreux étudié.....	122
2. Evaluation du pouvoir filtrant du sol.....	124

Bilan	126
Références	127
Partie 2. Mise en évidence du rôle des colloïdes.....	128
1. Introduction	131
2. Materials and methods	132
2.1 Soil samples and preparation.....	132
2.2 Chemicals	133
2.3 Column experiments	133
2.4 Analytical strategy.....	135
3. Results and discussion.....	137
3.1 Colloidal phase according to leachate ionic strength and elution volume	137
3.2 Colloidal migration of uranium.....	143
4. Conclusion.....	149
References	150
Chapitre V: Caractérisation des associations uranium-colloïdes.....	154
1. Introduction	158
2. Materials and methods	158
2.1. Field data	159
2.2. Leaching experiments.....	161
2.3 Chemicals	162
2.4 Analytical techniques	162
2.5 Operating conditions	163

3. Results and discussion.....	164
3.1 Drainwater colloids	165
3.2 Soil leachate colloids.....	166
3.3 Colloidal transport in drainwaters	168
4. Conclusion.....	171
References	172
Conclusion générale et perspectives.....	178
Annexe.....	184

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Etat de l'art, problématiques scientifiques

Figure 1: positionnement des principaux colloïdes environnementaux suivant leur taille, d'après Lead and Wilkinson, (2007).	11
Figure 2: schéma profil général d'un podzol.	13
Figure 3: processus de transport d'un composé au sein d'un sol, d'après Bivert (1993).	15
Figure 4: schématisation du processus de dispersion cinématique d'après Fetter, (1988).	17
Figure 5: mécanismes d'interactions d'un soluté avec le sol à l'interface solide/liquide d'après Manceau et al., (2002).	19
Figure 6: principaux mécanismes de rétention des colloïdes dans un milieu géologique quelconque, d'après Van der Lee, (1997).	24
Figure 7: diagramme de Pourbaix de l'uranium à 10^{-5} mol.L ⁻¹ en solution aqueuse et présence de carbonates à 25°C, d'après Vitorge (1999).	27
Figure 8: diagramme de spéciation de l'uranium à 100 nmol.L ⁻¹ dans l'eau pure en fonction du pH obtenu à partir du logiciel JCHESS et de la base de données standard EQ3/6.	30
Figure 9: diagramme de spéciation de l'uranium à 100 nmol.L ⁻¹ en présence de carbonates à 4 μ mol.L ⁻¹ et sans présence de calcium en fonction du pH obtenu à partir du logiciel JCHESS et de la base de données standard EQ3/6.	31
Figure 10: a) signal d'entrée échelon et b) courbe de percée correspondante d'après Crançon, 2001.	43
Figure 11: a) signal d'entrée créneau et b) courbe de percée correspondante d'après Crançon, 2001.	44
Figure 12: courbes de percée d'un traceur idéal obtenues pour différents écoulements d'après Pallud, 2000.	45

Chapitre II : Stratégie expérimentale, matériels et méthodes

Figure 1: carte de la zone C1.	66
Figure 2: évolution de la concentration en uranium avec la profondeur dans les sols de la zone C1. D'après Crançon (2010).	67
Figure 3: profil pédologiques des deux sondages C1-N et C1-S effectués sur le site d'après (Crançon, 2001).	69

Figure 4: diagramme Eh-pH des pôles géochimiques se trouvant sur le site.....	71
Figure 5: carte de la zone C1 et des différents points de prélèvements.	73
Figure 6: distribution granulométrique des horizons A1-A2 modifié d'après Crançon (2001)	74
Figure 7: dispositif expérimental utilisé pour les expériences en colonne.....	76
Figure 8 : injection d'un traceur dans une colonne de sable, suivi par conductimétrie.....	77
Figure 9: schéma de fonctionnement du COTmètre d'après Petitjean (2004).....	80
Figure 10: représentation schématique simplifiée d'un ICP-MS (Agilent Technologies, 2005).....	81
Figure 11: principe de mesure en diffusion de lumière statique (DLS).	82
Figure 12: représentation schématique d'un canal FFF.	83
Figure 13: principe de séparation en mode normal pour un As-FI-FFF.....	84
Figure 14: schéma de principe du détecteur MALS (cas de l'appareillage de Wyatt Technologies).....	88

Chapitre III : Associations uranium-colloïdes sur le site d'étude

Figure 1: synthetic map of the study site and location of water samples.....	102
--	-----

Chapitre IV : Etude du transport colloïdal de l'uranium

Partie 1. Etude préliminaire au transport colloïdal en colonne

Figure 1: courbes de percées expérimentales et simulées du traceur de l'écoulement.....	122
Figure 2: courbe de percées des PS étalons et du traceur NaCl.....	125

Partie 2. Mise en évidence du rôle des colloïdes

Figure 1: UV and conductivity on-line monitoring during soil column leaching with synthetic rainwater, with pulses of solutions with different ionic strengths. The different fractions collected are also mentioned.	138
Figure 2: size distributions of the column leachates of the fractions d, e and f respectively, plotted according to the relative signal of a) MALS (at 90°C angle) and b) UV.....	139
Figure 3: size distributions of the column leachates for different V/V_0 , plotted according to the relative signal of a) MALS (at 90°C angle), b) UV and c) U.	141

Figure 4: correlations between uranium total concentration and a) TOC concentration, b) UV signals from leachates obtained with rainwater	143
Figure 5: size distributions of column leachates plotted according to the relative signal of a) MALS (at 90° angle) and b) UV. Leachates obtained after leaching with rainwater (experiment 2) or with leachate equilibrated with soil (experiment 3), at $V/V_0=3$	144
Figure 6: <u>Left</u> : concentrations of uranium at the output of the column and percentages of uranium colloidal during leaching experiments a) “1” b) “2” c) “3” with a pulse of de-ionized water. <u>Right</u> : concentrations of uranium sources at the output of the column during leaching experiments d) “1” e) “2” f) “3” with a pulse of de-ionized water.....	145

Chapitre V: Caractérisation des associations uranium-colloïdes

Figure 3: map of the studied site and of the sampling points.....	160
Figure 4: concentrations of colloidal organic carbon, Al, Fe and U as a function of hydrodynamic radius and gyration radius in downstream drainwaters (point E).....	165
Figure 5: concentrations of colloidal organic carbon, Al, Fe and U as a function of hydrodynamic radius and gyration radius variation in leachates from a) batch and b) column leachates	167
Figure 6: evolution of colloidal distributions during the migration in the drain: a) U/X ratio where X is COC, Fe, or Al, the main colloidal components (U/COC is divided by 3); b) concentrations of the main colloidal components and of colloidal uranium ([COC] divided by 10 and [U] multiplied by 1000).....	170

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Etat de l'art, problématiques scientifiques

Tableau 1: propriétés des principaux isotopes de l'uranium.	25
Tableau 2: exemples de constantes d'équilibre thermodynamiques de complexes entre l'uranium (+VI) et des ligands simples.....	27
Tableau 3: réactions de formation et valeurs des constantes thermodynamiques correspondantes des espèces uranyle hydrolysées à 25°C (d'après Guillaumont et al., 2003). 29	
Tableau 4: réactions de formation et valeurs des constantes thermodynamiques des espèces urano-carbonates à 25°C (d'après NEA, 2005, et Bernhard et al. (2001) pour la forme calcique).	31
Tableau 5: récapitulatif de l'action des différents composés naturels sur la migration de l'uranium.....	34
Tableau 6: récapitulatif d'études traitant du transport colloïdal de l'uranium, modifié d'après Claveranne-Lamolère, (2010).	35
Tableau 7: récapitulatif des principales études concernant les associations colloïdes aquatiques-uranium.	37
Tableau 8: principales méthodes de fractionnement utilisées dans la caractérisation de la phase colloïdale.	46
Tableau 9: principaux détecteurs utilisés dans la caractérisation de la phase colloïdale.	47

Chapitre II : Stratégie expérimentale, matériels et méthodes

Tableau 1: valeurs du fond géochimique en uranium sur les différents horizons du podzol des Landes de Gascogne, d'après Crançon (2001).	68
Tableau 2: composition moyenne en éléments majeurs des différents horizons du sable des Landes, d'après Crançon (2001).	70
Tableau 3: valeurs du pH et de Eh pour les différentes eaux présentes sur le site.	71
Tableau 4: conditions opératoires retenues pour l'analyse en As-FI-FFF.....	86

Chapitre III : Associations uranium-colloïdes sur le site d'étude

Table 1: typical relative mass abundances m_i^k for uranium isotopes in natural uranium, and in natural and reprocessed depleted uranium (DU) sources issued from the nuclear fuel cycle...	99
Table 2: concentrations of uranium and percentages of total uranium and depleted uranium in soil and in both colloidal and dissolved fractions of the leachates.....	106
Table 3: uranium concentrations, percentages, and DU percentages in surface waters and groundwaters, in total aqueous phase, and in colloidal and dissolved fractions.....	109

Chapitre IV : Etude du transport colloïdal de l'uranium

Partie 1. Etude préliminaire au transport colloïdal en colonne

Tableau 1: paramètres hydrodynamiques obtenus par ajustement lors de la modélisation des courbes de percées.....	123
--	-----

Partie 2. Mise en évidence du rôle des colloïdes

Table 1: description of column experiments.....	134
---	-----

Chapitre V : Caractérisation des associations uranium-colloïdes

Table 2: physicochemical properties of the water samples.....	160
Table 3: instrumentation parameters of the As-FI-FFF and ICP-MS analyses	164
Table 4: concentrations of the main colloidal components and the associated uranium in drain water samples ($\mu\text{g L}^{-1}$).....	169

GLOSSAIRE

Réactifs chimiques et autres composés

Al : Aluminium élémentaire

Al^{3+} : Aluminium III (aluminium libre)

$\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$: Hydroxydes d'aluminium

$\text{Al}(\text{OH})_3$: Gibbsite

CaCl_2 : Chlorure de calcium

CO_2 : Dioxyde de carbone

UA (DU) : Uranium Appauvri (Depleted Uranium)

Fe: Fer élémentaire

Fe_2O_3 : Hematite

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Ferrihydrite

FeOH : Lepidocrocite

FeOOH : Goethite

H_2O_2 : Peroxyde d'hydrogène

HF: Acide fluorhydrique

HNO_3 : Acide nitrique

KCl : Chlorure de potassium

MgSO_4 : Sulfate de magnésium

NaCl : Chlorure de sodium

NaNO_3 : Nitrate de sodium

NaOH : Soude

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: Sulfate d'ammonium

UN (NU) : Uranium Naturel (Natural Uranium)

PS : PolyStyrène

U: Uranium élémentaire

UO_2^{2+} : Ion uranyle

UO_2CO_3 : Rutherfordine

$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Schoepite

Constituants des sols

AF (FA) : Acide Fulvique (Fulvic Acid)
 AH (HA) : Acide Humique (Humic Acid)
 MO (OM) : Matière Organique (Organic Matter)
 MOF : Matière Organique Fraîche
 SH : Substances Humiques

Grandeurs

A : Absorbance
 c : Concentration de l'espèce (loi de Beer Lambert)
 CEC : Capacité d'Echange Cationique
 D_s : Coefficient de dispersion
 E_h : Potentiel rédox
 f_{DU} : Pourcentage d'uranium appauvri
 K_d : Coefficient de partage entre phase liquide et phase solide
 l : Longueur de la cellule UV
 R_g : Rayon de giration
 R_h : Rayon hydrodynamique
 rpm : Rotation Par Minutes
 S : Degré de saturation
 V/V_0 : Rapport du volume écoulé sur le volume de pore d'une colonne
 ε : Coefficient d'extinction molaire
 ρ : Masse volumique apparente humide
 ρ_a : Masse volumique apparente sèche
 ρ_s : Masse volumique apparente réelle
 θ : Teneur en eau volumique
 v : Vitesse de l'eau dans les pores
 ω : Porosité volumique du sol
 t_s : Temps de séjour

Techniques et méthodes analytiques

As-FIFFF: Fractionnement par couplage flux-force asymétrique à flux croisé (Asymmetric Flow-FFF)
 COT (TOC) : Carbone Organique Total (Total Organic Carbon)

COTmètre : Analyseur de carbone organique total

CT (TC) : Carbone Total (Total Carbon)

CI (IC) : Carbone Inorganique (Inorganic Carbon)

DLS : Diffusion de lumière dynamique (Dynamic Light Scattering)

EC : Electrophorèse capillaire

FFF : Fractionnement par couplage flux force (Field Flow Fractionation)

Fl-FFF: Fractionnement par couplage flux-force par flux croisé (Flow Field Flow Fractionation)

ICPMS: Spectrométrie de masse à plasma induit (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

IR : Infra-Rouge

MALS: Détecteur à diffusion de lumière multi-angles (Multi-Angle Light Scattering)

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

SEC : Chromatographie d'exclusion stérique (Size Exclusion Chromatography)

SLRT : Spectrofluométrie Laser à Résolution Temporelle

UF : UltraFiltration

UV : UltraViolet

UV-Vis : UltraViolet-VISible

Organismes

CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives

CESTA : Centre d'Etudes Scientifiques et Techniques d'Aquitaine

DAM : Défense des Applications Militaires

IUPAC: Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

IRMM : Institut for Reference Materials and Measurements

LCABIE: Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement

NBS : National Bureau of Standard

PNUE (UNEP) : Programme des Nations Unies pour l'Environnement (United Nations Environment Programme)

TEE : Terrain d'Expérimentation Extérieure

USDA : United States Department of Agriculture

WHO: World Health Organization

Introduction générale

L'uranium est un radionucléide présent naturellement dans l'environnement. Sa concentration est de l'ordre de quelques $\mu\text{g.g}^{-1}$ dans les sols et de quelques $\mu\text{g.l}^{-1}$ dans les eaux de surface ou souterraines. Depuis la moitié du XX^{ème} siècle, son usage pour ses propriétés fissiles s'est développé aussi bien dans le domaine militaire (fabrication et utilisation d'armes) que civil (combustibles des centrales nucléaires) (Garnier-Laplace et al., 2001). Cette utilisation croissante a entraîné des augmentations locales de sa concentration dans les sols et les eaux à proximité de sites d'exploitation, de transformation ou d'utilisation de l'uranium. Cependant, les mécanismes de migration de l'uranium dans ces milieux ne sont actuellement pas totalement connus et ne peuvent donc être prédit. En particulier le transport colloïdal n'est souvent pas pris en compte dans les études de site, les plans de surveillance de l'environnement et dans les modèles prédictifs de migration de cet élément. Or ce mode de transport peut considérablement augmenter la migration de l'uranium notamment dans les milieux aquatiques (Artinger et al., 2002; Mibus et al., 2007; Ragnarsdottir and Charlet, 2000). En effet, les particules colloïdales sont susceptibles d'être de forts sorbants des éléments trace tels que les radionucléides et en particulier l'uranium. Leur mobilité accroît donc celle de l'uranium et leur contribution doit par conséquent être prise en compte afin de ne pas sous-estimer la migration de cet élément. Le transport colloïdal est néanmoins difficile à appréhender car il dépend de plusieurs facteurs comme la taille, la nature et la concentration en colloïdes mise en jeu (Filella, 2007). Les interactions uranium-colloïdes sont spécifiques aux conditions du site étudié, peu d'informations concernant les mécanismes d'association étant généralement disponibles. Les substances humiques ainsi que les (oxy)hydroxides d'aluminium et de fer ont cependant été précédemment identifiés comme vecteurs principaux du transport colloïdal de l'uranium (Moulin, 2005 ; Claveranne-Lamolère, 2010). De plus, la mobilité de l'uranium semble également dépendre de son origine. En effet, l'uranium appauvri déposé sur les sols après une contamination semble être plus mobile que l'uranium naturel (Brittain et al., 2012; Oliver et al., 2008b).

La présente étude a pour but l'acquisition d'éléments de connaissance physico-chimiques sur la migration, via le compartiment colloïdal, de l'uranium dans le sol et les eaux d'un site d'intérêt pour le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), site dans lequel existe une problématique de sol pollué en relation avec l'utilisation dans le passé d'uranium appauvri. Ce site a fait l'objet d'une précédente étude (Crançon, 2001) qui a permis de montrer que le transport colloïdal de l'uranium intervenait au niveau de la lixiviation du sol. Cette étude s'inscrit dans la continuité, avec pour objectif de déterminer les processus de

migration de l'uranium en prenant en compte son origine dans ces processus et en caractérisant les phases colloïdales porteuses de l'uranium. D'un point de vue méthodologique, la stratégie développée s'est appuyée sur un échantillonnage sur site, des expériences de lixiviation statique en batch et dynamique en colonne, conjointement à des méthodes de fractionnement séquentiel et en ligne, et d'analyse élémentaire et isotopique.

Le manuscrit se décompose en cinq chapitres distincts.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique qui pose le contexte de l'étude et donne des éléments de description du comportement de l'uranium dans les sols et dans les eaux ainsi que l'influence des paramètres physico-chimiques sur son devenir dans l'environnement. Les méthodologies analytiques généralement utilisées pour étudier la phase colloïdale dans les sols et les eaux y sont également décrites et comparées.

Le second chapitre aborde la description du site d'étude, identifie la problématique de recherche puis détaille la démarche expérimentale suivie, notamment en ce qui concerne les différents prélèvements d'eaux et de sol réalisés sur le terrain ainsi que les méthodes d'extraction de la phase colloïdale en laboratoire. Enfin les différentes techniques d'analyses utilisées y sont détaillées.

Le troisième chapitre est rédigé sous forme d'un article « *Isotopic investigation of the colloidal mobility of depleted uranium in a podzolic soil* » publié dans le journal Chemosphere. Les distributions de l'uranium dans les phases dissoutes et colloïdales des eaux de surface et souterraines, et dans un lixiviat du sol de la zone contaminée obtenu après lixiviation statique (batch) ont été déterminées par filtrations et ultrafiltrations séquentielles. Conjointement, les distributions isotopiques ont été calculées. La mobilisation et la mobilité respectivement de l'uranium naturel et de l'uranium anthropique ont ainsi pu être appréhendées dans le lixiviat de sol.

Le quatrième chapitre est divisé en deux parties et présente l'étude de la migration de l'uranium par lixiviation dynamique en colonne. Dans la première partie, la caractérisation hydrodynamique du dispositif expérimental et du milieu poreux sol a été réalisée, conjointement à l'étude du transport de particules colloïdales modèles à travers la colonne de lixiviation. La seconde partie est rédigée sous forme d'un article en cours de rédaction « *Colloidal facilitated transport of depleted uranium in soil by combined approach field flow fractionation-multidetector/isotopic monitoring* ». La migration de l'uranium colloïdal a

été suivie et quantifiée sous plusieurs conditions de lixiviation et suivant l'origine de l'uranium à l'aide de mesures dimensionnelles des phases porteuses et de mesures isotopiques.

Le cinquième chapitre est présenté sous forme d'un article « *A study of the colloidal transport of uranium in drainwaters and soil investigated using asymmetric flow field-flow fractionation-multidetector* » soumis au journal « *Analytical and Bioanalytical Chemistry* ». Les phases colloïdales porteuses de l'uranium dans les eaux de surface et dans le lixiviat de sol ont été caractérisées en taille et en composition, et l'évolution des associations uranium-colloïdes a été étudiée au cours du transport de l'uranium dans les eaux.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale permettant de synthétiser les principaux résultats obtenus. Cette dernière partie donne également quelques perspectives afin de poursuivre le travail d'investigation et ainsi améliorer la compréhension des processus physico-chimiques mis en jeu lors de la mobilisation et lors du transport colloïdal de l'uranium dans le sol, ainsi que vers et dans les eaux de surface.

Chapitre I :

Etat de l'art, problématiques scientifiques

1. Le sol : généralités, transferts et interactions

1.1 Le système sol

Le profil pédologique d'un sol se décompose en différentes couches superposées appelées horizons (Duchaufour, 2001). Ces horizons sont définis à partir de leur épaisseur et de leur contenu (constituants, organisations, caractéristiques physico-chimiques) et permettent d'obtenir une représentation temporelle dynamique des sols. Le système sol est un milieu complexe composé de trois phases : une phase solide (minérale et organique), une phase liquide et une phase gazeuse. La matrice solide est un milieu poreux dont les pores sont remplis à la fois de la phase liquide, porteuse de solutés, et de la phase gazeuse (Duchaufour, 2001).

1.1.1 *La phase solide*

La phase solide du sol est constituée d'une phase minérale et d'une phase organique.

La phase minérale

La phase minérale provient de la désagrégation physico-chimique des minéraux de la roche-mère sous l'effet des conditions climatiques et de facteurs biogéochimiques (Duchaufour, 2001). Ainsi, les matériaux primaires, tels que le quartz, les silicates et la calcite, très présents dans la fraction grossière (> 2 mm) de la phase minérale, se transforment en minéraux secondaires tels que les oxydes, les hydroxydes et les argiles, constituants essentiels de la fraction fine (< 2 mm). Les trois principales fractions minérales de diamètre inférieur à 2 mm sont les argiles ($< 0,002$ mm) les limons ($0,002 < x < 0,005$ mm) et les sables ($0,005 < x < 2$ mm) (USDA, 1996). Elles permettent de déterminer la composition granulométrique du sol et ainsi de caractériser sa texture (Baize and Jabiol, 1995). Une description plus détaillée des minéraux secondaires (silice, oxyhydroxydes, argiles, carbonates) est donnée dans le paragraphe 1.2.3.

La phase organique

La matière organique naturelle est un vaste ensemble de supramolécules polymérisées de structure complexe, issu des êtres vivants (animaux et végétaux). On y distingue la matière organique fraîche (MOF) qui constitue la plus grande réserve de carbone organique à la surface de la Terre, les composés organiques intermédiaires provenant de l'évolution de la matière organique fraîche et les substances humiques. Environ 80 % de la matière organique

du sol est constituée par les substances humiques. Elles sont composées majoritairement d'atomes de carbone (40 à 60 %), d'oxygène (35 à 45 %), d'hydrogène ($\approx 5\%$), mais aussi d'azote (1 à 5 %) et de soufre (moins de 2 %) (Appelo and Postma, 2005). Il est difficile d'en donner une définition précise en raison de la complexité et de la diversité de leurs édifices moléculaires. Cependant, une convention a été établie pour les définir comme des édifices supramoléculaires constitués de petites molécules organiques ($\sim 500 \text{ g.mol}^{-1}$) auto-assemblées par des interactions de type hydrogène ou forces de Van Der Waals pour donner un édifice de masse molaire plus importante (Conte et al., 2007; Plancque et al., 2001). Les substances humiques issues de l'humus sont divisées en trois groupes suivant leur solubilité : les humines, les acides humiques et les acides fulviques, ces deux derniers faisant partie à la fois du compartiment dissous et du compartiment colloïdal.

- Les humines représentant la fraction insoluble quel que soit le pH (Duchaufour, 2001).
- Les acides humiques représentant la fraction soluble uniquement en milieu basique. Ils ont une masse molaire comprise entre 2000 et 50000 g.mol^{-1} (Duchaufour, 2001).
- Les acides fulviques représentant la fraction soluble quel que soit le pH et ont une masse molaire comprise entre 500 et 2000 g.mol^{-1} , inférieure à celle des acides humiques. En raison de ces caractéristiques, les acides fulviques sont ainsi plus solubles et mobiles que les acides humiques. Cette plus grande solubilité est également due à un plus grand nombre de groupements carboxyles (Chung et al., 2005).

1.1.2 La phase liquide

1.1.2.1 Les solutions de sol

Trois types d'eau provenant des précipitations cohabitent dans le milieu interstitiel du sol :

- L'eau de ruissellement superficiel qui circule parallèlement à la surface du sol dans les horizons supérieurs.
- L'eau de gravité qui remplit l'espace libre des pores et représente la « fraction mobile de l'eau ». Cette eau contribue activement aux transferts latéral et vertical d'espèces chimiques sous forme dissoute, colloïdale et particulaire.
- L'eau de rétention, immobile, adsorbée par la phase solide du sol qui constitue le principal milieu réactionnel des phénomènes de solubilisation organo-minérale (Bonneau and Souchier, 1994).

1.1.2.2 La phase colloïdale

On doit le terme de colloïdes au chimiste britannique Thomas Graham qui pour la première fois en 1861 distingua les solutions colloïdales des solutions moléculaires par leur plus faible vitesse de diffusion à travers une membrane poreuse (Graham, 1861). De nos jours, le terme « colloïde » se réfère à un critère de taille. Ainsi, selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) un système colloïdal est défini comme un état de subdivision où les entités moléculaires ou poly-moléculaires dispersées dans un milieu ont au moins, dans une de leurs dimensions, une taille comprise entre 1 nm et 1 μm (IUPAC, 1997). En science environnementale, le compartiment colloïdal regroupe donc des entités de nature et de provenance très différentes : particules inorganiques et organiques ; certains organismes vivants comme les microorganismes tels que les virus, bactéries, champignons, cellules ; macromolécules comme les substances humiques ; agrégats impliquant les entités précédentes (Figure 1). Les colloïdes recouvrent donc également la partie dissoute et la partie particulaire dont la frontière à 0,45 μm avait été déterminée de façon opérationnelle.

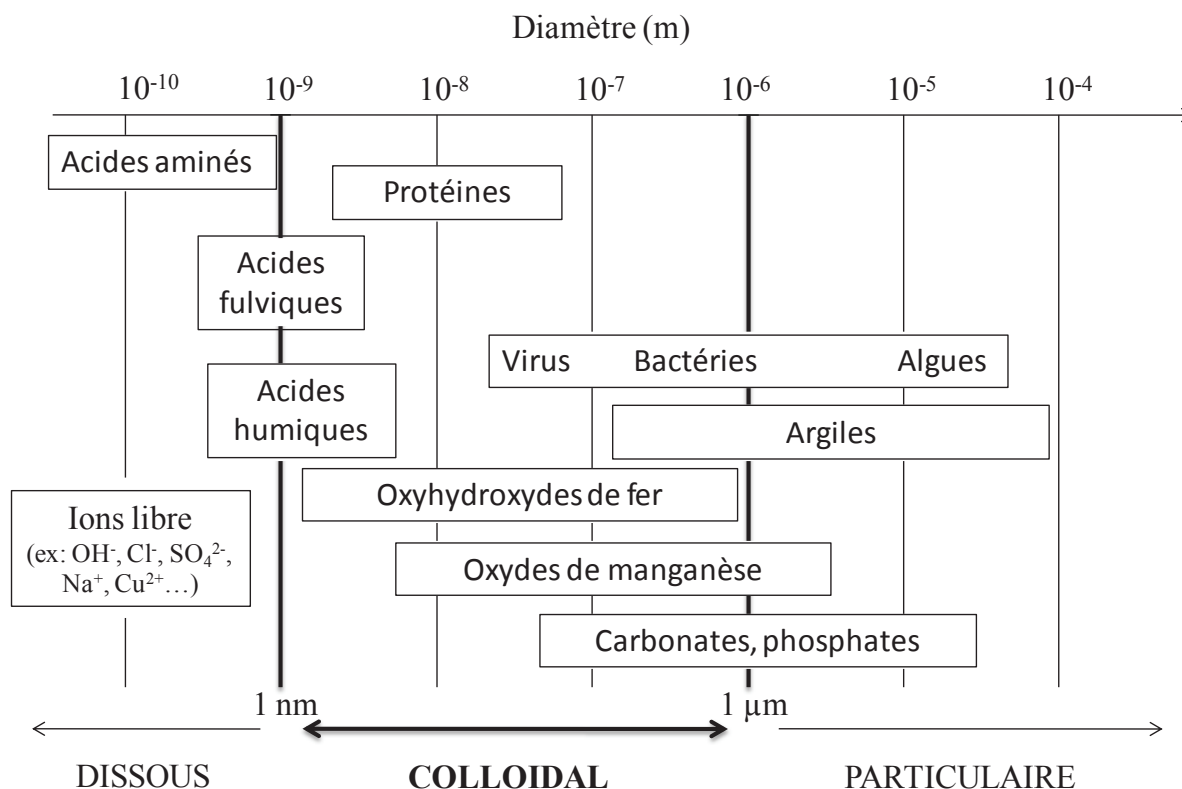


Figure 1 : positionnement des principaux colloïdes environnementaux suivant leur taille, d'après Lead and Wilkinson, (2007).

Les colloïdes présents dans l'environnement sont ubiquistes et peuvent être d'origines naturelle ou artificielle (particules diesels, pigments de peinture, nanotubes de carbone, nanoparticules d'argent...).

Les colloïdes naturels peuvent être caractérisés par leur taille et leur composition chimique (Lead and Wilkinson, 2007). Les colloïdes inorganiques comme les oxydes de fer, les particules d'argile, les particules de carbonate proviennent aussi bien de processus d'érosion des sols comme l'altération de minéraux solides, que de processus physico-chimiques comme la précipitation intervenant dans les eaux (de surface ou interstitielles pour les colloïdes présents dans les sols) (Lead and Wilkinson, 2007). Les colloïdes organiques incluent les substances humiques, les êtres vivants ou les macromolécules provenant de leur métabolisme et de leur dégradation (Lead and Wilkinson, 2007).

Dans les sols ce sont les acides humiques colloïdaux, les oxyhydroxydes de fer et les colloïdes argileux qui sont le plus fréquemment identifiés (Filella, 2007). Leur proportion dépend de la nature du sol étudié, du substrat géologique, du type de couverture végétale et des conditions climatiques locales (Citeau et al., 2001). Les colloïdes naturels sont donc très diversifiés en termes de nature, taille, forme, réactivité et de mobilité. Ils ont également un rôle particulier dans la mobilité des éléments chimiques. Le paragraphe 1.2.4 est consacré particulièrement au transport colloïdal.

1.2 Les sols podzolisés

Les sols podzolisés ou podzols se retrouvent généralement dans des régions froides et humides (comme le nord de l'Ontario ou de la Russie) mais également sous certaines forêts tempérées ainsi que dans certaines régions chaudes où les sols sablonneux ont des nappes phréatiques fluctuantes. Le mot podzol vient du russe « pod » signifiant « sous » et « zola » signifiant « cendre » et se réfère aux paysans russes qui avaient l'impression de trouver une sous-couche de cendre lors du premier labourage d'un podzol vierge. Une description détaillée du processus de podzolisation est donnée dans Courchesne and Hendershot, (1997) et Duchaufour, (2001). En effet, le profil général du podzol est très différencié avec en général cinq horizons distincts (l'horizon A est divisé en 3 horizons et l'horizon B est divisé en 2 horizons). En surface, l'horizon A₀ contient une grande quantité de composés organiques solubles et complexants et l'horizon A₁ des fins agrégats organiques mélangés au sable. L'infiltration de l'eau y produit un transport des substances organiques sans biodégradation

du fait de la présence d'une roche mère perméable et d'un milieu acide. Ces composés organiques détruisent alors les argiles et les silicates en solubilisant par complexation les minéraux qui libèrent ainsi leurs constituants notamment SiO_2 et AlO_3 (phénomène de complexolyse). Les éléments libérés migrent différemment : la silice migre à l'état soluble alors que l'aluminium et le fer migrent sous forme de complexes organométalliques formés avec les molécules organiques (phénomène de chélation). L'horizon A_2 progressivement lessivé est donc appauvri en matière organique et enrichi en quartz ce qui lui donne son aspect cendré caractéristique. Les éléments transportés tant organiques que minéraux précipitent et se polymérisent dans l'horizon B sous forme amorphe. Dans les profils les plus évolués, deux horizons superposés existent : B_h , bande noire contenant 5 à 10 % d'acides humiques et d'humine, et B_s , de couleur rouille, lieu d'accumulation des acides fulviques et des oxydes de fer. La figure 2 représente un schéma général du profil d'un podzol.

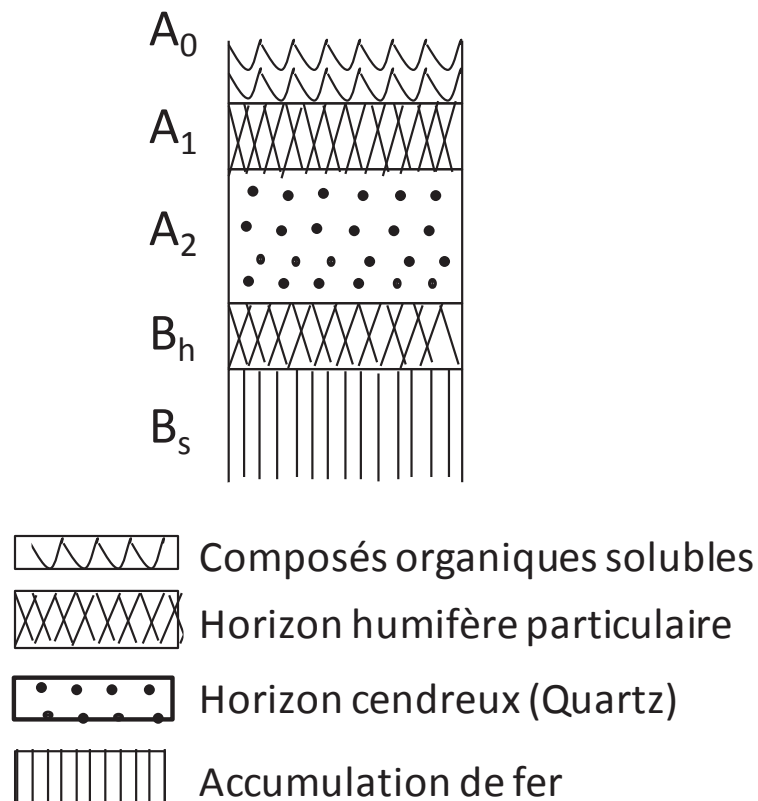


Figure 2: schéma profil général d'un podzol.

La matière organique colloïdale semble dominer la réactivité des horizons B_h et B_s vis-à-vis des éléments chimiques (Bunzl et al., 1998; Warwick et al., 1999). Celle-ci est également importante dans les processus de lessivage et d'accumulation des podzols puisque la majorité

du fer et de l'aluminium de l'horizon A_0 y est associée. L'horizon A_2 contient la majeure partie de Fe, Al et Si, ces deux derniers éléments y étant essentiellement présents sous forme colloïdale. Le fer est principalement sous forme colloïdale, dans tous les horizons. Cette répartition par nature et par taille rend bien compte de l'importance des processus de ségrégation par la taille des composés lors des processus de lessivage et d'accumulation du podzol. En milieu drainé, l'aluminium, plus mobile que le fer, est entraîné vers un niveau inférieur. En milieu mal drainé (présence de nappes perchées ou de nappes superficielles permanentes), la réduction du fer dans la nappe entraîne sa forte mobilisation (hydromorphie), et son entraînement latéral par la nappe (Casenave, 1970). Dans ce cas, seul l'aluminium migre verticalement. La réoxydation du fer provoque la précipitation, au niveau des horizons spodiques, d'oxyhydroxydes de fer amorphes qui participent à l'induration des horizons. Sous l'influence d'une nappe permanente, pouvant affecter en certaines saisons la totalité du profil, le processus de podzolisation est donc profondément modifié.

Il existe plusieurs sous-classes de sols podzolisés suivant l'influence d'une nappe permanente pouvant modifier le profil :

- Les podzols non ou peu hydromorphes : le profil type est celui du podzol humo-ferrugineux le plus évolué et différencié. Le fer et l'aluminium sont souvent séparés dans les horizons B. Parmi les groupes voisins des podzols humo-ferrugineux différenciés, il faut distinguer le cas du sol podzologique moins évolué et à profil moins contrasté. L'horizon B_h y est peu exprimé et l'horizon B_s n'y est pas durci. L'horizon A_0 est alors un moder (roche mère silicieuse), l'horizon A_2 contient encore un peu de fer (et est donc de couleur blanchâtre, mais non "cendreux"). L'horizon spodique est brun, et contient 2 à 3 % de matière organique.
- Les podzols hydromorphes, ou de nappes peu évolués : se retrouvent dans les zones mal drainées. Une nappe permanente à caractère anoxique voire réducteur impose un écoulement latéral très lent et un potentiel redox très bas. Au phénomène de podzolisation se rajoute une réduction du fer qui accroît sa mobilité latérale dans la nappe (Casenave, 1970). Ainsi, dans les podzols à alios peu évolués, le fer se solubilise et ne s'accumule que très peu dans les horizons spodiques. Cette forte mobilisation du fer a trois conséquences :
 1. le fer libre du matériau cesse d'être un obstacle à la podzolisation, comme en podzol drainé.

2. les mobilités relatives du fer et de l'aluminium sont inversées : le fer est entraîné par la nappe, mais l'aluminium continue à migrer verticalement: il s'accumule seul dans un horizon B_h humique.

3. lorsque le fer ferreux se réoxyde et précipite, après avoir parcouru de grandes distances, il prend souvent une forme cristalline et constitue un ciment très dur (alios durci). Cette accumulation d'oxydes de fer se produit dans les zones de rupture de pente, en bordure de vallée et à proximité des exutoires de la nappe.

Deux groupes de podzols hydromorphes se dégagent donc: à alios humique, et à alios ferrugineux, avec de nombreuses formes intermédiaires.

1.3 Le transport de solutés dans les sols

Le transport dans les sols d'un composé d'intérêt (molécules ou éléments) dépend de paramètres physiques (comme la structure du sol et l'hydrodynamique du milieu), de paramètres chimiques (typiquement la composition du sol et du milieu aquatique), de l'activité biologique et des propriétés propres du composé considéré. La figure 3, d'après Biver, (1993) récapitule les différents processus influençant le transport d'un composé d'intérêt dans le sol.

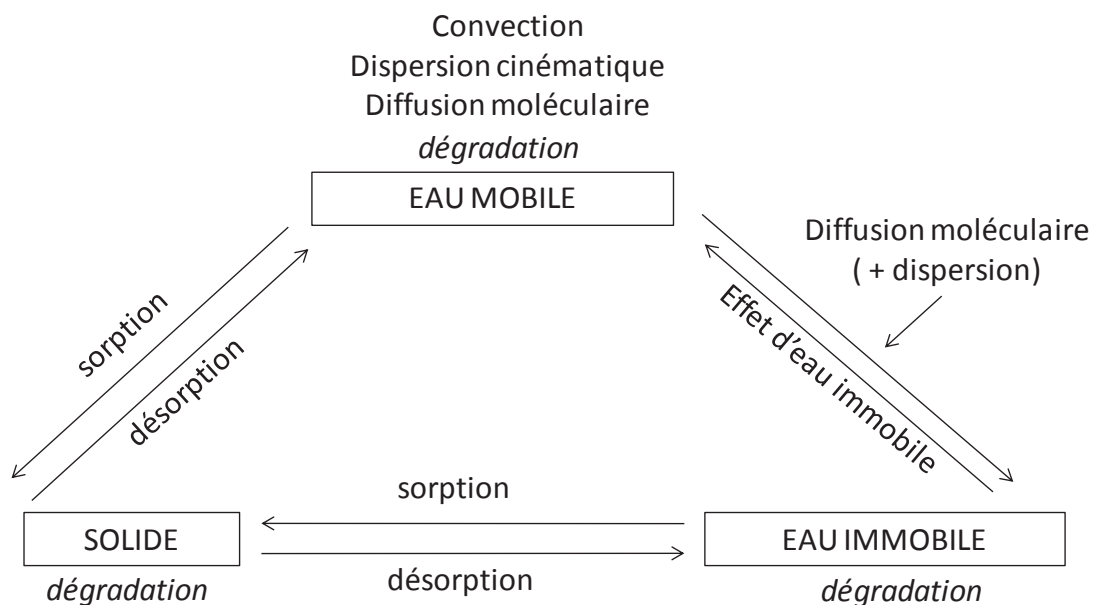


Figure 3: processus de transport d'un composé au sein d'un sol, d'après Bivert (1993).

1.3.1 Les paramètres structuraux du sol

Pour décrire le sol, plusieurs variables structurales sont utilisées. Les plus courantes sont :

- La masse volumique apparente (ou densité apparente)

La masse volumique apparente (ρ) humide est définie par le rapport entre la masse totale de sol humide (M_t) et le volume total de sol (V_t).

$$\rho = \frac{M_t}{V_t} \quad (I.1)$$

La masse volumique apparente sèche (ρ_a) est définie par le rapport entre la masse de sol sec M_s et le volume total de sol V_t ,

$$\rho_a = \frac{M_s}{V_t} \quad (I.2)$$

La masse volumique apparente réelle (ρ_s) ou densité de grain, peut également être définie par le rapport entre la masse de sol sec et le volume de solide (V_s)

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (I.3)$$

- La porosité

La porosité volumique d'un sol (ω) est définie comme le rapport du volume des pores (V_p) et le volume total de sol humide (V_t).

$$\omega = \frac{V_p}{V_t} = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} \quad (I.4)$$

- La teneur en eau volumique

La teneur en eau volumique (θ) est définie par le rapport entre le volume total d'eau dans le milieu (V_e) et le volume total de sol humide (V_t).

$$\theta = \frac{V_e}{V_t} \quad (I.5)$$

1.3.2 Transport physique dans un milieu poreux

L'écoulement de l'eau contrôlant le transport de composés à travers le sol vers l'aquifère est contrôlé par la convection (ou advection) et la dispersion qui regroupe la diffusion et la dispersion cinématique (Destribats et al., 1994; Kutilek and Nielsen, 1994). La dégradation (transformation et utilisation du composé par les micro-organismes) joue également un rôle dans ce transport.

- La convection (ou advection) correspond au transport du composé par le mouvement général de l'eau à vitesse constante en zone saturée ; elle est décrite par la loi de Darcy qui définit la proportionnalité entre le flux d'eau et le gradient de charge hydraulique.

- La dispersion correspond à l'éloignement dans le temps et dans l'espace de particules initialement voisines par des phénomènes mécaniques et physico-chimiques. On y distingue la diffusion moléculaire caractéristique du soluté et provenant de l'agitation thermique répondant à la première loi de Fick, et la dispersion cinématique qui dépend des caractéristiques de l'écoulement en exprimant la non uniformité des vitesses d'un fluide au sein d'un milieu poreux. La première loi de Fick décrit le flux de matière transporté par unité de surface comme proportionnel au gradient de concentration de la substance. Le flux est dirigé dans la direction opposée à ce gradient de concentration. Le processus de dispersion cinématique est schématisé dans la figure 4 (d'après Fetter, 1988).

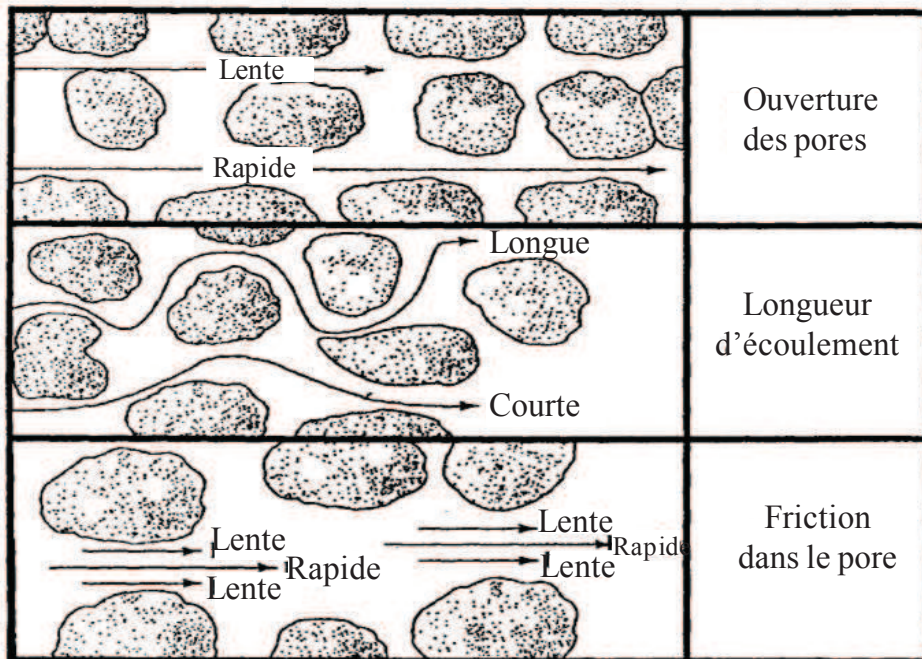


Figure 4: schématisation du processus de dispersion cinématique d'après Fetter, (1988).

Les modèles mécanistiques de transport de solutés sont fondés sur les lois de conservation de la masse et du flux et sont composés d'équations aux dérivées partielles. Le flux total d'un soluté est dû aux mécanismes physiques de transport.

Le transport convectif respecte la loi de conservation de la matière, ainsi le soluté n'est aucunement retenu lors de son passage, alors que le transport non convectif prend en compte les mécanismes d'interactions entre la phase immobile et le soluté transporté (De Marsily, 1981). Les phénomènes de sorption (effets de précipitation, de dissolution chimique, d'absorption par les racines des solutés, dégradation...) sont donc également à prendre en compte.

Dans le cas d'un régime hydrodynamique uniforme, l'équation classique de convection-dispersion simulant le transport d'un soluté dans un milieu poreux est :

$$\frac{\partial C_r}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S_s}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C_r}{\partial z^2} - v \frac{\partial C_r}{\partial z} + \frac{1}{\theta} \sum_i \varphi_i \quad (1.7)$$

Avec : - C_r la concentration en soluté dans la solution de sol (mol.m^{-3})

- S_s la concentration en soluté adsorbée dans le sol (mol.kg^{-1})

- D_s le coefficient de dispersion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

- v la vitesse de l'eau dans les pores (m.s^{-1})

- φ terme source prenant en compte les phénomènes de sorption ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)

Cependant, toute l'eau contenue dans l'espace poral ne circule pas. En effet, il existe des zones stagnantes où l'eau peut être moins mobile voire piégée. Il s'agit par exemple de minces pellicules d'eau autour de particules de sol, de l'eau immobile dans les agrégats, des pores sans issue... Ainsi, certains auteurs (Coats and Smith, 1964; Gaudet et al., 1977; Genuchten and Wierenga, 1976) ont divisé l'espace poral en deux pour prendre en compte une zone dynamique en terme de flux qui contient la teneur en eau mobile (θ_m) et une zone stagnante qui contient l'eau immobile (θ_{im}). Des phénomènes de diffusion entre les zones d'eaux mobile et immobile ont donc également lieu. Enfin, n'ayant pas de mouvement dans la zone immobile, les composés n'y rentrent que par diffusion moléculaire.

1.3.3 Interactions physico-chimiques entre solutés et sol

Un sol interagit avec un composé par des réactions se produisant à l'interface solide/liquide. Le terme de sorption définit l'ensemble de ces réactions (adsorption, précipitation, complexation ...). La figure 5, schématise l'ensemble de ces réactions d'après Manceau et al., (2002).

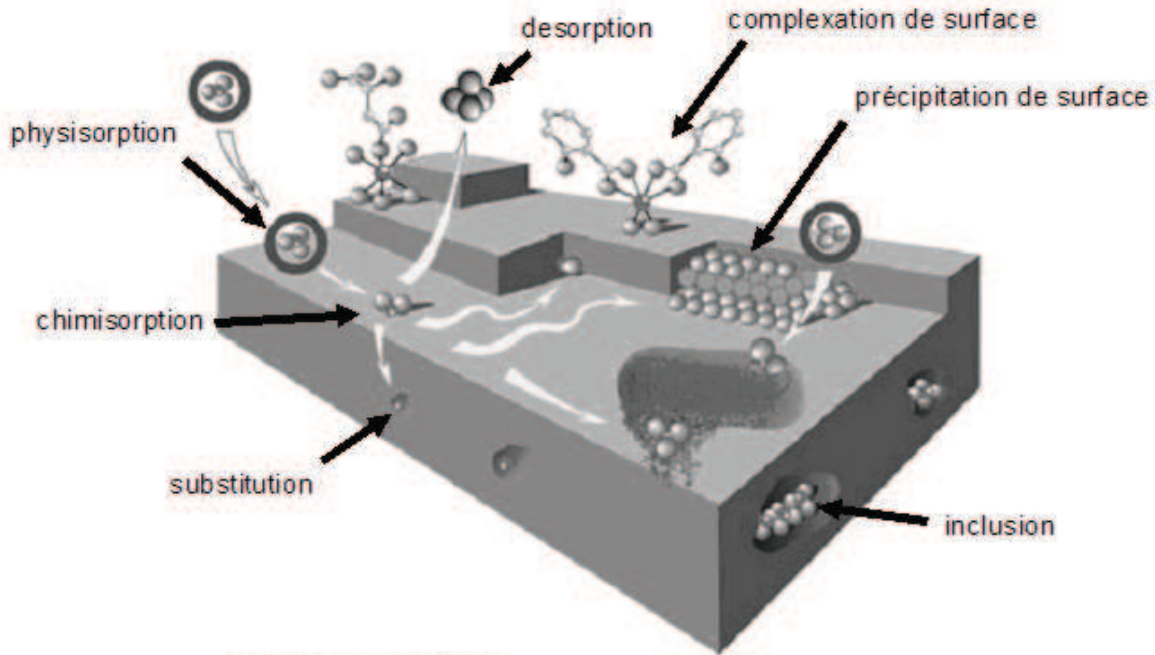


Figure 5: mécanismes d'interactions d'un soluté avec le sol à l'interface solide/liquide d'après Manceau et al., (2002).

- L'adsorption est un phénomène réversible. Selon le type d'associations mises en jeu, l'adsorption physique et l'adsorption chimique peuvent être distinguées. Dans le cas de l'adsorption physique (ou physisorption), le composé est associé à la surface polarisée du sol par des interactions de type Van Der Waals de faible énergie. Les composés adsorbés conservent leurs molécules d'eau associées et ne sont donc pas en contact direct avec la surface du solide (Sposito, 2008). Ce processus est réversible (Manceau et al., 2002) et la capacité d'un sol à retenir des cations par adsorption physique est appelée CEC (capacité d'échange cationique). Dans le cas de l'adsorption chimique (ou chimisorption), ce sont des liaisons covalentes donc de plus forte énergie qui sont mises en jeu (Sposito, 2008). Ainsi ce processus est en général non réversible. Les composés adsorbés perdent partiellement ou totalement leur couche d'hydratation en se liant à la surface du solide. Ce phénomène est donc aussi assimilé à la complexation de surface.

- La précipitation est, parmi les processus de sorption, le plus important après l'adsorption. Elle peut se produire soit dans l'eau des pores soit à la surface des particules de

sol et correspond au passage d'une espèce de l'état liquide à l'état solide en contexte de sursaturation. Les équilibres sont gouvernés par les produits de solubilité K_s . Dans un sol, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxydes, de carbonates, ou de phosphates. Le pH du sol et de l'eau des pores joue un rôle important dans ce processus.

- La substitution isomorphique correspond à un processus d'incorporation par diffusion du soluté dans le solide. La substitution se produit soit à l'intérieur de la phase solide dans des microfractures pour combler un vide, soit dans la maille cristalline elle-même pour remplacer un atome du solide. Le processus correspondant à l'échange d'un élément avec un autre dans la maille argileuse est appelé échange d'ions et induit un défaut de charge. L'échange d'ions peut induire soit un complexe de sphère externe (défaut de charge dans une couche supérieure de l'argile) soit un complexe de sphère interne (défaut de charge dans une couche inférieure de l'argile). De plus, l'échange ionique engendre des liaisons plus faibles par rapport à celles créées lors de la complexation de surface (adsorption spécifique) (Sigg et al., 1992).

Les différentes réactions de sorption qui régissent la rétention d'un soluté dans le sol dépendent de la nature du sol et de sa composition, notamment de sa fraction organique. En effet, la matière organique du sol se caractérise par une grande surface spécifique et un pouvoir gonflant permettant la pénétration de l'eau et la dispersion en milieux aqueux de molécules de petite taille (Choudhry, 1983; Lesourd Moulin, 1985). La principale réaction de sorption mise en jeu est la complexation de surface (chimiosorption) en raison de la présence de groupements réactifs tels que les fonctions carboxyliques (-COOH) ou phénoliques (Ph-OH). De plus du fait de la dissociation de ces groupements fonctionnels neutres (-COO⁻; Ph-O⁻), la charge de surface des substances humiques est toujours négative, et sa valeur est fonction à la fois du pH et de la force ionique. Les propriétés acido-basiques des substances humiques sont dominées dans l'environnement par les groupements carboxyliques car leurs pKa sont compris entre 4 et 6, alors que ceux des groupements phénoliques sont généralement compris entre 9 et 11 (Appelo and Postma, 2005). Cependant, une autre réaction de sorption est également à considérer, il s'agit de l'adsorption physique car la création d'un film organique à la surface de minéraux comme la silice, les oxydes de fer ou les argiles peut modifier totalement cette surface et par suite leurs propriétés de réactivité, les réactions de surface avec la matière organique devenant alors prédominante (Benes et al., 1998; Labonne-Wall et al., 1997; Murphy et al., 1992; Shen, 1999).

Parmi les phases minérales présentes dans les matrices naturelles, les silicates jouent un rôle très important dans la sorption des métaux. La silice est présente en grande quantité dans les sols. Ses groupements hydroxyles de surface permettent la fixation de cations métalliques par adsorption physique ou chimique (Bourg, 1983). En présence d'acides humiques, un film organique se crée sur les surfaces de silice à pH acide et neutre, le processus d'adsorption sur ce matériau en est donc diminué (Gabriel, 1998). Les argiles, dont la taille ne dépasse pas 2 μm , possèdent une importante surface de contact et une forte réactivité physico-chimique de par leurs sites amphotères dont la charge dépend du pH (Sposito, 2008). Les mécanismes de sorption sur les argiles sont principalement l'adsorption (physique et chimique) et l'échange d'ions (Alloway, 1995).

Les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium sont présents dans la majorité des sols et sont peu solubles ; ils jouent donc un rôle important dans la sorption des ions métalliques (Sposito, 2008). Le fer, élément très sensible aux conditions d'oxydoréduction, existe sous trois états redox (0, +II, +III). En milieu anoxique, Fe (+II) est stable et soluble dans la majorité des conditions environnementales ($\text{pH} \leq 6$) mais s'oxyde rapidement en milieu oxique en Fe (+III). Cette oxydation produit la précipitation de nombreux oxyhydroxydes ferriques comme l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOH}$) et la ferrihydrite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Ces oxyhydroxydes sont des colloïdes à charge variable, c'est-à-dire que leur charge de surface dépend des paramètres de la solution (pH, force ionique...). Les réactions qui impliquent ces particules colloïdales sont des réactions d'adsorption physique. De plus, les oxyhydroxydes de fer possèdent un point isoélectrique élevé (pH 8-9) et sont donc susceptibles de posséder dans la plupart des conditions pédologiques des sites de surface participant à l'échange d'ions.

Dans les sols, la forme libre et échangeable de l'aluminium est Al^{3+} . La mobilité de l'aluminium à l'état d'oxydation + III est augmentée lorsqu'il se trouve sous ses formes complexées hydroxylées $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Des réactions de substitution du fer par de l'aluminium peuvent se produire dans les cristaux de goethite. La gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$ (s)) peut être le siège de réactions d'adsorption physique et de coprécipitation avec des ions possédant des propriétés acido-basiques faibles tels que les phosphates ou les sulfates (Bonneau and Souchier, 1994; Plotnikov and Bannykh, 1996).

La teneur en carbonates influence la valeur du pH. Ainsi, à forte concentration, ils favorisent l'augmentation du pH et donc la fixation des composés. La surface des carbonates permet des

réactions de précipitation, complexation et d'adsorption (Plassard, 1999 cité par Blanchard, 2000).

1.3.4 Transport colloïdal

Qu'ils soient organiques ou inorganiques, les colloïdes ont des propriétés bien spécifiques (Jones and Bryan, 1998). En effet, ils sont caractérisés par une faible taille, ce qui en fait des composés fortement mobiles, et par une surface spécifique importante (définie comme le rapport entre la surface externe et le volume apparent). Ce rapport est généralement supérieur à 18 m^{-1} pour les colloïdes de taille inférieure à 200 nm de diamètre (Stumm and Morgan, 1996). Une très grande surface spécifique est alors disponible pour les processus de sorption des composés. Grâce à ces deux propriétés, il est admis que les colloïdes jouent un rôle important dans le transport des éléments trace et en particulier des radionucléides (McCarthy and Sanford, 1998; Moulin and Ouzounian, 1992).

1.3.4.1 Associations colloïdes-radionucléides

Le résultat de l'association entre un radionucléide et un colloïde peut être appelé radiocolloïde. Dans la littérature, deux types de radiocolloïdes sont distingués : les « colloïdes vrais » et les « pseudo-colloïdes » (De Marsily, 1988).

Les « colloïdes vrais », sont formés par polymérisation de radionucléides hydroxylés. Le processus mis en jeu est le suivant : tout d'abord un phénomène d'hydrolyse se produit puis un phénomène de condensation conduit à une structure hydratée (Maiti et al., 1989). Ces colloïdes sont formés particulièrement dans le cas d'actinides tétravalents ou trivalents. En milieu neutre ou acide, ils ont tendance à se fixer sur la surface des silicates ou des oxydes à cause de leur charge résiduelle positive, alors qu'*a contrario*, en milieu basique, ils sont porteurs d'une charge résiduelle négative s'opposant à leur fixation sur un éventuel sorbant et accentuant ainsi leur mobilité. Leur étude est rendue difficile par la lenteur de la cinétique de formation et d'altération des hydroxydes colloïdaux ainsi que par le fait qu'ils ont tendance à être captés par d'autres particules colloïdales (Allard et al., 1985). Une des premières études à ce sujet concerne le comportement du plutonium dans la matière rocheuse d'un site d'essais nucléaires dans le désert du Nevada (Champ et al., 1981; Travis and Nuttall, 1984). L'objectif de cette étude était d'expliquer comment le plutonium avait pu traverser plus de 30 mètres de matière rocheuse alors que sa très faible solubilité avait fait prédire à l'époque une mobilisation sur une distance maximale de quelques millimètres. Cette mobilité imprévue du

plutonium a été expliquée par la découverte de l'existence de polymères colloïdaux de plutonium capables de migrer beaucoup plus vite que sa forme ionique.

Les pseudo-colloïdes résultent de l'association entre un radionucléide et un colloïde minéral ou organique appelé colloïde porteur. Ainsi, les formes sous lesquelles vont migrer ces radionucléides dépendent de la composition globale de la matrice et varient donc d'un site à un autre. (Allard, 1982). Une des premières études dans laquelle les colloïdes organiques sont considérés comme porteurs de radionucléides est celle de Kim et al., (1984) qui a décrit le rôle des colloïdes organiques au sein d'un stockage de déchets dans un milieu sédimentaire (Gorleben). Elle a été suivie de nombreuses recherches menées par la même équipe (Czerwinski et al., 1996; Kim et al., 1996) et par d'autres spécialistes (Kersting et al., 1999; McCarthy and Zachara, 1989) qui ont mis en évidence le rôle des colloïdes naturels dans le transport des radionucléides.

L'existence simultanée de plusieurs vrais ou pseudo colloïdes peut également modifier le comportement d'un radionucléide. Par exemple, dans des eaux souterraines riches en matière organique, celle-ci peut créer un revêtement organique à la surface de minéraux inorganiques et ainsi modifier leur réactivité envers le radionucléide (Degueldre et al., 1989).

Cependant, l'existence de pseudo-colloïdes ou de vrais colloïdes n'engendre pas nécessairement le transport de radionucléide. D'autres facteurs comme la filtration des colloïdes, la composition chimique du milieu réactionnel, le débit du flux transporteur, le taux de sorption/désorption sont des paramètres importants déterminant le transport colloïdal d'un radionucléide (Kersting and Glenn, 2012).

1.3.4.2 Paramètres influençant le transport colloïdal

La rétention/mobilisation des colloïdes dans le milieu poreux a depuis longtemps été observée (Lead and Wilkinson, 2007; McDowell-Boyer et al., 1986). Elle dépend de plusieurs paramètres tels que leur concentration en solution (Corapcioglu and Choi, 1996), la force ionique, le pH du milieu (Harmand, 1996; Kretzschmar et al., 1997) ou encore les effets cinématiques dus à la vitesse du fluide porteur et à la taille des colloïdes (Ryan and Elimelech, 1996).

- Une augmentation de la force ionique du milieu provoque l'agglomération des colloïdes en édifices de taille plus élevée qui sont donc plus facilement retenus dans le sol

alors qu'une diminution de celle-ci entraîne une division des colloïdes en suspension très fine, facilement mobilisables (Harmand, 1996; Kretzschmar et al., 1997).

- Une augmentation de la vitesse du fluide entraîne une remise en suspension des colloïdes (Feng et al., 1999; Ryan and Elimelech, 1996; Swarzenski and McKee, 1998) et facilitent leur transport (Van Der Lee, 1997). Récemment, Majdalani et al., (2008) ont montré que la masse de particules mobilisées pendant un événement pluvieux dépendait de la durée de l'épisode de sécheresse le précédant. Ainsi, pour un temps d'arrêt dans la lixiviation passant de 1 à 200 heures, la masse de particules mobilisées est multipliée par 15.

- L'augmentation de la taille d'un colloïde a deux effets antagonistes sur son transport. D'un côté, elle réduit sa mobilité du fait de son encombrement et aussi diminue sa cinétique d'adsorption. D'un autre côté, elle peut aussi favoriser son exclusion stérique. Ainsi n'ayant pas accès aux pores de petites tailles la migration du colloïde est plus rapide que celle d'un traceur non réactif. Les processus intervenant dans la fixation des colloïdes sont donnés en figure 6. La constriction ou filtration et la sédimentation due à la gravité sont des processus négligeables pour les particules de taille inférieure au micromètre (McDowell-Boyer et al., 1986). Ainsi pour des particules colloïdales, ce sont surtout les phénomènes d'accumulation dans les zones stagnantes due à la présence d'eau immobile et la fixation électrostatique due aux forces d'interfaces (énergie électrostatique de double couche, énergie de Van Der Waals...) qui dominent leur rétention.

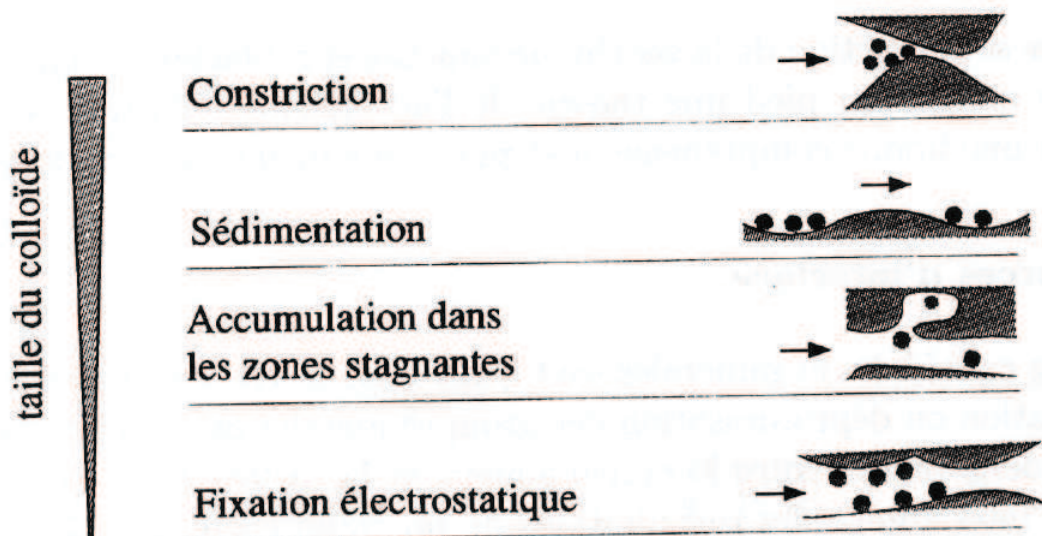


Figure 6 : principaux mécanismes de rétention des colloïdes dans un milieu géologique quelconque, d'après Van der Lee, (1997).

2. L'uranium

L'uranium (U), métal gris blanc malléable, est un élément radioactif naturel découvert par Martin Klaproth en 1789 (Paquet et al., 2009).

2.1 Propriétés atomiques et isotopiques

Vingt-trois isotopes de l'uranium, tous radioactifs, sont aujourd'hui identifiés. Cependant, l'uranium naturel ne compte que 4 isotopes d'abondances variables ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{236}U .

Le tableau 1 présente les abondances et les activités spécifiques de ces 4 isotopes d'après Rösler and Lange (1972) et Browne et al., (1986).

Tableau 1: propriétés des principaux isotopes de l'uranium.

Isotope	Abondance naturelle (%)	Période radioactive (années)	Activité massique ($\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$)	Rayonnement
236	10^{-8} - 10^{-10}	$2,342\times 10^7$	$2,40\times 10^6$	α
234	0,0054	$2,455\times 10^5$	$2,30\times 10^8$	α
235	0,7110	$7,038\times 10^8$	$8,00\times 10^4$	α, β, γ
238	99,2836	$4,468\times 10^9$	$1,24\times 10^4$	α

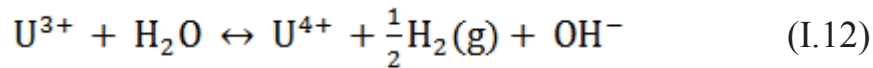
Les deux isotopes de l'uranium les plus abondants sur Terre sont ^{238}U et ^{235}U . Etant présents depuis l'origine de la planète, ils sont qualifiés de radionucléides primordiaux. Cependant, la période radioactive de ^{238}U étant beaucoup plus longue que celle de ^{235}U (tableau 1), le rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ a diminué au cours du temps. C'est pourquoi, après 4,5 milliards d'années il reste encore sur Terre 50 % de ^{238}U mais seulement 2 % de ^{235}U (Bonin and Blanc, 2001).

Tous les isotopes de l'uranium à l'exception de ^{235}U , sont principalement émetteurs α (tableau 1). L'uranium émet donc principalement des particules d'hélium lors de sa désintégration.

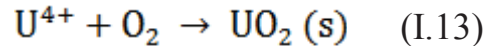
2.2 Formes chimiques

Les degrés d'oxydation de l'uranium sont compris entre 0 et +VI.

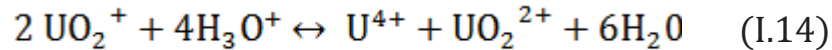
- L'uranium au degré d'oxydation +III existe en milieu acide sous forme de cation U^{3+} . Il est instable et très réducteur en solution. En effet U^{3+} réagit avec l'eau pour donner des ions U^{4+} selon :



- L'uranium au degré d'oxydation +IV existe en milieu très acide sous forme de cation U^{4+} . Il est également instable dans le temps car il s'oxyde en présence de l'oxygène de l'air et s'insolubilise selon la réaction :



- L'uranium au degré +V est présent sous forme de dioxocation UO_2^+ . C'est le degré d'oxydation le plus instable de tous en milieux aqueux car facilement hydrolysable quel que soit le pH. Ainsi UO_2^+ se dismute pour donner U^{4+} et UO_2^{2+} selon :



- L'uranium au degré d'oxydation +VI existe en solution sous la forme de l'ion uranyle UO_2^{2+} et est de loin le degré d'oxydation le plus fréquent. Soluble, l'ion uranyle UO_2^{2+} peut être complexé avec des ligands inorganiques (comme les carbonates ou les phosphates) ou avec des ligands organiques.

Le tableau 2 donne quelques exemples de constantes d'équilibres thermodynamiques de l'uranium (+VI) complexé avec des ligands simples.

Tableau 2: exemples de constantes d'équilibre thermodynamiques de complexes entre l'uranium (+VI) et des ligands simples.

Complexe	Equilibre	log K_d (25°C, I=0 mol.L ⁻¹)	Références
UO ₂ OH ⁺	UO ₂ ²⁺ + H ₂ O = UO ₂ OH ⁺ + H ⁺	-5,9	Zhu et al., (2011)
UO ₂ HPO ₄	UO ₂ ²⁺ + HPO ₄ ²⁻ = UO ₂ HPO ₄	12,7	Van Der Lee, (2001)
UO ₂ CO ₃	UO ₂ ²⁺ + CO ₃ ²⁻ = UO ₂ CO ₃	9,6	Zhu et al., (2011)
Fa*COO-UO ₂ ⁺	UO ₂ ²⁺ + FaCOOH = FaCOO-UO ₂ ⁺ + H ⁺	4,3	Lenhart et al., (2000)

*Fa: Acide fulvique

Dans les milieux aquatiques anoxique à oxique, l'uranium est donc principalement retrouvé sous les degrés d'oxydation +IV et +VI comme le montre le diagramme de Pourbaix en présence de carbonates représenté dans la figure 7.

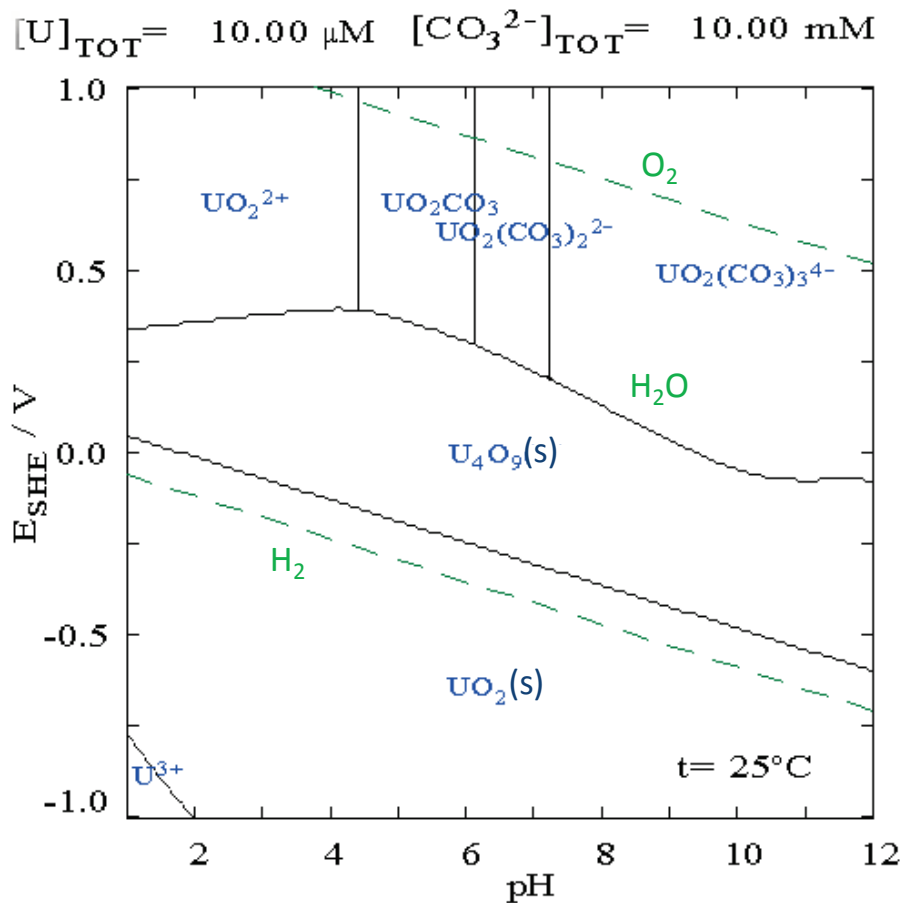


Figure 7: diagramme de Pourbaix de l'uranium à 10⁻⁵ mol.L⁻¹ en solution aqueuse et présence de carbonates à 25°C, d'après Vitorge (1999).

2.3 Abondance dans les milieux naturels

2.3.1 Origine naturelle

L'uranium est omniprésent dans l'environnement que ce soit dans les sols, l'eau, l'air.

Sa teneur pondérale moyenne dans l'écorce terrestre est de 0,01 à 0,02 g.t⁻¹ avec une répartition très différente suivant la profondeur. Sa concentration dans la croûte terrestre est d'environ 3 g.t⁻¹, ce qui représente suivant les modèles géochimiques, 46 à 77 % de l'uranium présent sur Terre (Bonin and Blanc, 2001).

L'uranium est présent dans toutes les roches avec des concentrations variables, sa teneur étant faible dans les roches basiques comme les basaltes et plus élevée dans les roches acides comme les roches sédimentaires saturées en silice (Garnier-Laplace et al., 2001). Sa complexation importante par certains ligands inorganiques comme les orthophosphates est responsable de teneurs importantes observées dans les roches phosphatées, avec des valeurs pouvant atteindre 120 g.t⁻¹ (Langmuir, 1978).

Dans l'océan, l'uranium est principalement apporté par les rivières (entre 0,02 et 6 µg.L⁻¹). La teneur moyenne des eaux océaniques est donc faible mais stable (3,3 µg.L⁻¹), l'apport par les fleuves étant compensé par les pertes par piégeage dans les sédiments marins ou l'incorporation dans des minéraux (Bonin & Blanc 2001).

Dans l'atmosphère, l'uranium est présent à une concentration très faible (entre 0,02 et 0,45 ng.L⁻¹) et principalement sous forme de particules (Garnier-Laplace et al., 2001). En raison de cette faible concentration, il peut être inhalé sans danger (WHO, 2004).

2.3.2 Origine anthropique

Quatre principales sources anthropiques peuvent augmenter la teneur en uranium dans les sols, sédiments et eaux continentales (Garnier-Laplace et al., 2001) :

- le cycle du combustible nucléaire. Destiné à fournir du combustible aux réacteurs nucléaires à usage civil, il correspond à l'ensemble des étapes depuis l'exploitation de mines uranifères jusqu'au traitement des déchets en passant par des processus de purification et d'enrichissement (CEA, 2010). Ces différentes étapes donnent lieu à des signatures isotopiques caractéristiques, permettant d'assurer une traçabilité des différentes sources d'uranium (Chiappini, 2011).

- l'utilisation militaire d'uranium appauvri. L'uranium appauvri est de l'uranium dont la teneur en ²³⁵U a été diminuée (généralement de 0,7 à 0,2 %) (Richter et al., 1999).

- l'utilisation de charbon. La combustion de ce dernier conduit à l'émission d'uranium naturel dans l'atmosphère.

- l'utilisation agricole d'engrais phosphatés. Ces derniers sont issus de phosphates naturels particulièrement riches en uranium.

2.4 Mobilité de l'uranium dans les milieux naturels

Le comportement de l'uranium dans les milieux naturels est très complexe en raison de la présence d'espèces variées de l'élément et de la diversité de facteurs influents. Sa mobilité est influencée en solution par la présence de ligands organiques et inorganiques suivant la composition et le pH, et, dans les sols, par la sorption avec la matière organique et les composés inorganiques comme les oxydes de fer et d'aluminium, les carbonates et les minéraux d'argiles (Vandenhove et al., 2007). Ce paragraphe est dédié aux réactions de complexation et de précipitation de l'uranium avec les composés naturels.

2.4.1 En solution aqueuse :

- Les complexes hydroxylés

Dans l'eau pure, l'U(VI) forme des monomères hydroxylés en fonction du pH. Le tableau 3 reprend les principales réactions de formation des espèces uranyle hydrolysées et les valeurs des constantes de formation dans des conditions environnementales d'après (Guillaumont et al., 2003).

Tableau 3: réactions de formation et valeurs des constantes thermodynamiques correspondantes des espèces uranyle hydrolysées à 25°C (d'après Guillaumont et al., 2003).

Espèce	Réaction	log K _f (25°C)
UO_2OH^+	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$	-5,2
$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_2 + \text{H}^+$	-12,43
$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	-19,83

L'hydrolyse des ions uranyles se produit à partir de pH 3 et se poursuit avec l'augmentation du pH. A pH plus élevé (≈ 5) et jusqu'à la neutralité, l'espèce non chargée $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (aq) peut se dissocier en produisant les cations UO_2^{2+} et $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ comme le montre la figure 8

représentant le diagramme de spéciation de l'uranium dans l'eau pure en fonction du pH. La présence de formes cationiques en solution favorise la sorption de l'uranium sur des surfaces chargées négativement pour des pH acides (Abdelouas et al., 1998).

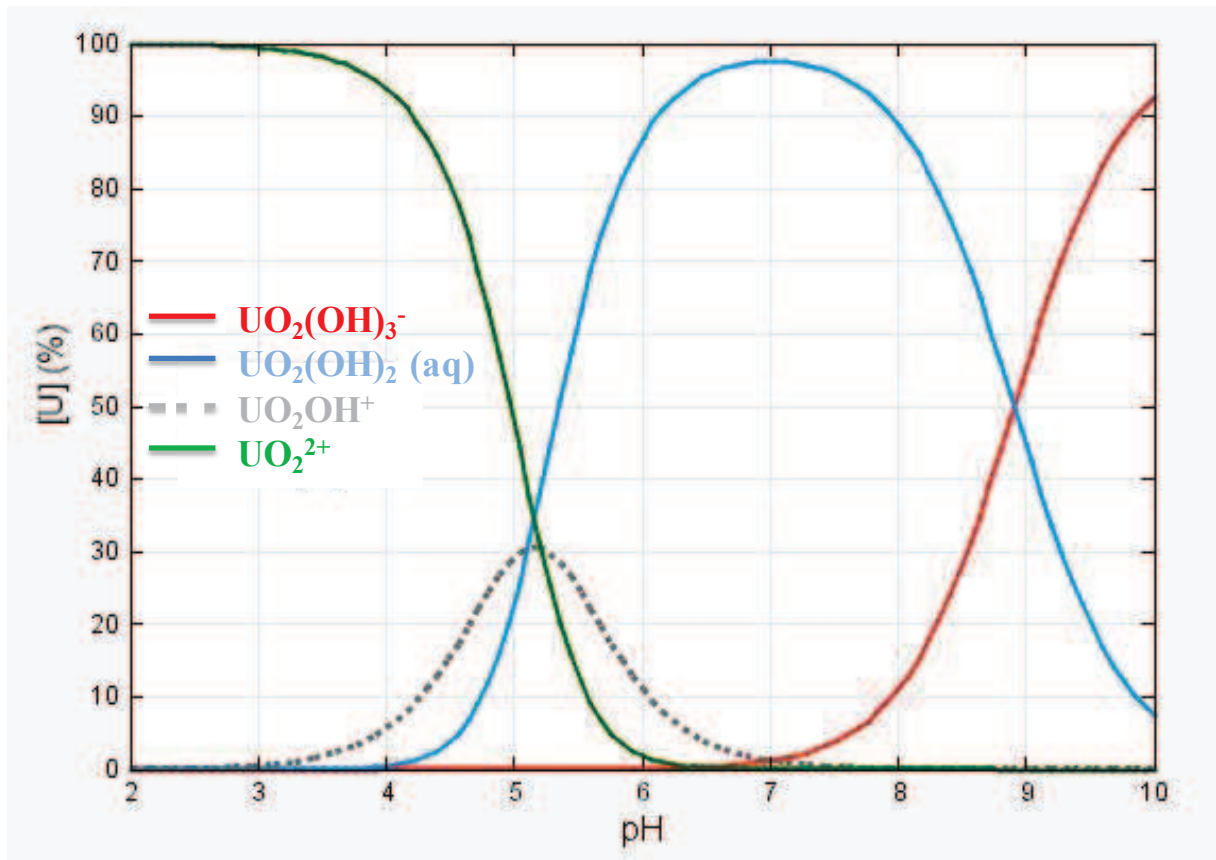


Figure 7: diagramme de spéciation de l'uranium à 100 nmol.L^{-1} dans l'eau pure en fonction du pH obtenu à partir du logiciel JCHESS et de la base de données standard EQ3/6.

- Les complexes carbonatés

Dans les eaux naturelles en équilibre avec l'atmosphère, l'U (VI) forme des complexes avec les carbonates dissous dans l'eau pour des pH supérieurs à 7 (Grenthe et al., 1992). La pression partielle moyenne en carbonates dans les eaux naturelles est de 10^{-2} bar (supérieure à celle dans l'atmosphère de $3,16 \cdot 10^{-4}$ bar) (Copin-Montégut, 2002). Pour un pH supérieur à pH 5 et selon la teneur en carbonates du milieu, l'équilibre de la schoepite $(\text{UO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ peut être déplacé par des complexes urano-carbonates. Ainsi, ces complexes inhibent la précipitation de la schoepite et donc augmentent potentiellement la mobilité de l'uranium. La seule phase solide stable de l'uranium carbonaté est la rutherfordine UO_2CO_3 (s) qui ne précipite jamais dans les conditions d'eaux naturelles. Le tableau 4 reprend les réactions de formations des espèces urano-carbonates et les valeurs de constantes de formation.

Tableau 4: réactions de formation et valeurs des constantes thermodynamiques des espèces urano-carbonates à 25°C (d'après NEA, 2005, et Bernhard et al. (2001) pour la forme calcique).

Espèce	Réaction	log K _f (25°C)
UO_2CO_3	$\text{UO}_2^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{UO}_2\text{CO}_3 + \text{H}^+$	- 0,66
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + 2\text{H}^+$	- 3,75
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{HCO}_3^- = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} + 3\text{H}^+$	- 9,43
$\text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$	$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{HCO}_3^- + 2\text{Ca}^{2+} = \text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+$	-0,44
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$	$2\text{UO}_2^{2+} + \text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3\text{CO}_3^- + 4\text{H}^+$	-12,35

La figure 9 représente le diagramme de spéciation de l'uranium dans des eaux en équilibre avec l'atmosphère.

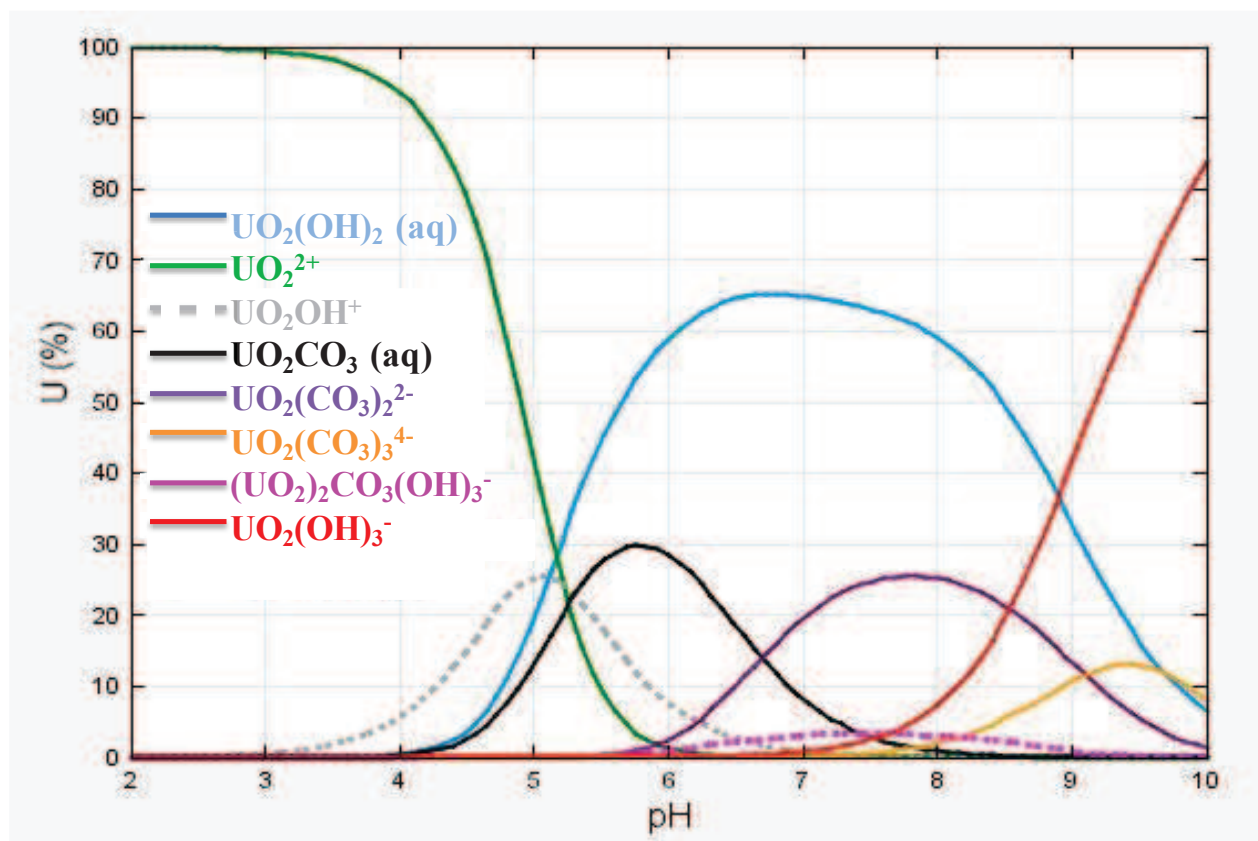


Figure 9: diagramme de spéciation de l'uranium à 100 nmol.L^{-1} en présence de carbonates à $4 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ et sans présence de calcium en fonction du pH obtenu à partir du logiciel JCHESS et de la base de données standard EQ3/6.

- Les complexes phosphatés

Les phosphates sont de très forts complexants de U(VI). Les complexes phosphatés d'uranium sont particulièrement insolubles et diminuent la solubilité de l'uranium dans les eaux naturelles (Sandino and Bruno, 1992). Ces complexes se dissocient à partir d'une concentration d'environ $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour des pH de 5 à 7 (Sandino and Bruno, 1992).

2.4.2 A l'interface solide/liquide :

- Les substances humiques

De par leur ubiquité dans le milieu naturel et leur forte affinité pour la complexation des actinides, les substances humiques ont la capacité de contrôler la mobilité de l'uranium (Czerwinski et al., 1994; Lenhart and Saiers, 2003; Moulin and Moulin, 2001; Pompe et al., 2000). Les complexes urano-humiques sont chargés négativement (Benes et al., 1998) et l'uranium se concentre dans les fractions humiques les plus petites (Brittain et al., 2012; Singhal et al., 2005; Zhang et al., 1997). La formation de complexes très stables entre l'uranium et les substances humiques va modifier sa spéciation en phase aqueuse, mais également sa solubilité. La force du complexe uranium – substance humique est fonction du degré d'oxydation des actinides (Maher et al., 2013). Les complexes les plus stables entre l'uranium et les acides humiques sont donc obtenus à partir d'U(IV) puis d'U(VI) (Maher et al., 2013; Moulin, 1999). Pour l'uranium hexavalent, les constantes de formation des complexes monodentates ou bidentates impliquant les radicaux carboxyliques des acides humiques sont généralement très élevées (Lenhart et al., 2000; Moulin and Moulin, 2001) et relativement indépendantes du pH, du moins dans le domaine d'acidité où ces complexes ne sont pas hydrolysés. Pour une eau à l'équilibre avec le CO_2 atmosphérique, le maximum de complexation de l'U(VI) sur les acides humiques a lieu entre pH 3 et 7 (Laszak, 1997; Zeh et al., 1997). Pour l'uranium tétravalent, la présence de ligands organiques dans le milieu aqueux est susceptible d'augmenter la solubilité de l'uranium, la stabilité des complexes d'U(IV) avec les acides humiques étant à même de concurrencer la précipitation d'uraninite, et de favoriser par là même, la mobilité de l'uranium. Toutefois, dans le domaine des équilibres U(IV)/U(VI) dans les eaux naturelles, l'immobilisation et l'insolubilisation d'uranium peut être favorisée par bioréduction catalysée d'U(VI) (Sharp et al., 2011). A l'inverse, en présence d'autres éléments redox-sensibles comme Fe ou Mn sous forme d'oxydes, une oxydation de l'U(IV) bioréduit peut favoriser sa remobilisation (Plathe et al., 2013). Les facteurs influençant la

mobilité de l'uranium sont donc variés et très sensibles aux conditions du milieu, et permettent d'envisager soit une augmentation des capacités de transport dans les sols (Buckau et al., 2000; Ranville et al., 2007; Read et al., 1998), soit une augmentation de sa rétention à la surface des solides par création d'un film organique complexant fixant les molécules contenant l'uranium (Labonne-Wall et al., 1997), rendant bien souvent les modalités de transport d'uranium spécifiques au site d'étude.

- La silice

Les formes de la silice sont très variées, et la sorption de l'uranium sur ces composés a été décrite par Gabriel, (1998). Cette dernière devient importante pour des pH supérieurs à 4-5. Cependant, dans un milieu où plusieurs composés complexants et compétiteurs se côtoient, la silice ne contrôle en général pas le comportement de l'uranium. Par exemple, la sorption de l'uranium sur la silice est diminuée en présence d'acides humiques qui créent un film organique à la surface des grains (Labonne-Wall et al., 1997). A contrario, la sorption de l'uranium sur la silice est renforcée si la couverture des grains est constituée d'oxydes de fer (Gabriel, 1998).

- Les oxyhydroxydes de fer

Les oxyhydroxydes de fer jouent un rôle important dans l'adsorption et la réduction de l'uranium (+VI). Cette adsorption est maximale à pH 6 et 7 et est réversible lors d'une variation du pH (Hsi and Langmuir, 1985; Waite et al., 1994). La réversibilité de ces mécanismes d'adsorption et l'influence de la teneur en matière organique (Morrison et al., 1995) peuvent entraîner une désorption importante de l'uranium fixé (Gabriel, 1998), mais aussi augmenter l'adsorption de l'uranium sur les oxydes de fer, surtout à bas pH (Lenhart and Honeyman, 1999).

- Les argiles

Les argiles sont connues pour leur fort pouvoir de fixation de l'uranium en milieu naturel (Arnold et al., 1998; Barnett et al., 2000; Mckinley et al., 1995). De plus, la sorption d'acides humiques sur les argiles créant un film argilo-humique à leur surface est maximum en pH acide et augmente avec la force ionique (Benes et al., 1998). Ce type de processus augmente la sorption de l'uranium sur les argiles pour des pH inférieurs à pH 7,5 mais l'inhibe pour des pH supérieurs à pH 8 (Benes et al., 1998).

De façon synthétique, le tableau 5 récapitule l'action des différents composés naturel sur la migration de l'uranium.

Tableau 5 : récapitulatif de l'action des différents composés naturels sur la migration de l'uranium.

Elements	Action sur la migration de l'uranium	Réactions mises en jeu	Références
Hydroxydes	diminue	Complexation de surface	Abdelouas et al., (1998)
Carbonates	favorise	Complexation/Rôle dans la précipitation	Abdelouas et al., (1998)
Phosphates	diminue	Complexation/Précipitation	Sandino and Bruno, (1992)
Substances humiques	favorise	Complexation (formation de pseudo-colloïdes)	Buckau et al., (2000); Ranville et al., (2007); Read et al., (1998)
	diminue	Complexation de surface	Labonne-Wall et al., (1997), Lenhart (1999)
Oxyhydroxydes de fer	diminue/favorise	Adsorption/Désorption	Gabriel, (1998)
Argiles	diminue	Adsorption	Arnold et al., (1998); Buckau et al., (2000); Mckinley et al., (1995)

2.5 Interactions colloïdes-uranium

Les études sur le transport colloïdal de l'uranium se sont multipliées depuis une dizaine d'années (Andersson et al., 2001; Artinger et al., 2003; Claveranne-Lamolère, 2010; Crançon et al., 2010; Le Cointe, 2011; Porcelli et al., 1997). De plus, comme cela a été décrit précédemment, l'uranium a un comportement complexe dû à ses différentes formes chimiques et à la multitude de facteurs influençant sa spéciation, comme la nature des composés minéraux et organiques du sol. Ainsi, le rôle précis des colloïdes dans la migration de cet actinide reste à ce jour mal connu. En effet, les colloïdes ont un rôle souvent ambigu et peuvent diminuer la mobilité de l'uranium, c'est le cas par exemple pour les colloïdes d'oxyhydroxydes de fer qui augmentent la sorption de l'uranium, mais également l'augmenter par création de pseudo-colloïdes (Li and Jen, 2001). Ainsi dans des conditions données le pourcentage d'uranium transporté par voie colloïdale est susceptible de varier largement. Les

caractéristiques et conclusions des principales études relatives au transport colloïdal de l'uranium identifiées dans la littérature sont rassemblées dans le tableau 6.

Tableau 6: récapitulatif des études traitant du transport colloïdal de l'uranium, modifié d'après Claveranne-Lamolère, (2010).

Objectifs	Colloïdes	Pourcentage en uranium transporté par les colloïdes	Références
Interactions U-composés organiques dans le sol et la plante (terrain)	- acides humiques, extraits de plantes, - colloïdes inorganiques	jusqu'à 100 %	Bednar et al., 2007
Caractérisation des colloïdes du sol et application à un site (terrain)	- colloïdes humiques ou fractions dissoute - agrégats colloïdaux de fer et d'aluminium combinés aux substances humiques	50 % (selon les échantillons)	Graham et al., 2008
Interactions uranium/matière organique dans la phase colloïdale et dissoute de sédiments (terrain)	- fraction organique dissoute ou colloïdale de très petite taille - fractions inorganiques Al-Fe	<50 %	Jackson et al., 2005
Interactions uranium-substances humiques dans des échantillons de compost (terrain)	- composés de type substances humiques - 1 fraction < 1 kDa - 1 fraction < 10 kDa	81 % (< 1 kDa) 14 % (< 10 kDa)	Bolea et al., 2006
Transport colloïdal de l'uranium via les acides humiques en présence de quartz (laboratoire)	- acides humiques	ND*	Mibus et al., 2007
Transport colloïdal de l'uranium via les acides humiques en présence de sables du Gorleben et en conditions de surface (laboratoire)	- acides humiques	7,6 %	Artinger et al., 2003
Transport colloïdal de l'uranium dans un podzol sur site et en colonnes (terrain et laboratoire)	- acides humiques	1 à 5 %	Crançon et al., 2010
Mobilité de l'uranium appauvri sur un site d'essai d'armements	colloïdes de taille entre - 0,2 µm et 100 kDa - 30 et 3 kDa	ND*	Oliver et al., 2008
Spéciation de l'uranium naturellement accumulé dans un sol riche en matière organique d'une région des Alpes	- Composés organiques - Complexes organophosphatés/silicates	>80 %	Regenspurg et al., 2010
Spéciation de l'uranium appauvri dans un sol contaminé	- Acides humiques - Acides fulviques	50 à 80 %	Brittain et al., 2012
Interactions colloïdes-actinides dans les sols : exemple de l'uranium en milieu carbonaté	- Composés organiques - Composés inorganiques	0,2 à 5 %	Claveranne-Lamolère, 2010

ND* : non déterminé

De ces études, nous pouvons déduire que la nature et la taille des colloïdes mis en jeu sont très variables ainsi que la quantité d'uranium transportée.

Un certain nombre d'études concerne les interactions uranium-matière organique, en particulier la sorption de l'uranium (VI) sur des substances humiques (Crançon and Van Der Lee, 2003; Lesourd Moulin, 1985; Moulin, 2005; Sachs and Bernhard, 2008; Wei et al., 2007). En traçant le diagramme de prédominance de l'uranium (VI), en présence et en absence d'acides humiques, certains de ces auteurs ont clairement montré l'influence de ces substances sur la spéciation de l'uranium, en particulier la formation de complexes modifiant sa mobilité. Par exemple, Artinger et al., (2003, 1998) ont montré que le transport de radionucléides dans des sédiments sableux était augmenté lorsque ceux-ci sont pré-équilibrés avec des colloïdes d'acides humiques et fulviques comparés à des sédiments sans espèces organiques. Cependant, la matière organique étant de nature complexe et n'étant pas généralement représentée par une seule espèce, les interactions entre la matière organique et l'uranium peuvent être très différentes et être d'importance variable. De plus, les résultats discutés dans nombre de publications sont valables dans le cas de conditions contrôlées, avec une connaissance précise de la composition de la phase aqueuse en termes de ligands disponibles, de concentration totale, ou encore de force ionique du milieu. Dans les conditions naturelles, plusieurs paramètres supplémentaires sont à prendre en compte. Wei et al., (2007) ont étudié l'adsorption de l'uranium (VI) sur trois sols riches en acides humiques et ont conclu que les facteurs influençant le plus le comportement de l'uranium en présence de substances humiques sont le rapport liquide/solide et le pH, la température n'ayant pas d'influence. L'influence du pH sur la sorption de l'uranium dans les sols avait aussi été montrée dans des études précédentes (Echevarria et al., 2001; Ragnarsdottir et al., 2000). On connaît également la sensibilité de l'uranium aux conditions redox du milieu.

Peu d'auteurs ont étudié les interactions uranium-colloïdes dans des milieux naturels où un nombre important de paramètres chimiques varient simultanément dans le temps et l'espace. En effet, des perturbations physiques ou chimiques transitoires peuvent affecter le milieu récepteur d'uranium à la faveur de l'infiltration d'eaux, ou encore d'une remontée de nappe. De plus, l'extrême instabilité de ces systèmes chimiques naturels où toute variation de la pression partielle d'oxygène ou de dioxyde de carbone dissout lors du prélèvement d'eau est susceptible d'altérer la spéciation de l'uranium ou des substances organiques impose la prise de précautions particulières dans les protocoles de prélèvements des eaux en vue de l'analyse fiable des colloïdes (Puls and Barcelona, 1996).

Le tableau 7 récapitule les principales études concernant les associations uranium-colloïdes dans des milieux aquatiques naturels.

Tableau 7: récapitulatif des principales études concernant les associations colloïdes aquatiques-uranium.

Objectifs	Colloïdes	Pourcentage en uranium transporté par les colloïdes	Références
Rapport entre les colloïdes aquatiques et la migration des radionucléides dans des eaux de rivière : caractérisation par fractionnement selon la taille et la nature des éléments trace au Gorbelen (Saxony Allemagne)	-colloïdes inorganiques riches en fer d'environ 70 nm de diamètre -acides humiques et fulviques < 3 nm	ND*	Geckeis et al., (2003)
Taille et composition de colloïdes organiques et des éléments trace dans les rivières du Mississippi et au nord du golf du Mexique	-colloïdes organiques < 4nm -colloïdes riches en fer 5-40 nm	55 %	Stolpe et al., (2010)
Quantification de l'uranium complexé par la matière organique dissoute dans des eaux souterraines(Canada)	-matière organique dissoute	0,07 à 1,1 %	Ranville et al., (2007)
Analyses colloïdales d'eaux naturelles collectées lors d'étude de terrain au Yucca Mountain, (Nevada USA)	-colloïdes de petite taille 2-3 nm	ND*	Cizdziel et al., (2008)
Caractérisation d'eaux souterraines salines à Horonobe (Hokkaido Japon) spéciation de l'uranium et de l'iode	-colloïdes organiques non identifiés -espèces silicieuses de faible masse moléculaire	- 0 % - presque 100 %	Kozai et al., (2013)
Spéciation de l'uranium dans un drain acide d'une ancienne mine au Königstein (Saxony Allemagne)	-aucun	0 %	Arnold et al., (2011)
Spéciation des actinides dans des systèmes aquatiques	-complexes carbonatés (colloïdaux ou dissous) -substances humiques	-90 à 100% (complexes carbonatés)	Choppin, (2006)
Spéciation de l'uranium dans les eaux souterraines du Gorbelen (Allemagne)	-colloïdes humiques	75 %	Zeh et al., (1997)
Migration colloïdale de l'uranium dans un sol sableux (France)	-colloïdes organiques	~ 1-5 %	Crançon et al., (2010)

ND* : non déterminé

Les résultats obtenus dépendent des conditions spécifiques du site étudié, avec une proportion d'uranium colloïdal très variable (de 0 à presque 100 %). Toutefois, il est possible de noter l'importance des acides humiques et fulviques dans les associations uranium-colloïdes, puisqu'ils jouent un rôle dans pratiquement tous les milieux étudiés.

Il est important de noter que des études récentes ont montré que la mobilité de l'uranium dépendait également de son origine. En effet, Oliver et al., (2008) ont mis en évidence sur un site d'essai d'armements, que de l'uranium appauvri, plus labile et plus bio-disponible que l'uranium naturel, a atteint une distance de 185 m de la zone d'impact. Cette étude est à mettre en relation avec celle de Brittain et al. (2011) qui suggère que l'uranium appauvri serait lié à une fraction du sol plus organique et plus mobile que l'uranium naturel et interagirait avec les acides fulviques d'une manière différente des autres éléments naturels étudiés (Mn, Fe, Cu, Zn, Pb).

3. Etudes expérimentales des interactions colloïdes/uranium

3.1 Méthodes d'extraction de la phase colloïdale

La mobilité d'un polluant dans la géosphère est définie par sa capacité à migrer dans l'espace, à changer de phase ou de forme chimique. Elle est fonction de plusieurs paramètres dont les caractéristiques du sol, les interactions entre l'élément considéré et les particules du sol et les colloïdes ou encore la dynamique des eaux infiltrées.

3.1.1 Les différentes approches

Plusieurs approches peuvent être choisies pour étudier la mobilité d'une substance sous forme colloïdale suivant l'objectif de l'étude, selon que l'on souhaite identifier sa spéciation (c'est-à-dire ses formes chimiques), sa concentration maximale mobilisable, ou sa concentration dans une fraction spécifique liée à un composant du sol.

- La lixiviation est l'entraînement par voie liquide d'éléments d'une matrice solide. C'est ainsi que des contaminants organiques ou inorganiques dans le sol sont déplacés vers les couches inférieures ou jusqu'à la nappe phréatique par infiltration de l'eau. Elle peut se reproduire en laboratoire par la mise en place de tests en batch ou en colonne.
- L'extraction simple est la mise en solution d'une fraction spécifique d'un élément présent dans le sol par l'ajout d'un réactif adapté dépendant de la phase porteuse ciblée.
- Les extractions sélectives sont la mise en solution de plusieurs fractions spécifiques d'un élément par l'ajout en séquence de plusieurs réactifs adaptés. Le premier protocole de ce type mis en place est celui de Tessier et al. (1979).

- La disponibilité est l'extraction d'une fraction potentiellement mobilisable sous des conditions de lixiviation agressive. Le but est d'obtenir une estimation de la masse maximale qui pourrait être émise à très longue échéance (plusieurs milliers d'années) (Kosson et al., 1996).
- La biodisponibilité est définie comme la potentialité d'un élément à être absorbé par un organisme vivant. Elle est donc relative à une variété végétale ou animale, à un stade de développement, au type de sol, à sa profondeur, à son occupation... (Blanchard, 2000)

Dans les sols, le risque majeur de pollution réside dans l'entraînement de substances polluantes par les eaux. L'étude des interactions entre l'eau et le sol doit donc être privilégiée, l'eau étant à la fois le milieu d'évolution physico-chimique et microbiologique mais également le vecteur des espèces polluantes mobiles. Ainsi, dans ce cas, la lixiviation est la méthode la plus adaptée à la collecte de la phase colloïdale.

3.1.2 Les techniques de lixiviation

En laboratoire les deux principales techniques de lixiviation sont réalisées à partir de réacteurs à volume fini (batch) ou de colonnes dynamiques.

Les tests en batch consistent à mettre en contact le solide avec la phase liquide jusqu'à atteindre des conditions de pseudo-équilibre. Les principaux mécanismes mis en jeu dans les processus d'émission du polluant sont la solubilité et la désorption. Différents rapports liquide/solide peuvent être retenus (généralement entre 2 et 10). Ces tests sont principalement utilisés pour évaluer l'influence spécifique de certains facteurs : température, pH, composition du sol, de la solution lixiviante, potentiel d'oxydo-réduction... (Blanchard, 2000). Cependant, ils ne tiennent pas compte des processus hydrodynamiques et de leur lien avec la dynamique des eaux infiltrées dans le sol. C'est pourquoi les expérimentations en colonne sont souvent utilisées bien qu'elles soient plus difficiles et plus longues à mettre en œuvre. Les expériences en colonne, qui consistent à faire s'écouler une solution lixiviante à travers une colonne verticale de sol puis à la prélever et à l'analyser en fin de parcours, permettent d'étudier le transport des contaminants et leur mobilité. De plus, les réactions entre la phase liquide et la matrice du sol pendant le transfert sont caractérisées, en simulant les conditions d'infiltration dans le sol dans le but de se rapprocher des conditions naturelles. Cette technique reproduit ainsi les conditions de terrain en ce qui concerne la mise en contact des deux phases, l'immobilité de la phase solide et le temps de contact entre le sol et la solution (Prado Pano,

2006). Ainsi, les principaux mécanismes, mis en jeu dans ce cas, sont la convection, le transport particulaire et la diffusion.

Certains auteurs soulignent que les résultats obtenus en colonne sont plus robustes et plus reproductibles que les résultats en batch (Grathwohl and Susset, 2009; Kalbe et al., 2007). L'une des principales différences de principe entre batch et colonne concerne la solution lixiviante. En effet, celle-ci est continuellement renouvelée dans le cas d'études en colonne alors qu'avec un système batch la même solution est utilisée tout le long de l'expérience. Dans ce dernier cas, les contaminants déjà solubilisés peuvent ainsi influencer le comportement des autres composés encore présents dans la phase solide (Cappuyns and Swennen, 2008). Les principaux avantages de la lixiviation en colonne sur les tests en batch sont la possibilité d'effectuer les expériences sur le long terme (plusieurs mois ou années) et de suivre la concentration des contaminants en fonction du temps. Ces atouts sont essentiels pour prédire le comportement des contaminants dans les milieux naturels (Al-Abed et al., 2008; Kalbe et al., 2008, 2007; Seo et al., 2008). De plus, les paramètres dits « clés » dans l'étude de mobilité de contaminants, comme le pH, le potentiel rédox ou la concentration en matière organique, peuvent également être suivis dans le temps, ce qui permet de mieux comprendre les réactions mises en jeu tout au long de la lixiviation (Cappuyns and Swennen, 2008).

A l'heure actuelle, peu d'auteurs ont comparé les résultats entre tests statiques (en batch) et tests dynamiques (en colonne) pour des échantillons analogues et ces études concernent essentiellement le cuivre, le zinc, le plomb, le cadmium, l'arsenic et le sélénium. En outre, dans certains cas, des résultats analogues sont obtenus avec les deux méthodes de lixiviations (Kalbe et al., 2008, 2007), dans d'autres cas, les expériences en batch et en colonne ne donnent pas systématiquement des résultats similaires, les tests en batch surestimant le phénomène de lixiviation (Al-Abed et al., 2008; Grathwohl and Susset, 2009; Kalbe et al., 2007; Voegelin et al., 2003). Enfin, le phénomène inverse, à savoir une sous-estimation de la concentration des contaminants lixiviés dans les expérimentations en batch comparée à celle en colonne, a pu également être observé dans plusieurs cas (Grathwohl and Susset, 2009; Kalbe et al., 2008; Lopez Meza et al., 2008).

Cependant, ces études ne concernent pas spécifiquement le transport colloïdal. En effet, la plupart des tests de lixiviation développés pour caractériser le comportement des sols

s'inspirent de tests initialement développés pour les déchets et ne sont donc pas spécifiques à l'étude des métaux en faible quantité et encore moins à celle des colloïdes.

3.1.3 Transferts en colonne

Ce paragraphe est consacré uniquement à la présentation de l'étude du transfert en colonne afin de décrire les différentes méthodes de remplissage et d'expliquer les lectures des courbes de percées obtenues en sortie de colonne.

Il existe deux classes de colonnes se différenciant par leurs méthodes de remplissage : les colonnes dites intactes et les colonnes remaniées.

Les colonnes intactes ont un matériau de remplissage directement excavé du site de prélèvement, qui se retrouve donc positionné de manière non déstructurée à l'intérieur de la colonne. Ce type de colonne permet de reproduire au mieux les conditions existantes sur le terrain en conservant la majorité des paramètres structuraux du sol, et prenant en compte la mobilité des espèces à travers les macropores présents naturellement dans le sol (flux préférentiels), comme les terriers, les trous de racines, ou les fissures qui contribuent au transport des solutés (Jacobsen et al., 1997; Lawes et al., 1882), les chemins préférentiels créés par la macroporosité jouant un rôle important dans la lixiviation des particules (de Jonge et al., 1998). Cependant, ces colonnes sont très peu reproductibles, ainsi que difficiles à extraire sur site et à déplacer jusqu'au laboratoire. De plus, au moins 90 colonnes sont nécessaires pour avoir une probabilité significative d'estimer les macropores qui contribuent le plus au flux de soluté (Akhtar et al., 2003).

A contrario, les colonnes remaniées sont remplies avec un matériau déstructuré. L'agencement initial du volume poral du sol est donc modifié. Pour rester dans des conditions proches de celles rencontrées sur le terrain, le sol doit être positionné de manière à avoir la même densité apparente que dans la nature. Avant son introduction dans la colonne, il doit être séché et tamisé. Le séchage se fait généralement à température ambiante, mais certains auteurs utilisent une température plus importante comprise entre 30°C (Egiarte et al., 2006) et 105°C (Crançon et al., 2010). Le tamisage se fait toujours à 2 mm. Ces opérations, qui ont pour but de rendre le sol homogène, modifient les caractéristiques du sol. Cependant, en perdant en réalisme, les colonnes remaniées gagnent en reproductibilité et en facilité de mise en œuvre. De plus, elles permettent de comparer les résultats de sorption obtenus avec un système en batch sous les mêmes conditions d'homogénéité. L'utilisation de ces colonnes

permet également de traiter le sol de manière spécifique avant de l'introduire dans la colonne dans le but d'étudier un processus donné.

Les colonnes de sol, qu'elles soient intactes ou remaniées, peuvent être utilisées sous deux régimes : le régime insaturé et le régime saturé.

Le régime insaturé est principalement utilisé pour reproduire les conditions de sol se trouvant entre la surface du sol et la nappe phréatique, autrement dit la zone vadose. Les pores de ces colonnes sont remplis à la fois d'air et d'eau. La principale préoccupation lors de la mise en place de régimes insaturés est d'éviter la présence de flux préférentiels qui créent une hétérogénéité spatiale dans le transport des solutés pouvant fausser les résultats expérimentaux (Lewis and Sjöstrom, 2010). Les flux préférentiels d'eau le long des bords de la colonne représentent le problème le plus important. D'après Lewis et al. (2010), pour étanchéifier la colonne, le département de l'agriculture des Etats-Unis préconise (dans un rapport non publié) de sécher l'intérieur de la colonne et de le recouvrir d'argile gonflante comme la montmorillonite. Une autre méthode relevée par Landry et al. (2004) consiste à injecter de la mousse polyuréthane expansive dans l'espace entre la colonne et le tube d'inclusion. Si l'étanchéité est assurée, la mousse doit ressortir par l'extrémité inférieure de la colonne. Jacobsen et al. (1996) ont, quant à eux, utilisé de la graisse végétale le long de la colonne. Afin de pouvoir échantillonner l'eau contenue dans les pores, une dépression doit être créée. En effet, la différence de pression est le moteur de l'écoulement et il faut s'assurer de ne pas drainer seulement de l'air. Ainsi, des matériaux rigides et poreux sont utilisés à l'interface entre le système d'échantillonnage et le sol pour s'assurer que les pores du sol sont en contact hydraulique avec le liquide dans l'échantillonneur (Vogeler, 2001).

Le régime saturé est utilisé pour reproduire des aquifères. Aucune phase gazeuse (air) n'est présente dans les pores de ces colonnes qui sont entièrement remplis de liquide. Les gradients de pression sont alors exclusivement hydrauliques. Les flux préférentiels et les problèmes d'étanchéité précédemment décrits pour les régimes insaturés peuvent également exister et avoir les mêmes effets sur l'exploitation des résultats. S'assurer que la colonne est complètement saturée est la principale préoccupation. En effet, les bulles d'air peuvent influencer le flux de liquide à travers les pores et donc modifier les résultats expérimentaux. La pratique la plus commune pour saturer entièrement une colonne de sol est de maintenir un flux du bas jusqu'en haut (Di Palma and Mecozzi, 2010; Egiarte et al., 2006; Fishkis et al., 2009; Handley-Sidhu et al., 2009; Mibus et al., 2007; Zhao et al., 2009). Une autre méthode consiste à purger le volume poral avec du CO₂ afin d'éliminer l'air se trouvant dans les pores

avant de faire percoler la solution retenue du bas vers le haut. En effet, en raison de la rapide dissolution de CO_2 dans l'effluent, la saturation de la colonne est obtenue avec peu de volume de solution (Voegelin et al., 2003). En régime saturé, la vitesse d'écoulement peut être réglée puisqu'elle ne dépend pas de la pression de l'air dans le milieu interstitiel, le gradient de pression étant purement hydraulique. La différence de pression entre les deux extrémités d'une colonne saturée est également plus importante.

Lorsque la colonne est remplie et le régime permanent établi, l'injection d'un soluté en entrée de colonne permet soit, dans le cas d'un traceur idéal de l'eau, de caractériser l'hydrodynamisme du milieu poreux, soit, dans le cas d'une molécule (par exemple un polluant), de simuler et de suivre son transport dans le milieu récepteur. Le traceur idéal est, par définition, une substance différentiable des molécules du fluide et détectable, possédant les mêmes propriétés d'écoulement que les molécules du fluide et n'ayant pas d'interactions avec le milieu poreux dans laquelle elle est injectée. Pour les milieux poreux naturels, les traceurs les plus utilisés sont le tritium, le chlorure de calcium et le chlorure de sodium à 10^{-2} mol.L⁻¹ (Harmand, 1996).

Le temps entre l'injection d'une molécule en entrée du milieu poreux et sa sortie est le temps de séjour (t_s). La courbe de détection de la molécule en sortie de colonne en fonction du temps est appelée courbe de percée. L'allure de la courbe de percée dépend de différents paramètres dont le mode d'injection. Deux principaux modes d'injection sont habituellement utilisés : l'injection échelon et l'injection créneau.

L'injection échelon (figure 10a) correspond au passage brutal d'une concentration nulle de la molécule à une concentration C_0 pendant toute la durée de l'expérience. La courbe de percée obtenue en réponse est représentée sur la figure 10b.

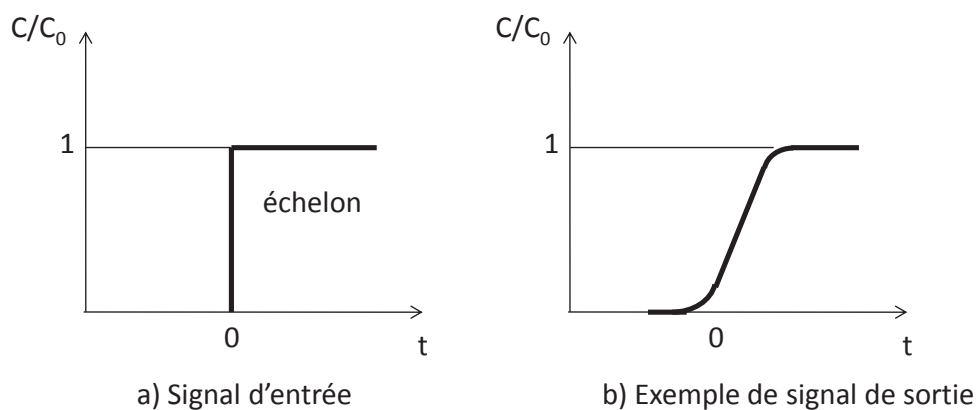


Figure 8 : a) signal d'entrée échelon et b) courbe de percée correspondante d'après Crançon, 2001.

Dans le cas où la molécule n'est pas retenue dans la colonne, la concentration finale est égale à celle injectée soit C_0 .

L'injection créneau (figure 11a) correspond à l'injection d'une quantité finie de traceur sur un temps déterminé défini comme court par rapport au volume nécessaire au renouvellement de la colonne. La courbe alors obtenue en sortie est représentée sur la figure 11b.

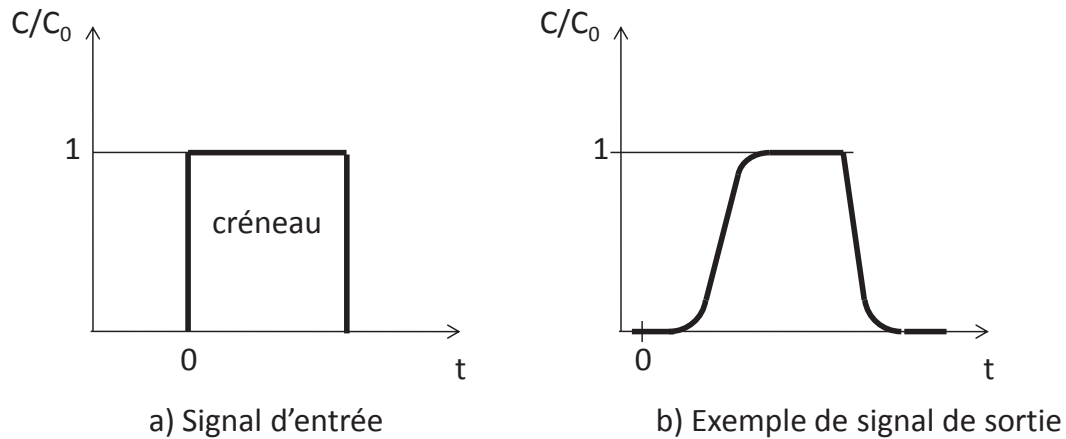


Figure 9 : a) signal d'entrée créneau et b) courbe de percée correspondante d'après Crançon, 2001.

Afin de s'affranchir des dimensions de la colonne et de la valeur du débit, les courbes de percée ne s'expriment généralement pas en fonction du temps mais en fonction du rapport (V/V_0) entre le volume écoulé et le volume poral unitaire.

L'allure de la courbe de percée du traceur renseigne sur les phénomènes hydro-dispersifs se produisant à l'intérieur de la colonne. En effet, dans le cas de l'injection d'un traceur idéal en injection créneau, si seule la convection se produisait, la courbe de percée représenterait le créneau décalé dans le temps. Cependant, si un processus de dispersion a également lieu, alors la courbe s'étale de part et d'autre de t_s de façon symétrique. Enfin, si des zones d'eau immobile existent, alors la courbe s'aplatit et devient dissymétrique par rapport à t_s . La figure 12 récapitule ces différentes courbes de percée.

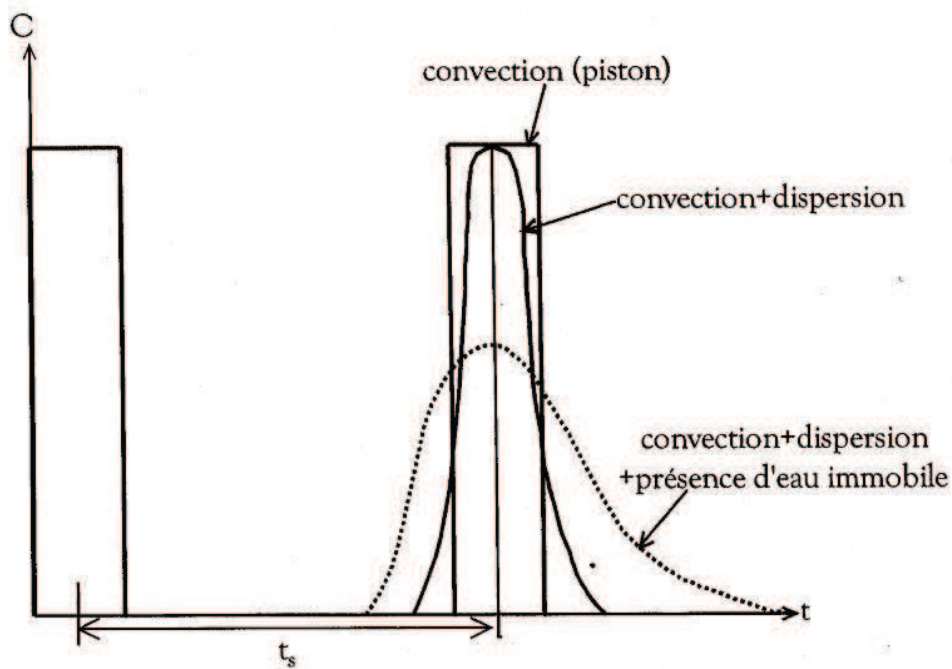


Figure 10 : courbes de percée d'un traceur idéal obtenues pour différents écoulements d'après Pallud, 2000

Pour résumer, la pente du front de la courbe renseigne sur le coefficient de diffusion, le temps de sortie sur le volume traversé par le traceur et la trainée de la courbe sur le coefficient d'échange entre les fractions d'eau mobile et immobile (Pallud, 2000). L'allure de la courbe de percée renseigne également sur un éventuel mauvais remplissage de la colonne puisque, si un chemin préférentiel existe, une sortie anticipée du traceur est alors observée à $t < t_s$.

3.2 Techniques d'analyse de la phase colloïdale

Afin de pouvoir analyser la phase colloïdale extraite d'un échantillon, il est souvent nécessaire de séparer les colloïdes en différentes fractions, le plus souvent suivant leur taille mais également suivant leur densité ou leur charge selon les informations recherchées. Le tableau 8 récapitule les principales techniques de fractionnement d'une phase colloïdale.

Tableau 8: principales méthodes de fractionnement utilisées dans la caractérisation de la phase colloïdale.

Méthode	Principe	Avantages	Inconvénients	Références
Ultrafiltration	Filtration séquentielle : séparation suivant la taille des particules	- Facilité de mise en œuvre - Large volume d'échantillon	- Interactions analytes/membrane - Accumulation de matière sur le filtre - Couplage en ligne impossible	Bolea et al., (2006); Janos, (2003)
Fractionnement par couplage flux-force (FI-FFF)	Ultrafiltration tangentielle en ligne : fractionnement sous l'effet d'une force fluidique dans un canal dépourvu de phase stationnaire : séparation suivant la taille	- Faible volume d'échantillon ($10 < x < 900 \mu\text{L}$) - Pas d'interaction analyte/phase stationnaire - Couplage en ligne possible	- Interactions possibles analytes/membrane	Baalousha et al., (2006); Bolea et al., (2006); Dubascoux et al., (2007)
Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	Passage à travers une phase stationnaire poreuse calibrée en taille : séparation suivant la taille des particules	- Faible volume d'échantillon ($\approx 100 \mu\text{L}$) - Couplage en ligne possible	- Interactions entre analyte et phase stationnaire possibles - Limitée pour les particules de taille supérieure à 100 nm	Bolea et al., (2006); Janos, (2003)
Electrophorèse capillaire	Fractionnement sous l'effet d'un champ électrique dans un capillaire : séparation suivant le rapport charge/taille	- Couplage en ligne possible	- Faible volume d'échantillon (nL) : problème de concentration des échantillons - Obturation du capillaire - Echauffement du capillaire (force ionique limitée) - Faible robustesse	D'Orlyé, (2008)

L'ultrafiltration présente l'avantage d'être rapide à mettre en œuvre et permet de fractionner de grands volumes d'échantillon, ce qui peut en faire une méthode adaptée aux campagnes de terrain. Cependant, son utilisation est limitée en raison de son faible pouvoir séparatif. Le fractionnement par couplage flux force permet de s'affranchir de ces inconvénient, tout en permettant le couplage à différents détecteurs, ce qui en fait une technique privilégiée pour l'étude de la phase colloïdale d'échantillons environnementaux (Claveranne-Lamolère, 2010; Dubascoux, 2007; El Hadri, 2012; Kammer, 2004; Lesher, 2011; Plathe, 2010; Ranville et al., 2007). La chromatographie d'exclusion sphérique est bien adaptée à la séparation en taille de petits colloïdes, mais ne permet pas l'étude de colloïdes d'une taille supérieure à 100 nm. Enfin, l'électrophorèse capillaire est une technique prometteuse et attractive dans la séparation des colloïdes (Claveranne-Lamolère, 2010; Liu et al., 2005; Rodriguez and Armstrong, 2004) mais son utilisation doit encore être optimisée aussi bien dans les

conditions analytiques que dans la préparation des échantillons (Vanifatova et al., 2005; Varenne and Descroix, 2008).

Les méthodes de fractionnement sont associées à l'utilisation de différents détecteurs répertoriés dans le tableau 9.

Tableau 9: principaux détecteurs utilisés dans la caractérisation de la phase colloïdale.

Méthode	Principe	Informations obtenues	Avantages (+) Inconvénients (-)
UV-visible	Mesure des transitions entre l'état fondamental des photons et l'état excité	Signal proportionnel à la concentration de groupements interagissant avec les photons mis en jeu (composés organiques, métaux de transition)	(+) utilisable en ligne après une technique de fractionnement (+) traitement rapide des résultats (loi de Beer-Lambert) (-) modification possible du spectre suivant la polarité et l'absorbance du solvant
Fluorescence moléculaire	Mesure des transitions entre l'état excité des photons et l'état fondamentale	Signal proportionnel à la concentration en fluorophore (substances composées de plusieurs noyaux aromatiques)	(+) faible volume d'échantillon (-) distorsion des spectres suivant l'appareil et les échantillons à corriger
Diffusion de lumière statique multi-angle (MALS)	Mesure de la diffusion de la lumière par les particules suivant plusieurs angles dépendant de la distribution en masse	Signal fonction de la concentration et de la taille des particules (rayon de giration)	(+) utilisable en ligne après une technique de fractionnement (+) pas d'étalonnage nécessaire
Diffusion de lumière dynamique (DLS)	Mesure de l'intensité de la lumière diffusée par les particules suivant un angle (dépendante du mouvement Brownien)	Signal fonction de la taille des particules (rayon hydrodynamique) et de leur concentration	(+) utilisable en ligne après une technique de fractionnement (+) pas d'étalonnage nécessaire
Spectrométrie de masse (ICP-MS)	Séparation des éléments suivant leur rapport m/z après dissociation, atomisation et ionisation	Quantification des éléments en trace et ultra-trace, rapport isotopique	(+) grande sensibilité (+) analyse multi-élémentaire (+) utilisable en ligne après une technique de fractionnement
Spectrométrie de masse organique haute résolution associée à des sources d'ionisation douce (Orbitrap)	Séparation des éléments suivant leur rapport m/z après oscillation autour d'une électrode avec une fréquence caractéristique	Séparation d'ions de masses moléculaires très proches	(+) haute résolution (-) traitement des données longs
Microscopie électronique à balayage (MEB)	Microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière	Image en haute résolution de la surface d'un échantillon (cartographie chimique)	(+) technique non destructive (-) manque de sensibilité
Spectrofluométrie Laser à Résolution Temporelle (SLRT)	Mesure de la fluorescence émise lors de la désexcitation d'un élément excité par une source laser	Constantes de complexation, stoechiométrie	(+) sensibilité ($L_d U : 5.10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$) (+) sélectivité (+) rapidité (-) non utilisable pour les actinides non fluorescents

Le couplage d'une technique de fractionnement comme le FI-FFF aux détecteurs UV, MALS est de plus en plus utilisé de nos jours, puisqu'il permet une caractérisation en nature et en taille de la phase colloïdale étudiée (Claveranne-Lamolère, 2010; Dubascoux, 2007; El Hadri et al., 2013). L'ICPMS permet quant à lui d'obtenir la composition élémentaire des fractions et peut être utilisé en ligne après fractionnement ou en batch après collecte de fractions. Afin d'obtenir des informations sur la nature propre de la matière organique, la spectrométrie de masse organique haute résolution associée à des sources d'ionisation douce semble être une technique de choix (Hertkorn et al., 2008; Remucal et al., 2012; Schmidt et al., 2009). Enfin, dans le but d'étudier plus précisément l'uranium et ses associations avec la phase colloïdale, la SLRT peut être utilisée puisqu'elle permet de déterminer la nature des associations colloïdes-uranium (Gilbin et al., 2009; Moulin et al., 1998, 1995). Les techniques utilisées dans le cadre de cette étude seront décrites dans le chapitre 2.

Synthèse et objectifs de la thèse

Les colloïdes, omniprésents dans l'environnement peuvent être organiques (substances humiques) ou inorganiques (oxyhydroxydes de fer, d'aluminium, carbonates, minéraux d'argiles..). De par leur taille, leur forme, et leur pouvoir de complexation, ils sont connus pour jouer un rôle dans le transport des éléments trace, y compris des radionucléides.

Il est donc important de prendre en compte les interactions colloïdes-uranium dans les modèles prédictifs de migration de l'uranium afin de ne pas sous-estimer la migration de cet élément. Cependant, l'appréhension de ces interactions est rendue difficile par la concentration souvent faible des colloïdes, leur modification suivant la préparation des échantillons, la chimie du milieu réactionnel, ou encore les fluctuations saisonnières.

Dans le chapitre bibliographique, il a été montré que les résultats des études sur les interactions colloïdes-uranium dépendent des conditions propres à chaque site. Les mécanismes d'interactions entre les colloïdes et l'uranium ne sont souvent pas précisés. En effet, peu d'études ont intégré des caractérisations complètes de ces interactions (éléments mis en jeu, taille, mobilité de l'uranium suivant sa nature) à l'échelle d'un site. Ce manque de connaissance est accentué dans les eaux. Cette étude aura donc pour objectif principal de caractériser les associations colloïdes-uranium dans un sol et également dans le milieu aquatique d'un site d'intérêt pour le CEA dans lequel apparaît une problématique de sol pollué en relation avec l'utilisation dans le passé d'uranium appauvri. Cette étude a pour but

d'examiner la mobilisation de l'uranium appauvri depuis les sols pollués, en caractérisant sa migration dans les différents compartiments du milieu avec un intérêt particulier pour les interactions colloïdes-uranium et la caractérisation des signatures isotopiques de l'uranium.

L'étude bibliographique montre qu'il est plus approprié de réaliser des expériences de lixiviation dynamique en colonne. Grâce à cette approche, la cinématique de mobilisation de l'uranium par les colloïdes pourra être étudiée et les conditions qui règnent sur le site pourront être reproduites plus fidèlement. Les analyses effectuées feront appel à l'ultrafiltration, au fractionnement par couplage flux force associé à une multi-détection, et à des mesures d'abondances isotopiques afin d'obtenir un nombre suffisant d'informations pour permettre une meilleure connaissance des associations uranium-colloïdes.

Les objectifs de cette étude sont donc :

1. de déterminer la proportion d'uranium sous forme colloïdale dans les différents compartiments du milieu naturel d'un site d'intérêt pour le CEA, grâce à des prélèvements *in situ* et à des expérimentations de lixiviation de sol au laboratoire. La mobilité différentielle de l'uranium naturel par rapport à l'uranium d'origine anthropogénique sera également examinée.
2. de déterminer les processus de transport de l'uranium suivant la présence ou non de colloïdes et en fonction de l'origine de l'uranium.
3. de déterminer la nature des associations uranium-colloïdes en caractérisant la phase porteuse de l'uranium dans les échantillons d'eau et dans les lixiviats de sol.

References :

- Abdelouas, A., Lutze, W., Nuttall, E., 1998. Chemical reactions of uranium in ground water at a mill tailings site. *J. Contam. Hydrol.* 34, 343–361.
- Akhtar, M.S., Steenhuis, T.S., Richards, B.K., McBride, M.B., 2003. Chloride and Lithium Transport in Large Arrays of Undisturbed Silt Loam and Sandy Loam Soil Columns. *Vadose Zone J.* 2, 715–727.
- Al-Abed, S.R., Jegadeesan, G., Purandare, J., Allen, D., 2008. Leaching behavior of mineral processing waste: comparison of batch and column investigations. *J. Hazard. Mater.* 153, 1088–1092.
- Allard, B., 1982. solubilities of actinides in neutral or basic solutions. Presented at the Proc of Actinides 81 conf, Ed. Edelstein, Pacific Grove, CA, pp. 553–580.
- Allard, B., Persson, G., Torstenfelt, B., 1985. radionuclide sorption on carbonate clayish rock. *NTB* 85.
- Alloway, B.J., 1995. *Heavy Metals in Soils*. Springer.
- Andersson, P.S., Porcelli, D., Gustafsson, Ö., Ingri, J., Wasserburg, G., 2001. The importance of colloids for the behavior of uranium isotopes in the low-salinity zone of a stable estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 13–25.
- Appelo, C.A., Postma, D., 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd Edition. ed.
- Arnold, T., Baumann, N., Krawczyk-Bärsch, E., Brockmann, S., Zimmermann, U., Jenk, U., Weiß, S., 2011. Identification of the uranium speciation in an underground acid mine drainage environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2200–2212.
- Arnold, T., Zorn, T., Bernhard, G., Nitsche, H., 1998. Sorption of uranium(VI) onto phyllite. *Chem. Geol.* 151, 129–141.
- Artinger, R., Buckau, G., Zeh, P., Geraedts, K., Vancluysen, J., Maes, A., Kim, J.-I., 2003. Humic colloid mediated transport of tetravalent actinides and technetium. *Radiochim. Acta* 91, 743–750.
- Artinger, R., Kienzler, B., Schüssler, W., Kim, J.I., 1998. Effects of humic substances on the ²⁴¹Am migration in a sandy aquifer: column experiments with Gorleben groundwater/sediment systems. *J. Contam. Hydrol.* 35, 261–275.
- Baalousha, M., Kammer, F.V.D., Motelica-Heino, M., Hilal, H.S., Le Coustumer, P., 2006. Size fractionation and characterization of natural colloids by flow-field flow fractionation coupled to multi-angle laser light scattering. *J. Chromatogr. A* 1104, 272–281.
- Baize, D., Jabiol, B., 1995. *Guide pour la description des sols, Techniques et Partiques*. INRA, Paris.

- Barnett, M.O., Jardine, P.M., Brooks, S.C., Selim, H.M., 2000. Adsorption and Transport of Uranium(VI) in Subsurface Media. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 908.
- Bednar, A.J., Medina, V.F., Ulmer-Scholle, D.S., Frey, B.A., Johnson, B.L., Brostoff, W.N., Larson, S.L., 2007. Effects of organic matter on the distribution of uranium in soil and plant matrices. *Chemosphere* 70, 237–247.
- Benes, P., Kratzer, K., Vlckova, S., Sebestova, E., 1998. Adsorption of uranium on clay and the effect of humic substances. *Radiochim. Acta* 82, 367–373.
- Biver, P., 1993. Etude phénoménologique et numérique de la propagation des polluants miscibles dans un milieu à porosité multiple (application au transport des nitrates dans l'aquifère crayeux du Crétacé de Hesbaye). Thèse de l'Université de Liège.
- Blanchard, C., 2000. Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées Lyon.
- Bolea, E., Gorriz, M.P., Bouby, M., Laborda, F., Castillo, J.R., Geckeis, H., 2006. Multielement characterization of metal-humic substances complexation by size exclusion chromatography, asymmetrical flow field-flow fractionation, ultrafiltration and inductively coupled plasma-mass spectrometry detection: A comparative approach. *J. Chromatogr. A* 1129, 236–246.
- Bonin, B., Blanc, P.-L., 2001. L'uranium dans le milieu naturel, des origines jusqu'à la mine, Les Ulis. ed, IPSN. France.
- Bonneau, M., Souchier, B., 1994. Pédologie. 2. Constituants et propriétés du sol, Deuxième édition. ed, Pédologie. Masson, Paris.
- Bourg, A., 1983. Modélisation du comportement des métaux tracés à l'interface solide-liquide dans les systèmes aquatiques. Bordeaux I - Éditions du Bureau de recherches géologiques et minières.
- Brittain, S.R., Cox, A.G., Tomos, A.D., Paterson, E., Siripinyanond, A., McLeod, C.W., 2012. Chemical speciation studies on DU contaminated soils using flow field flow fractionation linked to inductively coupled plasma mass spectrometry (FIFFF-ICP-MS). *J. Environ. Monit. JEM* 14, 782–790.
- Browne, E., Firestone, R.B., Shirley, V.S., 1986. Table of Radioactive Isotopes, illustrated edition. ed. John Wiley & Sons Inc.
- Buckau, G., Artinger, R., Fritz, P., Geyer, S., I. Kim, J., Wolf, M., 2000. Origin and mobility of humic colloids in the Gorleben aquifer system. *Appl. Geochem.* 15, 171–179.
- Bunzl, K., Kracke, W., Agapkina, G.I., Tikhomirov, A., Shcheglov, A.I., 1998. Association of Chernobyl-derived $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr and ^{137}Cs with different molecular size fractions of organic matter in the soil solution of two grassland soils. *Radiat. Environ. Biophys.* 37, 195–200.
- Cappuyns, V., Swennen, R., 2008. The Use of Leaching Tests to Study the Potential Mobilization of Heavy Metals from Soils and Sediments: A Comparison. *Water. Air. Soil Pollut.* 191, 95–111.

- CEA, 2010. L'énergie nucléaire, Le cycle du combustible <http://www.cea.fr/jeunes/themes/l-energie-nucleaire/le-cycle-du-combustible> (en ligne au 17.01.13).
- Champ, D. R., Merritt, W. F., Young, J. L., 1981. Potential for the Rapid Transport of Plutonium In Groundwater as Demonstrated By Core Column Studies. *MRS Online Proc. Libr.* 11, 745.
- Chiappini, R., 2011. La tracabilité des différentes formes d'uranium. Présentation orale Journée SFRP "L'uranium sous forme appauvrie" à Paris : Société Française de Radioprotection.
- Choppin, G.R., 2006. Actinide speciation in aquatic systems. *Mar. Chem.* 99, 83–92.
- Choudhry, G., 1983. Humic Substances .3. Sorptive Interactions with Environmental Chemicals. *Toxicol. Environ. Chem.* 6, 127–171.
- Chung, K.H., Choi, G.S., Shin, H.S., Lee, C.W., 2005. Vertical distribution and characteristics of soil humic substances affecting radionuclide distribution. *J. Environ. Radioact.* 79, 369–379.
- Citeau, L., Lamy, I., Van Oort, F., Elsass, F., 2001. Nature des sols et nature des colloïdes circulant dans les eaux gravitaires : une étude in situ = Nature of soils and nature of mobile colloids in gravitational water : a field study. *Comptes Rendus Académie Sci. Série 2 Sci. Terre Planètes* 332, 657–663.
- Cizdziel, J.V., Guo, C., Steinberg, S.M., Yu, Z., Johannesson, K.H., 2008. Chemical and colloidal analyses of natural seep water collected from the exploratory studies facility inside Yucca Mountain, Nevada, USA. *Environ. Geochem. Heal.* 30, 31–44.
- Claveranne-Lamolère, C., 2010. Evaluation et caractérisation des interactions colloïdes-actinides dans les sols par une approche multi-technique: exemple de l'uranium en milieu carbonaté. Thèse de l'université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau.
- Coats, K.H., Smith, B.D., 1964. Dead-End Pore Volume and Dispersion in Porous Media. *Soc. Pet. Eng. J.* 4.
- Conte, P., Spaccini, R., Smejkalová, D., Nebbioso, A., Piccolo, A., 2007. Spectroscopic and conformational properties of size-fractions separated from a lignite humic acid. *Chemosphere* 69, 1032–1039.
- Copin-Montégut, G., 2002. Le système des carbonates, in: *Physique et Chimie Marines*. Institut Océanographique.
- Corapcioglu, M.Y., Choi, H., 1996. Modeling Colloid Transport in Unsaturated Porous Media and Validation with Laboratory Column Data. *Water Resour. Res.* 32, 3437–3449.
- Courchesne, F., Hendershot, W.H., 1997. La genèse des podzols. *Géographie Phys. Quat.* 51, 235.
- Crançon, P., Pili, E., Charlet, L., 2010. Uranium facilitated transport by water-dispersible colloids in field and soil columns. *Sci. Total Environ.* 408, 2118–2128.

- Crançon, P., Van Der Lee, J., 2003. Speciation and mobility of uranium(VI) in humic-containing soils. *Radiochim. Acta* 91, 673–679.
- Czerwinski, K., Buckau, G., Scherbaum, F., Kim, J., 1994. Complexation of the uranyl ion with humic acid. *Radiochim. Acta* 65, 111–119.
- Czerwinski, K., Rhee, D., Scherbaum, F., Buckau, G., Kim, J., Moulin, V., Tits, J., Laszak, I., Moulin, C., Decambox, P., Ruty, O., Marquardt, C., Franz, C., Herrmann, G., Trautmann, N., Dierckx, A., Vancluysen, J., Maes, A., Bidoglio, G., Eliet, V., Grenthe, I., 1996. Effects of humic substances on the migration of radionuclides : complexation of actinides with humic substances (Final report, Nuclear Science and Technology EUR No. 16843 EN). Commission of the European Communities (CEC).
- D'Orlyé, F., 2008. Caractérisation physicochimique par électrophorèse capillaire de nanoparticules magnétiques, anioniques et cationiques : distribution de taille, densité de charge et coefficient de diffusion collectif. Thèse de Chimie ParisTech.
- De Jonge, H., Jacobsen, O.H., de Jonge, L.W., Moldrup, P., 1998. Colloid-facilitated transport of pesticide in undisturbed soil columns. *Phys. Chem. Earth* 23, 187–191.
- De Marsily, G., 1981. *Hydrogéologie quantitative*, Ed Masson. ed. Paris.
- De Marsily, G., 1988. Radionuclide migration in the geosphere : an overview. *Radiochim. Acta* 159–164.
- Degeldre, C., Baeyens, B., Goerlich, W., Riga, J., Verbist, J., Stadelmann, P., 1989. Colloids in water from a subsurface fracture in granitic rock, Grimsel Test Site, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 603–610.
- Destribats, J., Prez, E., Soyez, B., 1994. La dépollution des sols en place-techniques et exemples. *Etudes Rech. Lab. Ponts Chaussées - Ser. Environ. Génie Urbain*.
- Di Palma, L., Mecozzi, R., 2010. Batch and column tests of metal mobilization in soil impacted by landfill leachate. *Waste Manag.* 30, 1594–1599.
- Dubascoux, S., 2007. Développement d'une méthode de fractionnement par couplage flux force (FFF) multi détection pour la caractérisation de colloïdes naturels. Thèse de l'université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau.
- Duchaufour, P., 2001. *Introduction à la science du sol* - Dunod, 6th ed, Sciences Sup. Dunod.
- Echevarria, G., Sheppard, M.I., Morel, J., 2001. Effect of pH on the sorption of uranium in soils. *J. Environ. Radioact.* 53, 257–264.
- Egiarte, G., Camps Arbestain, M., Ruíz-Romera, E., Pinto, M., 2006. Study of the chemistry of an acid soil column and of the corresponding leachates after the addition of an anaerobic municipal sludge. *Chemosphere* 65, 2456–2467.
- El Hadri, H., 2012. Pollution diffuse des sols par le cuivre et impacts environnementaux liés aux pratiques viticoles. Thèse de l'université de Pau et des Pays de l'Adour.

- El Hadri, H., Lespes, G., Chéry, P., Potin-Gautier, M., 2013. Asymmetric flow-field flow fractionation-multidetector coupling for assessing colloidal copper in drain waters from a Bordeaux wine-growing area. *Anal. Bioanal. Chem.*
- Feng, H., Cochran, J.K., Hirschberg, D.J., 1999. ^{234}Th and ^7Be as Tracers for the Sources of Particles to the Turbidity Maximum of the Hudson River Estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 49, 629–645.
- Fetter, C.W., 2001. *Applied hydrogeology*, Fourth Edition, Prentice Hall. ed. Prentice Hall PTR.
- Filella, M., 2007. Colloidal Properties of Submicron Particles in Natural Waters, in: Associateessor, K.J.W.P.D., Lecturer, J.R.L.P.D. postdoctoral research S. (Eds.), *Environmental Colloids and Particles*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 17–93.
- Fishkis, O., Ingwersen, J., Streck, T., 2009. Phytolith transport in sandy sediment: Experiments and modeling. *Geoderma* 151, 168–178.
- Gabriel, U., 1998. Transport reactif de l'uranyle ; mode de fixation sur la silice et la goethite ; expériences en colonne et réacteur fermé ; simulations. Université Joseph Fourier Grenoble.
- Garnier-Laplace, J., Colle, C., Morello, M., 2001. Fiche radionucléide: uranium naturel et environnement, en ligne au 14.11.2013
http://www.laradioactivite.com/fr/site/pages/RadioPDF/Uranium_Unat_v1.pdf.
- Gaudet, J.P., Jégat, H., Vachaud, G., Wierenga, P.J., 1977. Solute Transfer, with Exchange between Mobile and Stagnant Water, through Unsaturated Sand. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 665–671.
- Geckeis, H., Ngo Manh, T., Bouby, M., Kim, J.I., 2003. Aquatic colloids relevant to radionuclide migration: characterization by size fractionation and ICP-mass spectrometric detection. *Colloids Surfaces Physicochem. Eng. Asp.* 217, 101–108.
- Genuchten, V.M.T., Wierenga, P.J., 1976. Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I. Analytical Solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40, 473–480.
- Gilbin, R., Ansoberlo, E., Martin-Garin, A., Frelon, S., Moulin, C., Floriani, M., 2009. Eléments du cycle biogéochimique, spéciation et biodisponibilité élémentaire - approche théorique et analytique, in: *Toxicologie Nucléaire Environnementale Humaine*.
- Graham, M.C., Oliver, I.W., Mackenzie, A.B., Ellam, R.M., Farmer, J.G., 2008. An integrated colloid fractionation approach applied to the characterisation of porewater uranium-humic interactions at a depleted uranium contaminated site. *Sci. Total Environ.* 404, 207–217.
- Graham, T., 1861. Liquid Diffusion Applied to Analysis. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 151, 183–224.
- Grathwohl, P., Susset, B., 2009. Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and data. *Waste Manag.* 29, 2681–2688.

- Grenthe, I., Wanner, H., Agency, O.N.E., 1992. Chemical thermodynamics of uranium. North-Holland.
- Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H., 2003. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Volume 5, 1st ed, OCDE/NEA. Elsevier Science.
- Handley-Sidhu, S., Bryan, N.D., Worsfold, P.J., Vaughan, D.J., Livens, F.R., Keith-Roach, M.J., 2009. Corrosion and transport of depleted uranium in sand-rich environments. *Chemosphere* 77, 1434–1439.
- Harmand, B., 1996. Contribution a la comprehension des processus de transport de colloïdes en milieu naturel poreux ou fracturé. Application à la rétention de particules de latex dans un sable. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Hertkorn, N., Frommberger, M., Witt, M., Koch, B.P., Schmitt-Kopplin, P., Perdue, E.M., 2008. Natural Organic Matter and the Event Horizon of Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 80, 8908–8919.
- Hsi, C.H., Langmuir, D., 1985. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1931–1941.
- IUPAC, 1997. Compendium of chemical terminology.
- Jackson, B.P., Ranville, J.F., Bertsch, P.M., Sowder, A.G., 2005. Characterization of Colloidal and Humic-Bound Ni and U in the “Dissolved” Fraction of Contaminated Sediment Extracts. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2478–2485.
- Jacobsen, O., Moldrup, P., Larsen, C., Konnerup, L., Petersen, L., 1997. Particle transport in macropores of undisturbed soil columns. *J. Hydrol.* 196, 185–203.
- Janos, P., 2003. Separation methods in the chemistry of humic substances. *J. Chromatogr. A* 983, 1–18.
- Jones, M.N., Bryan, N.D., 1998. Colloidal properties of humic substances. *Adv. Colloid Interface Sci.* 78, 1–48.
- Kalbe, U., Berger, W., Eckardt, J., Simon, F.-G., 2008. Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste. *Waste Manag.* 28, 1027–1038.
- Kalbe, U., Berger, W., Simon, F.-G., Eckardt, J., Christoph, G., 2007. Results of interlaboratory comparisons of column percolation tests. *J. Hazard. Mater.* 148, 714–720.
- Kammer, F. von der, 2004. Characterization of environmental colloids applying field-flow fractionation multi detection analysis with emphasis on light scattering techniques. Thèse de Hamburg University of Technology (TUHH).
- Kersting, A.B., Efurud, D.W., Finnegan, D.L., Rokop, D.J., Smith, D.K., Thompson, J.L., 1999. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site. *Nature* 397, 56–59.

- Kersting, A.B., Glenn, T., 2012. Impact of colloidal transport on radionuclide migration in the natural environment, in: *Radionuclide Behaviour in the Natural Environment: Science, Implications and Lessons for the Nuclear Industry*, Woohhead Publishing. Poinssot C., Geckeis H.
- Kim, J., Buckau, G., Baumgärtner, F., Moon, C., Lux, D., 1984. Colloid generation and the actinide migration in Gorberelen groundwaters. *Mater. Res. Soc.* 26, 31–36.
- Kim, J., Delakowitz, B., Zeh, P., Probst, T., Lin, X., Ehrlicher, U., Schauer, C., Ivanovich, M., Longworth, S., Hasler, S., Gardiner, M., Fritz, P., Klotz, D., Lazik, D., Wolf, M., Geyer, S., Alexander, J., Read, D., Thomas, J., 1996. Colloid migration in groundwaters : geochemical interactions of radionuclides with natural colloids. (Final report, Nuclear Science and Technology EUR No. 16754 EN). Commission of the European Communities (CEC).
- Kosson, D.S., van der Sloot, H.A., Eighmy, T.T., 1996. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. *J. Hazard. Mater.* 47, 43–75.
- Kozai, N., Ohnuki, T., Iwatsuki, T., 2013. Characterization of saline groundwater at Horonobe, Hokkaido, Japan by SEC-UV-ICP-MS: speciation of uranium and iodine. *Water Res.* 47, 1570–1584.
- Kretzschmar, R., Sticher, H., Hesterberg, D., 1997. Effects of Adsorbed Humic Acid on Surface Charge and Flocculation of Kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61, 101–108.
- Kutilek, M., Nielsen, D.R., 1994. *Soil Hydrology*. Margot Rohdenburg, Catena Verlag GmbH.
- Labonne-Wall, N., Moulin, V., Vilarem, J.-P., 1997. Retention properties of humic substances onto amorphous silica : consequences for the sorption of cations. *Radiochim. Acta* 79, 37–49.
- Langmuir, D., 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 547–569.
- Laszak, Y., 1997. Etude des interactions entre substances humiques et uranium (VI) par spectrofluorométrie laser à résolution temporelle. Etude chimique et spectroscopique. Thèse de l'université de Paris VI.
- Lawes, J.B., Gilbert, J.H., Warrington, R., 1882. On the amount and composition of the rain and drainage-waters collected at Rothamsted. W. Clowes and Sons, London.
- Le Cointe, P., 2011. Impact des colloïdes sur le transport de l'Uranium appliqué à la nappe phréatique du Centre de Stockage FMA de l'Aube. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Fontainebleau.
- Lead, J.R., Wilkinson, K.J., 2007. Environmental Colloids and Particles: Current Knowledge and Future Developments, in: Associateessor, K.J.W.P.D., Lecturer, J.R.L.P.D. postdoctoral research S. (Eds.), *Environmental Colloids and Particles*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 1–15.

- Lenhart, J., Honeyman, B.D., 1999. Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2891–2901.
- Lenhart, J., Saiers, J., 2003. Colloid mobilization in water-saturated porous media under transient chemical conditions. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2780–2787.
- Lenhart, J.J., Cabaniss, S.E., MacCarthy, P., Honeyman, B.D., 2000. Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids. *Radiochim. Acta* 88, 345.
- Leshner, E., 2011. Development and application of flow field flow fractionation inductively coupled plasma mass spectrometry for analysis of uranium speciation and transport in the presence of nanoparticulate ligands. Thèse du Colorado school of Mines, Golden, Colorado.
- Lesourd Moulin, V., 1985. Les acides humiques et leurs interactions avec les éléments métalliques Cu(III), Eu(III), Th(IV), U(VI): apport d'une méthode de chromatographie par exclusion stérique et recherche de modèles de complexation. Fontenay-aux-Roses : Claude Bernard-Lyon 1.
- Lewis, J., Sjöström, J., 2010. Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *J. Contam. Hydrol.* 115, 1–13.
- Li, S.-H., Jen, C.-P., 2001. Migration of radionuclides in porous rock in the presence of colloids: effects of kinetic interactions. *Waste Manag.* 21, 569–579.
- Liu, F.-K., Ko, F.-H., Huang, P.-W., Wu, C.-H., Chu, T.-C., 2005. Studying the size/shape separation and optical properties of silver nanoparticles by capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A* 1062, 139–145.
- Lopez Meza, S., Garrabrants, A.C., van der Sloot, H., Kosson, D.S., 2008. Comparison of the release of constituents from granular materials under batch and column testing. *Waste Manag.* 28, 1853–1867.
- Maher, K., Bargar, J.R., Brown, G.E., 2013. Environmental Speciation of Actinides. *Inorg. Chem.* 52, 3510–3532.
- Maiti, T.C., Smith, M.R., Laul, J.C., 1989. Colloid formation study of U, Th, Ra, Pb, Po, Sr, Rb, and Cs in briny (high ionic strength) groundwaters. Nuclear Technology, United States.
- Majdalani, S., Michel, E., Di-Pietro, L., Angulo-Jaramillo, R., 2008. Effects of wetting and drying cycles on in situ soil particle mobilization. *Eur. J. Soil Sci.* 59, 147–155.
- Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., 2002. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques, in: Fenter, P.A., Rivers, M.L., Sturchio, N.C., Sutton, S.R. (Eds.), *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Sciences*. Mineralogical Soc Amer, Chantilly, pp. 341–428.
- McCarthy, J., Zachara, J., 1989. Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 23, 496–502.

- McCarthy, J., Sanford, W., 1998. Lanthanide field tracers demonstrate enhanced transport of transuranic radionuclides by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3901–3906.
- McDowell-Boyer, L.M., Hunt, J.R., Sitar, N., 1986. Particle transport through porous media. *Water Resour. Res.* 22, 1901–1921.
- Mckinley, J., Zachara, J., Smith, S., Turner, G., 1995. The Influence Of Uranyl Hydrolysis And Multiple Site-Binding Reactions On Adsorption Of U(VI) To Montmorillonite. US Dep. Energy Publ.
- Mibus, J., Sachs, S., Pflingsten, W., Nebelung, C., Bernhard, G., 2007. Migration of uranium(IV)/(VI) in the presence of humic acids in quartz sand: a laboratory column study. *J. Contam. Hydrol.* 89, 199–217.
- Morrison, S.J., Spangler, R.R., Tripathi, V.S., 1995. Adsorption of uranium(VI) on amorphous ferric oxyhydroxide at high concentrations of dissolved carbon(IV) and sulfur(VI). *J. Contam. Hydrol.* 17, 333–346.
- Moulin, C., Decambox, P., Moulin, V., Decaillon, J.G., 1995. Uranium Speciation in Solution by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence. *Anal. Chem.* 67, 348–353.
- Moulin, C., Laszak, I., Moulin, V., Tondre, C., 1998. Time-resolved laser-induced fluorescence as a unique tool for low-level uranium speciation. *Appl. Spectrosc.* 52, 528–535.
- Moulin, V., 1999. Complexation of Eu(III), Th(IV) and U(VI) by Humic Substances, in Effect of Humic Substances on the Migration of Radionuclides : Complexation and Transport of Actinides (No. Technical report FZKA 6324, Karlsruhe, Germany). G. Buckau, Editor.
- Moulin, V., 2005. Complexation of Radionuclides with Humic Substances, in: Perminova, I.V., Hatfield, K., Hertkorn, N. (Eds.), Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice, NATO Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences. Springer Netherlands, pp. 155–173.
- Moulin, V., Moulin, C., 2001. Radionuclide speciation in the environment: a review. *Radiochim. Acta* 89.
- Moulin, V., Ouzounian, G., 1992. Role of colloids and humic substances in the transport of radio-elements through the geosphere. *Appl. Geochem.* 1, 179–186.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., Phillips, J.L., 1992. The sorption of humic acids to mineral surfaces and their role in contaminant binding. *Sci. Total Environ.* 117–118, 413–423.
- Oliver, I.W., Graham, M.C., MacKenzie, A.B., Ellam, R.M., Farmer, J.G., 2008b. Depleted Uranium Mobility Across a Weapons Testing Site: Isotopic Investigation of Porewater, Earthworms, and Soils. *Environ. Sci. Technol.* 42, 9158–9164.

- Pallud, C., 2000. Etude multi-échelles du fonctionnement hydrodynamique et microbiologique d'un sol soumis à un apport de solutés : application à l'ammonium et au 2,4-D (Text). Joseph Fourier Grenoble.
- Paquet, F., Adam-Guilermin, C., Ansoborlo, E., Beaugelin-Seiller, K., Carrière, M., Dublineau, I., Taran, F., Vidaud, C., 2009. Uranium, in: Toxicologie Nucléaire Environnementale et Humaine. Tec et doc / Em Inter / Lavoisier.
- Plancque, G., Amekraz, B., Moulin, V., Toulhoat, P., Moulin, C., 2001. Molecular structure of fulvic acids by electrospray with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 15, 827–835.
- Plassard, F., 1999. Influence de la complexation sur la rétention de trois cations métalliques par un sol alcalin. Application à un bassin d'infiltration d'eaux pluviales. Claude Bernard Lyon.
- Plathe, K.L., 2010. Nanoparticle - Heavy Metal Associations in River Sediments. Thèse de l'université du Virginia Polytechnic Institute.
- Plathe, K.L., Lee, S., Tebo, B., Bargar, J., Bernier-Latmani, R., 2013. Impact of microbial oxidation on the remobilization of bio-reduced U(IV). *Environ. Sci. Technol.* 47, 3606–3613.
- Plotnikov, V.I., Bannykh, V., 1996. Sorption of uranium (VI) by metal hydroxides. Sorption of uranium by trivalent metal hydroxides. 39, 162–164.
- Pompe, S., Schmeide, K., Bubner, M., Geipel, G., Heise, K.H., Bernhard, G., Nitsche, H., 2000. Investigation of humic acid complexation behavior with uranyl ions using modified synthetic and natural humic acids. *Radiochim. Acta* 88.
- Porcelli, D., Andersson, P.S., Wasserburg, G.J., Ingri, J., Baskaran, M., 1997. The importance of colloids and mires for the transport of uranium isotopes through the Kalix River watershed and Baltic Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4095–4113.
- Prado Pano, B.L., 2006. Etude du mouvement de l'eau et du transfert réactif du nitrate dans les sols volcaniques du bassin versant élémentaire de la Loma, Mexique. Thèse de l'Université Joseph Fourier Grenoble.
- Puls, R.W., Barcelona, M.J., 1996. Low-flow (minimal drawdown) ground-water sampling procedures (No. EPA/540/S-95/504), Ground Water Issue. EPA.
- Ragnarsdottir, K.V., Charlet, L., Cotter-Howells, J.D., Campbell, L.S., Valsami-Jones, E., Batchelder, M., 2000. Uranium behaviour in natural environments. 245–289.
- Ranville, J.F., Hendry, M.J., Reszat, T.N., Xie, Q., Honeyman, B.D., 2007. Quantifying uranium complexation by groundwater dissolved organic carbon using asymmetrical flow field-flow fractionation. *J. Contam. Hydrol.* 91, 233–246.
- Read, D., Ross, D., Sims, R., 1998. The migration of uranium through Clashach Sandstone: the role of low molecular weight organics in enhancing radionuclide transport. *J. Contam. Hydrol.* 35, 235–248.

- Regenspurg, S., Margot-Roquier, C., Harfouche, M., Froidevaux, P., Steinmann, P., Junier, P., Bernier-Latmani, R., 2010. Speciation of naturally-accumulated uranium in an organic-rich soil of an alpine region (Switzerland). *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 2082–2098.
- Remucal, C.K., Cory, R.M., Sander, M., McNeill, K., 2012. Low molecular weight components in an aquatic humic substance as characterized by membrane dialysis and orbitrap mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9350–9359.
- Richter, S., Alonso, A., Wellum, R., Taylor, P.D.P., 1999. The isotopic composition of commercially available uranium chemical reagents. *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 889–891.
- Rodriguez, M.A., Armstrong, D.W., 2004. Separation and analysis of colloidal/nano-particles including microorganisms by capillary electrophoresis: a fundamental review. *J. Chromatogr. B* 800, 7–25.
- Rösler, H.J., Lange, H., 1972. *Geochemical tables*. Elsevier.
- Ryan, J.N., Elimelech, M., 1996. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids Surfaces Physicochem. Eng. Asp.* 107, 1–56.
- Sachs, S., Bernhard, G., 2008. Sorption of U(VI) onto an artificial humic substance-kaolinite-associate. *Chemosphere* 72, 1441–1447.
- Sandino, A., Bruno, J., 1992. The Solubility of $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ and the Formation of U(VI) Phosphate Complexes - Their Influence in Uranium Speciation in Natural-Waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 4135–4145.
- Schmidt, F., Elvert, M., Koch, B.P., Witt, M., Hinrichs, K.-U., 2009. Molecular characterization of dissolved organic matter in pore water of continental shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 3337–3358.
- Seo, D.C., Yu, K., DeLaune, R.D., 2008. Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: batch and column experiments. *Chemosphere* 73, 1757–1764.
- Sharp, J.O., Lezama-Pacheco, J.S., Schofield, E.J., Junier, P., Ulrich, K.-U., Chinni, S., Veeramani, H., Margot-Roquier, C., Webb, S.M., Tebo, B.M., Giammar, D.E., Bargar, J.R., Bernier-Latmani, R., 2011. Uranium speciation and stability after reductive immobilization in aquifer sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 6497–6510.
- Shen, Y.-H., 1999. Sorption of natural dissolved organic matter on soil. *Chemosphere* 38, 1505–1515.
- Sigg, L., Stumm, W., Berha, P., 1992. *Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Dunod, Paris.
- Singhal, R.K., Kumar, A., Rupali Karpe, P., Datta, M., Hegde, A., 2005. Association of uranium with colloids of natural organic matter in subsurface aquatic environment. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 265, 405–408.

- Sposito, G., 2008. *The Chemistry of Soils*, Second Edition. ed. Oxford University Press.
- Stolpe, B., Guo, L., Shiller, A.M., Hassellöv, M., 2010. Size and composition of colloidal organic matter and trace elements in the Mississippi River, Pearl River and the northern Gulf of Mexico, as characterized by flow field-flow fractionation. *Mar. Chem.* 118, 119–128.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed. Wiley-Interscience.
- Swarzenski, P.W., McKee, B.A., 1998. Seasonal Uranium Distributions in the Coastal Waters off the Amazon and Mississippi Rivers. *Estuaries* 21, 379.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851.
- Travis, B.J., Nuttall, H.E., 1984. A Transport Code for Radiocolloid Migration: With an Assessment of an Actual Low-Level Waste Site. *MRS Online Proc. Libr.* 44.
- USDA, 1996. *Soil survey laboratory methods manual (Soil Survey Investigations Report No. 42)*, National Soil Survey Center. United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, Lincoln, NE.
- Van Der Lee, J., 1997. *Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes*. Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris.
- Van Der Lee, J., 2001. *Base de données thermodynamiques de CHESS*.
- Vandenhove, H., Van Hees, M., Wouters, K., Wannijn, J., 2007. Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Part 1: Effect of soil parameters on soil solution uranium concentration. *Environ. Pollut.* 145, 587–595.
- Vanifatova, N.G., Spivakov, B.Y., Mattusch, J., Franck, U., Wennrich, R., 2005. Investigation of iron oxide nanoparticles by capillary zone electrophoresis. *Talanta* 66, 605–610.
- Varenne, A., Descroix, S., 2008. Recent strategies to improve resolution in capillary electrophoresis—A review. *Anal. Chim. Acta* 628, 9–23.
- Vitorge, P., 1999. *Chimie des actinides*. Tech. Ingénieur.
- Voegelin, A., Barmettler, K., Kretzschmar, R., 2003. Heavy metal release from contaminated soils: comparison of column leaching and batch extraction results. *J. Environ. Qual.* 32, 865–875.
- Vogeler, I., 2001. Copper and calcium transport through an unsaturated soil column. *J. Environ. Qual.* 30, 927–933.
- Waite, T.D., Davis, J.A., Payne, T.E., Waychunas, G.A., Xu, N., 1994. Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 5465–5478.

- Warwick, P., Hall, A., Pashley, V., Van der Lee, J., Maes, A., 1999. Zinc and cadmium mobility in podzol soils. *Chemosphere* 38, 2357–2368.
- Wei, M., Liao, J., Liu, N., Zhang, D., Kang, H., Yang, Yuanyou, Yang, Yong, Jin, J., 2007. Interaction between uranium and humic acid (I): Adsorption behaviors of U(VI) in soil humic acids. *Nucl. Sci. Tech.* 18, 287–293.
- WHO World Health Organisation, 2004. Uranium in drinking water. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality.
- Zeh, P., Czerwinski, K., Kim, J.I., 1997. Speciation of uranium in gorleben groundwater 76, 37–44.
- Zhang, Y.J., Bryan, N.D., Livens, F.R., Jones, M.N., 1997. Selectivity in the complexation of actinides by humic substances. *Environ. Pollut. Barking Essex 1987* 96, 361–367.
- Zhao, L.Y.L., Schulin, R., Nowack, B., 2009. Cu and Zn mobilization in soil columns percolated by different irrigation solutions. *Environ. Pollut. Barking Essex 1987* 157, 823–833.
- Zhu, W., Liu, Z., Chen, L., Dong, Y., 2011. Sorption of uranium(VI) on Na-attapulgite as a function of contact time, solid content, pH, ionic strength, temperature and humic acid. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 289, 781–788.

Chapitre II :

Stratégie expérimentale, matériels et méthodes

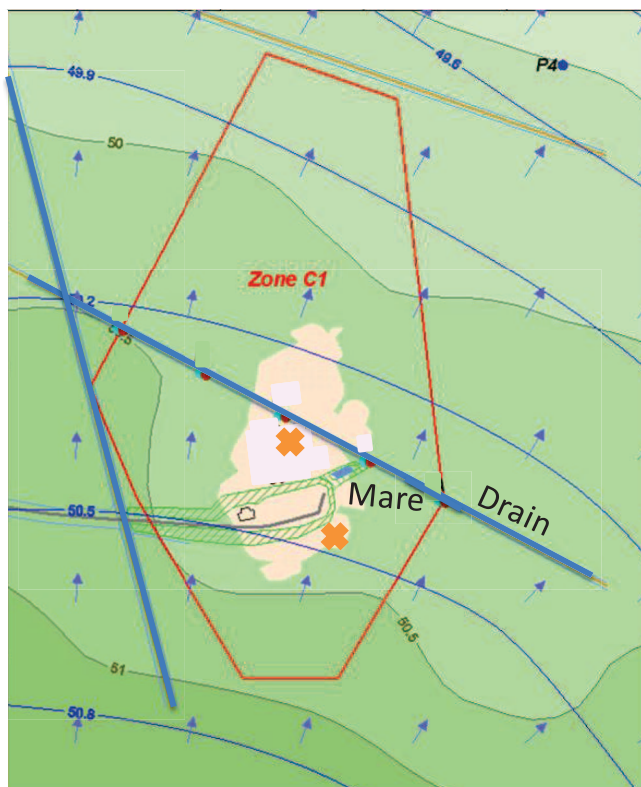
1. Le site expérimental d'étude

1.1 Généralités et contexte de l'étude

Le site étudié est le site du Terrain d'Expérimentation Extérieur (TEE) du Centre d'Etudes Scientifiques et Techniques d'Aquitaine (CESTA). Situé dans le Parc Régional des Landes de Gascogne, à 70km du sud de Bordeaux, il a été utilisé par le CEA/DAM pour réaliser des expérimentations pyrotechniques. Ces expérimentations ont entraîné la dispersion à la surface du sol de métaux, notamment d'uranium appauvri, sous forme d'éclats solides. Depuis 1996, le TEE fait l'objet d'une expertise et d'une surveillance environnementale. Différentes actions de remédiation ont été menées dans les sols, mais un marquage rémanent en uranium appauvri s'observe encore dans les eaux souterraines et les eaux de surface. Ce site a donc été retenu pour déterminer les mécanismes contrôlant la migration de l'uranium. De précédentes études menées sur le site avaient déjà montré le rôle majeur des colloïdes dans le transport de l'uranium depuis le sol vers le milieu aquatique (Crançon, 2001). Le contexte particulier du site, la nature des dépôts d'uranium, l'hydrochimie, la géologie et l'hydrogéologie des formations superficielles y sont particulièrement développés.

De type océanique méridional le climat sur le site est relativement humide et se caractérise par de faibles écarts de température et une pluviométrie abondante répartie de façon abondante tout au long de l'année. La pluviométrie moyenne sur site varie de 800 mm par an pour les années sèches, à 1250 mm par an pour les années humides (Crançon, 2001). Le pin maritime domine la végétation des Landes par sa présence dans de vastes forêts, et la végétation des zones dégagées est dominée par des espèces acidifiantes (landes à éricacées, bruyère et callune). Le Sable des Landes est la formation géologique d'âge plioquaternaire formant le matériau aquifère de la nappe superficielle. Il s'agit d'un sable fin fluvio-éolien siliceux assez pur, podzolisé dans sa partie superficielle. Selon le degré de drainage des sols, plusieurs types de sols sont rencontrés dans le Sable des Landes depuis le podzol humo-ferrugineux jusqu'au podzol hydromorphe, ce dernier étant le plus répandu dans le périmètre d'étude.

La zone marquée par les activités anciennes ayant mises en jeu de l'uranium (notée C₁) repose sur un aquifère sableux superficiel et peu profond dont la surface libre se situe à environ 1 m de profondeur. La figure 1 représente une carte de la zone C1 étudiée.



- ✖ Fosse pédologique
- ↗ Direction de l'écoulement
- Niveau moyen de la nappe superficielle (n, NGF)
- Surface topographique (altitude en m, NGF)
- 📦 Zone polluée

Figure 1: carte de la zone C1.

Un système de drains en réseau contribue localement à l'abaissement de la surface libre de la nappe. Une mare artificielle remplie exclusivement par le drainage du sol de la zone polluée et de l'aquifère peu profond, est située près d'un drain qui traverse la zone d'est en ouest. Le drain est rempli majoritairement par le drainage de l'aquifère et plus ponctuellement par l'eau de la mare.

1.2 Distribution de l'uranium

Les dépôts d'uranium à la surface du sol dans la zone C1 sont localisés autour de la zone de tir mais très hétérogènes avec un effet de pépite important. Les pics d'activités sont répartis sur la zone marquée (Figure 1). L'uranium déposé à la surface du sol de la zone C1 se présente en fragments denses très altérés et plus ou moins dispersés en éclats de petite taille. Par oxydation, une double couche d'altération composée d'oxydes d'uranium $UO_2(s)$ (uraninite, couche interne) et de d'hydroxydes d'uranyle $UO_3 \cdot 2H_2O$ (schoepite, couche externe) se développe depuis le cœur du fragment. Les composés d' $U(VI)$ sont fortement

solubles et donc aisément mobilisables par l'eau de pluie ou l'eau interstitielle du sol. Le taux de dissolution global des fragments d'uranium est relativement lent, de l'ordre de $0,06 \pm 0,02 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (Crançon et al., 2012). La figure 2 représente le profil de distribution de l'uranium sur le sol de la zone C1, d'après Crançon et al., (2010).

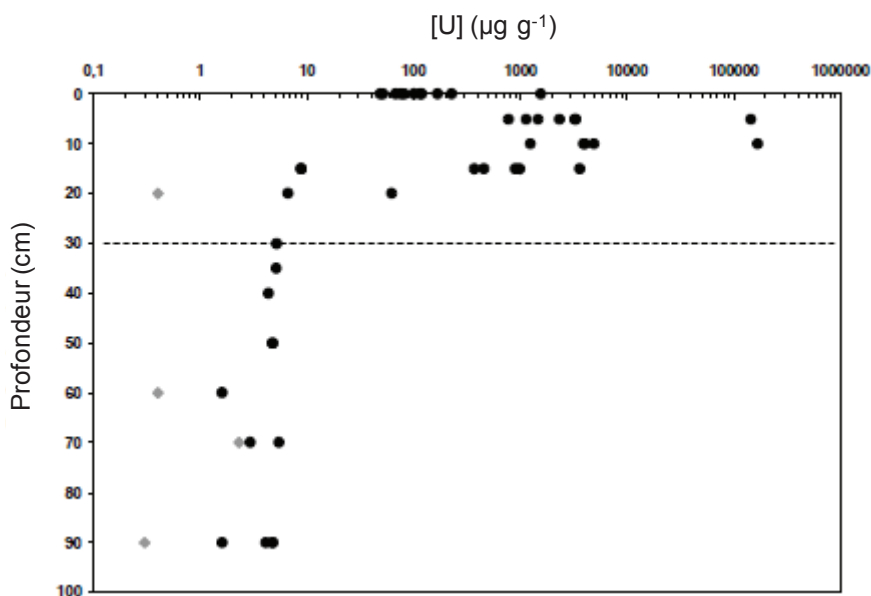


Figure 2: évolution de la concentration en uranium avec la profondeur dans les sols de la zone C1 (ronds noirs). Les losanges gris représentent un profil de fond géochimique réalisé dans une zone non exposée du site. D'après Crançon (2010).

La teneur en uranium peut être localement très élevée en surface du sol et au contact immédiat du fragment d'uranium source (jusqu'à 10^5 µg.g^{-1}), mais est spatialement hétérogène dans les horizons de surface, et décroît très rapidement avec la profondeur pour retrouver des teneurs inférieures à 10 µg.g^{-1} à moins de 20 cm de la surface du sol. La migration en profondeur de l'uranium dans le sol reste très limitée par les réactions de sorption. Elle se concentre essentiellement dans les horizons de lessivage A1-A2 du podzol hydromorphe. Cependant, cette valeur de 10 µg.g^{-1} obtenue à partir de 20 cm de profondeur reste toutefois 10 fois supérieure aux concentrations moyennes du fond géochimique local dans les sols (voir tableau 1 qui représente les valeurs du fond géochimique local en uranium). Un apport d'uranium en quantité limitée est donc réalisé depuis les horizons superficiels vers les horizons profonds du sol (jusqu'à au moins 1m de profondeur), **par un mécanisme rapide mais n'intéressant qu'une fraction réduite de la quantité totale d'uranium disponible dans le sol.**

Tableau 1: valeurs du fond géochimique local en uranium dans les différents horizons du podzol des Landes de Gascogne, d'après Crançon (2001).

Horizon	Concentration en uranium ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
A1-A2	0,4 – 0,8
Bh	0,4
Bs	1,6 – 4,1
C	0,3

De plus, des concentrations en uranium dans le milieu aquatique (eaux souterraines et eaux de surface dans les drains) significativement supérieures au fond géochimique local ($0,06 \pm 0,04 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les eaux superficielles) ont été observées sur des distances hectométriques voire kilométriques à l'aval de la zone de sols pollués, laissant présager l'existence d'un mode de transport rapide et efficace pour l'uranium sur de longues distances dans le sous-sol du site (Crançon, 2001).

1.3 Géochimie des sols et du milieu aquatique

La partie superficielle de la formation plioquaternaire du Sable des Landes forme le substrat géologique sur lequel se développe un sol de type podzol hydromorphe. Sous l'influence d'une nappe phréatique superficielle pouvant être localement affleurante en période de crue, le caractère hydromorphe du podzol peut être localement plus ou moins marqué, avec une différenciation des horizons d'accumulation B_h et B_s plus ou moins évoluée.

La figure 3 représente les profils pédologiques observés dans deux sondages réalisés sur la zone étudiée (Figure 1).

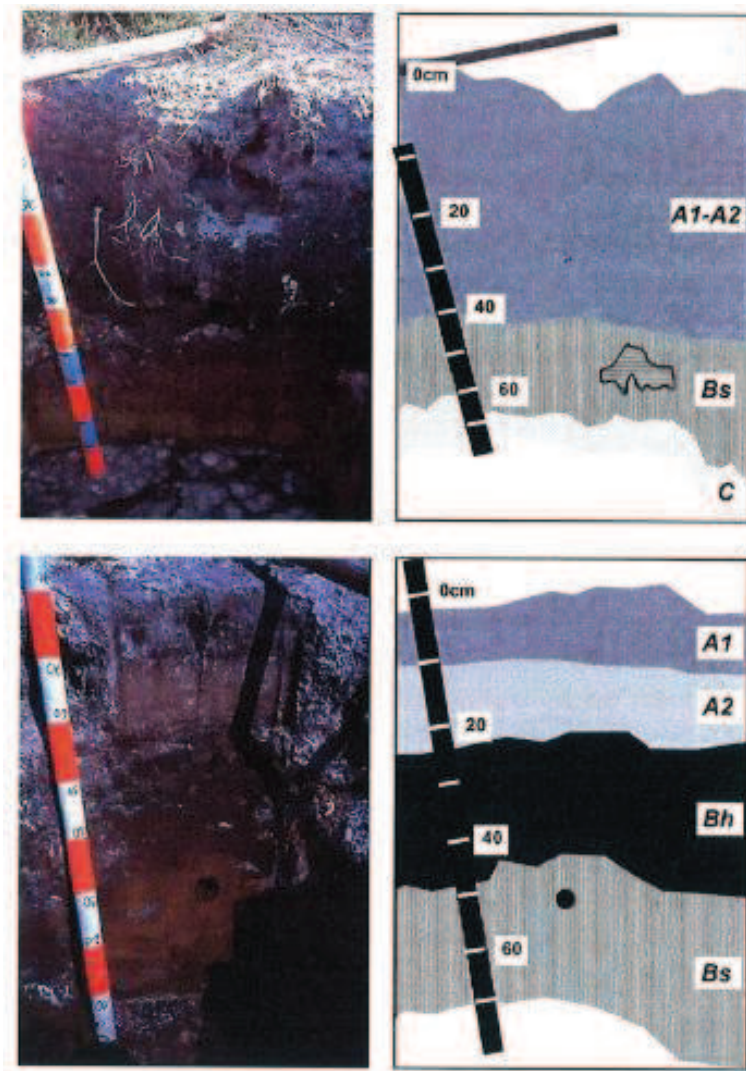


Figure 3: profils pédologiques des deux sondages C1-N (en haut) et C1-S(en bas) effectués sur le site (d'après Crançon, 2001).

Le discernement entre les horizons A_1 et A_2 sur site n'est pas toujours possible, ainsi qu'entre les horizons d'accumulation B_h et B_s .

Le tableau 2 donne la composition moyenne en éléments majeurs des différents horizons du sable des Landes obtenue par fluorescence X (d'après Crançon 2001). Le substrat sableux est riche en grain de quartz ce qui se traduit par une teneur importante en silice. L'aluminium, le calcium, le magnésium, le potassium entrent dans la composition des argiles présentes en très faible quantité dans tous les horizons du sol.

Tableau 2: composition moyenne en éléments majeurs des différents horizons du sable des Landes, d'après Crançon (2001).

Eléments (% massique en poids d'oxydes)	Horizon A₁-A₂	Horizon B_h	Horizon B_s
SiO₂	96,00	94	65,2
Al₂O₃	1,00	1,93	2,77
Fe₂O₃	0,37	0,2	25,09
K₂O	0,33	0,71	0,43
MgO	0,07	0,01	0,01
TiO₂	0,07	0,08	0,08
CaO	0,04	0,01	0,1
P₂O₅	0,02	0,01	0,32
MnO	0,01	0,01	0,02
COT	0,57	0,25	0,15
CEC (meq.g⁻¹)	0,57	1,6	1

L'horizon A (regroupant A1 et A2) est pauvre en tout autre élément que la silice en raison d'un lessivage important par complexolyse. Il contient également peu de matière organique (0,6 % massique), ce qui reste cependant suffisant pour lui donner sa couleur sombre et une capacité d'échange cationique plutôt faible.

L'horizon d'accumulation humique B_h, horizon d'accumulation humique, est caractérisé paradoxalement par une faible teneur en phosphates et en carbone organique total. Ceci démontre le caractère hydromorphique du podzol peu évolué.

L'horizon B_s se caractérise par l'accumulation du fer et d'acides fulviques. La teneur en silice est relativement plus faible en raison de l'accumulation d'oxydes (Al, Fe) amorphes ou cryptocristallins.

En ce qui concerne le milieu aquatique, trois types d'eaux sont identifiés : les eaux de surface (drains et mare), les eaux de la nappe superficielle, et les eaux interstitielles du sol.

Le tableau 3 récapitule les valeurs de pH et de potentiel redox (Eh) mesurées dans ces eaux.

Tableau 3: variation des valeurs du pH et de Eh pour les différentes eaux présentes sur le site.

	Eaux de surface	Eaux de la nappe superficielle	Eaux interstitielles du sol
pH	5,5 – 8,5	5 - 7	3 - 5
Eh (mV)	300 - 400	-50 - +50	250 - 350
Conditions	Oxiques	Anoxiques	Sub-oxiques à oxiques

Ces trois pôles ont donc des propriétés physico-chimiques différentes, qui forment des pôles distincts dans un diagramme Eh-pH. La figure 4 représente ces trois pôles dans un diagramme Eh-pH.

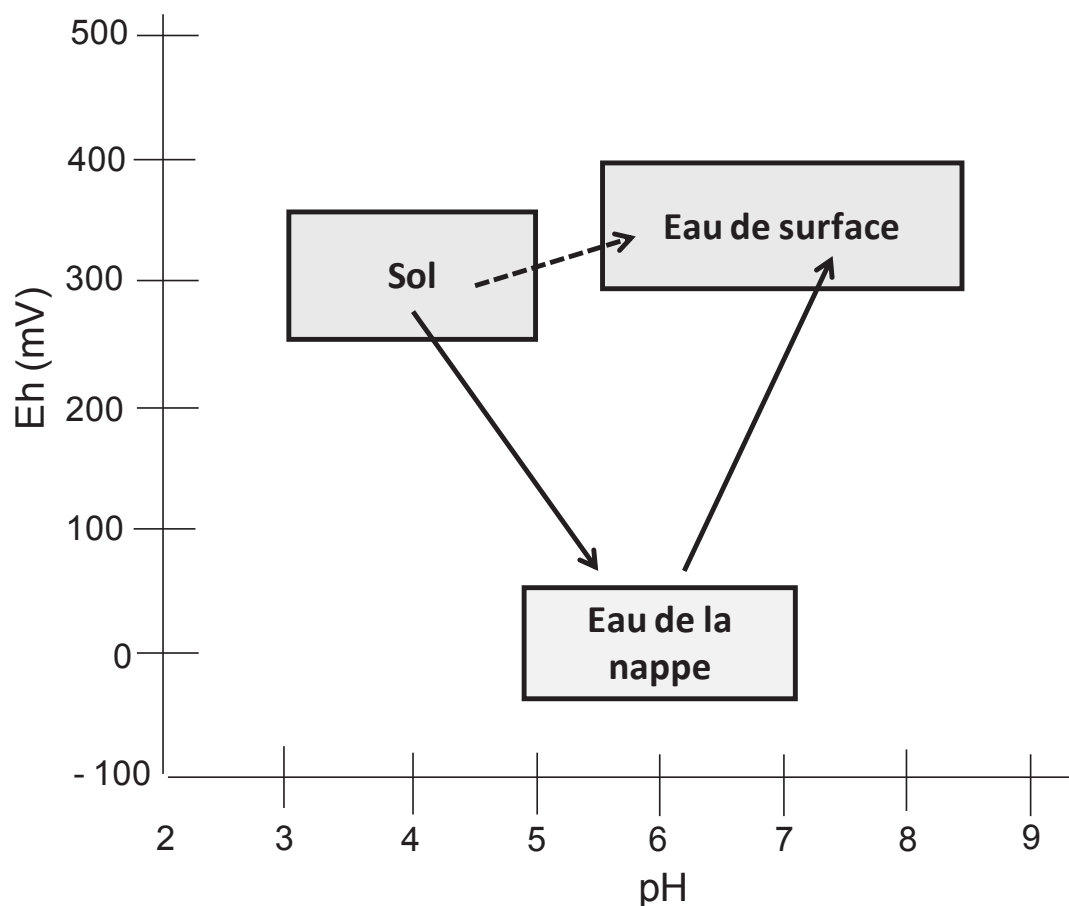


Figure 4: diagramme Eh-pH montrant les pôles géochimiques identifiés dans le milieu aquatique du site d'étude.

Des conditions sub-oxiques à oxiques et acides règnent dans le sol. L'eau interstitielle du sol s'infiltré ensuite vers la nappe libre superficielle, où le pH augmente et l'Eh diminue jusqu'à

des conditions sub-oxiques à anoxiques. Enfin, le drainage des eaux les plus superficielles de la nappe libre dans les drains ou la mare à l'équilibre avec l'atmosphère entraîne une légère augmentation du pH, et une réoxygénation vers des conditions suboxiques à oxiques.

Les remontées de surface libre de la nappe superficielle en période hivernale vont ainsi influencer fortement la géochimie du sol :

- En période de hautes eaux, les horizons supérieurs acides du sol peuvent entrer en contact avec une eau neutre faiblement minéralisée, à caractère anoxique. Dans ces conditions, le fer se réduit et se solubilise, tandis que les agrégats humiques présents dans les horizons de surface du sol se fragmentent, entraînant une forte mobilisation d'éléments inorganiques et organiques depuis les sols dans l'écoulement souterrain.

- En période de basses eaux, le retrait des eaux de nappe favorise la diffusion d'oxygène atmosphérique dans les horizons supérieurs et profonds du sol, provoquant l'insolubilisation de Fe^{3+} sous forme d'oxy-hydroxydes dans les horizons B_s aliotiques, et réamorçe la chéluvation. Les complexes mobiles entre acides organiques et/ou composés dissous (dont les éléments métalliques) sont entraînés en profondeur dans le sol, puis immobilisés dans les horizons profonds.

2. Démarche expérimentale

2.1 Protocole d'échantillonnage

La figure 5 représente une carte de la zone C1 étudiée avec les différents points de prélèvements des échantillons.

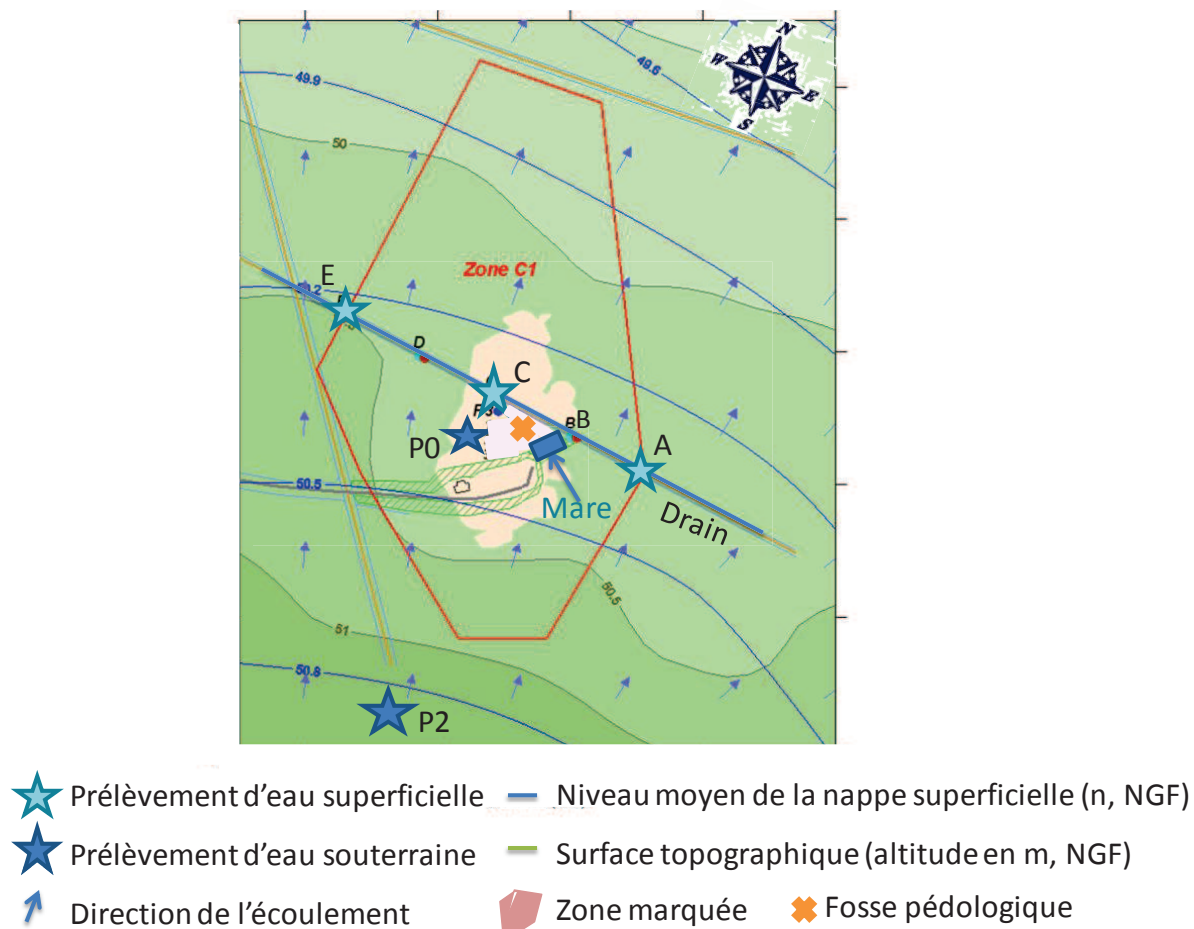


Figure 5: carte de la zone C1 et des différents points de prélèvements.

2.1.1 Le sol

Le sol utilisé dans cette étude a été prélevé dans la zone C1 du TEE marquée par les dépôts d'uranium appauvri. L'échantillon de type ponctuel est récolté dans la fosse pédologique C1-N à proximité du point B, entre la mare et le drain. L'horizon de surface A1-A2 a été échantillonné en vue de l'étude car il représente le principal milieu de transfert de l'uranium vers la nappe. Le sol a été séché à 105° pendant 24 heures avant d'être tamisé à 2 mm. La courbe de distribution granulométrique de l'horizon étudié A1-A2 obtenue par tamisage en voie humide, d'après Crançon (2001), est donnée en figure 6.

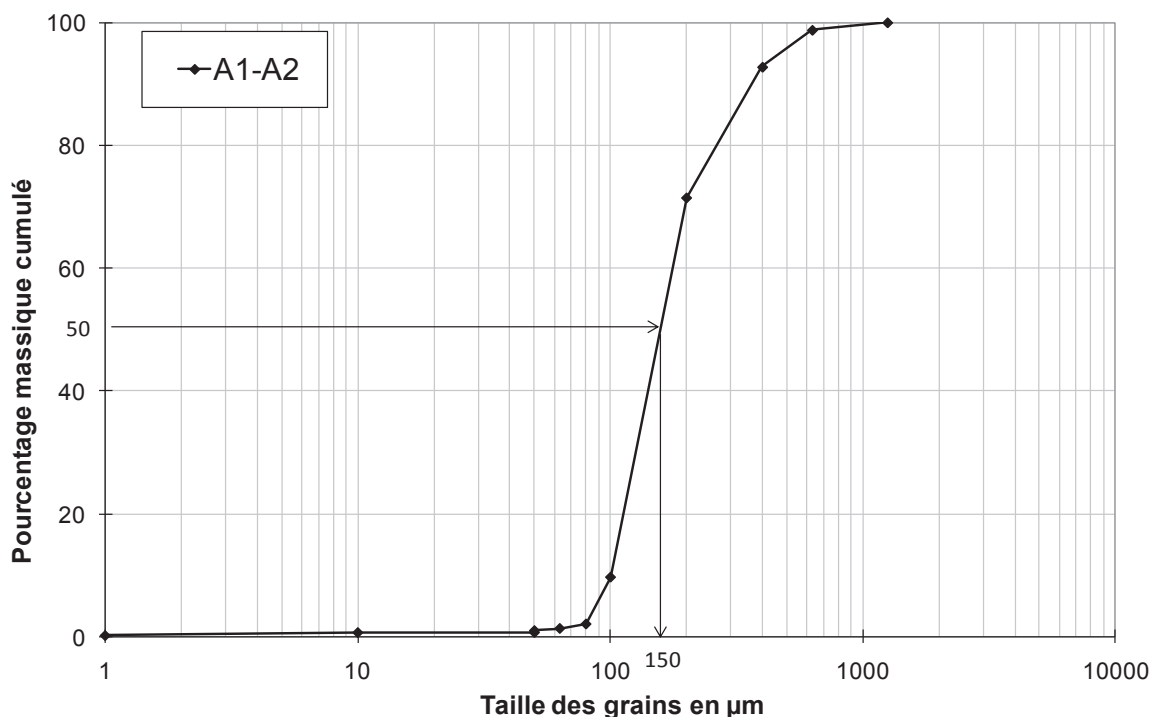


Figure 6: distribution granulométrique des horizons A1-A2 modifié d'après Crançon (2001).

Sans être monomodale, la distribution granulométrique est relativement homogène (80 % des grains entre 100 et 400 µm) et centrée sur 150 µm. De plus, 2 à 3 % des particules sont considérées comme fines avec des tailles variant entre 5 et 20 µm.

2.1.2 Les eaux

Plusieurs types d'eaux ont été analysés (eaux de surface et eaux souterraines). Pour les eaux de surface, trois eaux du drain ont été prélevées à différents points : le point A situé en amont de la zone, le point C situé dans la zone de sols pollués et le point E situé en aval. La mare a également été échantillonnée (point M). Pour les eaux souterraines, les eaux de deux piézomètres ont été échantillonnées : un situé dans la zone de sols pollués (P0), et un situé en dehors et en amont de la zone de sol polluée (P2), correspondant au fond géochimique.

Les prélèvements ont été réalisés en février 2013, lors d'un épisode de crue après des évènements pluvieux intenses.

2.2 Protocole d'extraction de la phase colloïdale

Afin d'extraire la phase colloïdale du sol, deux techniques ont été utilisées : une technique de lixiviation statique en batch et une technique dynamique en colonne.

2.2.1 *Protocole de lixiviation en batch*

La lixiviation en batch est une technique couramment utilisée en laboratoire en raison de sa facilité de mise en œuvre et de sa rapidité d'exécution. Le protocole retenu dans l'étude a été adapté de celui précédemment utilisé par Claveranne-Lamolère, (2010). Il consiste à mettre le sol et l'agent de lixiviation en contact pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur rotatif (STR 4/4, Stuart) puis de centrifuger (Jouan 412) le mélange à 3500 tours par minute pendant 30 minutes. Le surnageant est alors récupéré. Le rapport liquide/solide (L/S) sélectionné est de 10. Ce rapport permet de disposer d'une quantité suffisante d'échantillons pour les différentes analyses à effectuer, tout en respectant les préconisations de la norme sur les procédures de lixiviation (ISO 18772, 2008). L'agent de lixiviation est une eau de pluie synthétique, dont la composition est donnée dans (Davies et al., 2004) et est la suivante (pour une dilution dans 1L) : NaNO_3 4,07 g – NaCl 3,24 g – KCl 0,35 g – $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1,65 g – $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2,98 g and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3,41 g. Cette eau synthétique a une composition typique représentative d'une eau de pluie naturelle avec un pH de 5,8 et une conductivité de $30 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

Cependant, l'étude de la phase colloïdale après une lixiviation en batch est complexe car la nature et la taille des particules lixiviées peuvent être modifiées au cours de l'extraction. Ainsi une étude approfondie des modifications de la phase colloïdale suivant les conditions de lixiviation en batch a été menée au laboratoire et se trouve en annexe.

2.2.2 *Protocole de lixiviation en colonne*

Les colonnes utilisées sont des colonnes commerciales (GE Healthcare SR 25/45) de 2,5 cm de diamètre et 45 cm de longueur. Le volume de la cellule est ajustable à l'aide de deux pistons pourvus d'une grille fine afin de distribuer de façon homogène le fluide sur la surface du sol. Dans le cadre de cette étude, des colonnes de sol remanié saturées en eau ont été mises en place. Plusieurs techniques ont été testées afin de définir un protocole permettant de remplir de façon uniforme et répétitive la colonne. L'objectif est d'obtenir une densité apparente homogène semblable aux valeurs du terrain ($1,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Un remplissage par voie humide a été choisi. 180 g de sol ont été mélangés à de l'eau de pluie afin de saturer la solution. Le mélange obtenu a ensuite été introduit dans la colonne. Après environ 24h, l'eau a percolé et la colonne a pu être utilisée. Lors des expériences en colonne, l'eau de pluie

synthétique a été injectée à raison de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et une longueur de colonne de 21 cm a été choisie afin d'obtenir une longueur suffisante pour simuler le transport dans un sol tout en gardant un temps d'expérimentation raisonnable.

La colonne est intégrée à un système commercial AKTA (GE Healthcare) qui comprend une pompe, une boucle d'injection et différents détecteurs en ligne: dans notre cas, deux conductimètres (un en entrée de colonne et un en sortie), un pH-mètre et un détecteur UV. La figure 7 représente une photo du dispositif expérimental.

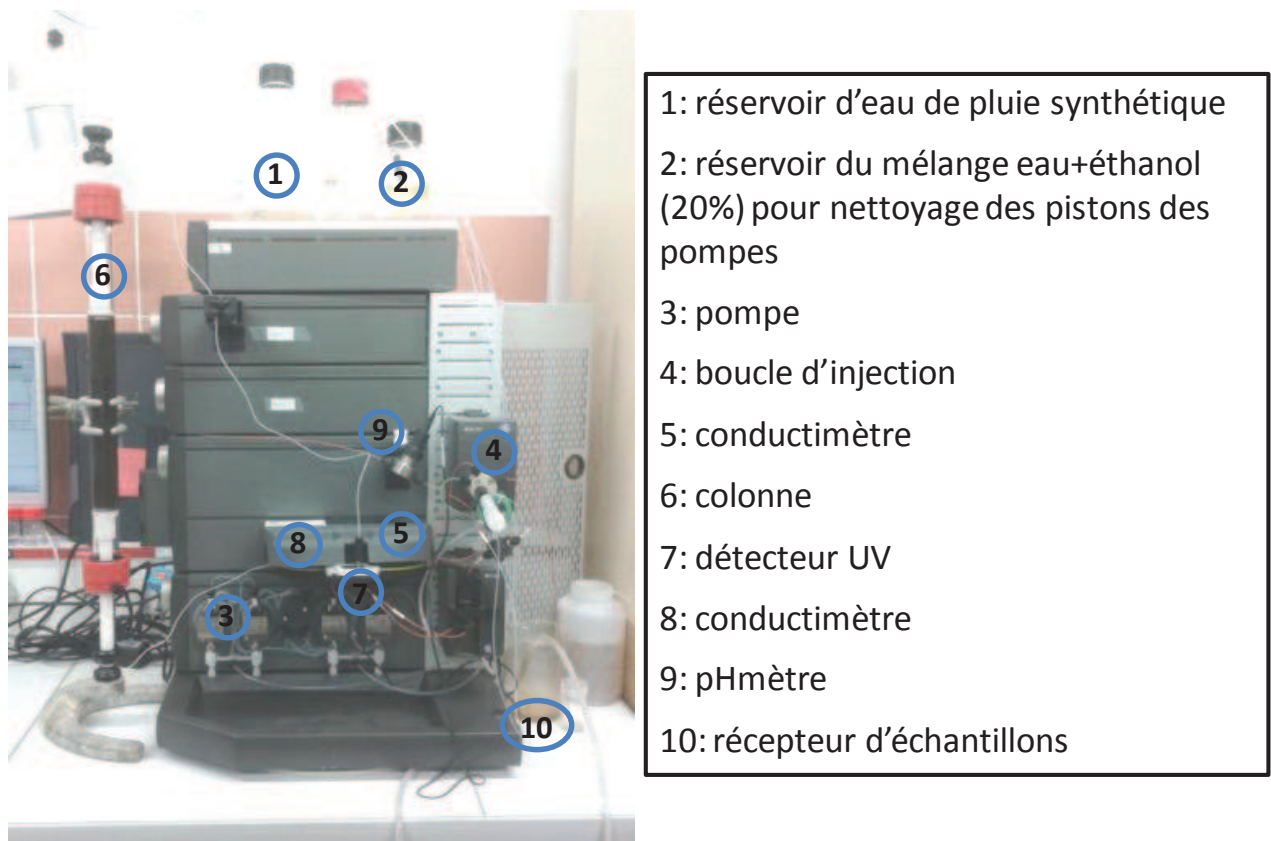


Figure 7: dispositif expérimental utilisé pour les expériences en colonne.

Le choix du traceur s'est porté sur une solution de chlorure de sodium à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ afin de pouvoir facilement détecter son entrée et sa sortie de colonne grâce à l'enregistrement en ligne de la conductivité. Le traceur n'a été utilisé que pour déterminer le volume poral et donc la porosité efficace du matériau sableux. Les expériences de lixiviation avec le chlorure de sodium ont été effectuées sur une colonne vierge afin d'éviter toute modification des phases organiques ou minérales du sol après l'introduction d'un excès d'ions sodium. La figure 8

représente la conductivité en entrée et en sortie de colonne après une injection créneau du traceur (test réalisé plusieurs fois pour s'assurer de la répétabilité du remplissage).

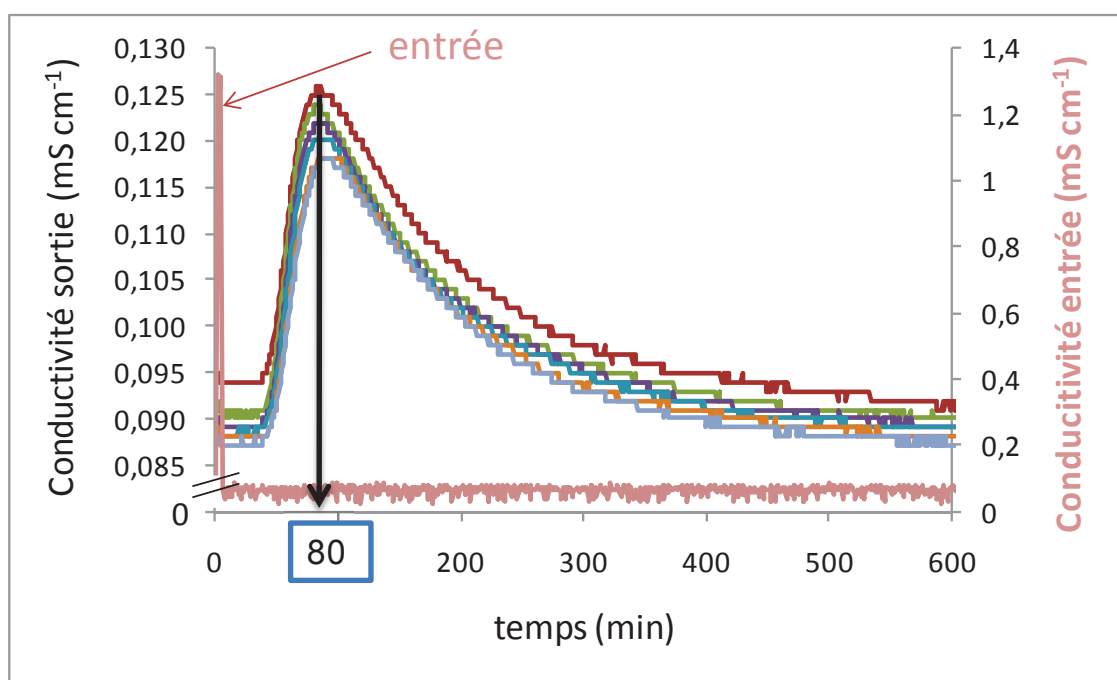


Figure 8 : injection d'un traceur dans une colonne de sable, suivi par conductimétrie.

Le temps de sortie du traceur de 80 min permet de calculer le volume des pores et donc la porosité ω comme indiqué dans l'équation I.4. Avec un débit de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, la porosité calculée est de 39 % ce qui est cohérent pour un sol sableux. L'allure des courbes en sortie, en particulier l'asymétrie marquée de la courbe de percée, sera discutée dans le chapitre 4.

3. Réactifs et préparations des échantillons

3.1 Produits chimiques

L'eau ultra-pure utilisée est produite par un système Milli-Q (Millipore system, USA). Les sels ayant servi à créer l'eau de pluie synthétique ont été produits par Sigma Aldrich. L'uranium commercial ayant permis le dopage des sols est une solution de nitrate d'uranyle (SCP Science, Plasma Cal). Pour les analyses de fractionnement par couplage flux-force, du nitrate d'ammonium (Baker, Phillipsburg, USA) a été utilisé pour la phase mobile et l'étalonnage en rayon hydrodynamique des particules a été effectué à l'aide de billes de polystyrène étalonnées en taille (20, 50, 80, 125, 200, 400 nm de diamètre) (Duke Scientific Corporation, Fremont, USA). Enfin, les étalons en carbone total et inorganique pour les

mesures par COTmètre sont respectivement des solutions d'hydrogénophthalate de potassium et de sodium (Nacalai tesque, Kyoto, Japon).

3.2 Mesure des différents paramètres chimiques

3.2.1 *pH*

Deux types de mesures de pH ont été effectués : sur le terrain à l'aide d'une sonde multiparamètre YSI 6920-V2 (YSI Inc., Yellow Springs, Ohio, USA), et en laboratoire en ligne en sortie de colonne à l'aide d'un pHmètre (monitor pH/C 900, GE Healthcare).

3.2.2 *Conductivité*

Des mesures de la conductivité sur terrain et en laboratoire ont été réalisées avec deux sondes différentes. Sur le terrain, la conductivité a été mesurée à l'aide d'une sonde multiparamètre YSI 6920-V2 (YSI Inc., Yellow Springs, Ohio, USA) qui, grâce à une mesure couplée avec la température, donne une valeur corrigée en fonction de la température. En laboratoire, la mesure de la conductivité en ligne en entrée et en sortie de colonne a été effectuée à l'aide d'une sonde « monitor pH/C 900 » (GE Healthcare).

3.3.3 *Potentiel redox*

Sur le terrain, le potentiel redox a été mesuré à l'aide d'une sonde multiparamètre YSI 6920-V2 V2 (YSI Inc., Yellow Springs, Ohio, USA) munit d'une électrode de référence Ag/AgCl. La valeur obtenue doit ensuite être corrigée pour tenir compte des variations de pH et de température (T) et obtenir ainsi une valeur exprimée par rapport à l'électrode normale à hydrogène suivant la loi de Bohn (Bohn, 1970) :

$$E_h = E_{\text{mesuré}} + 230 - 0,76 (T - 25) + 60 (pH - 7)$$

Eq : II.1

3.3 Mise en solution des sols et des eaux brutes

La concentration totale en uranium dans les sols et les eaux du site a été déterminée après attaque acide assistée par un système micro-ondes (Ethos touch control, Milestone GmbH, Shelton, USA). Une masse de 0,2 g de sol est mise en solution par un mélange constitué de 5 mL d'acide nitrique (65 %, Atlantic labo, Bruges, Belgique), 5 mL de peroxyde d'hydrogène (30 %, Atlantic labo, Bruges, Belgique) et 2 mL d'acide fluorhydrique (60 %, Atlantic labo, Bruges, Belgique). La mise en solution est réalisée en deux étapes comme décrit dans Tolu et al., (2011) : tout d'abord la température augmente de 0 à 200°C pendant 20 minutes, puis la

température est maintenue à 200°C pendant 20 minutes. Pendant ces deux étapes, le four micro-onde fournit une puissance de 1000 W. Après mise en solution complète, la solution obtenue est diluée dans 50 mL d'eau ultra-pure.

3.4 Dopage du sol

Le protocole de dopage des sols en uranium utilisé est inspiré de celui proposé par Le Cointe (2011). Une solution de nitrate d'uranyle à 6 mg.L⁻¹ est ajoutée à 50 g de sol dans un rapport Liquide/Solide égal à 1. Le mélange est agité pendant 6 jours afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique (Montavon, 2004). Puis, afin d'extraire la solution en surplus, le mélange est centrifugé à 4500 tours par minute pendant 30 minutes. L'eau de pluie synthétique est ensuite ajoutée au sol dopé et la procédure « standard » de batch est ensuite effectuée.

3.5 Filtration et ultrafiltration des échantillons

Les lixiviats de sol et les eaux ont été filtrés sous vide successivement à 1,2 µm et 0,45 µm puis ultra-filtrés à 10 kDa. Les filtres utilisés de diamètre 47 mm sont en acétate de cellulose (Sartorius AG, Goettingen, Allemagne). A chaque filtration, des « blancs procédés » qui permettent, en remplaçant l'échantillon par de l'eau dé-ionisée, d'estimer une éventuelle contamination apportée lors du traitement de l'échantillon, par les réactifs et matériels utilisés ont été effectués.

3.6 Purification chimique des échantillons pour l'analyse isotopique

Avant d'analyser les échantillons par ICP-MS pour déterminer les concentrations des différents isotopes de l'uranium, les échantillons doivent être chimiquement purifiés afin de ne conserver que la fraction contenant l'uranium. Ce processus s'effectue en colonne sur une résine (AG1X8) d'après le protocole ci-dessous.

Un traceur est préalablement injecté dans l'échantillon, il s'agit du ²³³U (isotope non naturel donc non présent dans l'échantillon initialement) puis le mélange est évaporé à 120°C. Le résidu est repris dans 4 mL de HCl concentré et injecté en tête d'une colonne précédemment lavée et conditionnée par HCl concentré. La colonne est ensuite rincée avec différentes concentrations de HCl (9 mol.L⁻¹ et 2,5 mol.L⁻¹) afin d'éliminer tous les composés autres que l'uranium qui est finalement élué avec une solution de HCl à 0,1 mol.L⁻¹. La fraction finale est évaporée à sec à 150° puis reprise par du HNO₃ à 2 %. Les échantillons sont ensuite dilués pour analyse par spectrométrie de masse atomique ICP-MS quadripolaire en utilisant une méthode d'analyse optimisée pour la mesure des rapports isotopiques de l'uranium (Pointurier et al., 2008).

4. Caractérisation physico-chimique des échantillons environnementaux

4.1 COTmètre

Le carbone organique total (COT) est obtenu par différence des mesures du carbone total (CT) et du carbone inorganique (CI) déterminées par un COTmètre (Shimadzu TOC –V-SCN). L'oxydation thermique produite par cet appareil, permet une oxydation totale de la matière organique. La figure 9 représente un schéma simplifié du COTmètre d'après Petitjean et al., (2004).

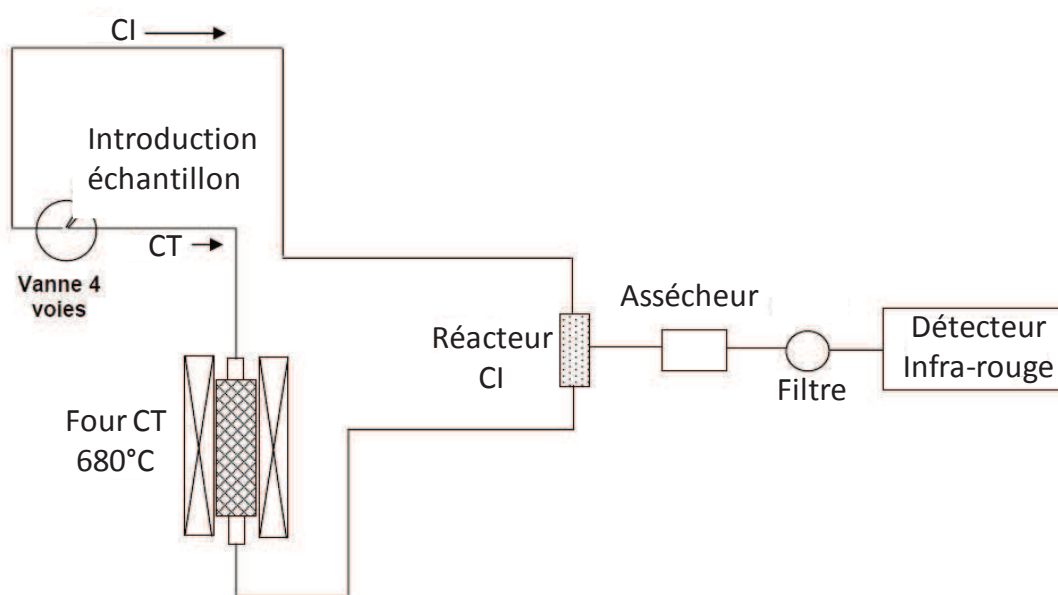


Figure 9: schéma de fonctionnement du COTmètre d'après Petitjean (2004).

Quatre étapes sont nécessaires pour réaliser les mesures de CT et de CI :

- Tout d'abord, l'échantillon est introduit dans un tube de quartz rempli d'un catalyseur de platine et placé à l'intérieur d'un four chauffé à 680°C. Ainsi, la totalité du carbone présent est vaporisé et transformé en dioxyde de carbone.
- Le CO₂ formé est alors purgé et transféré à l'aide d'un gaz vecteur (dioxygène) via un système d'assèchement à un détecteur infrarouge non dispersif (IRND). Ce détecteur permet d'obtenir une réponse proportionnelle à la concentration en CT de l'échantillon.
- Une autre fraction de l'échantillon est ensuite prélevée et envoyée directement dans un réacteur CI contenant de l'acide phosphorique où le carbone inorganique est transformé en CO₂.
- Le CO₂ est comme précédemment envoyé après assèchement au détecteur IRND pour obtenir la valeur du CI de l'échantillon.

4.2 La spectrométrie de masse atomique

La spectrométrie de masse à source d'ionisation par plasma induit (ICP-MS) permet de séparer les ions suivant leur rapport masse sur charge, et permet ainsi une détection multi-élémentaire et multi-isotope. Une représentation schématique d'un ICP-MS est donnée en figure 10.

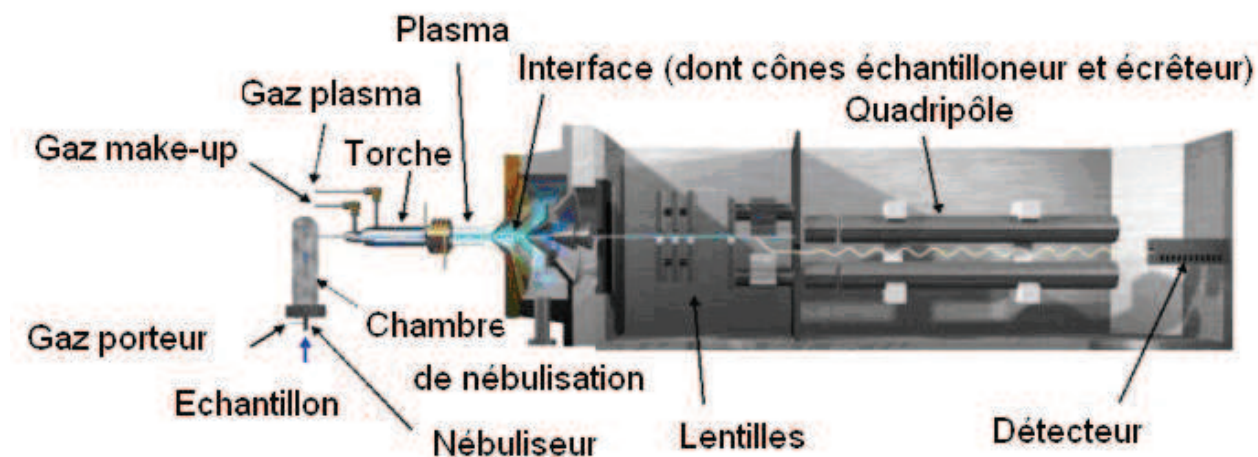


Figure 10: représentation schématique simplifiée d'un ICP-MS (Agilent Technologies, 2005).

L'analyse se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, les échantillons aqueux sont nébulisés et donc transformés en aérosol. Les plus grosses gouttelettes sont drainées alors que les plus petites sont portées par un gaz porteur (en général l'argon) vers la torche à plasma. L'échantillon dans le plasma d'argon est alors désolvaté, vaporisé, atomisé et partiellement ionisé. Le plasma est créé par couplage inductif : l'alimentation en courant haute fréquence d'une spire à induction produit un champ magnétique dans l'axe de la spire, au milieu de laquelle est positionnée une torche en quartz traversée par un flux de gaz plasmagène (argon). Sous l'effet du champ magnétique, les électrons produits par une électrode à l'intérieur du flux d'argon entrent en précession autour de l'axe du champ magnétique et augmentent très rapidement la température du gaz par collisions multiples jusqu'à la création, en quelques secondes, d'un plasma à haute température (plusieurs milliers de K). Les ions sont ensuite transférés du plasma (où ils se trouvent à la pression atmosphérique) à l'analyseur (se trouvant sous vide) par le biais d'une interface constituée de deux cônes (échantillonneur et écorceur). Enfin la séparation selon le rapport masse sur charge des ions est effectuée, dans notre cas, par un analyseur quadripôle. Cet analyseur est composé de quatre barreaux métalliques soumis à des potentiels électriques comportant une composante continue et une composante

alternative. Ces barreaux métalliques sont situés de part et d'autre de la trajectoire des ions. Ces derniers sont alors séparés les uns des autres suivant la tension appliquée, en fonction de leur rapport masse sur charge. Les ions ayant le même rapport masse/charge sont comptés par un détecteur, ici une cage de Faraday.

4.3 Diffusion de lumière statique

La diffusion de lumière statique (DLS) est une technique couramment utilisée pour déterminer la taille de particules allant du nanomètre au micromètre. Le principe de l'analyse en DLS repose sur l'analyse des fluctuations de la lumière diffusée causées par le mouvement brownien des particules en suspension en fonction du temps et pour un angle donné. La figure 11 présente schématiquement le principe de mesure en DLS.

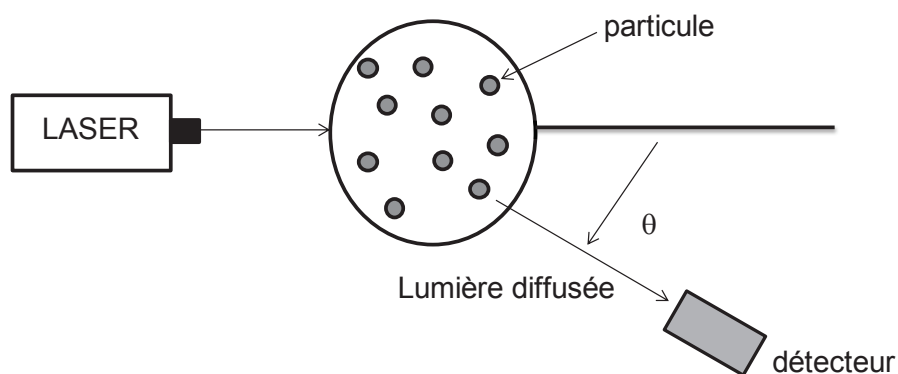


Figure 11: principe de mesure en diffusion de lumière statique (DLS).

Le mouvement brownien est défini par le mouvement aléatoire d'une particule immergée soumise à aucune autre interaction que des chocs avec les molécules environnantes. Plus le mouvement est rapide, plus les particules sont de petite taille, et inversement, plus le mouvement brownien est lent, plus les particules ont une taille importante. La grandeur mesurée par cette technique est le rayon hydrodynamique qui correspond au rayon d'une sphère théorique qui aurait le même coefficient de diffusion que la particule. Cette grandeur prend en compte à la fois la dimension de la particule et sa couche d'hydratation.

4.4 Fractionnement par couplage flux force

Le fractionnement par couplage flux force (FFF) est une technique séparative développée à l'Université de l'Utah (Salt Lake City, USA) par Giddings il y a environ quarante ans (Giddings et al., 1976).

4.4.1 Principe de fonctionnement

Cette technique permet de séparer en ligne des particules en fonction de leur taille par l'application d'un champ de force perpendiculaire au flux de phase mobile, mobilisant les solutés. Ce champ de force peut être de différente nature (thermique, centrifuge, électrique, fluidique...). Le déplacement des solutés dépend de leur réponse à ce champ de force. La technique de fractionnement par couplage flux force la plus couramment utilisée pour la séparation et l'étude d'échantillons environnementaux est le «Flow Field Flow Fractionation, FI-FFF» c'est-à-dire que le champ de force appliqué est fluidique. Le FI-FFF peut être symétrique ou asymétrique. Le FI-FFF asymétrique (As-FI-FFF) est la technique la plus utilisée car elle permet de diminuer la dilution de l'échantillon dans le canal. L'appareillage du FI-FFF se compose d'un canal dans lequel circule le flux de phase mobile. L'épaisseur du canal est définie par un film espaceur situé entre deux blocs en matériau inerte, celui du dessus étant imperméable dans le cas d'un As-FI-FFF, alors que le bloc inférieur est perméable et constitué d'un fritté. La paroi d'accumulation permet de retenir dans le canal les analytes dont la taille dépasse le seuil de filtration de la membrane d'ultrafiltration qui recouvre le bloc inférieur. La figure 12 représente les différentes parties d'un canal FFF.

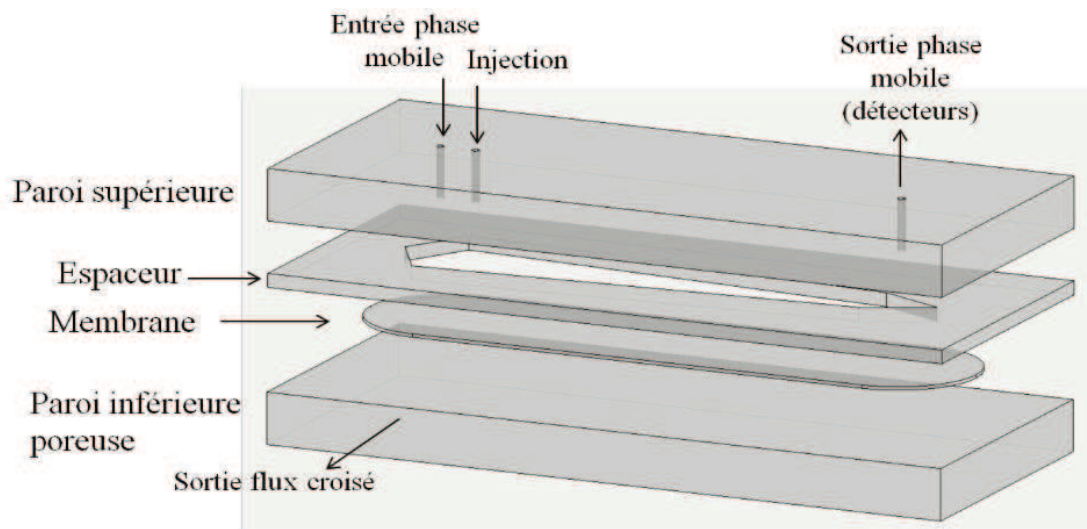


Figure 12: représentation schématique d'un canal FFF.

Dans le canal, le flux de phase mobile est parabolique, c'est-à-dire maximum au centre du canal et minimum contre les parois. Dans le cas d'un FI-FFF, la séparation en taille des particules se fait sous l'effet combiné du champ de force fluidique perpendiculaire au flux de phase mobile et de la force de diffusion propre à chaque analyte. Le champ de flux croisé est généré par une différence de pression à travers le bloc inférieur et la membrane. Les plus

petites particules, qui présentent un coefficient de diffusion plus important, se retrouvent plus au centre dans le canal et sont donc éluées plus vite. Ce mode d'éluéon est appelé « mode normal ». La figure 13 représente ce principe de séparation.

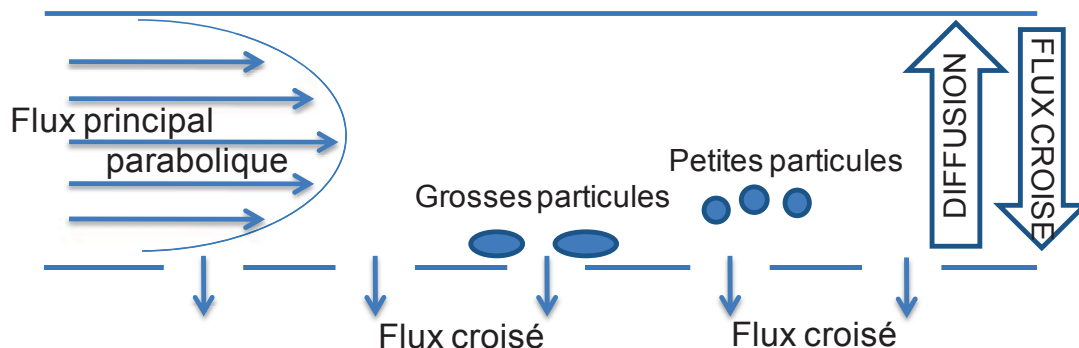


Figure 13: principe de séparation en mode normal pour un As-FI-FFF.

Il existe deux autres modes d'éluéon, le « mode inverse » et le « mode inertiel ». Le premier, appelé aussi « mode sphérique » a lieu dans le cas d'analyse de particules de taille importante (de l'ordre de quelques micromètres). Dans ce cas, l'entraînement du flux croisé devient prépondérant sur la diffusion, les analytes restant donc sur la paroi d'accumulation, ce sont les particules de taille plus importante qui seront éluées en premier, leur centre de masse étant plus proche du centre du canal. Le second mode, appelé aussi « mode hyperlayer » se produit pour l'analyse de particules de taille encore plus importante (plusieurs dizaines de micromètres). Plus les particules sont volumineuses, plus les forces de répulsion particules/paroi s'opposent au flux croisé, les analytes de plus grande taille seront donc élués en premier comme lors du « mode sphérique ». Ces deux modes ont été décrits à titre informatif mais n'interviennent pas au cours des expérimentations effectuées dans cette étude.

Néanmoins, quel que soit le mode d'éluéon, la séparation s'effectue sur environ 20 % de l'épaisseur du canal, donc près de la paroi d'accumulation (Schimpf et al., 2000).

4.4.2 Etapes du fractionnement

Plusieurs étapes sont nécessaires à la séparation des colloïdes en FI-FFF.

- « Injection + Focus » : l'échantillon est tout d'abord injecté et préconcentré en tête de canal à l'aide d'un flux plus important, opposé au flux principal dans le but d'éviter la dispersion longitudinale de l'échantillon dans le canal. L'échantillon est alors retenu sur la ligne de focus.

- « Focus + Relaxation » : après l'injection, l'échantillon est maintenu en position focus, afin qu'il se relaxe, c'est-à-dire que les analytes prennent leur position d'équilibre dans l'épaisseur du canal suivant leur capacité à diffuser à contre flux.
- « Elution » : le focus est stoppé, l'échantillon est alors élué et les analytes séparés suivant leur position dans l'épaisseur du canal.

4.4.3 Conditions analytiques utilisées

Différents paramètres influencent l'éluion et la séparation des analytes.

- Le temps de focus : un temps trop court (quelques secondes) ne permet pas une préconcentration et l'atteinte d'un état d'équilibre suffisant. Cependant, un temps trop long, (une dizaine de minutes) peut induire une perte des analytes par passage à travers la membrane ou par adsorption sur celle-ci et ainsi un faible taux de recouvrement (Schimpf et al., 2000).
- Le débit du flux principal : il permet de faire évoluer le profil parabolique et donc la vitesse d'éluion des analytes.
- Le débit du flux croisé : un débit trop fort peut produire une perte des solutés à travers la membrane ou des phénomènes d'adsorption sur celle-ci et donc encore une fois induire un faible taux de recouvrement. Cependant, un débit trop faible ne permet pas de retenir suffisamment les analytes dans le canal.
- L'épaisseur du canal : elle permet de faire évoluer le profil parabolique de la phase mobile en l'élargissant ou le rétrécissant. En effet, la hauteur d'une particule dans le canal n'étant fonction que de sa force de diffusion, celle-ci restera inchangée si le seul paramètre modifié est l'épaisseur du canal. Faire évoluer cette épaisseur permet donc d'appliquer à un analyte un flux de vitesse d'éluion plus ou moins grand sans changer les valeurs des flux.
- La membrane : sa nature et son seuil de coupure sont deux paramètres importants. Afin de minimiser les risques d'interactions solutés/membrane, des membranes de différentes densités de charges peuvent être utilisées. Pour l'étude de colloïdes environnementaux, les membranes en acétate de cellulose et cellulose régénérée semblent être les mieux adaptées

en raison de leur densité de charge importante permettant la répulsion de colloïdes souvent chargés négativement, évitant ainsi l'accumulation d'analytes sur la membrane.

- Le seuil de coupure est généralement compris entre 1 et 30 kDa. Cependant, un seuil de coupure faible (1 kDa) peut engendrer des problèmes de surpression et de fuite dans le canal, ainsi le seuil le plus utilisé est 10 kDa.
- La nature de la phase mobile : son rôle va être influencé par différents paramètres.
 - Un sel monovalent est utilisé de préférence pour diminuer le rayon hydrodynamique des analytes et donc leur temps de rétention (Schimpf et al., 2000).
 - Un faible pH peut engendrer la formation d'agrégats en diminuant la charge négative des analytes.
 - Une augmentation de la force ionique de la phase mobile va induire une diminution de la double couche électronique stabilisant les colloïdes et donc une diminution des forces de répulsion membrane/analyte, augmentant ainsi le temps de séjour des analytes dans le canal et/ou produisant des agglomérats diminuant ainsi le taux de recouvrement (Dubascoux, 2007).

D'après ces informations et après optimisation, les paramètres retenus dans cette étude sont récapitulés dans le tableau 4.

Tableau 4: conditions opératoires retenues pour l'analyse en As-FI-FFF.

Phase mobile (nature et concentration)	NH_4NO_3 10^{-4} mol.L ⁻¹
Epaisseur du canal	350 μm
Seuil de coupure de la membrane	10 kDa
Débit du flux principal	0,6 mL.min ⁻¹
Début du flux croisé	0,4 mL.min ⁻¹
Temps de focus	5 min
Temps d'élution	40 min

Le système As-FI-FFF utilisé est un « Eclipse 3 » (Wyatt Technology, Dernbach, Allemagne). L'injection des échantillons est réalisée à l'aide d'un système Agilent (Agilent Technologies,

Tokyo, Japon). Les membranes d'ultrafiltration utilisées sont en cellulose régénérée et proviennent de chez Wyatt Technology (Dernbach, Allemagne).

4.4.4. Détecteurs utilisés

Différents détecteurs peuvent être couplés en ligne après le fractionnement par FI-FFF. Dans le cas de cette étude, trois détecteurs ont été utilisés : un détecteur ultraviolet-visible (UV), un détecteur à diffusion de lumière statique multi-angles (MALS) et un spectromètre de masse atomique (ICPMS).

4.4.4.1 Le détecteur UV-visible

Le principe du détecteur UV-visible repose sur la capacité d'un analyte de passer d'un état fondamental à un état excité sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine allant du proche UV au très proche IR soit environ de 180 à 1100 nm. Ce changement d'état entraîne l'absorption du rayonnement par les molécules présentes dans l'échantillon. En général, ces molécules sont organiques (présence de noyaux aromatiques, de groupements aldéhydes, cétones...) mais des molécules inorganiques peuvent également répondre à ce détecteur. En effet, celui-ci est sensible à la turbidité d'un milieu et à la diffusion de la lumière induite. Ainsi, même si les colloïdes organiques sont le plus susceptibles d'absorber le rayonnement UV en raison de la présence de groupements aromatiques, l'interprétation des distributions du signal UV doit être effectuée avec précaution.

Ce détecteur présente toutefois les avantages d'être peu coûteux, et facile à mettre en œuvre et est ainsi très souvent utilisé en ligne avec le FFF pour l'analyse d'échantillons environnementaux. L'adsorption (A) est basée sur la loi de Beer-Lamber :

$$A = -\epsilon l c = -\log \frac{I}{I_0}$$

Eq : II.2

Avec : ϵ le coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot m^{-1}$), l la longueur de la cellule (cm), c la concentration de l'espèce ($mol \cdot L^{-1}$) et I et I_0 respectivement les intensités des lumières transmise et incidente.

La longueur d'onde d'absorbance retenue pour l'étude des composés organiques est de 254 nm (Lespes and Gigault, 2011).

4.4.4.2 Le détecteur à diffusion de lumière statique

Le principe de la diffusion de la lumière est basé sur le fait qu'un objet éclairé réémet de la lumière dans toutes les directions de l'espace. Suivant la taille de l'objet, la diffusion va être différente dans l'espace. En effet, pour un objet de taille inférieure à la longueur d'onde, la diffusion est isotrope c'est-à-dire uniforme dans l'espace, alors que pour un objet plus volumineux, la diffusion est anisotrope c'est-à-dire non uniforme dans l'espace. C'est cette dépendance angulaire qui va être utilisée dans le cas du détecteur à diffusion de lumière statique multi-angles (MALS), qui comme son nom l'indique, mesure l'intensité de la lumière réémise à différents angles. Cette répartition de la lumière réémise dépend de la taille de l'objet étudié. La figure 14 reprend le principe de détection du MALS.

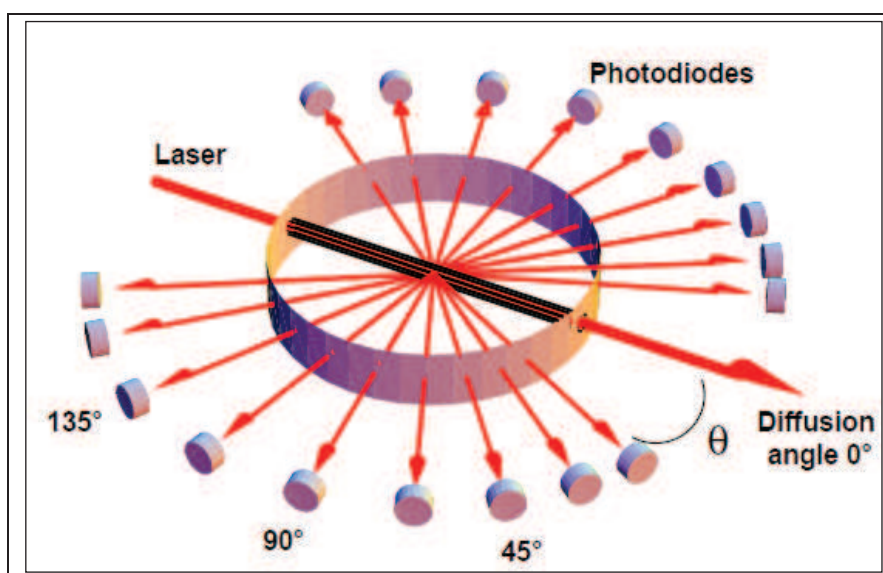


Figure 14: schéma de principe du détecteur MALS (cas de l'appareillage de Wyatt Technologies).

Le MALS permet donc d'obtenir une estimation de la taille des colloïdes en calculant leur rayon de giration R_g , fonction de la taille physique du colloïde pondérée par la distribution de masse autour de son centre de gravité. Ainsi, le MALS fournit un signal lié à la concentration et à la taille des colloïdes et permet également de vérifier l'efficacité du fractionnement en FI-FFF en obtenant la distribution en taille de l'échantillon.

4.4.4.3 La spectrométrie de masse atomique

L'ICP-MS peut aussi être utilisé en ligne en sortie du FI-FFF afin de suivre au cours du fractionnement les éléments associés à la phase colloïdale y compris les éléments traces en raison de sa sensibilité. Le premier couplage permettant la quantification élémentaire de

l'échantillon a été réalisé par Hassellöv et al. (1999). Depuis, ce couplage a été utilisé par de nombreux auteurs dans l'étude d'échantillons environnementaux, comme des eaux naturelles (El Hadri, 2012; Plathe, 2010; Stolpe et al., 2010), des lixiviats de sol (Claveranne-Lamolère, 2010; Dubascoux, 2007; Leshner, 2011) ou de compost (Bolea et al., 2006). Le couplage FI-FFF-ICP-MS peut nécessiter la pré-concentration de l'échantillon ou un volume d'injection plus important en raison de la forte dilution dans le canal du FI-FFF (Hassellöv et al., 1999; Lyvén et al., 2003; Stolpe et al., 2005). Cependant ce couplage permet également la quantification des éléments. Pour cela, dans le cadre de cette étude la méthode mise au point et validée par Dubascoux, (2007) a été utilisée. Concrètement le FFF est déconnecté de l'ICP-MS et remplacé par une pompe HPLC qui se trouve dans les mêmes conditions d'injection, de phase mobile et de débit que celles du FFF. Les solutions étalons sont alors injectées et permettent la quantification des éléments par étalonnage externe, la hauteur du signal étant proportionnelle à la quantité d'éléments injectée.

4.5. Modélisation

Les modèles réactifs de transport sont de plus en plus utilisés pour comprendre et prédire la migration des espèces dissoutes ou colloïdales dans les systèmes naturels. HYTEC est l'un de ces modèles couplés chimie-transport. HYTEC est une plate forme de simulation modulaire et évolutive avec un grand nombre de possibilités et un domaine d'application très large comme le stockage de déchets radioactifs, le stockage géologique de gaz, l'étude d'impact de dépôts polluants...

HYTEC est principalement composé d'un module hydrodynamique R_2D_2 et d'un module de réaction CHESS.

Le module R_2D_2 décrit l'écoulement de phases liquides (écoulements saturés, non-saturés, stationnaire transitoire), le transport de chaleur et le transport d'éléments en milieu poreux ou fracturé, en 1, 2 ou 3 dimensions.

Le module CHESS, acronyme de "Chemical Equilibrium of Species and Surfaces" simule les réactions chimiques et microbiologiques au sein de chaque maille du modèle. Les principales fonctions disponibles sont l'oxydoréduction, la précipitation, la dissolution de phases minérales, la complexation de surface, la complexation organique, l'échange ionique, et le calcul de la spéciation en solution. De plus, CHESS dispose d'une approche cinétique généralisée, applicable à toutes réactions. Ainsi, les principes de base utilisés par ce module sont : la conservation de la matière, la loi d'action de masse, l'électroneutralité, la cinétique

de dissolution et la précipitation. Les calculs chimiques font appel à une base de données thermodynamiques, la base de référence dérive de la base EQ3/6 pour les éléments majeurs et leurs minéraux et de la NEA pour l'uranium (Grenthe et al., 1992; Guillaumont et al., 2003). Actuellement 7 bases sont utilisables.

HYTEC est basé sur l'équation de transport réactif de convection-dispersion (eq I.6). De plus, son option en double porosité permet de prendre en compte une matrice immobile, c'est-à-dire des zones stagnantes.

Références bibliographiques

- Agence Française de NORmalisation (AFNOR), 2008. ISO 18772. Qualité du sol -- Lignes directrices relatives aux modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol.
- Agilent Technologies, 2005. ICP-MS: inductively coupled plasma mass spectrometry: a primer, 80p ed. Agilent Technologies.
- Bohn, G., 1970. Redox potentials. *Soil Sci.* 112, 39–45.
- Bolea, E., Gorriz, M.P., Bouby, M., Laborda, F., Castillo, J.R., Geckeis, H., 2006. Multielement characterization of metal-humic substances complexation by size exclusion chromatography, asymmetrical flow field-flow fractionation, ultrafiltration and inductively coupled plasma-mass spectrometry detection: A comparative approach. *J. Chromatogr. A* 1129, 236–246.
- Claveranne-Lamolère, C., 2010. Evaluation et caractérisation des interactions colloïdes-actinides dans les sols par une approche multi-technique: exemple de l'uranium en milieu carbonaté. Thèse de l'université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau.
- Crançon, P., 2001. Migration de l'uranium dans un podzol : le rôle des colloïdes dans la zone non saturée et la nappe ; application aux landes de Gascogne. Thèse de l'université Joseph-Fourier - Grenoble I.
- Crançon, P., Mangeret, A., De Windt, L., 2012. Assessing migration of uranium through chalk substrate: field study and reactive transport modelling. *Int. J. Environ. Pollut. Remediat.* 1, 59–66.
- Crançon, P., Pili, E., Charlet, L., 2010. Uranium facilitated transport by water-dispersible colloids in field and soil columns. *Sci. Total Environ.* 408, 2118–2128.
- Davies, C.M., Ferguson, C.M., Kaucner, C., Krogh, M., Altavilla, N., Deere, D.A., Ashbolt, N.J., 2004. Dispersion and Transport of *Cryptosporidium* Oocysts from Fecal Pats under Simulated Rainfall Events. *Appl. Environ. Microbiol.* 70, 1151–1159.
- Dubascoux, S., 2007. Développement d'une méthode de fractionnement par couplage flux force (FFF) multi détection pour la caractérisation de colloïdes naturels. Thèse de l'université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau.
- El Hadri, H., 2012. Pollution diffuse des sols par le cuivre et impacts environnementaux liés aux pratiques viticoles. Thèse de l'université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Giddings, J.C., Yang, F.J., Myers, M.N., 1976. Flow-field-flow fractionation: a versatile new separation method. *Science* 193, 1244–1245.
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J., Lemire, R., Muller, A.B., Nguyen-Trung Cregu, C., Wanner, H., 1992. Chemical thermodynamics of uranium, 744p ed. North-Holland.

- Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H., 2003. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Volume 5, 1st ed, OCDE/NEA. Elsevier Science.
- Hassellöv, M., Lyvén, B., Haraldsson, C., Sirinawin, W., 1999. Determination of Continuous Size and Trace Element Distribution of Colloidal Material in Natural Water by On-Line Coupling of Flow Field-Flow Fractionation with ICPMS. *Anal. Chem.* 71, 3497–3502.
- Kammer, F. von der, 2004. Characterization of environmental colloids applying field-flow fractionation multi detection analysis with emphasis on light scattering techniques. Thèse de Hamburg University of Technology (TUHH).
- Le Cointe, P., 2011. Impact des colloïdes sur le transport de l'Uranium appliqué à la nappe phréatique du Centre de Stockage FMA de l'Aube. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Fontainebleau.
- Leshner, E., 2011. Development and application of flow field flow fractionation inductively coupled plasma mass spectrometry for analysis of uranium speciation and transport in the presence of nanoparticulate ligands. Thèse du Colorado school of Mines, Golden, Colorado.
- Lespes, G., Gigault, J., 2011. Hyphenated analytical techniques for multidimensional characterisation of submicron particles: A review. *Anal. Chim. Acta* 692, 26–41.
- Lyvén, B., Hassellöv, M., Turner, D.R., Haraldsson, C., Andersson, K., 2003. Competition between iron- and carbon-based colloidal carriers for trace metals in a freshwater assessed using flow field-flow fractionation coupled to ICPMS. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3791–3802.
- Montavon, G., 2004. Etude de la sorption d'éléments chimiques toxiques et de radionucléides sur des sables Aptiens (No. Tech. Rep. SUR RP 0SUB 03-005). Subatech ANDRA.
- Petitjean, P., Henin, O., Gruau, G., 2004. Dosage du carbone organique dissous dans les eaux naturelles - Intérêt, Principe, Mise en Œuvre et Précautions Opératoires. Cahiers techniques de Géosciences Rennes n°3.
- Plathe, K.L., 2010. Nanoparticle - Heavy Metal Associations in River Sediments. Thèse de l'université du Virginia Polytechnic Institute.
- Pointurier, F., Hubert, A., Baglan, N., Hémet, P., 2008. Evaluation of a new generation quadrupole-based ICP-MS for uranium isotopic measurements in environmental samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 276, 505–511.
- Schimpf, M., Caldwell, K., Giddings, J.C., 2000. *Field Flow Fractionation Handbook*. Wiley Interscience Ed.
- Stolpe, B., Guo, L., Shiller, A.M., Hassellöv, M., 2010. Size and composition of colloidal organic matter and trace elements in the Mississippi River, Pearl River and the northern Gulf of Mexico, as characterized by flow field-flow fractionation. *Mar. Chem.* 118, 119–128.

- Stolpe, B., Hassellöv, M., Andersson, K., Turner, D.R., 2005. High resolution ICPMS as an on-line detector for flow field-flow fractionation; multi-element determination of colloidal size distributions in a natural water sample. *Anal. Chim. Acta* 535, 109–121.
- Tolu, J., Le Hécho, I., Bueno, M., Thiry, Y., Potin-Gautier, M., 2011. Selenium speciation analysis at trace level in soils. *Anal. Chim. Acta* 684, 126–133.

Chapitre III :

Associations uranium-colloïdes sur le site d'étude

“Isotopic investigation of the colloidal mobility of
depleted uranium in a podzolic soil”

*Article publié dans Chemosphère
(Décembre 2013 – DOI 10.1016)*

Les apports anthropogénique d'uranium dans l'environnement peuvent avoir des conséquences sur la santé humaine. La migration de cet élément doit donc être étudiée. Or, celle-ci dépend en partie du transport par les colloïdes. Cependant, les associations uranium-colloïdes sont mal connues. De plus, elles dépendent des conditions géo-chimiques du milieu. L'objectif des travaux décrits dans ce chapitre est d'établir un état des lieux du site étudié, en déterminant la proportion d'uranium présente dans les fractions colloïdales des eaux superficielles, souterraines et des lixiviats de sol. La finalité de l'étude est de déterminer aussi complètement que possible le rôle des colloïdes dans la mobilisation et dans la migration de l'uranium sur un site contaminé. Pour cela, des expérimentations ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE) de l'Université de Pau et de Pays de l'Adour (UPPA) en s'appuyant sur les techniques d'ultrafiltration et de lixiviation statique en batch. Pour compléter l'étude, des mesures isotopiques ont été réalisées au CEA afin de prendre en compte la nature de l'uranium lixivié (naturel ou anthropique). Ce travail est présenté sous la forme d'un article « Isotopic investigation of the colloidal mobility of depleted uranium in a podzolic soil » publié dans le journal Chemosphère en décembre 2013.

Abstract

The mobility and colloidal migration of uranium were investigated in a soil where limited amounts of anthropogenic uranium (depleted in the ^{235}U isotope) were deposited, adding to the naturally occurring uranium. The colloidal fraction was assumed to correspond to the operational fraction between 10 kDa and 1.2 μm after (ultra)filtration. Experimental leaching tests indicate that approximately 8 to 15 % of uranium is desorbed from the soil. Significant enrichment of the leachate in the depleted uranium (DU) content indicates that uranium from recent anthropogenic DU deposit is weakly bound to soil aggregates and more mobile than geologically occurring natural uranium (NU). Moreover, 80 % of uranium in leachates was located in the colloidal fractions. Nevertheless, the percentage of DU in the colloidal and dissolved fractions suggests that NU is mainly associated with the non-mobile coarser fractions of the soil. A field investigation revealed that the calculated percentages of DU in soil and groundwater samples result in the enhanced mobility of uranium downstream from the deposit area. Colloidal uranium represents between 10 and 32 % of uranium in surface water and between 68 and 90 % of uranium in groundwater where physicochemical parameters are similar to those of the leachates. Finally, as observed in batch leaching tests, the colloidal fractions of groundwater contain slightly less DU than the dissolved fraction, indicating that DU is primarily associated with macromolecules in dissolved fraction.

1. Introduction

Uranium is a natural trace element present in the environment and can be introduced by human activities, including agriculture, uranium mining, nuclear industry or military applications (Garnier-Laplace et al., 2001). Natural uranium (NU) is primarily composed of three isotopes, namely ^{234}U , ^{235}U and ^{238}U , with well-known relative abundances (Table 1). ^{236}U , produced through neutron capture by ^{235}U , occurs as a minor isotope ($^{236}\text{U}/^{238}\text{U} < 10^{-8} \%$). Types of depleted uranium (DU) are distinguishable by their isotopic and trace element compositions as signatures of their “nuclear history” (Hamilton, 2001). Of these types, two are used in shielding, armor-piercing munitions, or for diverse civilian and military purposes: i) Natural Depleted Uranium (NDU), a waste product remaining after extraction of the fissile isotope ^{235}U from natural uranium during enrichment processes, and ii) Reprocessed Depleted Uranium (RDU), a waste product remaining after reprocessing of nuclear fuel from various types of reactors using either natural or enriched uranium as an energy source (Hamilton, 2001; Trueman et al., 2004). Like ^{236}U is produced during nuclear fission, RDU contains therefore ^{236}U in detectable quantity. This allows to identify RDU as a component of a commercially available standard solution of uranium (Richter et al., 1999b), making ^{236}U a convenient tracer for laboratory column and batch experiments mixing natural uranium and DU sources. The typical isotopic compositions for uranium in NDU and RDU are presented in Table 1.

Table 1: typical relative mass abundances, m_i^k , for uranium isotopes in natural uranium and in natural and reprocessed depleted uranium (DU) sources issued from the nuclear fuel cycle.

<u>Isotope k</u>	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	Reference
	(mass. %) m_i^{234}	(mass. %) m_i^{235}	(mass. %) m_i^{236}	
<u>Uranium type i</u>				
Natural U	0.0055	0.72	10^{-8} - 10^{-10}	(Buchholz et al., 2007a; Richter et al., 1999a; Zhao et al., 1994)
Non -Reprocessed DU (NDU)	0.001	0.2	$< 10^{-3}$	(Bleise et al., 2003; Oliver et al., 2008b; Richter et al., 1999b; Trueman et al., 2004)
Reprocessed DU (RDU)	0.001	0.2 - 0.3	$> 2 \cdot 10^{-3}$	(Danesi et al., 2003; Jia et al., 2006; Richter et al., 1999b;)

Fractionation of uranium isotopes exists in natural environments in relation to low-temperature hydrothermal redox processes, as observed in marine environments, uranium ores or speleothems. The anaerobic reduction of some soluble U (VI) species into insoluble U (IV) species in anoxic to euxinic (sulphidic) conditions is likely to induce fractionation of heavy U isotopes in precipitates, leading to $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ variations below 10^{-5} (Weyer et al., 2008; Brennecke et al., 2010). This indicates that natural fractionation of U isotopes is negligible in comparison with the differences in isotopic composition of NU, NDU and RDU. Therefore, the isotopic composition of uranium is a powerful tool for radiological survey and impact assessment after DU contamination in soil or plants (Sansone et al., 2001; UNEP, 2001).

Many studies have examined the properties, use, health effects and mobility of DU (Bleise et al., 2003; Briner, 2010; Handley-Sidhu et al., 2010; Graham et al., 2011). However, the role of colloids in the mobility of uranium in the environment is not completely understood. The reduced mobility of uranium in soils and groundwater is mainly observed when the system is at thermodynamic equilibrium or under steady-state flow (Barnett et al., 2000; Donat, 2010). Sorption onto mineral surfaces is then implicated as mediating this reduced mobility. However, it is now recognized that colloids act as vehicles for a rapid and long-range migration of uranium in subsurface and ground waters (Artinger et al., 2002; Mibus et al., 2007). The presence of colloids in the environment warrants their consideration in the study of uranium mobility. Inorganic colloids can play a major role in colloidal transport processes (Jackson et al., 2005, Claveranne-Lamolère, 2010). Moreover, the colloidal organic complexes can enhance uranium migration (Ranville et al., 2007; Graham et al., 2008; Crançon et al., 2010; Bryan et al., 2012). Additionally, humic substances can be adsorbed onto soil nanominerals, forming organic coatings that are likely to change their charge and reactivity toward uranium (Labonne-Wall et al., 1997; Murphy et al., 1992; Shen, 1999). However, interactions between uranium and colloids are site-specific, and the proportions of total uranium associated with colloids ranges from 0 % to 100 % (Bednar et al., 2007; Arnold et al., 2011). Moreover, the proportion of remobilized uranium may be increased in soil or interstitial waters when changes arise in flow velocity or water chemistry. For example, a drop in ionic strength may lead to a partial reversibility of the sorption reactions or limited remobilization of the uranium bound to colloids (Gabriel, 1998; Crançon et al., 2010). Therefore, the acquisition of data under controlled conditions is important to further understand the fate of uranium in environmental media.

The aim of this study was to determine the role of the colloidal phase on the mobilization and mobility of uranium in a podzolic soil. Site investigations were conducted in a soil where limited amounts of DU were deposited, adding to the naturally occurring uranium. To examine the mobilization processes for uranium in soil, laboratory batch leaching experiments were conducted using a common isotopic uranium spiking method, which is fast and easy to conduct with controlled and repeatable experimental conditions. In addition, on-site mobility of uranium was assessed from groundwater and surface water sampling and uranium isotope analysis.

2. Materials and methods

2.1 Field work

The study site is located in the wetlands of Landes Gascony, France. Pyrotechnic experiments in the context of military activities using DU have led to metallic deposits on the surface of a podzolic soil situated on poorly mineralized fluvio-eolian sands. These deposits were then continuously exposed to weathering. The studied soil area overlies a surficial and shallow sandy aquifer. The main chemical and mineralogical properties of the soil and aquifer were previously reported (Crançon and van der Lee, 2003). The soil (taken outside of the DU-deposition area) exhibited a low NU content (typically lower than 1 mg kg^{-1} , which is typical of the NU background concentration for this region) and strong spatial and vertical homogeneity, except in spodic horizons where the uranium content can reach approximately 4 mg kg^{-1} (Crançon et al., 2010). The regional geochemical background in subsurface and ground waters is characterized by very low uranium concentrations, typically lower than $0.1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. These values are among the lowest found in natural waters (Reimann and Caritat, 1998). Figure 1 depicts a map of the site and sampling points.

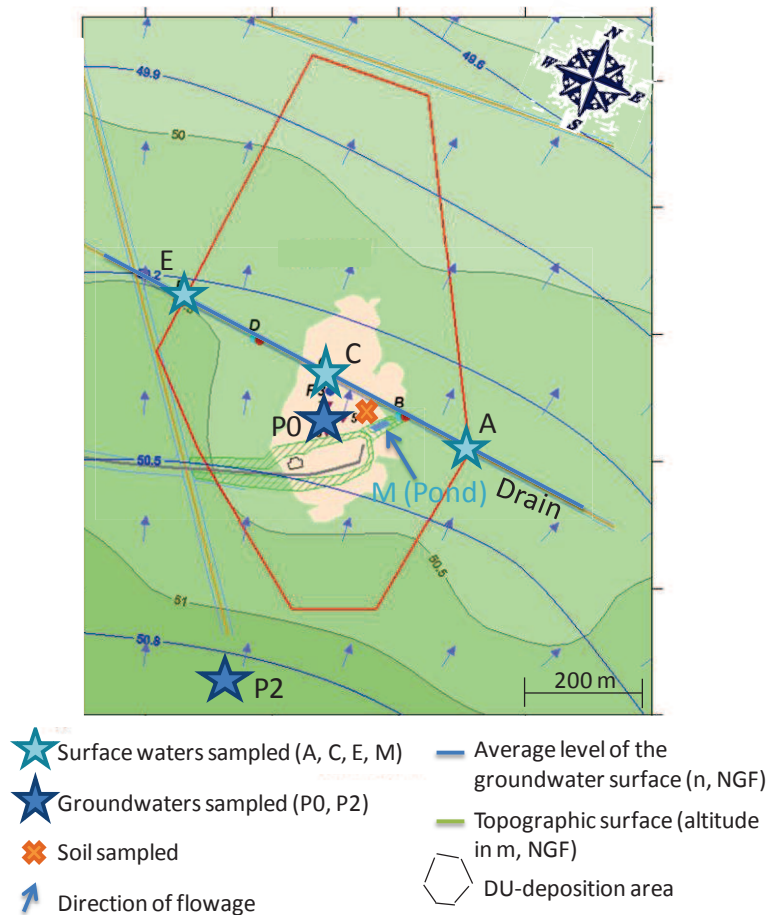


Figure 1: synthetic map of the study site and location of water samples.

The DU content in soil decreases sharply with depth. An artificial pond (point M) is located close to a drain crossing the DU-deposition area from east to west (Figure 1). The pond and the drain are supplied by the drainage of soils and a shallow aquifer. The drain may be occasionally fed by the pond water at the specific junction location.

Surface and subsurface water samples were collected from the DU-deposition area in ponds, drains and boreholes during a high flow period. 2 L of water were collected for each sample in square bottle 1 L HDPE, and stored at 2°C until analysis. Pond water samples (point M) were collected in the immediate surroundings of the DU-deposition area. Drain water samples were collected upstream (point A), in the DU-deposition area (point C) and downstream (point E) of the site. Groundwater was sampled upstream (borehole P2, standing for geochemical background and also acting as a control site) and in the immediate surroundings (borehole P0) of the DU-deposition area at about 30 cm depth. Boreholes designed for site monitoring are approximately 15 years old.

O horizons are quite inexistent in the soils from the studies site. Soil samples were collected in the DU-deposition area (Figure 1) in horizon E (the most surficial soil horizon) at around

40 cm depth. For that, a 1-m deep vertical trench was dug. Soil samples were stored at a temperature of 5°C in plastic bags.

2.2 Samples analysis

For sample filtration, regenerated cellulose filters with a 1.2- μm cut off from Millipore (Bedford, MA, USA) were used as separation between particular and colloidal fraction. Ultrafiltration was performed to separate the colloidal and dissolved phases using 10-kDa cellulose triacetate filters (Sartorius Stedim Biotech, Germany). A soft frontal filtration was used, and only the filtrates were considered for analysis. The isotopic composition and total concentration of uranium were determined by quadrupole-based inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) (Series X, Thermo-Scientific, Bremen, Germany). Mass bias effects were corrected using standard bracketing with NBS U005 and IRMM184 as isotopic standards (Pointurier et al., 2008). All samples were treated according to the following uranium purification method before ICP-MS analysis: Samples were spiked with ^{233}U and then evaporated to dryness. ^{233}U used is an isotopic reference material IRMM-057 of very high isotopic purity (mass fractions of impurities are: $^{233}\text{U}/\text{U}=99.96314(14)$, $^{234}\text{U}/\text{U}=0.03537(14)$, $^{235}\text{U}/\text{U}=0.0004158(29)$, $^{236}\text{U}/\text{U}=0.00000440(14)$, $^{238}\text{U}/\text{U}=0.0016065(21)$) - all uncertainties are expanded with a coverage factor of 2. Then samples were recovered with concentrated HCl, and the uranium was extracted on a purification column (AG1X8 resin) that was previously washed and conditioned with HCl solutions. Finally, uranium fraction was evaporated to dryness and recovered in 2wt.% HNO_3 . The precision achieved on isotopic ratios was 2xRSD (relative standard deviation), with RSD equal to 1% and 10% for $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ respectively. Each analysis was duplicated.

2.3 Batch experiments

Batch experiments were conducted on soil material from horizon E after drying and sieving at 2 mm. Horizon E was studied because it is the uppermost horizon of the soil, where surficial DU deposit lays. Experiments were systematically triplicated. Based on the methods of Claveranne-Lamolere et al. (2011), 10 g of sieved soil sample was mixed with 100 mL of synthetic rainwater (liquid/solid ratio equal to 10). To reliably assess the mobilization phenomena, a raw soil subsample was spiked with synthetic RDU, which was used as a tracer. A 6 mg L^{-1} uranyl nitrate solution (SCP Science, Plasma Cal) was added to the soil with a liquid/solid ratio of 1. The mixture was incubated for 7 days and centrifuged at 4500 rpm for 30 minutes to remove the solution (Le Cointe, 2011).

2.4 Soil digestion in mineral acids

According to Tolu et al. (2011), the total soil uranium concentration was determined after dissolution in a closed microwave system (Ethos touch control, Milestone GmbH, Shelton, USA). Approximately 0.2 g of soil was digested with an acid mixture containing 5 mL HNO₃ (65 %, Atlantic labo, Bruges, Belgium), 5 mL H₂O₂ (30 %, Atlantic labo, Bruges, Belgium) and 2 mL HF (60 %, Atlantic labo, Bruges, Belgium). All acids used were of high purity.

2.5 Isotopic composition of uranium and source mixing calculation

In soils containing NU and DU, the isotopic composition of uranium was used to highlight the sources of the mixing and migration processes (Oliver et al., 2006; Buchholz et al., 2007b). DU isotopic composition was considered, taking into account that i) NDU is characterized by low ²³⁵U/²³⁸U, ²³⁴U/²³⁸U and ²³⁶U/²³⁸U mass ratios typically lower than 0.2 %, 0.001 % and 0.001 %, respectively, and ii) RDU is characterized by ²³⁵U/²³⁸U and ²³⁴U/²³⁸U mass ratios typically lower than 0.3 % and 0.001 %, respectively, and by a significant proportion of ²³⁶U. Therefore, the relative DU concentration, *f*DU, calculated from mass balance of uranium isotopes, can give information on the presence of non-natural uranium in an environmental sample (Bleise et al., 2003; Oliver et al., 2008a). Thus, the uranium migration processes in a contaminated soil can be traced (Graham et al., 2011).

In complex systems, where natural uranium and *n* sources of DU coexist such as NDU and RDU, the mass ratio between any isotopes of uranium, ^{*k*}U, out of ²³⁸U can be written as follows:

$$\left(\frac{{}^kU}{{}^{238}U} \right) = \frac{{}^kU_{Nat} + {}^kU_1 + {}^kU_2 + \dots + {}^kU_n}{{}^{238}U_{Nat} + {}^{238}U_1 + {}^{238}U_2 + \dots + {}^{238}U_n} = \frac{{}^kU_{Nat} + \sum_{i=1}^n {}^kU_i}{{}^{238}U_{Nat} + \sum_{i=1}^n {}^{238}U_i} \quad \text{Eq. 1}$$

*f*DU in the sample is the sum of all contributions of individual DU sources to the global isotopic composition of uranium:

$$fDU = \sum_{i=1}^n \left(\frac{U_i}{U_{Nat} + \sum_{i=1}^n U_i} \right) \quad \text{Eq. 2}$$

U_i is the total mass of uranium from a single DU source, *i*, in the sample.

In addition, the relative abundance of any isotope, ${}^k\text{U}$, out of the total quantity of uranium in each individual source, i , is:

$${}^k U_i = m_i^k \cdot U_i \quad \text{Eq. 3}$$

Typical relative mass abundances, m_i^k , for uranium isotopes in NU, NDU and RDU are presented in Table 1.

The combination of equations 1, 2 and 3 gives the expression of the mass ratio of any uranium isotope, ${}^k\text{U}$, out of the dominant isotope ${}^{238}\text{U}$ as a function of the relative abundances of isotope ${}^k\text{U}$ in any sources of DU present in the system, m_i^k . Hence, a system of k equations with n principal variables fDU_i and k parameters ${}^k\text{U}/{}^{238}\text{U}$ is obtained:

$$\left(\frac{{}^k\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right) \left[m_{\text{Nat}}^{238} \left(1 - \sum_{i=1}^n fDU_i \right) + \sum_{i=1}^n m_i^{238} \cdot fDU_i \right] = \left[m_{\text{Nat}}^k \left(1 - \sum_{i=1}^n fDU_i \right) + \sum_{i=1}^n m_i^k \cdot fDU_i \right] \quad \text{Eq. 4}$$

This equation can be easily solved when the number of considered isotopes is equal to the number of DU sources (i.e., $k = n$), neglecting high-powered, cross-over terms. For the study site, the system is ternary, constituted by a mixing of NU, NDU and RDU. Equation 4 can be solved considering ${}^{238}\text{U}$, ${}^{235}\text{U}$ and ${}^{236}\text{U}$ and the isotopic compositions of NDU and RDU, such as those presented in Table 1. The corresponding expression of fDU obtained is:

$$fDU = \frac{-0.273 \frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} + 0.00198 + 10.40 \frac{{}^{236}\text{U}}{{}^{238}\text{U}}}{0.000494 \frac{{}^{236}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} + 0.00156 \frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} + 0.00153} \quad \text{Eq. 5}$$

Equation 5 was used for the calculation of fDU under percentages and for the estimation of DU content in soil, water samples and leachates. The term “DU” is used later on to qualify the general polluted source of the area study (i.e a combination of NDU and RDU).

Moreover, soil surficial layers and aquifer conditions (low-temperature, suboxic to anoxic) from Landes Gascony typical of this site can be close to those that are likely to induce fractionation of heavy U isotopes in precipitates. However, the variations of ${}^{235}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ resulting from fractionation are likely to be orders of magnitudes below variations in uranium isotopic composition induced by the mixing of NU with various sources of DU. Therefore, in this study, the isotopic composition of uranium dominantly highlights the migration processes of DU through soil toward ground waters.

3 Results and discussion

The role of the colloidal phase in the mobilization and migration of uranium in soil was investigated through two complementary steps. The mobilization of uranium was examined by batch soil leaching experiments, conducted under controlled conditions involving specific isotopic composition, while the transport of uranium was investigated using results from the site survey.

3.1 Uranium mobilization

The first set of experiments (raw unspiked soil) was conducted on the bulk soil obtained from the DU-deposition area. A second set of experiments (spiked soil subsample) was conducted on a raw soil subsample, which was previously spiked with uranium of a specific isotopic composition before the leaching. The results are presented in Table 2.

Table 2: concentrations of uranium and percentages of total uranium and depleted uranium in soil and in the colloidal and dissolved leachate fractions.

	Unspiked soil	Spiked soil
Total soil		
[U] (mg kg ⁻¹)	0.98 ± 0.01	6.4 ± 0.1
<i>f</i> DU (%)	25	85
Total leachate		
[U] (µg L ⁻¹)	8.9 ± 0.2	94 ± 1
U _{leached} /U _{total soil} (%)	8	15
<i>f</i> DU (%)	85	96
Colloidal fraction (1.2 µm-10kDa)		
U _{colloidal} /U _{leached} (%)	80	89
<i>f</i> DU (%)	85	96
Dissolved fraction (< 10 kDa)		
U _{dissolved} /U _{leached} (%)	20	11
<i>f</i> DU (%)	100	98

After digestion in mineral acids, the bulk surface soil sampled from the DU marked area exhibited 25 % DU content. From the batch experiments conducted on raw soil, 8 % of the total uranium mass initially present in the soil was leached. Mobilization of uranium is thus quite limited, confirming the low reversibility of uranium adsorption onto soil materials. This observation is consistent with previous studies conducted using the same soil (Crançon et al., 2010). Another observation is that the DU content in the leachate (85 %) is higher than the DU content in bulk soil (25 %). Like NU is mainly situated in clayey and organic aggregates rather than in the silica matrix of the sand grains, it has been shown that its distribution is mediated by finer granulometric fractions (Crançon and van der Lee, 2003). Therefore, fractionation between NU from a silica matrix and DU from organo-clayey aggregates should not account for the observed increasing DU content in the leachate in the present study. These data suggest a larger remobilization of DU from deposits initially sorbed onto soil materials as opposed to NU of geological origin.

From batch experiments carried out with spiked soil subsamples, a strong uranium immobilization also occurred, despite this uranium was expected to be easily mobilized. Indeed, only 15 % of this uranium was released during batch experiment leaching. The results obtained here could be explained by a weak association between DU from the spike and the soil materials, suggesting that the strength and the reversibility of uranium retention on organo-clayey aggregates are different depending on the origin of uranium and/or soil organo-clayey aggregate structure and maturity. Therefore, a unique mechanism could not address the global sorption/desorption processes for uranium in soil. Similar observations were made for the DU association with labile complexes that enhance uranium mobility in soils from Southern Serbia (Radenković et al., 2008). Approximately 80 % of the uranium leached during batch experiments was in colloidal form (10 kDa - 1.2 μ m), while 20 % was in the dissolved phase (<10 kDa) (Table 2). These results are in agreement with observations conducted on a clay-loam soil (Oliver et al., 2008a; Graham et al., 2011) indicating that at least 90 % of the mobilized uranium was associated with colloids. These results highlight the importance of the colloidal fraction in the mobilization of uranium. In addition, the percentages of DU were calculated in the colloidal and dissolved fractions of the leachates (Table 2). It appears that DU predominates in both fractions, as observed for the mobilization of uranium from soil during leaching tests. Additionally, all of these results suggest that NU is mainly associated with the non-mobile coarser fractions of the soil. The DU percentage in the colloidal fraction is slightly less than in the dissolved fraction, suggesting that macromolecules in dissolved

fraction can be dominantly responsible for the complexation of DU in the soil leachate. Graham et al. (2011) obtained similar results in a clayey-loamy soil.

3.2 Uranium migration

The uranium mobility assessment for the field is based on measurements in surface and ground waters of the total uranium concentration in the aqueous phase, including colloidal and dissolved phases, and the corresponding DU content (fDU) in the total, colloidal and dissolved fractions (Table 3).

Table 3: uranium concentrations, percentages and DU percentages in surface and ground waters in the total aqueous phase and in the colloidal and dissolved fractions.

	Surface water					Groundwaters		
	Geochemical background	Drainwaters			Pondwaters	Geochemical background	P0	P2
		A	C	E	M			
Total aqueous								
[U] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.06±0.04	0.20 ± 0.01	0.76 ± 0.01	0.66 ± 0.01	8.1 ± 0.1	0.06 ± 0.03	0.19 ± 0.004	0.29 ± 0.01
<i>f</i> DU (%)	< 8*	19	93	88	98	< 8*	74	< 8
Colloidal fraction (1.2 μm-10kDa)								
$U_{\text{colloidal}}$ (%)	-	10 ± 2	15 ± 1	17 ± 1	32 ± 1	-	68 ± 2	90 ± 2
<i>f</i> DU (%)		17	86	100	100		74	5
Dissolved fraction (< 10 kDa)								
$U_{\text{dissolved}}$ (%)	-	90 ± 2	85 ± 1	83 ± 1	68 ± 1	-	32 ± 2	10 ± 2
<i>f</i> DU (%)		16	89	86	92		83	12

* Maximum value of geochemical background *f*DU derived from detection limits on uranium isotope characterization by ICP-MS on low uranium concentration waters

In the soils from the DU-deposition area, the bulk total U concentration and DU content are susceptible to local variation because of the nugget effect related to the scattering of pellets (i.e when a strong variability of soil U content is observed, due to heterogenous distribution of uranium pellets at the soil's surface) (Crançon et al., 2010). Therefore, the observation of *fDU* varying in groundwater from < 8 % (in P2) to 74 % (in P0) together with total aqueous concentrations of < 0.1 to 0.29 $\mu\text{g L}^{-1}$ is not surprising because the heterogeneity of DU deposits in soil would not be expected to lead to homogeneous uranium plume in the shallow aquifer. These concentrations are just above the regional baseline for uranium in groundwater (0.01-0.05 $\mu\text{g L}^{-1}$), suggesting a limited enhanced mobility from soils (Crançon et al., 2010). However, water sampling occurred during a high-flow period, indicating that higher concentrations could be expected during low-flow conditions as observed in a previous study reporting maximum concentrations up to 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Crançon et al., 2010). An apparent contradiction arises when considering both the low uranium concentration and the high DU content observed in P0: uranium transfer from soil to the aquifer is assumed to be limited in bulk quantity but produces a strong enrichment of DU. This finding demonstrates that an assessment based on the criteria of total aqueous uranium concentrations alone may not account for a correct estimation of the importance of DU mobilization through soil.

In groundwater, the percentage of uranium in the colloidal fraction is significant (68 and 90 % in borehole P0 and P2, respectively); therefore, colloid-bound uranium dominates the distribution of uranium in groundwater. These results are in agreement with observations from soil leaching experiments where 80-89 % of uranium in leachate was present in the colloidal fraction.

In drain waters, total aqueous concentrations for uranium and DU increase when crossing the DU-deposition area and then decrease downstream (Table 3). The highest uranium concentrations and the highest DU content are found in or near the pond located in the DU-deposition area (point M).

Isotopic composition and total uranium concentration indicate that almost 100 % of uranium in pond water is of anthropogenic origin.

In the surface waters (Table 3), the percentage of colloidal uranium is generally lower (between 10 to 32 %) than in groundwater, which is consistent with the results obtained from groundwater and soil leaching tests that indicate a leading role of colloids in the migration of uranium through soil and aquifers. In drain waters, the percentage of colloidal uranium

continuously increases downstream from point A toward point E. This increase can be attributed to the contribution of ground waters to the composition of drain waters. Indeed, these waters contain 5 times more colloidal uranium than drain waters, and this contribution is continuous throughout the drain, as showed by a complementary hydrological monitoring. In addition, no important change in Eh (around 300 mV), pH (from 6 to 7), and conductivity (around $150 \mu\text{S cm}^{-1}$) was observed from point A to point C.

The surface water DU content does not exhibit differences between total, colloidal and dissolved fractions, in contrast to groundwater where the colloidal fraction contains less DU than the dissolved fraction (Table 3). This observation is similar to results found in leaching tests where DU is mainly associated with small-sized colloids as opposed to NU that mainly associates with coarser fractions.

4. Conclusion

The mobilization and migration of uranium were investigated in a podzolic soil where limited amounts of DU were deposited. Batch lixiviation experiments indicate that approximately 8 to 15 % of uranium is desorbed from the soil, with approximately 80 % of uranium associated with the colloidal fraction in soil leachates. Moreover, the DU fractionation between the soil and leachate contributes evidence for an enhanced mobilization of “anthropogenic” uranium (more than “native” uranium).

Field monitoring indicates a vertical migration of DU through soil, followed by a lateral transport in ground and then surface waters. Colloidal transport of uranium ranges from significant in surface waters to dominant in ground waters. These results are in agreement with those obtained in batch-leaching experiments.

Furthermore, macromolecules in dissolved fractions are likely to dominate for anthropogenic DU, although native uranium is mainly associated with coarser fractions.

This study clearly highlights the role of colloids in uranium migration. Nevertheless, a sound comprehension of the structure of uranium-bonding colloids is still needed. A thorough study on the characterization of leachates and water colloids is in progress.

References

- Arnold, T., Baumann, N., Krawczyk-Bärsch, E., Brockmann, S., Zimmermann, U., Jenk, U., Weiß, S., 2011. Identification of the uranium speciation in an underground acid mine drainage environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 2200–2212.
- Artinger, R., Rabung, T., Kim, J.I., Sachs, S., Schmeide, K., Heise, K.H., Bernhard, G., Nitsche, H., 2002. Humic colloid-borne migration of uranium in sand columns. *J. Contam. Hydrol.* 58, 1–12.
- Barnett, M.O., Jardine, P.M., Brooks, S.C., Selim, H.M., 2000. Adsorption and Transport of Uranium(VI) in Subsurface Media. *Soil Science Society of America Journal* 64, 908.
- Bednar, A.J., Medina, V.F., Ulmer-Scholle, D.S., Frey, B.A., Johnson, B.L., Brostoff, W.N., Larson, S.L., 2007. Effects of organic matter on the distribution of uranium in soil and plant matrices. *Chemosphere* 70, 237–247.
- Bleise, A., Danesi, P.R., Burkart, W., 2003. Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): a general overview. *J Environ Radioact* 64, 93–112.
- Brennecka, G.A., Borg, L.E., Hutcheon, I.D., Sharp, M.A., Anbar, A.D., 2010. Natural variations in uranium isotope ratios of uranium ore concentrates: Understanding the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ fractionation mechanism. *Earth and Planetary Science Letters* 291, 228–233.
- Briner, W., 2010. The Toxicity of Depleted Uranium. *Int J Environ Res Public Health* 7, 303–313.
- Brittain, S.R., Cox, A.G., Tomos, A.D., Paterson, E., Siripinyanond, A., McLeod, C.W., 2012. Chemical speciation studies on DU contaminated soils using flow field flow fractionation linked to inductively coupled plasma mass spectrometry (FIFFF-ICP-MS). *J Environ Monit* 14, 782–790.
- Bryan, N.D., Abrahamsen, L., Evans, N., Warwick, P., Buckau, G., Weng, L., Van Riemsdijk, W.H., 2012. The effects of humic substances on the transport of radionuclides: Recent improvements in the prediction of behaviour and the understanding of mechanisms. *Applied Geochemistry* 27, 378–389.
- Buchholz, B.A., Brown, T.A., Hamilton, T.F., Hutcheon, I., Marchetti, A., Martinelli, R., Ramon, E., Tumey, S.J., Williams, R.W., 2007a. Investigating uranium isotopic distributions in environmental samples using AMS and MC-ICPMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 733–738.
- Claveranne-Lamolère, C., 2010. Evaluation et caractérisation des interactions colloïdes-actinides dans les sols par une approche multi-technique: exemple de l'uranium en milieu carbonaté. Université de Pau et des Pays de l'Adour.

- Claveranne-Lamolere, C., Aupiais, J., Lespes, G., Frayret, J., Pili, E., Pointurier, F., Potin-Gautier, M., 2011. 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.
- Crançon, P., Pili, E., Charlet, L., 2010. Uranium facilitated transport by water-dispersible colloids in field and soil columns. *Sci. Total Environ.* 408, 2118–2128.
- Crançon, P., van der Lee, J., 2003. Speciation and mobility of uranium(VI) in humic-containing soils. *Radiochimica Acta* 91, 673–679.
- Danesi, P.R., Bleise, A., Burkart, W., Cabianca, T., Campbell, M.J., Makarewicz, M., Moreno, J., Tuniz, C., Hotchkis, M., 2003. Isotopic composition and origin of uranium and plutonium in selected soil samples collected in Kosovo. *Journal of Environmental Radioactivity* 64, 121–131.
- Donat, R., 2010. Adsorption and thermodynamics studies of U(VI) by composite adsorbent in a batch system. *Ionics* 16, 741–749.
- Gabriel, U., 1998. Transport reactif de l'uranyle ; mode de fixation sur la silice et la goethite ; expériences en colonne et reacteur fermé ; simulations. Université Joseph Fourier Grenoble.
- Garnier-Laplace, J., Colle, C., Morello, M., 2001. Fiche radionucléide: uranium naturel et environnement.
- Graham, M.C., Oliver, I.W., Mackenzie, A.B., Ellam, R.M., Farmer, J.G., 2008. An integrated colloid fractionation approach applied to the characterisation of porewater uranium-humic interactions at a depleted uranium contaminated site. *Sci. Total Environ.* 404, 207–217.
- Graham, M.C., Oliver, I.W., MacKenzie, A.B., Ellam, R.M., Farmer, J.G., 2011. Mechanisms controlling lateral and vertical porewater migration of depleted uranium (DU) at two UK weapons testing sites. *Sci. Total Environ.* 409, 1854–1866.
- Grathwohl, P., Susset, B., 2009. Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and data. *Waste Management* 29, 2681–2688.
- Hamilton, E., 2001. Depleted uranium (DU): a holistic consideration of DU and related matters. *Science of The Total Environment* 281, 5–21.
- Handley-Sidhu, S., Keith-Roach, M.J., Lloyd, J.R., Vaughan, D.J., 2010. A review of the environmental corrosion, fate and bioavailability of munitions grade depleted uranium. *Sci. Total Environ.* 408, 5690–5700.
- Jackson, B.P., Ranville, J.F., Bertsch, P.M., Sowder, A.G., 2005. Characterization of Colloidal and Humic-Bound Ni and U in the “Dissolved” Fraction of Contaminated Sediment Extracts. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2478–2485.
- Jia, G., Belli, M., Sansone, U., Rosamilia, S., Gaudino, S., 2006. Concentration and characteristics of depleted uranium in biological and water samples collected in Bosnia and Herzegovina. *Journal of Environmental Radioactivity* 89, 172–187.

- Kalbe, U., Berger, W., Eckardt, J., Simon, F.-G., 2008. Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste. *Waste Manag* 28, 1027–1038.
- Labonne-Wall, N., Moulin, V., Vilarem, J.-P., 1997. Retention properties of humic substances onto amorphous silica : consequences for the sorption of cations. *Radiochimica acta* 79, 37–49.
- Mibus, J., Sachs, S., Pfungsten, W., Nebelung, C., Bernhard, G., 2007. Migration of uranium(IV)/(VI) in the presence of humic acids in quartz sand: a laboratory column study. *J. Contam. Hydrol.* 89, 199–217.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., Phillips, J.L., 1992. The sorption of humic acids to mineral surfaces and their role in contaminant binding. *Science of The Total Environment* 117–118, 413–423.
- Oliver, I.W., Graham, M.C., Mackenzie, A.B., Ellam, R.M., Farmer, J.G., 2008a. Distribution and partitioning of depleted uranium (DU) in soils at weapons test ranges - investigations combining the BCR extraction scheme and isotopic analysis. *Chemosphere* 72, 932–939.
- Oliver, I.W., Graham, M.C., MacKenzie, A.B., Ellam, R.M., Farmer, J.G., 2008b. Depleted Uranium Mobility Across a Weapons Testing Site: Isotopic Investigation of Porewater, Earthworms, and Soils. *Environ. Sci. Technol.* 42, 9158–9164.
- Oliver, I.W., Mackenzie, A.B., Ellam, R.M., Graham, M.C., Farmer, J.G., 2006. Determining the extent of depleted uranium contamination in soils at a weapons test site: An isotopic investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, A457.
- Pointurier, F., Hubert, A., Baglan, N., Hémet, P., 2008. Evaluation of a new generation quadrupole-based ICP-MS for uranium isotopic measurements in environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 276, 505–511.
- Radenković, M.B., Cupać, S.A., Joksić, J.D., Todorović, D.J., 2008. Depleted uranium mobility and fractionation in contaminated soil (Southern Serbia). *Environ Sci Pollut Res Int* 15, 61–67.
- Ranville, J.F., Hendry, M.J., Reszat, T.N., Xie, Q., Honeyman, B.D., 2007. Quantifying uranium complexation by groundwater dissolved organic carbon using asymmetrical flow field-flow fractionation. *J. Contam. Hydrol.* 91, 233–246.
- Reimann, C., Caritat, P. de, 1998. *Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist.* Springer.
- Richter, S., Alonso, A., De Bolle, W., Wellum, R., Taylor, P.D., 1999a. Isotopic “fingerprints” for natural uranium ore samples. *International Journal of Mass Spectrometry* 193, 9–14.
- Richter, S., Alonso, A., Wellum, R., Taylor, P.D.P., 1999b. The isotopic composition of commercially available uranium chemical reagents. *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 889–891.

- Sansone, U., Danesi, P.R., Barbizzi, S., Belli, M., Campbell, M., Gaudino, S., Jia, G., Ocone, R., Pati, A., Rosamilia, S., Stellato, L., 2001. Radioecological survey at selected sites hit by depleted uranium ammunitions during the 1999 Kosovo conflict. *Sci. Total Environ.* 281, 23–35.
- Shen, Y.-H., 1999. Sorption of natural dissolved organic matter on soil. *Chemosphere* 38, 1505–1515.
- Tolu, J., Le Hécho, I., Bueno, M., Thiry, Y., Potin-Gautier, M., 2011. Selenium speciation analysis at trace level in soils. *Analytica Chimica Acta* 684, 126–133.
- Trueman, E.R., Black, S., Read, D., 2004. Characterisation of depleted uranium (DU) from an unfired CHARM-3 penetrator. *Sci. Total Environ.* 327, 337–340.
- UNEP, 2001. Depleted uranium in Kosovo, post-conflict environmental assessment. United Nations Environment Program, Switzerland.
- Voegelin, A., Barmettler, K., Kretzschmar, R., 2003. Heavy metal release from contaminated soils: comparison of column leaching and batch extraction results. *J. Environ. Qual.* 32, 865–875.
- Weyer, S., Anbar, A.D., Gerdes, A., Gordon, G.W., Algeo, T.J., Boyle, E.A., 2008. Natural fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 345–359.
- Zhao, X.-L., Nadeau, M.-J., Kilius, L., Litherland, A., 1994. The first detection of naturally-occurring ^{236}U with accelerator mass spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 249–253.

Chapitre IV :

Etude du transport colloïdal de l'uranium

Le travail présenté au chapitre précédent a permis de mettre en évidence le rôle des colloïdes dans la mobilisation et la migration de l'uranium sur le site étudié, ainsi que la mobilité accrue de l'uranium anthropique par rapport à l'uranium d'origine géologique. Afin de mieux comprendre les mécanismes associés, des expériences de lixiviation sur des colonnes de sol ont été effectuées. Ce chapitre se divise en deux parties :

- Dans la première partie, l'optimisation et la validation de la stratégie d'investigation utilisée, ainsi que la caractérisation hydrodynamique du milieu poreux, sont décrites. Pour cela, les courbes de percées d'un traceur idéal ont été obtenues expérimentalement puis simulées. De façon complémentaire, des analyses préliminaires ont permis de déterminer le pouvoir de filtration du sol par rapport à des particules colloïdales étalons.

- Dans la deuxième partie, le suivi sous différentes conditions (présence ou non d'un apport anthropique d'uranium, conditions de surface, en profondeur...) de l'évolution de la phase colloïdale et de la migration de l'uranium lors de leur lixiviation en colonne, est décrit. De plus, des analyses isotopiques ont permis de discriminer dans le lixiviat les trois types d'uranium présent dans le sol (uranium géologique, uranium modifié par l'homme déposé au sol, uranium utilisé comme traceur lors des expérimentations en colonne) et d'étudier leur comportement pendant les différentes expériences de lixiviation. Cette seconde partie est présentée sous forme d'un article en cours de rédaction « Colloidal enhancement of uranium mobility by leaching experiments and isotopic investigation ».

Partie 1.

Etude préliminaire au transport
colloïdal en colonne

1. Caractérisation hydrodynamique du milieu poreux étudié

Afin de caractériser le dispositif expérimental de lixiviation en colonne utilisé au cours de l'étude mis en place, les principaux paramètres hydrodynamiques de base du sol sableux (porosité totale, porosité efficace, diffusivité et dispersivité) ont été déterminés d'après les courbes de percée expérimentales obtenues par injection créneau d'une solution de NaCl à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ utilisée comme traceur, et par ajustement paramétrique en utilisant le code d'écoulement-transport HYTEC (De Windt and Van der Lee, 1999). La figure 1 représente les courbes de percée expérimentales, et les courbes théoriques obtenues par modélisation considérant des milieux poreux à simple et à double porosité. La concentration du traceur en sortie est normalisée par rapport à la concentration dans la solution d'injection.

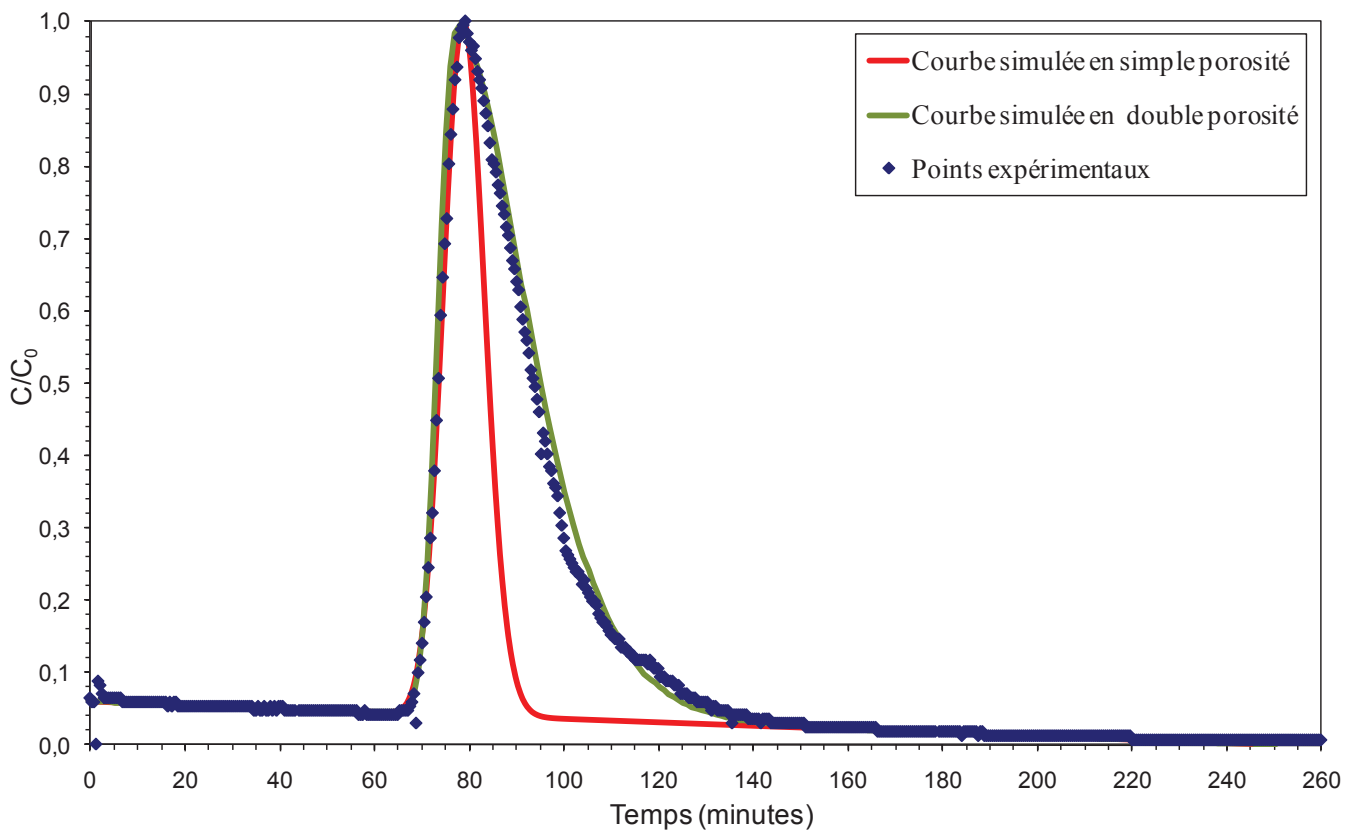


Figure 1: courbes de percées expérimentales et simulées du traceur de l'écoulement

La courbe de percée expérimentale permet de déterminer le temps de sortie du traceur (80 minutes) et ainsi d'en déduire à l'aide du débit de la solution d'injection ($0,5 \text{ mL.min}^{-1}$) le volume poral du milieu étudié, soit dans notre cas $V_p = 40 \text{ cm}^3$. Comme indiqué dans l'équation I.4, la porosité efficace du matériau étudié expérimentale peut être calculée à partir

du rapport entre le volume poral et le volume total de la colonne (ici, $V_t = 103 \text{ cm}^3$). La porosité efficace expérimentale est égale à 39 %, ce qui correspond à la valeur théorique du sol sableux en considérant $\rho_a = 1,65$ et $\rho_s = 2,7$ (Crançon, 2001). Ainsi, l'homogénéité du volume poral de la colonne est validée, ainsi que sa cohérence avec le matériau d'origine puisque la densité apparente du sable est respectée. Aucune sortie anticipée du traceur n'est détectée, montrant l'absence de court-circuit hydraulique dans le matériau poreux.

La modélisation la plus juste de la courbe de percée expérimentale est obtenue à l'aide d'un modèle à double porosité, qui respecte l'asymétrie de la courbe (Figure 1). Cette asymétrie est caractéristique de la présence d'une microporosité à l'intérieur de la matrice du matériau sableux où le transfert de soluté est majoritairement réalisé par diffusion. Cette diffusion matricielle est réalisée dans une faible proportion du volume poral utile (proche de 6 % en valeur absolue), mais elle engendre un effet capacitif marqué se traduisant par une trainée prononcée de la courbe de percée. Cette diffusion matricielle se produit dans un milieu globalement très peu dispersif, comme le montre la pente très abrupte du front de première arrivée du traceur.

Le milieu poreux étudié est donc caractérisé par la présence de deux porosités :

- une macroporosité intergranulaire, majoritaire, avec des pores de grande taille, dans lesquels le transfert des solutés est réalisé par advection
- une microporosité matricielle, minoritaire, mettant en jeu une structure porale de petite taille dans laquelle le transfert des solutés est principalement réalisé par diffusion

Le tableau 1 regroupe les valeurs des paramètres hydrodynamiques estimés par modélisation pour le milieu poreux constitutif de la colonne de sol sableux.

Tableau 1: paramètres hydrodynamiques obtenus par ajustement lors de la modélisation des courbes de percées

	Macroporosité (intergranulaire)	Microporosité (matricielle)
Dispersivité (m)	5.10^{-5}	-
Coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	1.10^{-9}	6.10^{-10}
Porosité (%)	34,7	6,5

Dans les zones immobiles, où la vitesse des particules est nulle, il n'y a pas de terme de dispersivité.

2. Evaluation du pouvoir filtrant du sol

Afin d'étudier le pouvoir de filtration du milieu poreux par rapport aux colloïdes, c'est-à-dire la possibilité pour le sable des Landes de retenir les colloïdes par un ensemble de processus électrostatiques, hydrodynamiques ou mécaniques ; des nanoparticules de polystyrène (PS) certifiées en taille (20, 125, 200, 400 et 600 nm) ont été injectées dans la colonne et leur élution a été suivie par conductimétrie. En effet, la mesure de leurs potentiels zêta à l'aide d'un Zetasizer 3000 (Malvern), respectivement de -17, -52, -52, -52 et -52 mV, a permis de mettre en évidence que ces particules avaient une charge de surface négative, et étaient donc détectables par conductimétrie. Chaque injection de PS a été effectuée sur une colonne constituée d'un nouveau matériau afin d'éviter les phénomènes de colmatage ou d'interaction entre différents types de colloïdes PS. La Figure 2 représente les courbes de percée comparées du traceur NaCl et des nanoparticules respectivement de 20, 400 et 600 nm. Les injections de traceur et de nanoparticules ne sont pas réalisées en même temps.

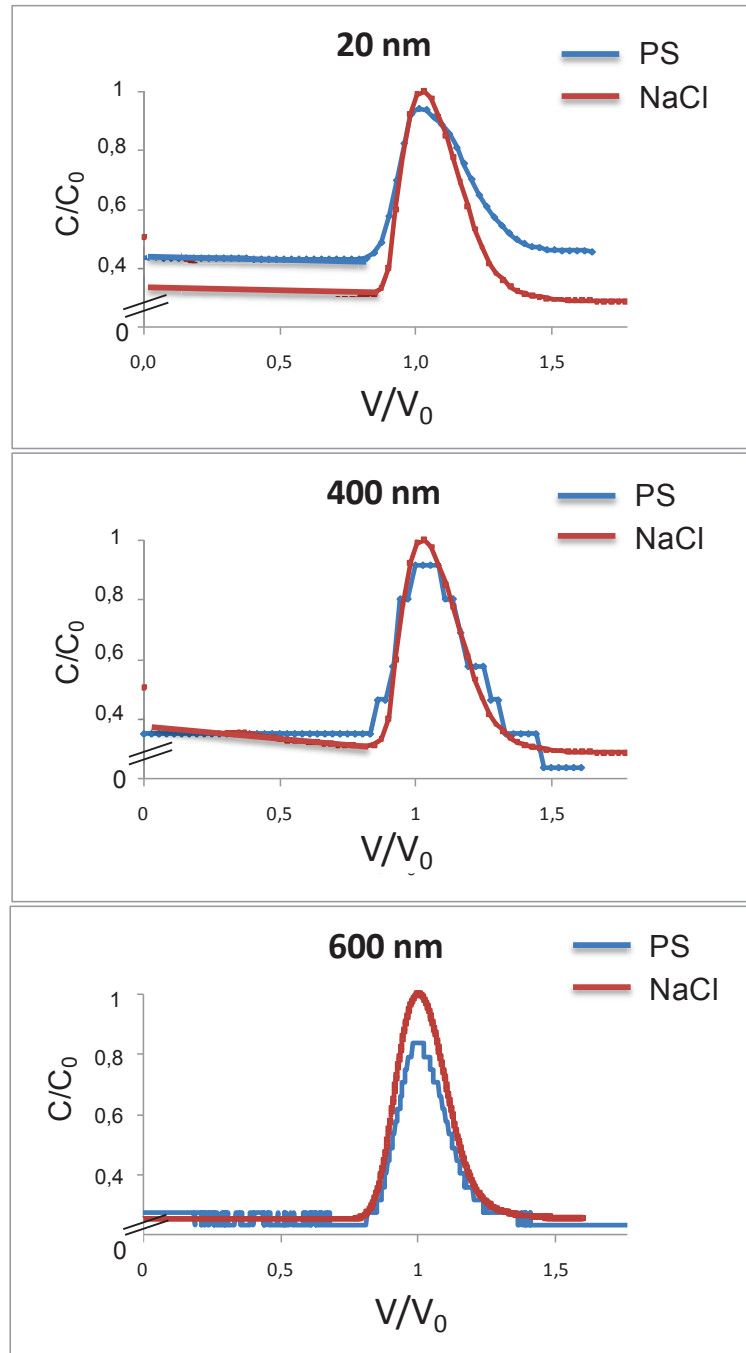


Figure 2: courbe de percées des PS étalons et du traceur NaCl

Les nanoparticules PS jusqu'à 600 nm ont été détectés en sortie de colonne et ont circulé à la vitesse du traceur. La courbe de percée obtenue pour l'injection des PS à 20 nm comporte une trainée plus prononcée que les autres courbes, ce qui suggère un phénomène d'exclusion stérique avec un temps de séjour plus long dans la colonne pour les particules de petites tailles. De plus, en intégrant l'aire du pic d'injection des PS sur l'aire du pic de percée, le pourcentage de rétention des particules dans la colonne peut être calculé. Il est d'environ 60 % pour l'ensemble des PS injectés. Il n'y a donc pas de retard mais une rétention

importante par le sol des particules dans la gamme étudiée. Un transport non conservatif de particules colloïdales est ainsi physiquement possible à travers le sable des Landes, dans nos conditions expérimentales. La rétention des particules peut être expliquée par la présence de zones immobiles, les PS pouvant être retenus dans l'espace poral intragranulaire. Cependant, une récente étude menée sur un sol sableux comparable (Le Cointe, 2011) a mis en évidence un seuil de filtration du milieu à 100 nm. Afin de vérifier que l'augmentation de la conductivité est bien due à la sortie des PS injectés et non à un phénomène de lixiviation des particules de sol, les fractions récoltées en sortie de colonne suite à l'injection des PS de 400 et 600 nm ont été analysées en diffusion de lumière statique (DLS). Les résultats montrent dans chacune de ces deux fractions une population centrée respectivement sur 400 et 600 nm de diamètre. Ainsi, la présence des PS de grande taille en sortie de colonne est validée. Bien que le sol étudié par Le Cointe soit aussi un sol sableux, il n'a donc pas de phénoménologie comparable en termes de filtration des colloïdes.

Il est important de noter que ces expériences avec des nanoparticules manufacturées de PS ne prennent pas en compte la possibilité d'interactions chimiques entre les colloïdes et la matrice poreuse lors du transport de particules naturelles, ces interactions étant susceptibles de ralentir ou inhiber ce transport.

Bilan

Cette étude préliminaire à l'étude du transport de l'uranium lors de lixiviation en colonne, a tout d'abord permis de caractériser le dispositif expérimental sur le plan hydrodynamique. Aucun chemin préférentiel lors de la lixiviation en colonne n'a été observé. Le milieu poreux étudié se caractérise par la présence de deux porosités :

- une macroporosité intergranulaire, majoritaire, avec des pores de grande taille, dans lesquels le transfert des solutés est réalisé par advection,
- une microporosité matricielle, minoritaire, mettant en jeu une structure porale de petite taille dans laquelle le transfert des solutés est principalement réalisé par diffusion.

La possibilité d'un transport physique de particules colloïdales à travers la colonne de sable a été mise en évidence sans seuil de filtration limite (dans une gamme de taille inférieure ou égale à 600 nm).

Références

- Crançon, P., 2001. Migration de l'uranium dans un podzol : le rôle des colloïdes dans la zone non saturée et la nappe ; application aux landes de Gascogne. Thèse de l'université Joseph-Fourier - Grenoble I.
- Crançon, P., Pili, E., Charlet, L., 2010. Uranium facilitated transport by water-dispersible colloids in field and soil columns. *Sci. Total Environ.* 408, 2118–2128.
- De Windt, L., Van der Lee, J., 1999. Cahier d'application du code couplé chimie-transport HYTEC-1D, version 2.4 (No. LHM/RD/00/23). Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, Fontainebleau, France.
- Le Cointe, P., 2011. Impact des colloïdes sur le transport de l'Uranium appliqué à la nappe phréatique du Centre de Stockage FMA de l'Aube. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Fontainebleau.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., Phillips, J.L., Wietsma, T.W., 1994. Interaction of Hydrophobic Organic Compounds with Mineral-Bound Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1291–1299.

Partie 2.

Mise en évidence du rôle des
colloïdes

“Colloidal facilitated transport of depleted uranium
in soil by combined approach field-flow
fractionation-multidetector/isotopic monitoring”

Article en cours de rédaction

Abstract

This paper deals on the transport of depleted uranium in soil and focused on colloids, which were found able to be mobilized at the topsoil by rainwater and then transported by leaching water. The migration of uranium was assessed considering its distribution on the colloidal phase and according to its sources, natural and anthropogenic (depleted). For that, a set of leaching experiments in soil columns was carried under conditions simulating rainfall precipitation and infiltration. The analytical approach used combined sequential ultrafiltrations, field-flow fractionation-multidetector, isotopic monitoring and calculation of mixing sources.

With rainwater, large-sized colloids containing relatively low amounts of organic carbon was eluted first. They carried less than $1 \mu\text{g L}^{-1}$ of uranium, which represents about 7 % of the total amount of uranium eluted. After a volume of rainwater corresponding to 3 column pore volumes and more has elapsed, only the organic-rich and small-sized colloids mobilized during the experiment proved to elute significantly. They carried with them around $2 \mu\text{g L}^{-1}$ of colloidal uranium, which represents 20-25 % maximum of the total uranium eluted. With leaching solution containing mobile soil components including colloids and taken as infiltration-like water, again large-sized colloids were eluted first and then, small-sized ones. The total concentration of uranium eluted increased relatively slightly compared to elution with rainwater. However, at the beginning the part of the colloidal transport of uranium increased widely up to $7 \mu\text{g L}^{-1}$, which represents 60 % of the total uranium eluted. All along the leaching, dissolved uranium amount remains quasi-constant and twice more important than the amount eluted with rainwater. This can be attributed to its complexation with dissolved organic carbon. For both leaching solutions used, eluted uranium is mainly depleted uranium already present in soil. When leaching solution was spiked with depleted uranium, it was retained onto the soil, except when colloids and dissolved organic carbon were present in the leaching solution. Finally these results highlight the colloid-facilitated transport of depleted uranium in soil by colloids that can be quantitatively mobilized by low-ionic leaching solutions like rainwater and then transported through the soil by more-ionic leaching solutions, like infiltration water.

1. Introduction

Depleted uranium (DU) is a by-product of the uranium enrichment process applied in the production of nuclear power. Due to its high density, availability, and relatively low cost, DU has been incorporated into projectiles and armors, leading to localized contamination of soil (Bleise et al., 2003). Thereafter, rainfall leaching of fragmented DU deposit produces highly soluble uranium compounds that can migrate or accumulate through soil (Schimmack et al., 2007). More especially in soil, uranium sorption onto colloid surface has to be considered. Indeed, both, inorganic colloids like hydroxides of iron or aluminum and organic colloids, namely humic-like substances, can play a role in increasing the uranium migration (Bryan et al., 2012; Claveranne-Lamolere et al., 2011; Jackson et al., 2005; Lesher et al., 2013; Moulin, 2005). Thus, colloids have been identified as responsible for the long-scale migration of uranium (Crançon et al., 2010; Oliver et al., 2008). However, interactions between uranium and colloids are site-specific and the proportions of uranium associated with colloids range from 0 % to 100 % according to the literature (Arnold et al., 2011; Bednar et al., 2007). Moreover, the migration of colloids is sensitive to transitory changes in chemical or hydrodynamic conditions in soils and thus be influenced by sharp changes in interstitial flow velocity or water chemistry (e.g. ionic strength) in response to rainfall infiltration (Kersting and Glenn, 2012). In the first case, the mass of mobilized particles during a rainfall event depended on the time of the previous dry event. For example, such phenomenon has been evaluated for a stop during the leaching process from 1 to 200 h. The mass of mobilized particles was then found to be 15 times higher than in case of a continuous leaching (Majdalani et al., 2008). In the second case, an increase in the ionic strength led to aggregate the colloidal suspension and so decreased their mobilization (Harmand, 1996). On the contrary, a decrease in ionic strength led to a remobilization of colloids, particularly humic substances (Crançon et al., 2010).

To study the migration of an element into porous media such as soil under controlled conditions, different types of leaching can be used. One of the approaches the most commonly used is based on column experiments, which allow taking into account hydrodynamic properties. They are also recognized as relevant to reproduce field conditions (Murillo-Torres et al., 2012; Zhang et al., 2009 ; Artinger et al., 2003; Echevarria et al., 2001; Mibus et al., 2007; Ranville et al., 2007; Wellman et al., 2008). Additionally, in the specific case of uranium migration, different types of DU are distinguishable by their isotopic and trace element compositions as signatures of their “nuclear history” (Hamilton, 2001). That is

why isotopic ratio measurement is a powerful tool to discriminate the various sources of uranium and to study its mobility (Buchholz et al., 2007; Oliver et al., 2006). From the few studies comparing the mobility of natural uranium (NU) versus depleted uranium in contaminated sites, DU has been found more mobile than NU (Brittain et al., 2012; Graham et al., 2011; Oliver et al., 2008b).

Given these considerations, the aim of this study was to highlight the role of the colloidal phase in the transport of depleted uranium in soil. For that, a set of leaching experiments in soil columns was carried under conditions simulating rainfall precipitation and water infiltration. The colloidal phase was characterized and the percentage of colloidal uranium monitored to assess the mobility of uranium. For the first time, an analytical approach combining sequential ultrafiltrations, asymmetric flow field-flow fractionation (As-FI-FFF) - multidetection, isotopic monitoring and calculation of mixing sources was used. Such strategy has allowed i) reaching size distributions of uranium and major components over the continuum of the colloidal and dissolved phases, ii) understanding the behavior of uranium according to its sources and its physico-chemical distribution.

2. Materials and methods

2.1 Soil samples and preparation

This site located in Landes Gascony (France) was selected because of its former activities. Indeed, it was held for experiments using DU that have led to metallic deposits on the soil surface. These deposits were then continuously exposed to weathering, leading to local pollution of soil, groundwater and surface water in the neighborhood of the technical area. This study was focused on the podzolic soil from this site, the main properties of this soil being detailed elsewhere (Crançon and Van Der Lee, 2003; Crançon et al., 2010). Both, humic substances and clay colloidal minerals were previously identified. They were found to be able to form aggregates and coatings on the quartz grain surface, according to the physico-chemical conditions of the surrounding medium. The soil was collected at about 40 cm deep. It contains $1 \mu\text{g g}^{-1}$ of uranium, with a ratio of depleted uranium on natural uranium equal to 25 %. This source of DU is named DU_f (field DU) later on. The soil was studied after drying and sieving at 2 mm.

2.2 Chemicals

All the used salts for preparing the synthetic rainwater came from Sigma-Aldrich Chemie, (Buchs, Switzerland). The mobile phase for As-FI-FFF analyses was prepared by dissolving ammonium nitrate (NH_4NO_3 , 99.5 %) in deionized ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) water from Milli-Q Elix 3 system (Millipore system, Bedford, MA, USA). Nanospheres ranging from 10 to 200 nm of radius from Duke Scientific Corp (Microgenics Corporation, Fremont, CA, USA) were used for the hydrodynamic radii calibration.

2.3 Column experiments

The column experiments were conducted on soil material in vertical glass columns with 2.5 cm diameter and 21 cm long (SR 25/45, GE Healthcare) at room temperature. A column contained 180 g of soil (equivalent to a density of 1.67 g cm^{-3} and to a mass of uranium equal to $180 \mu\text{g}$) was connected to an AKTA system (GE Healthcare) including a peristaltic pump, a sample loop injection (volume of 1 mL) and online pHmeter, conductimeter and UV detectors. Because pH was found constant at around 4.9 throughout the experiments, the corresponding signals were not shown later on. For each experiment, the column was filled with a saturated solution mixing soil and leaching solution. The column was then let to settle, for 12 h, before starting the leaching experiment. Three different experiments were performed using different leaching reagents: synthetic rainwater (1), synthetic rainwater spiked with uranium (2) and leachate spiked with uranium (3). The rainwater used was synthetic, its composition having been described by Claveranne-Lamolère et al., (2009). The leachate was previously collected at equilibrium, at the output of the column leached by non-spiked rainwater. Rainwater and leachate were spiked with a commercial uranyl nitrate solution (SCP Science, Plasma Cal), having a specific isotopic fingerprint (depleted in ^{235}U and containing ^{236}U) named DU_{sp} (spiked DU) later on. For spiked experiments (numbered 2 and 3), $50 \mu\text{g L}^{-1}$ of DU_{sp} with known specific isotopic composition were mixed with the leaching reagent for 48 h to reach equilibrium and pH was adjusted at 5 with a solution of concentrated NaOH. Table 1 summarizes the main characteristics of each leaching experiment.

Table 1: description of column experiments

Experiments	1	2	3
Soil			
m U (μg)	180 ± 2	180 ± 2	180 ± 2
U sources* (%)	NU (75 %) DU _f (25 %)	NU (75 %) DU _f (25 %)	NU (75 %) DU _f (25 %)
Leaching reagent	Rainwater	Spiked rainwater	Spiked leachate
pH	5.0 ± 0.1	5.0 ± 0.1	5.0 ± 0.1
Conductivity (10^3 S m^{-1})	3.0 ± 0.1	3.0 ± 0.1	6.5 ± 0.2
Ionic strength (10^3 mol L^{-1})	0.40 ± 0.02	0.40 ± 0.02	0.7 ± 0.1
Major solution components (mg L^{-1})	/	/	DOC: 20 ± 1 COC: 4.0 ± 0.2 Al: $(70 \pm 3) 10^{-3}$ Fe: $(10,0 \pm 0,4) 10^{-3}$
[U] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	50 ± 1	52 ± 2
U sources (%)	/	DU _{sp} (100%)	DU _{sp} (98.8 %) DU _f (1 %) NU (0.2 %)

*DU_{sp}: spiked depleted uranium; DU_f and NU: respectively depleted uranium and natural uranium initially present in the site soil sampled

DOC: dissolved organic carbon and COC: colloidal organic carbon

The flow-rate of leaching solution during the column experiment was 0.5 mL min^{-1} , corresponding to a Darcy velocity of 6 cm h^{-1} . The hydrodynamic properties of the studied soil were determined by the injection of $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ as a conservative tracer. The analysis of breakthrough curves led to the determination of the poral volume V_0 corresponding to 40 mL of elution and the calculation of the relative total porosity equal to 39 % (which is a common value for this type of soil (Crançon, 2001)). No by-passes were detected in columns. Sharp in ionic strength were performed with a pulse of high ionic strength solution (a ten times concentrated rainwater solution, with a conductivity of

0.126 S m⁻¹ and an ionic strength of 4.10⁻³ mol L⁻¹) and with deionized water (with a conductivity of 0.0005 S m⁻¹ and a low ionic strength around 10⁻⁷ mol L⁻¹).

2.4 Analytical strategy

Leachate samples were filtered with regenerated cellulose filters with cut off at 0.45 µm from Millipore (Bedford, MA, USA). Indeed, preliminary experiments having showed that uranium was distributed between dissolved phase and colloidal compartment less than 0.45 µm. Then, ultrafiltration was performed in order to separate the colloidal and the dissolved phases using cellulose triacetate 10 kDa filters (Sartorius Stedim Biotech, Germany). A Shimadzu TOC – V CSN was used to measure Total Organic Carbon (TOC) concentrations in leachate.

Column leachate samples were treated according to a uranium purification method on an AG1X8 column based on elution of the sample (previously spiked with ²³³U) with different concentrations of HCl solutions (ranging from 0.1 to 6 mol L⁻¹). Then, uranium fractions were analyzed by a quadrupole-based ICP-MS (Series X, Thermo-Scientific, Bremen, Germany) in order to determine uranium concentration and isotopic composition. Mass bias effects were corrected thanks to standard bracketing with NBS U005 and IRMM184 as isotopic standards (Pointurier et al., 2008).

Fractionation analyses of leachate colloidal phases were performed with an Asymmetric Flow Field-Flow Fractionation system “Eclipse 2” (Wyatt Technology, Dernbach, Germany). The channel used had 26.5 cm in length and from 2.1 to 0.6 cm in width. The spacer was 350 µm in thickness and membrane was in regenerated cellulose with a 10 kDa cut-off (Wyatt Technology). Main and cross flows were adjusted for each sample in order to obtain an effective fractionation with a recovery higher than 80 %. Typically these flows were respectively 0.6 and 0.4 mL min⁻¹. An Agilent 1100 series isocratic pump equipped with a micro vacuum degasser was used to control flows. Injections were made by an autosampler (Agilent technologies 1100 series).

A variable wavelength UV detector (Agilent technologies 1100 series from Agilent, Tokyo, Japan) tuned at 254 nm was used. In order to evaluate the size of colloidal phase represented by the gyration radius (R_g), a MALS (DAWN DSP-F, Wyatt technology, Santa Barbara, USA) was used. Because MALS responses at once to size and concentration, if gyration radii are similar in two different fractionated samples, differences observed in MALS signals (typically peak intensity) can be attributed to differences in concentration, as already explained and used elsewhere (Gigault et al., 2012). Data from UV and MALS detectors were

collected and treated with Astra 5.3.4.18 software (Wyatt technology). Finally, major elements and uranium were monitored by an ICP-MS 7500ce model (Agilent Technology, Tokyo, Japan) equipped with a Meinhard nebulizer and a refrigerated Scott chamber (2 °C).

2.1 Isotopic composition of uranium and source mixing calculation

To trace the uranium migration processes in a polluted soil, the relative DU content, named fDU later on, was calculated from the mass balance of uranium isotopes. This gives information on the presence of non-natural uranium in an environmental sample (Bleise et al., 2003; Oliver et al., 2008a; Graham et al., 2011).

The expression of the mass ratio of any uranium isotope, kU , out of the dominant isotope ${}^{238}U$ as a function of the relative abundances of isotope kU in both NU and any source of DU present in the system, m_i^k leads to the following system of k equations with n principal variables fDU_i and k parameters ${}^kU/{}^{238}U$:

$$\left(\frac{{}^kU}{{}^{238}U} \right) \left[m_{Nat}^{238} \left(1 - \sum_{i=1}^n fDU_i \right) + \sum_{i=1}^n m_i^{238} \cdot fDU_i \right] = \left[m_{Nat}^k \left(1 - \sum_{i=1}^n fDU_i \right) + \sum_{i=1}^n m_i^k \cdot fDU_i \right] \quad \text{Eq 1}$$

For the study site, the system is ternary, constituted by a mixing of NU, DU_f and DU_{sp} . Equation 1 can so be solved considering ${}^{238}U$, ${}^{235}U$ and ${}^{236}U$ and the isotopic compositions of DU_f and DU_{sp} (Harguindeguy et al., 2013).

The corresponding expression of fDU obtained is:

$$fDU_{tot} = \frac{0.025 \frac{{}^{235}U}{{}^{238}U} - 38.591 \frac{{}^{236}U}{{}^{238}U} - 0.00011}{-0.00153 \frac{{}^{235}U}{{}^{238}U} + 0.004 \frac{{}^{236}U}{{}^{238}U} - 0.001548} = 1 - fNU$$

Eq. 2

Specific expressions can be calculated for the individual contributions of DU_f and DU_{sp} sources to the global DU content:

$$fDU_{sp} = \frac{0.397 \frac{{}^{235}U}{{}^{238}U} + 3.007 \frac{{}^{236}U}{{}^{238}U} - 0.00289}{-0.00153 \frac{{}^{235}U}{{}^{238}U} + 0.004 \frac{{}^{236}U}{{}^{238}U} - 0.001548}$$

Eq.3

$$fDU_f = \frac{-0.372 \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} - 41.598 \frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}} + 0.0027}{-0.00153 \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} + 0.004 \frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}} - 0.001548}$$

Eq.4

Equations 2, 3 and 4 were used hereafter to calculate the percentage of each source of depleted uranium in leachates, water and soil samples.

3. Results and discussion

3.1 Colloidal phase according to leachate ionic strength and elution volume

A column leaching experiment with synthetic rainwater (not spiked) was first performed in order to characterize the colloidal phase. Changes in ionic strength were also studied by performing a pulse with a solution of higher ionic strength and a pulse with deionized water. Figure 1 presents the corresponding evolution of UV and conductivity signals as a function of the ratio (V/V_0) between the volume elapsed, V , and the column pore volume, V_0 , where the fractions (named from “a” to “g”) are identified according to the different steps of the experiment. Meanwhile, a significant correlation between TOC determined in each of these fractions of leachate and UV signal was found. This was also observed on the colloidal phases of leachates after fractionation by As-FI-FFF, which confirms that UV mainly responds to the organic carbon (OC) present in the leachates. Thus, UV detector was used later on as mainly representative of information about OC concentration.

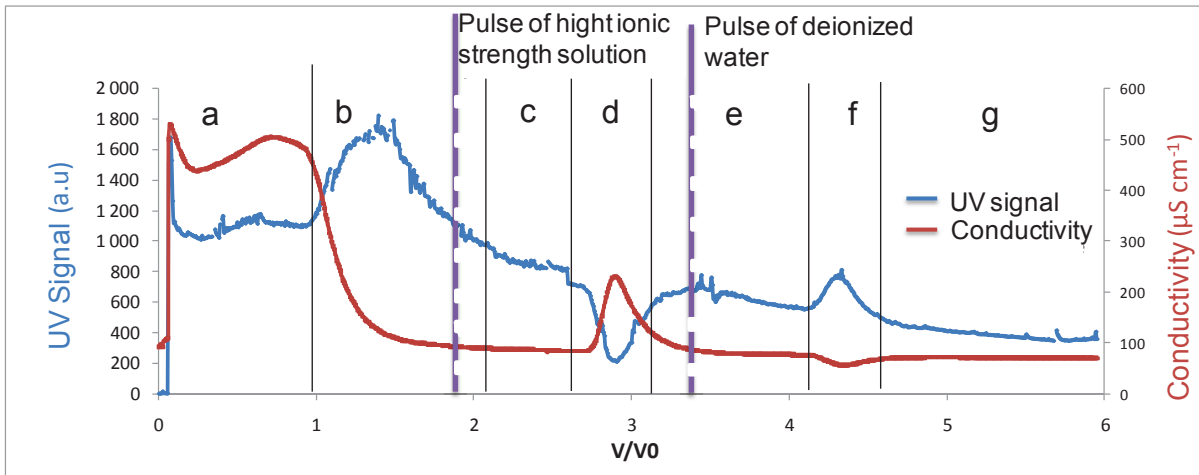


Figure 1: UV and conductivity on-line monitoring during soil column leaching with synthetic rainwater, with pulses of solutions with different ionic strengths. The different fractions collected are also mentioned.

In Figure 1, four fractions (a, c, e and g) correspond to a pseudo-equilibrium state with UV and conductivity signals remaining constant. The pulse with the solution of high ionic strength ($4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) led logically to an increase in conductivity (fraction d) corresponding to the elution of this solution. It also corresponds to a decrease of UV signal and TOC. The first elution of rainwater at $V/V_0 = 1$ (fraction b) and the pulse with deionized water (fraction f) led to the opposite phenomenon. These results could be explained by the immobilization of the colloidal organic matter into the soil when ionic strength increased, then its remobilization when it decreased, as previously observed in other studies (Feng et al., 2005; Schlautman and Morgan, 1994; Weng et al., 2006; Crançon et al., 2010). In order to confirm this hypothesis and to understand the evolution of the colloidal phase during the different steps of chemical perturbations, the colloidal phases of the fractions “d”, “e” and “f” were characterized by As-FI-FFF-multidetector. Figure 2 presents the corresponding size distributions obtained exhibiting two populations.

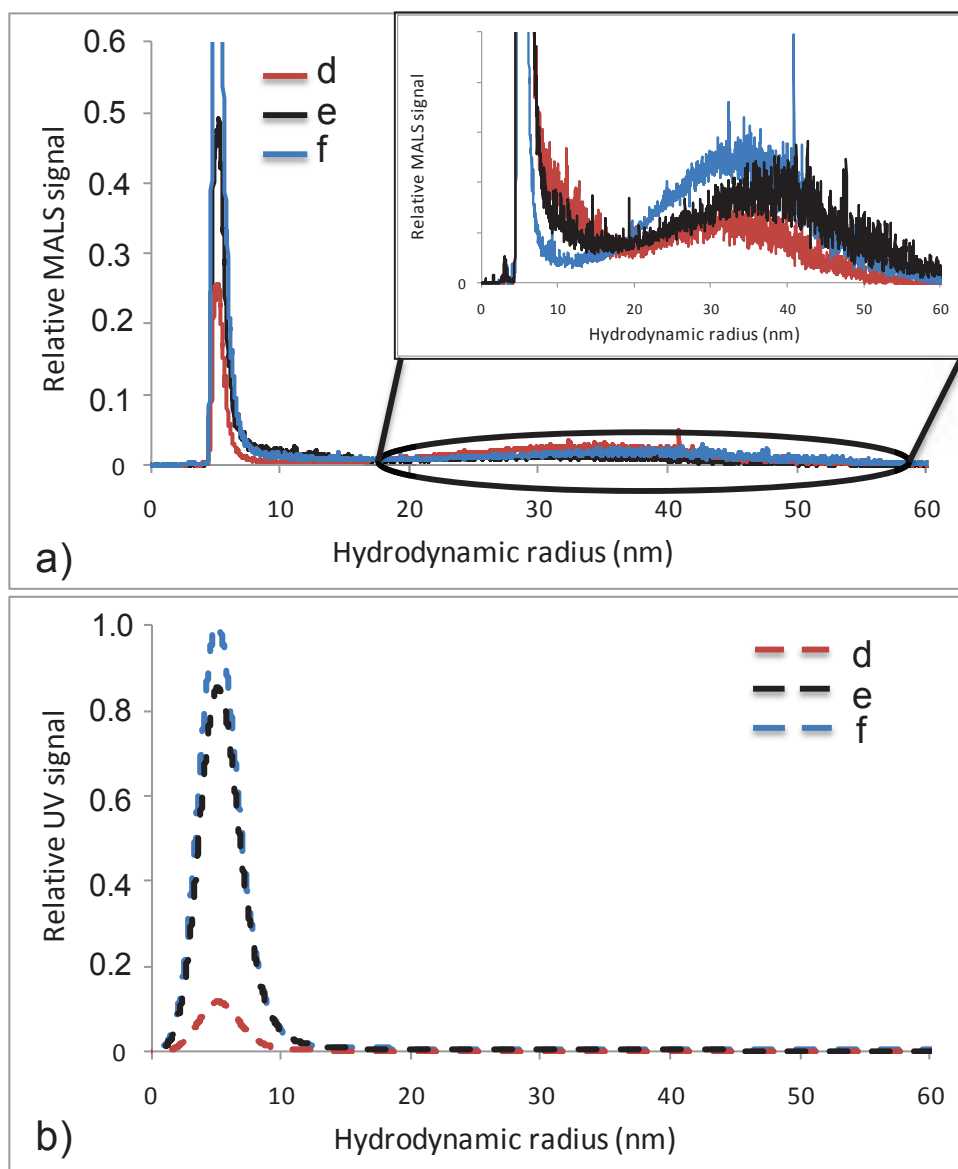


Figure 2: size distributions of the column leachates of the fractions d, e and f respectively, plotted according to the relative signal of a) MALS (at 90°C angle) and b) UV

The first one, centered on 5 nm of hydrodynamic radius, is typical to small materials, rich in organic carbon (around 93 % of the colloid amount and 95 % of the colloidal total carbon content), in agreement with the UV peak area and a complementary TOC evaluation. The second population between around 20 and 60 nm of hydrodynamic radius does not give any UV signal, while MALS signal is very low relatively to the first population. This indicates that this second colloidal population was in so low concentration that it contained no detectable organic carbon. Complementary, ICP-MS signals of the major elements (chosen because previously found in this soil) were monitored. Especially Al and Fe signals present similar variations (not shown) as UV signal. They were only detected in the first population, with concentration around $70 \mu\text{g L}^{-1}$ in Al and around $10 \mu\text{g L}^{-1}$ in Fe. This confirms that the

colloidal phase from the different leachates obtained for 3 V/V_0 elution volumes and after can be considered mainly as a small-sized population, rich in organic carbon and also containing inorganic elements as Fe and Al. This result can be related to another one conducted on a sandy soil, where small amount of colloidal Fe was found together with natural organic matter and uranium (Leshner et al., 2013). Concerning the evolution of the colloidal phase from fraction d to fraction f, the increase in the various monitored signals confirms the decrease of the concentration of the organic-rich colloids in the leachate when the ionic strength increased significantly, typically ten times relatively to rainwater in the present case, in consistency with previous observations from literature (Feng et al., 2005; Schlautman and Morgan, 1994; Weng et al., 2006 ; Crançon et al., 2010).

The evolution over the time of the colloidal phase was also investigated according to the elution volume. For that, a new column leaching experiment with synthetic rainwater was performed and corresponding leachates were collected at different V/V_0 . Figure 3 presents respectively a) colloids, b) UV and c) uranium size distributions obtained for $V/V_0 = 1; 3$ and 5.

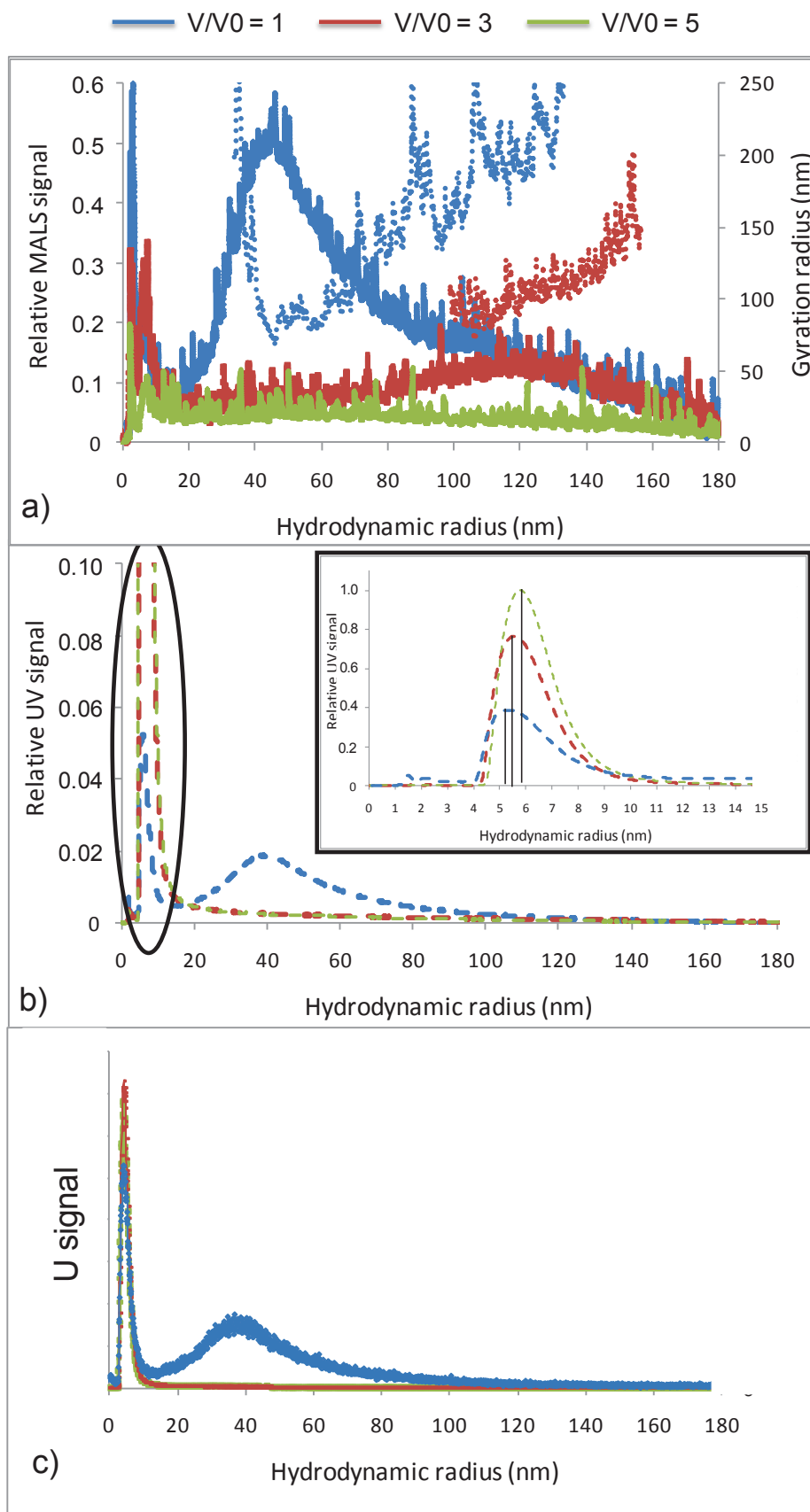


Figure 3: size distributions of the column leachates for different V/V_0 , plotted according to the relative signal of a) MALS (at 90° angle), b) UV and c) U

As previously observed in Figure 2, two populations can be distinguished. The first one, with sizes distributed around 4 - 10 nm of hydrodynamic radius, is typical to small materials, rich in organic carbon and giving a UV peak with high intensity (Figure 3a and 3b). The colloidal concentration of this population appears to increase when V/V_0 increases. At the same time, the corresponding peak also shifts slightly but significantly to the right (from 5 to 6 nm). This suggests that the smallest colloids of this population could be partly lost through the 10 kDa membrane (which has an effective cut-off evaluated at 3 nm). This loss could be more pronounced as the colloids concentration increases as already mentioned (Schimpf et al., 2000). The second population is distributed from 20 to 180 nm hydrodynamic radius. The corresponding ICP-MS peaks of U, Al, Fe and UV peak are only observed for $V/V_0 = 1$, which suggests the concentration of this second population decreased rapidly when the elution volume increased. The MALS peak also decreases when the elution volume increases (Figure 3a). For $V/V_0 = 1$, the peak appears earlier, with a gyration radius variation typical of size exclusion at the beginning of the analysis. This is due to too large amounts of colloids injected in the As-FI-FFF channel. The gyration radius variation is also noisy and there is a shoulder, which is typical of the presence of some aggregates. These phenomena are not observed for larger V/V_0 . The gyration radii then remain in a similar range for the different V/V_0 . All of these observations also suggest that high amounts of colloids were eluted at the beginning of the experiment and then colloidal concentration decreased. It is more pronounced for the second population because it is large-sized. At the beginning of the leaching of the soil column, both populations were eluted, while after a continuous leaching over 5 V/V_0 , only the first was eluted. This suggests an exclusion phenomenon related to the size of the colloids. This hypothesis is consistent with a complementary experiment made in similar conditions where standard nanospheres with radii ranged from 10 to 200 nm all eluted for $V/V_0 = 1$. Regarding the size distribution of uranium (Figure 3c), at the beginning of the leaching, 23 % of the colloidal uranium was distributed on the small-sized population and 77 % on the large-sized one, while after $V/V_0 = 3$, leached colloidal uranium was totally carried by the organic-rich and small-sized colloids. Beyond 20 V/V_0 elution volumes, this first population was still present in the leachate. Additionally, the colloidal uranium distribution was investigated according to the nature of the colloids. Figure 4 presents the correlations established between U and TOC concentration values, and between U concentrations and UV signal from the bulk leachates (including dissolved and colloidal phases) with data corresponding to leaching with rainwater for different elution volumes.

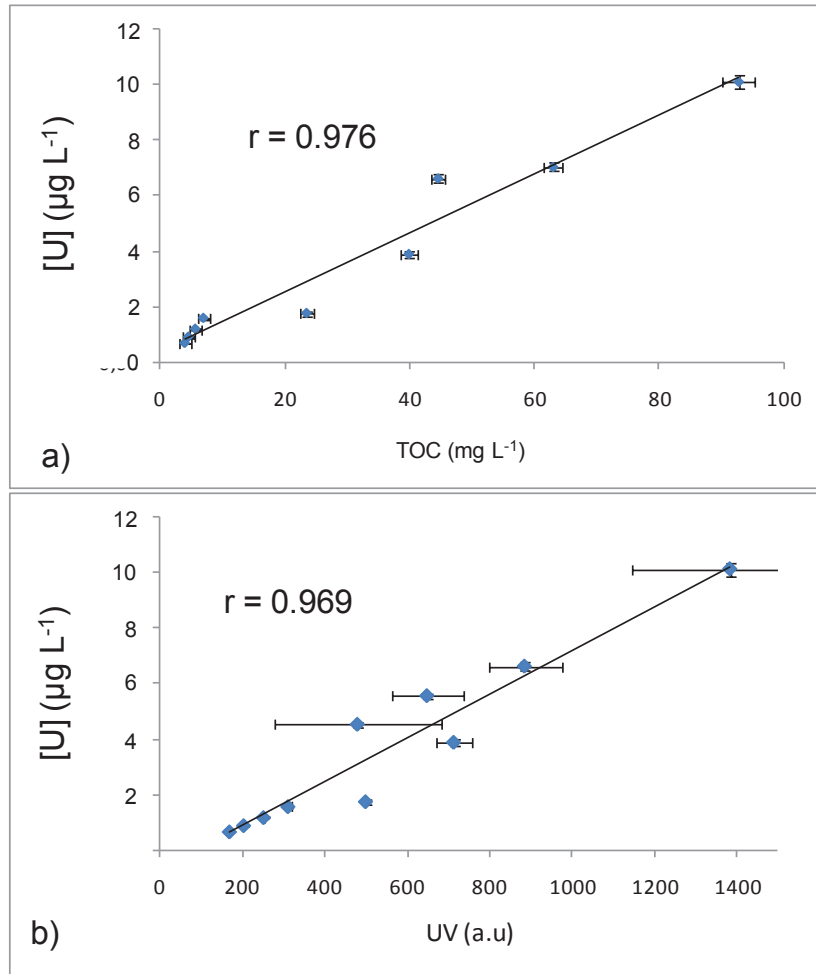


Figure 4: correlations between uranium total concentration and a) TOC concentration, b) UV signals from leachates obtained with rainwater

These significant correlations could be explained by the associations existing between U and organic carbon. They are in agreement with the colloidal distribution of uranium and the fact that U signal is also correlated with the UV signal obtained after As-Fl-FFF (Figure 3c). This can be related to previous studies where, in sandy soil columns, mobile uranium-humic complexes were observed (Leshner et al., 2013) as well as similar breakthrough curves of humic acids and uranium. These results highlight that the transport of uranium by humic-containing materials can occur (Mibus et al., 2007).

3.2 Colloidal migration of uranium

Uranium migration in topsoil was simulated by column experiments as described in Table 1, for V/V_0 going up to 20. Experiments 1 and 2 were made in order to simulate the surface soil conditions where mobilization of colloids is expected, as previously observed. Experiment 3 was performed to simulate deeper conditions in soil typically after a sufficient leaching of topsoil corresponding to the column length and infiltration. In these conditions, colloids and

dissolved organic carbon (DOC) (found as the main component in the dissolved phase of soil solution; see Table 1) first mobilized in the topsoil could migrate. Additionally to the uranium monitoring, the size-based characterization of the colloidal phases was performed in order to investigate their mobilization along with colloidal uranium. Figure 5 presents the results obtained for experiments 2 and 3, for $V/V_0 = 3$, as an example. Figure 6 presents the distribution of the uranium concentrations according to dissolved/colloidal phases (a, b, c), and according to its sources natural/anthropogenic/spiked (d, e, f) in the leachates collected at the output of column from experiments 1, 2 and 3.

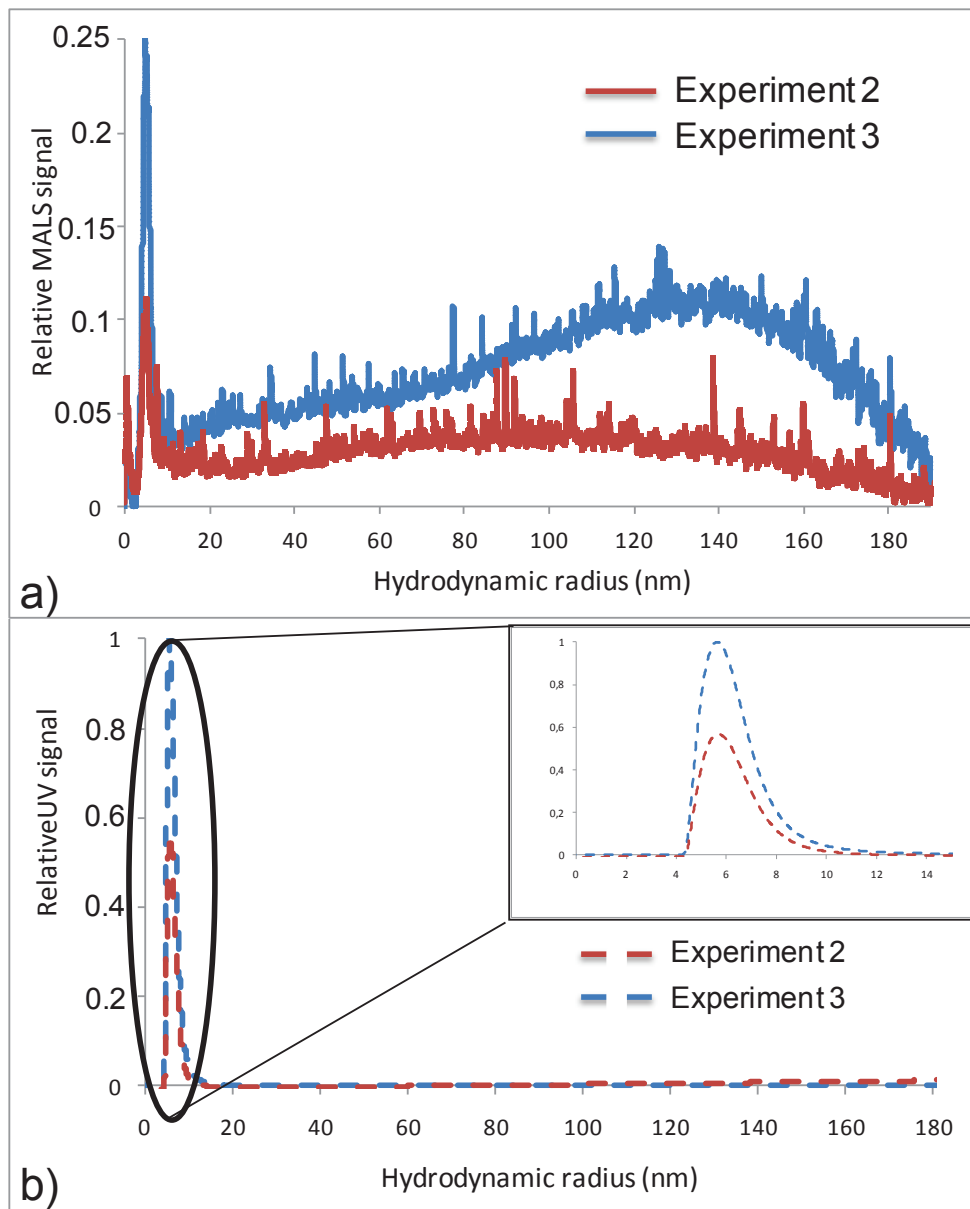


Figure 5: size distributions of column leachates plotted according to the relative signal of a) MALS (at 90° angle) and b) UV
Leachates obtained after leaching with rainwater (experiment 2) or with leachate equilibrated with soil (experiment 3), at $V/V_0 = 3$

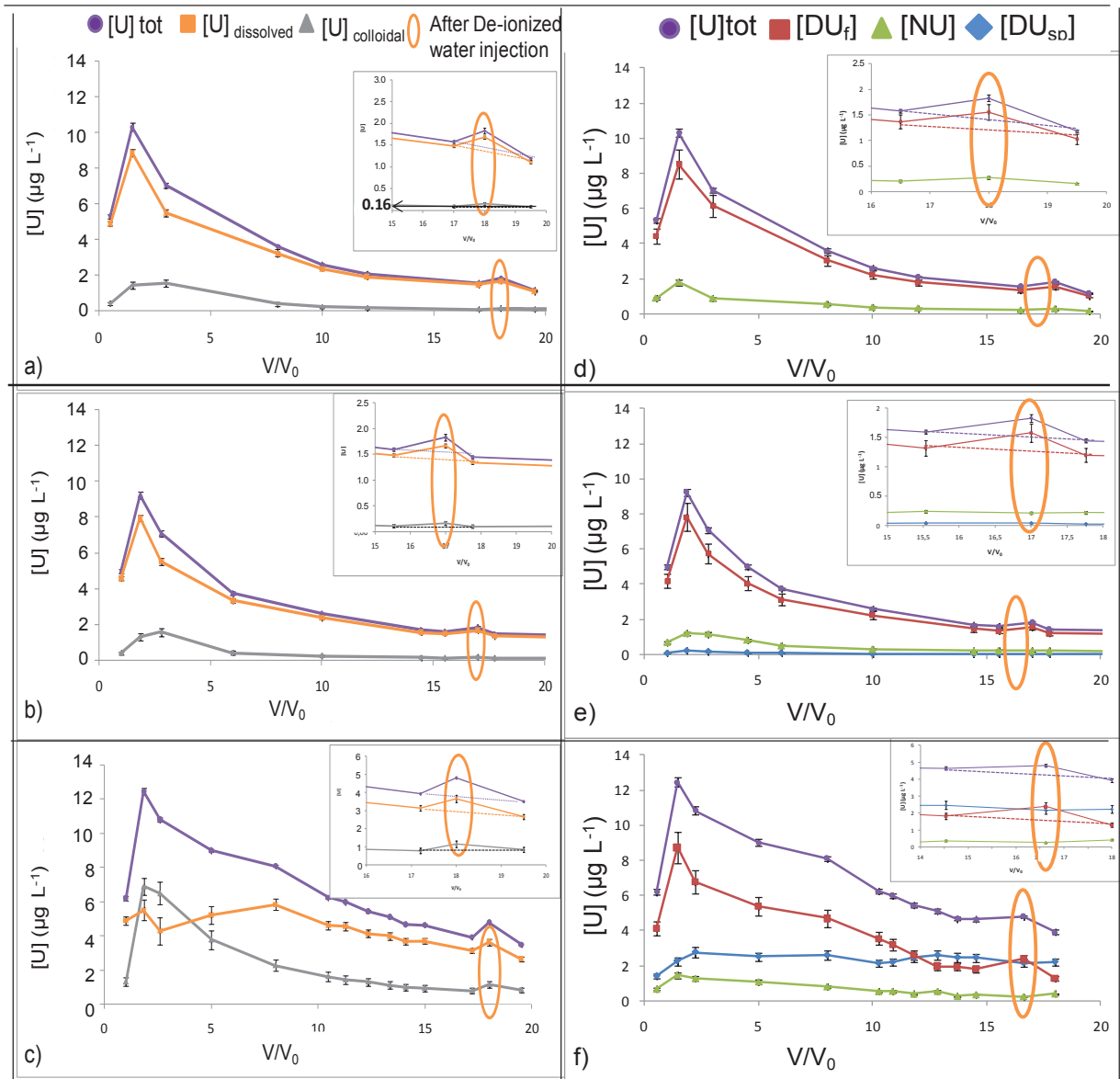


Figure 6: Left: concentrations of uranium at the output of the column and percentages of uranium colloidal during leaching experiments a) “1” b) “2” c) “3” with a pulse of de-ionized water. Right: concentrations of uranium sources at the output of the column during leaching experiments d) “1” e) “2” f) “3” with a pulse of de-ionized water.

As observed in the preliminary experiment (section 3.1) and illustrated in Figure 5, the colloidal phases presented two populations. The first one, small-sized, only detected by UV, mainly contained colloidal organic carbon (COC) associated with iron and aluminum (data not shown). The second population, ranged from 100 to 180 nm in hydrodynamic radius, did not respond to UV and mainly contained iron and aluminum-rich particles. The size distribution of this second population shifted on large sizes for the experiment 3. This could not be explained by the only presence of the colloids injected at the input of the column, because there were exclusively small-sized colloids (around 10 nm maximum) (seen section 3.1). This could be then attributed to the moderately higher ionic strength of the leaching

reagent (two times higher than rainwater) in experiment 3 together with the DOC present in it. Indeed, this could promote a partial agglomeration of the colloidal particles, without significantly decrease the amounts of colloids released as observed. Especially the mobilization by the continuous leaching and/or association of organic and inorganic colloids, with/or facilitated by pre-existing organic-rich colloids and DOC in the leaching solution could be privileged instead of a major immobilization onto soil materials as usually observed for pure humics. Thus, in the case of the colloids of the first population, a part of organic matter (dissolved mainly since no change in size is observed) could be associated to them. In the case of the second population, agglomeration between inorganics colloids occurred, possibly mediated by organics species (dissolved or colloidal) as described in the literature (Monreal et al., 2010). In addition, an exclusion phenomenon probably occurred. It was more important in experiment 3 due to the larger sizes of the colloids, which would produce a greater flux of larger-sized particles in a small volume of elution. Moreover, it was noticed that smaller and smaller colloids were eluted when the elution volume increased, the first organic-rich population being the only one observed after $V/V_0 = 3$.

Concerning the column experiments (Figure 6), the percentage of uranium leached from the soil remained low (from 0.9 to 2.2 % of the total uranium content in the soil) whatever V/V_0 . This is in agreement with results from Crançon et al. (2010) where 94 % of uranium added in the leaching reagent was found retained in a column of the same soil, 60 % being in the first centimeters, and this strong immobilization was found even after $V/V_0 = 80$. The leachates collected in experiments 1 and 2 were composed of about 85 % of DU and 15 % of NU (Figures 6d and 6e), whereas the soil studied contained 75 % of NU and 25 % of DU. This highlights the enhanced mobilization and migration of anthropogenic depleted uranium in comparison of native natural uranium, whatever the elution volume. It is in agreement with preliminary static leaching experiments where the same percentage of DU was found from the leachate of this soil (Harguindeguy et al., 2013).

According to Figure 6a, 6b and 6c, a common evolution of eluted uranium profiles as a function of V/V_0 is observed for the 3 experiments. Thus, the concentration of uranium first increases to $V/V_0 = 2$, which corresponds to the elution of the solution initially present in soil pores, and to the first volume of leaching solution where the leaching is expected to release soil components more quantitatively. Then the concentration of uranium decreases toward a pseudo equilibrium roughly at $V/V_0 = 12$. Regarding first the experiments 1 and 2, all the different uranium concentrations correlate significantly ($r > 0.92$) throughout the experiments.

This indicates that similar elution phenomena occurred whatever the rainwater, spiked or not with uranium under dissolved form. This also suggests that DU and NU were mobilized and eluted with similar processes, although their amounts in the collected leachate differed very significantly. The eluted uranium appears mainly under dissolved form in both experiments. Colloidal uranium was eluted at the beginning of the experiment and its concentration did not exceed $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (equivalent to 20 % of the total uranium at the maximum). This elution early suggests an exclusion phenomenon of larger-sized colloids carrying the highest amounts of uranium, as previously already noticed.

Regarding more especially the experiment 3 (Figure 6c), the concentration of total uranium eluted was higher ($12.3 \pm 0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ at the maximum and around $4 \mu\text{g L}^{-1}$ at the end, with a general rise of 2 to $5 \mu\text{g L}^{-1}$ according to the elution volume) when leaching was carried out with a leachate enriched in uranium, DOC and colloids. As already mentioned, this leachate also has an ionic strength twice higher than rainwater. This is in agreement with previous studies where the enhancement of uranium transport was observed in a sandy soil column when uranium was pre-equilibrated with humic colloids in the leachate (Leshner et al., 2013; Mibus et al., 2007). Moreover, the contribution of the leachate used as leaching reagent to the initial content of uranium in it was negligible (1.5 and $0.16 \mu\text{g L}^{-1}$ of uranium, dissolved and colloidal respectively). However, DU_{sp} was not eluted during the experiment 2. Both these observations suggest that, in the experiment 3, DU_{sp} could be significantly associated to the colloids and/or dissolved organic carbon in the leaching solution, before the beginning of the experiment. This would lead to a simple DU_{sp} transport under these complexed forms through the column. At the maximum of uranium elution, eluted DU_{sp} represented 6 % of DU_{sp} added to the leaching solution. It is in agreement with the literature, where 7.6 % of uranium present in a spiked groundwater was mobilized as colloidal humic species (Artinger et al., 2002). This is also consistent with the relatively constant concentration of DU_{sp} during the experiment (around $2.4 \mu\text{g L}^{-1}$; see Figure 6f). The hypothesis of the complexing capacity of the leachate used as leaching reagent appears relevant to the higher concentration of either colloidal or dissolved uranium all along the leaching, as well as the higher concentrations of DU_{f} mainly, and in a lesser extent, NU especially after 3 V/V_0 elution volumes. The most visible consequences of the leaching experiment with this leachate were i) the important increase of the colloidal uranium concentration at the beginning of the experiment (between 65 % to 25 % depending on the elution volume), ii) the elution of dissolved uranium in quasi-constant amount up to 20 V/V_0 , and iii) the significant increase of the dissolved uranium concentration occurring from 5 V/V_0 . Note that, DU_{f} and NU concentrations correlate with dissolved

($r > 0.69$) and colloidal ($r > 0.94$) concentrations. On the contrary, there is no correlation between DU_{sp} concentration and the concentrations of colloidal and dissolved uranium ($r < 0.31$). This could indicate that DU_f and NU mobilization occurring in the soil column and leading to their elution is the main contributor to the variations of total uranium amounts collected at the output of the column. Consequently, the important increase of colloidal uranium can be then mainly attributed to DU_f additionally to DU_{sp} . Thus, from the beginning of the experiment, DU_f and NU could be mainly mobilized with the colloids until around $5 V/V_0$, instead to be in the dissolved phase, as observed for the experiment 2. This also corresponds to the elution of the inorganic larger-sized colloids. Knowing that, for V/V_0 equal 1 to 2, the colloidal uranium was carried at 80 % by large-sized colloids, all of this is consistent with the concentration profile of the colloidal uranium. Then, after $5 V/V_0$, DU_f and NU appeared mainly mobilized in the dissolved phase, which were probably promoted by DOC. Together, small organic-rich colloids eluted, carrying quantitatively less DU_f and NU, with DU_{sp} . Given the colloidal size became smaller according to V/V_0 , this suggests that the proportion of organic-rich colloids smaller than the cut-off of the membranes (10 kDa), carrying uranium could also increase with the elution volume, and/or also the proportion of dissolved organic carbon associating uranium. This can explain the amount of dissolved uranium found quasi-constant all along the experiment 3.

Then, during all the experiments (1, 2 and 3), a pulse of de-ionized water was made after more than $15 V/V_0$ in order to check if a significant colloidal mobilization of uranium can still occur over a large elution volume by decreasing the ionic strength. In each case, a steep increase of both total and colloidal uranium concentrations (Figure 6 a, b, c) is observed after the elution of one poral volume V_0 in the column, due to remobilization of colloids from soil material. This can be explained by the fact that colloids can be still remobilized and so carry uranium with them. It is in agreement with previous observation reported by Crançon et al., (2010) where different leaching reagents were injected in the same sandy soil column. The examination of each source of uranium obtained during experiment 3 (Figure 6f) highlights that such phenomenon occurred since the concentration of DU_f increased before decreasing again with the increase of ionic strength. This confirms that soil colloids, that associated DU_f , were remobilized when ionic strength of the leaching solution decreased. However, even if it is significant, this phenomenon remained quantitatively relatively limited (Figure 6c).

4. Conclusion

The role of the colloidal phase in the mobility of uranium in soil was explored by leaching in soil column. According to the experiments simulating site conditions, the colloids could be mobilized at the topsoil by rainwater and then transported by infiltration water. At the beginning of a leaching event, large-size colloids containing relatively low amounts of organic carbon are mainly eluted. However, after elution of only some column pore volumes, only organic-rich and small-sized colloids proved to be eluted. This is also observed with a twice higher ionic leaching solution, where additionally larger-sized colloids were eluted, despite it is known that an increasing ionic strength promotes aggregation and/or sorption of organic matter. These results highlight that i) small-sized colloids remain easily mobilized and mobile, as well as in a lesser extent, the larger-sized colloids; ii) the mix organic and inorganic nature of the involved colloids gives them a greater role with respect to uranium migration. Dissolved organic carbon was also found to move through the soil column. Then, uranium concentrations in leachates proved to be strongly correlated with organic matter. In the colloidal compartment more especially, uranium appears associated to the inorganic large-sized colloids at the beginning of the leaching, and then to the organic-rich and small-sized colloids for some elution volumes. In the dissolved compartment, uranium appears associated with DOC and eluted all along the experiment. Uranium introduced in the soil under dissolved form cannot migrate, while associated to organic-rich small-sized colloids and DOC coming from soil; it can migrate in small but significant percentage ($\approx 7\%$). This also suggests that anthropogenic uranium can be strongly sorbed onto colloids and highlights the colloid-facilitated transport of uranium in soil, especially by colloids that can be quantitatively mobilized by low-ionic leaching solutions like rainwater, and then transported through the soil by more-ionic leaching solution, like infiltration water.

References

- Arnold, T., Baumann, N., Krawczyk-Bärsch, E., Brockmann, S., Zimmermann, U., Jenk, U., Weiß, S., 2011. Identification of the uranium speciation in an underground acid mine drainage environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2200–2212.
- Artinger, R., Buckau, G., Zeh, P., Geraedts, K., Vancluysen, J., Maes, A., Kim, J.-I., 2003. Humic colloid mediated transport of tetravalent actinides and technetium. *Radiochim. Acta* 91, 743–750.
- Artinger, R., Rabung, T., Kim, J.I., Sachs, S., Schmeide, K., Heise, K.H., Bernhard, G., Nitsche, H., 2002. Humic colloid-borne migration of uranium in sand columns. *J. Contam. Hydrol.* 58, 1–12.
- Bednar, A.J., Medina, V.F., Ulmer-Scholle, D.S., Frey, B.A., Johnson, B.L., Brostoff, W.N., Larson, S.L., 2007. Effects of organic matter on the distribution of uranium in soil and plant matrices. *Chemosphere* 70, 237–247.
- Bleise, A., Danesi, P.R., Burkart, W., 2003. Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): a general overview. *J. Environ. Radioact.* 64, 93–112.
- Brittain, S.R., Cox, A.G., Tomos, A.D., Paterson, E., Siripinyanond, A., McLeod, C.W., 2012. Chemical speciation studies on DU contaminated soils using flow field flow fractionation linked to inductively coupled plasma mass spectrometry (FIFFF-ICP-MS). *J. Environ. Monit. JEM* 14, 782–790.
- Bryan, N.D., Abrahamsen, L., Evans, N., Warwick, P., Buckau, G., Weng, L., Van Riemsdijk, W.H., 2012. The effects of humic substances on the transport of radionuclides: Recent improvements in the prediction of behaviour and the understanding of mechanisms. *Appl. Geochem.* 27, 378–389.
- Buchholz, B.A., Brown, T.A., Hamilton, T.F., Hutcheon, I., Marchetti, A., Martinelli, R., Ramon, E., Tumey, S.J., Williams, R.W., 2007. Investigating uranium isotopic distributions in environmental samples using AMS and MC-ICPMS. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 733–738.
- Claveranne-Lamolere, C., Aupiais, J., Lespes, G., Frayret, J., Pili, E., Pointurier, F., Potin-Gautier, M., 2011. 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.
- Claveranne-Lamolère, C., Lespes, G., Dubascoux, S., Aupiais, J., Pointurier, F., Potin-Gautier, M., 2009. Colloidal transport of uranium in soil: Size fractionation and characterization by field-flow fractionation-multi-detection. *J. Chromatogr. A* 1216, 9113–9119.
- Crançon, P., 2001. Migration de l'uranium dans un podzol : le rôle des colloïdes dans la zone non saturée et la nappe ; application aux landes de Gascogne. Thèse de l'université Joseph-Fourier - Grenoble I.

- Crançon, P., Pili, E., Charlet, L., 2010. Uranium facilitated transport by water-dispersible colloids in field and soil columns. *Sci. Total Environ.* 408, 2118–2128.
- Crançon, P., Van Der Lee, J., 2003. Speciation and mobility of uranium(VI) in humic-containing soils. *Radiochim. Acta* 91, 673–679.
- Echevarria, G., Sheppard, M.I., Morel, J., 2001. Effect of pH on the sorption of uranium in soils. *J. Environ. Radioact.* 53, 257–264.
- Feng, X., Simpson, A.J., Simpson, M.J., 2005. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. *Org. Geochem.* 36, 1553–1566.
- Gigault, J., Grassl, B., Lespes, G., 2012. Size characterization of the associations between carbon nanotubes and humic acids in aqueous media by asymmetrical flow field-flow fractionation combined with multi-angle light scattering. *Chemosphere* 86, 177–182.
- Graham, M.C., Oliver, I.W., MacKenzie, A.B., Ellam, R.M., Farmer, J.G., 2011. Mechanisms controlling lateral and vertical porewater migration of depleted uranium (DU) at two UK weapons testing sites. *Sci. Total Environ.* 409, 1854–1866.
- Hamilton, E., 2001. Depleted uranium (DU): a holistic consideration of DU and related matters. *Sci. Total Environ.* 281, 5–21.
- Harguindeguy, S., Crançon, P., Pointurier, F., Potin Gautier, M., Lespes, G., 2013. Isotopic investigation of the colloidal mobility of depleted uranium in a podzolic soil. In press, *Chemosphere*.
- Harmand, B., 1996. Contribution a la comprehension des processus de transport de colloïdes en milieu naturel poreux ou fracturé. Application à la rétention de particules de latex dans un sable. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Jackson, B.P., Ranville, J.F., Bertsch, P.M., Sowder, A.G., 2005. Characterization of Colloidal and Humic-Bound Ni and U in the “Dissolved” Fraction of Contaminated Sediment Extracts. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2478–2485.
- Kersting, A.B., Glenn, T., 2012. Impact of colloidal transport on radionuclide migration in the natural environment, in: *Radionuclide Behaviour in the Natural Environment: Science, Implications and Lessons for the Nuclear Industry*, Woohed Publishing. Poinssot C., Geckeis H.
- Leshner, E.K., Honeyman, B.D., Ranville, J.F., 2013. Detection and characterization of uranium–humic complexes during 1D transport studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 109, 127–142.
- Majdalani, S., Michel, E., Di-Pietro, L., Angulo-Jaramillo, R., 2008. Effects of wetting and drying cycles on in situ soil particle mobilization. *Eur. J. Soil Sci.* 59, 147–155.
- Mibus, J., Sachs, S., Pflingsten, W., Nebelung, C., Bernhard, G., 2007. Migration of uranium(IV)/(VI) in the presence of humic acids in quartz sand: a laboratory column study. *J. Contam. Hydrol.* 89, 199–217.

- Monreal, C.M., Sultan, Y., Schnitzer, M., 2010. Soil organic matter in nano-scale structures of a cultivated Black Chernozem. *Geoderma* 159, 237–242.
- Moulin, V., 2005. Complexation of Radionuclides with Humic Substances, in: Perminova, I.V., Hatfield, K., Hertkorn, N. (Eds.), *Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice*, NATO Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences. Springer Netherlands, pp. 155–173.
- Murillo-Torres, R., Durán-Álvarez, J.C., Prado, B., Jiménez-Cisneros, B.E., 2012. Sorption and mobility of two micropollutants in three agricultural soils: A comparative analysis of their behavior in batch and column experiments. *Geoderma* 189–190, 462–468.
- Oliver, I.W., Graham, M.C., MacKenzie, A.B., Ellam, R.M., Farmer, J.G., 2008b. Depleted Uranium Mobility Across a Weapons Testing Site: Isotopic Investigation of Porewater, Earthworms, and Soils. *Environ. Sci. Technol.* 42, 9158–9164.
- Oliver, I.W., Mackenzie, A.B., Ellam, R.M., Graham, M.C., Farmer, J.G., 2006. Determining the extent of depleted uranium contamination in soils at a weapons test site: An isotopic investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, A457.
- Pointurier, F., Hubert, A., Baglan, N., Hémet, P., 2008. Evaluation of a new generation quadrupole-based ICP-MS for uranium isotopic measurements in environmental samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 276, 505–511.
- Ranville, J.F., Hendry, M.J., Reszat, T.N., Xie, Q., Honeyman, B.D., 2007. Quantifying uranium complexation by groundwater dissolved organic carbon using asymmetrical flow field-flow fractionation. *J. Contam. Hydrol.* 91, 233–246.
- Schimmack, W., Gerstmann, U., Schultz, W., Geipel, G., 2007. Long-term corrosion and leaching of depleted uranium (DU) in soil. *Radiat. Environ. Biophys.* 46, 221–227.
- Schimpf, M., Caldwell, K., Giddings, J.C., 2000. *Field Flow Fractionation Handbook*. Wiley Interscience Ed.
- Schlautman, M.A., Morgan, J.J., 1994. Adsorption of aquatic humic substances on colloidal-size aluminum oxide particles: Influence of solution chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 4293–4303.
- Wellman, D.M., Zachara, J.M., Liu, C., Qafoku, N.P., Smith, S.C., Forrester, S.W., 2008. Advective Desorption of Uranium(VI) from Contaminated Hanford Vadose Zone Sediments under Saturated and Unsaturated Conditions. *Vadose Zone J.* 7, 1144.
- Weng, Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Hiemstra, T., 2006. Adsorption of Humic Substances on Goethite: Comparison between Humic Acids and Fulvic Acids. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7494–7500.
- Zhang, H., Yang, C., Tao, Z., 2009. Effects of phosphate and fulvic acid on the sorption and transport of uranium(VI) on silica column. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 279, 317–323.

Chapitre V :

Caractérisation des associations uranium-colloïdes

“A study of the colloidal transport of uranium in
drainwaters and soil investigated using asymmetric
field-flow fractionation-multidetector”

*Article rédigé pour soumission dans
« Analytical and Bioanalytical Chemistry »*

Les résultats présentés dans le chapitre précédent, ont permis de décrire la mobilisation et le transport de l'uranium sous forme colloïdale. Il apparaît que les colloïdes représentent un vecteur important du transport de l'uranium en augmentant leur mobilité à travers le sol. Le présent chapitre concerne la caractérisation de la phase colloïdale porteuse de l'uranium, étape indispensable pour améliorer les connaissances sur les associations uranium-colloïdes. Pour cela, l'As-Fl-FFF associé à différents détecteurs tels que l'UV, le MALS et l'ICP-MS a été utilisé. Les distributions en taille, en éléments chimiques pertinents et en carbone organique ont été déterminées dans des échantillons d'eaux superficielles prélevés à différents points du drain et dans des lixiviats de sol venant d'expériences en batch et en colonne. L'évolution des associations entre l'uranium et les éléments majoritaires de la phase colloïdale le long du drain a été également déterminée. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article « A study of the colloidal transport of uranium in drainwaters and soil investigated using asymmetric flow field-flow fractionation-multidetector » soumis dans « Analytical and Bioanalytical Chemistry ».

Abstract

This paper focuses on the uranium-containing colloids in drainwaters and soil leachates from a polluted site at which colloids play a significant to dominant role in uranium transport in surface water and in soil interstitial water, respectively. Colloidal characteristics, including the uranium-colloid association and the colloidal uranium concentrations of samples from different sampling points, were compared to better understand both the migration of colloidal uranium along a drain crossing the site and the contribution of the water from the polluted area. The size distribution associated with the elemental and organic-carbon compositions of the colloidal phase was determined using asymmetric flow field-flow fractionation (As-FI-FFF) coupled with ultraviolet spectroscopy (UV), multi angle light scattering (MALS) and atomic mass spectrometry (ICP-MS).

In all of the samples, uranium was found to be mainly associated with colloids rich in iron, aluminum and organic carbon. For each sample, the colloid composition as well as the uranium distribution appeared homogeneous over a size distribution in hydrodynamic radii from a few nanometers up to 100 nm. Along the drain, the colloidal uranium concentration increased from the upstream location (approximately 13 ng (U) L^{-1}) to the downstream location (approximately 60 ng (U) L^{-1}), whereas the organic carbon concentration (colloidal and total) decreased. This was attributed to water coming from the pond and from polluted soils in which high uranium concentrations were found in the groundwater and interstitial water. At these locations, inorganic colloids (mainly those rich in iron) appeared to play a significant role, whereas the colloidal associations between U and organic carbon appeared to be promoted at the downstream location.

1. Introduction

Uranium is an actinide that is naturally present in soil and groundwater. Anthropogenic activities such as agriculture, mining and activities of the nuclear industry and the military can increase its concentration in these matrices (Garnier-Laplace et al., 2001). For example, in the UK, the Ministry of Defense has estimated that since 1980 and the beginning of weapons testing, approximately 30 tons of uranium have been introduced into the water (Hamilton, 2001). In the USA near the Chesapeake Bay where armor-piercing ammunitions were tested, at least 70 tons of uranium were deposited into the ecosystem at the Aberdeen Proving Ground (Dong et al., 2006). Near a site located in the southwest of France and polluted by uranium, the concentration of uranium in the aquatic environment was significantly enhanced (Crançon et al., 2010).

Uranium pollution is a concern as it presents risks to both human health and ecological health due to its radiological and, more importantly, chemical effects, which are more significant with uranium from anthropic sources (Bleise et al., 2003; Papastefanou, 2002). Because of these risks, there is increasing concern over the long-term fate of subsurface uranium pollution, with its migration in soils being particularly studied. As with other metals, the mobility of uranium depends on its physicochemical distribution; colloids are found to play a role in its transport in the subsurface and in groundwater (Artinger et al., 2002; Mibus et al., 2007; Ragmarsdottir and Charlet, 2000). However, the role of colloids in uranium migration is site-specific. This is why extremely varied values of the percent of colloidal uranium are reported in the literature, from < 1% to almost 100% (Bednar et al., 2007; Ranville et al., 2007). Different types of colloids can be involved, such as iron or aluminum oxyhydroxides or natural organic matter (OM) (Claveranne-Lamolère, 2010; Jackson et al., 2005; Artinger et al., 2003; Bryan et al., 2012; Buckau et al., 2000; Crançon et al., 2010; Franke et al., 2000; Graham et al., 2008; Leshner et al., 2013; Zeh et al., 1997). In podzolic sandy soils in particular, various combinations of organic compounds can be present as well as Al and Fe oxyhydroxides after their release from native minerals. In such soils, colloidal complexes influence uranium migration, as previously observed by Crançon et al. (2010) and by Mibus et al. (2007). Because of this influence by colloidal complexes, to assess the migration of uranium in soil and aquatic systems, it is important to characterize the different colloidal phases involved and the extent of the uranium association with these colloidal phases. In addition, considering the polydispersity of the

colloidal phases in environmental media, the size continuum must also be taken into consideration (Filella, 2007).

The aim of this work was to study and characterize the colloidal fraction involved in uranium transport to gain knowledge about the migration of uranium from a polluted podzolic sandy soil. The French site previously mentioned, where uranium was deposited, was studied (Crançon et al., 2010). The investigation was based on the characterization of colloids from drainwaters collected on-site and on the characterization of colloids leached from soils. The analytical methodology was defined such that multidimensional information could be obtained in the size continuum. Asymmetric flow field-flow fractionation (As-FI-FFF) coupled with ultraviolet-visible spectroscopy (UV), multi-angle laser light scattering (MALS) and atomic mass spectrometry (ICP-MS) were used (Dubascoux et al., 2008; Lespes and Gigault, 2011). Because of its high resolution and its capability to fractionate in the size range of interest with a minimum of interactions with the analytical system, As-FI-FFF has proven to be an ideal technique for the separation and characterization of natural colloids (Schimpf et al., 2000).

2. Materials and methods

2.1. Field data

The site that was studied is located in the wetlands of Landes Gascony, France and is described in detail in a previous work (Crançon et al., 2010). Metallic uranium fragments were deposited on the soil surface and then continuously exposed to weathering. The marked area overlays superficial and shallow sandy aquifers that are located anywhere from 1 m below the soil surface to less than 0.2 m, depending on weather conditions. A drain that crosses the area from east to west is fed mainly by the drainage of the superficial aquifers but could also be fed by an artificial pond. Figure 1 is a map of the site that includes the different sampling points.

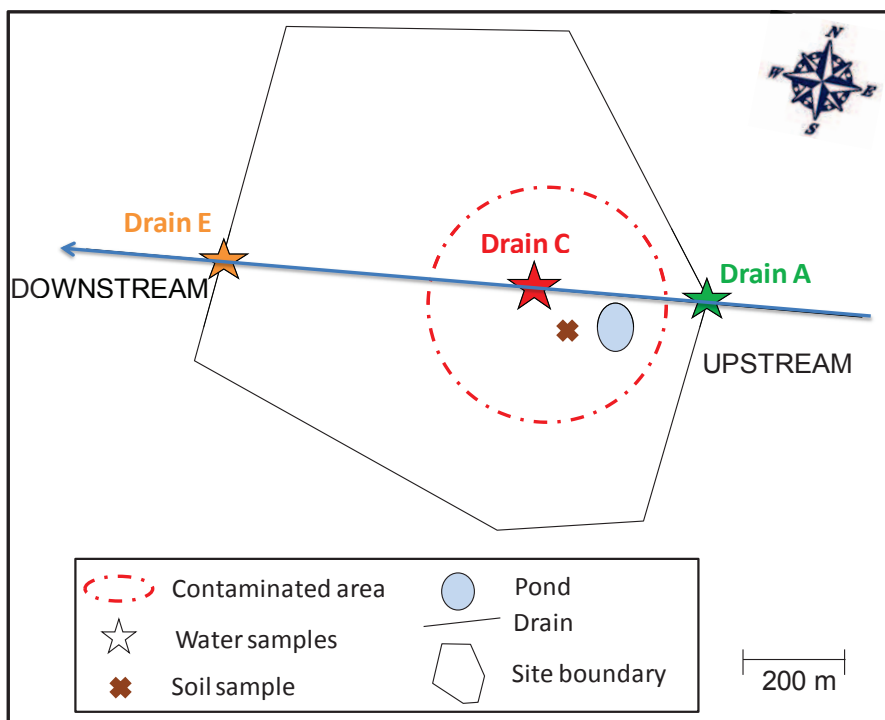


Figure 1: map of the studied site and of the sampling points.

The water sampling was performed with online monitoring of Eh, pH and conductivity during a high-flow period (February, 2013). Drainwaters were collected at three different locations: at the upstream end (point A), in the middle of the polluted soil area (point C) and at the downstream end (point E) of the site. Water from the artificial pond (point M), which is located close to point C, was also collected. Physicochemical characteristics of the water samples are given in Table 1.

Table 1: physicochemical properties of the water samples.

	pH	Conductivity (mS cm ⁻¹)	E _h * (mV)	TOC** (mg L ⁻¹)	[U] <0.45 μm (μg L ⁻¹)
Drainwaters					
A	5.9 ± 0.1	0.15 ± 0.01	302 ± 1	8.1 ± 0.2	0.20 ± 0.01
C	6.2 ± 0.1	0.15 ± 0.01	280 ± 1	7.3 ± 0.5	0.76 ± 0.01
E	6.9 ± 0.1	0.15 ± 0.01	367 ± 1	5.9 ± 0.2	0.66 ± 0.01
Pondwater	6.1 ± 0.1	0.15 ± 0.01	292 ± 1	4.1 ± 0.3	8.1 ± 0.1
Leachates					
Batch	4.8 ± 0.1	0.14 ± 0.01		95 ± 0.4	8.9 ± 0.2
Column (V/V₀=1)	4.9 ± 0.4	0.2 ± 0.1		93 ± 0.3	10.3 ± 0.2

* Calculated according to Bohn law : $E_h = E_{(Ag/AgCl)_{measured}} + 230 - 0.76 (T^{\circ} - 25) + 60 (pH - 7)$

** TOC: Total Organic Carbon on samples filtered at 0,45 μm

This site has been under supervision for many years, and its chemical and mineralogical properties were described in previous studies (Crançon et al., 2010; Crançon and van der Lee, 2003). In addition, a soil sample was collected in the polluted area close to the pond at approximately 40 cm deep. It contained 0.6 wt% of OM and approximately 1 wt% of clay materials. Both humic substances and colloidal clay minerals have been found to form aggregates and coatings on quartz grain surfaces. Moreover, at this site, colloids were found to play a role in uranium transport (Crançon et al., 2010). Between 10 and 32% of the uranium in drainwaters and up to 68 to 90% of the uranium in soil leachates were found to be associated with colloids (Harguindeguy et al., 2013).

2.2. Leaching experiments

Two leaching methods were used in the laboratory. The first method is a static leaching (batch experiments) in which the leaching conditions are controlled. Thus, the influence of the physicochemical parameters on the leaching process can be evaluated simply. The second method is a dynamic leaching performed in a column. The method takes into account the hydrodynamic processes and is expected to provide information about conditions as close as possible to the natural conditions (Lewis and Sjöström, 2010; Murillo-Torres et al., 2012). In the present study, both methods were used to compare the characteristics of each leached colloidal phase.

Batch experiments were conducted with the initial soil dried and sieved at 2 mm. According to Claveranne-Lamolere et al, (2011), a total of 10 g of sieved soil sample was mixed with 100 mL of synthetic rainwater (liquid/solid ratio equal to 10). After 24 h of contact, the colloidal fraction was isolated using centrifugation (Jouan C412) at 3500 rpm for 30 min. The synthetic rainwater used was described in Davies et al., (2004). The physicochemical characteristics of the batch leachate are given in Table 1.

Column experiments were also conducted on the initial soil dried and sieved at 2 mm in a vertical glass column with a 2.5 cm diameter and a 21 cm length (SR 25/45, GE Healthcare). The column contained 180 g of soil (equivalent to 1.67 g cm^{-3}) and was connected to an AKTA system (GE Healthcare) that included a peristaltic pump, a sample injection loop and online detectors, such as a pH meter, a conductimeter and a UV spectrometer. The leaching solution was the same synthetic rainwater as that used in the batch experiments, and the flow rate was 0.5 mL min^{-1} , which corresponds to a Darcy velocity of 6 cm h^{-1} . The determination of the hydrodynamic properties and the validation of the experimental device were performed

using 10^{-2} mol L⁻¹ NaCl, as a conservative tracer, with online conductivity detection. The analysis of the breakthrough curves of NaCl led to a poral volume (V_0) of 40 mL and to a total porosity of 39% (a common value in a sandy soil), and no bypasses were detected in the column. The physicochemical characteristics of the column leachate at a pore volume (V/V_0) of 1 are given in Table 1. This particular fraction was chosen because preliminary experiments showed that this fraction had the most concentrated colloids.

2.3 Chemicals

All of the salts used for preparing the synthetic rainwater came from Sigma-Aldrich Chemie (Buchs, Switzerland). Samples were filtered through 0.45- μ m regenerated cellulose filters (Millipore, Bedford, MA, USA). The mobile phase in the As-FI-FFF analyses was prepared by dissolving ammonium nitrate (NH₄NO₃, 99.5%) in de-ionized (18.2 M Ω cm⁻¹) water from a Milli-Q Elix 3 system (Millipore System, Bedford, MA, USA). Nanospheres ranging from 20 to 400 nm in diameter from Duke Scientific Corp (Microgenics Corporation, Fremont, CA, USA) were used for the hydrodynamic calibration, which allowed the transformation of the retention time of the hydrodynamic radius.

The Total Organic Carbon (TOC) analyzer was calibrated using solutions of sodium hydrogen carbonate for the inorganic carbon measurements and using solutions of potassium hydrogen phthalate for the total carbon measurements (Nacalai Tesque, Kyoto, Japan).

2.4 Analytical techniques

Online monitoring of Eh, pH and conductivity was performed using combined YSI 6920-V2 multi-parameter probes (YSI Inc., Yellow Springs, Ohio, USA). The Total Organic Carbon concentrations were measured using a Shimadzu TOC – V CSN.

Fractionation analyses were performed with the Asymmetric Flow Field-Flow Fractionation system “Eclipse 2” (Wyatt Technology, Dernbach, Germany). The channel was 26.5 cm long and 0.6 to 2.1 cm wide. The spacer was 350 μ m in thickness, and the membranes were in regenerated cellulose with a 10 kDa cut-off (Wyatt Technology). Flows were controlled using an Agilent 1100 series isocratic pump equipped with a micro vacuum degasser. Injections were made using an autosampler (Agilent Technologies 1100 series).

A variable wavelength UV detector (Agilent Technologies 1100 series from Agilent, Tokyo, Japan) that was tuned to 254 nm was used as a concentration detector, which was sensitive to the organic matter present in the samples, and was used to detect the organic carbon (OC) concentration after external calibration using a TOC analysis (Dubascoux et al., 2008). A UV signal can also respond to inorganic particles because it is sensitive to the turbidity of the

sample. Because of this, sample fractions collected after fractionation in the As-FI-FFF channel were analyzed using the TOC analyzer. In all of these fractions, 85% of the total colloidal carbon was found to be in an organic form. After this analysis, the UV signal was plotted as a function of the colloidal concentration in the injected sample. The corresponding calibration curve was linear with a significant determination coefficient ($r=0.986$). These conditions indicate that the UV signal after As-FI-FFF was proportional to the concentration of colloidal organic carbon (COC).

Using MALS (DAWN DSP-F, Wyatt technology, Santa Barbara, USA) allowed the evaluation of the size of the colloids, expressed as the gyration radius (R_g). Because MALS is sensitive to both size and concentration, differences in MALS signals (typically in the peak intensity) in two different fractionated samples with similar gyration radii can be attributed to differences in concentration, as explained elsewhere (Gigault et al., 2012). MALS signals were later used with this approach. Data from UV and MALS detectors were collected and analyzed using Astra 5.3.4.18 software (Wyatt technology). Using the amount of scattered light at various angles, the diameter of gyration of the particles was automatically calculated *via* the Zimm first-order fit formalism, which is well-suited to natural colloids (Kammer, 2004).

An ICP-MS 7500ce model (Agilent Technology, Tokyo, Japan) equipped with a Meinhard nebulizer and a refrigerated Scott chamber (2 °C) was used to monitor the major elements and uranium.

2.5 Operating conditions

Preliminary sequential filtrations showed that in all of the samples, 85 % of uranium is in the fraction below 0.45 μm . Therefore, the study focused on this fraction. The As-FI-FFF operating conditions came from experiments described by El Hadri et al., (2013) because they were robust and adapted to this type of heterogeneous sample. The optimized As-FI-FFF and ICP-MS conditions used are summarized in Table 2.

Table 2: instrumentation parameters of the As-FI-FFF and ICP-MS analyses.

As-FI-FFF	
Mobile phase	NH_4NO_3 10^{-4} mol L ⁻¹
Spacer	350 μm
Membrane	Cellulose regenerated 10 kDa
Focus Flow rate	1.8 mL min ⁻¹
Cross Flow rate	0.4 mL min ⁻¹
Injection Flow rate	0.2 mL min ⁻¹
ICP-MS	
RF power	1500 W
Torch	Quartz (Agilent Technologies)
Nebulizer	Meinhard (1L min ⁻¹)
Spray Chamber	Quartz (Agilent Technologies)
Sampler and skimmer cones	Ni
Plasma gas flow rate	15 mL min ⁻¹
Collision cell gas flow rate	H ₂ 1.5 mL min ⁻¹
Dwell time	0.1 s
Isotopes	²³⁸ U, ²⁷ Al, ⁵⁷ Fe
Tuning solutions	1 $\mu\text{g L}^{-1}$ Li, Y, Tl, Ce in 2wt% HNO ₃

To quantify uranium and other elements of interest (such as Fe and Al) in the colloidal fraction, the method developed and validated by Dubascoux et al., (2008) was used. In this method, a second pump delivering standard elements with the same composition and rate of the mobile phase as in the FFF is connected to the ICP-MS. This standard allows the determination of two types of calibration; the first calibration is between the area of the elemental peak and the quantity of the standard that was injected and is used for determining the concentration of the colloidal element; the second calibration is between the height of the peak and the quantity of the standard that was injected and is used for converting the intensity signal of the ICP-MS to an elemental concentration.

3 Results and discussion

To better understand the transport of colloidal uranium in the waters of the drain crossing the marked area of the experiment site, the following procedure was followed. First, the size distribution and composition of colloids in the water from the three points A, C and E were determined. In addition, the soil was considered, and the colloids that were mobilized after soil leaching were characterized. The major elements previously found in this soil were monitored, i.e., Al, Fe, K, Mg, Ti, Ca and Mn (Crançon, 2001). Among them, only Al and Fe appeared in significant concentrations in the drainwaters as well as in the soil leachates

throughout the colloidal size distribution range. Therefore, the investigation focused only on Al and Fe. Then, by examining the evolution of the uranium-colloid associations in the drainwaters and leachate soils, the transport of colloidal uranium inside and outside of the site and its export were studied, including everything from the mobilization of colloids in the soils to their appearance in the drainwaters.

3.1 Drainwater colloids

The size distribution of the colloidal phase in the drainwater from point E, which contains OC, Al, Fe and U, is presented in Figure 2.

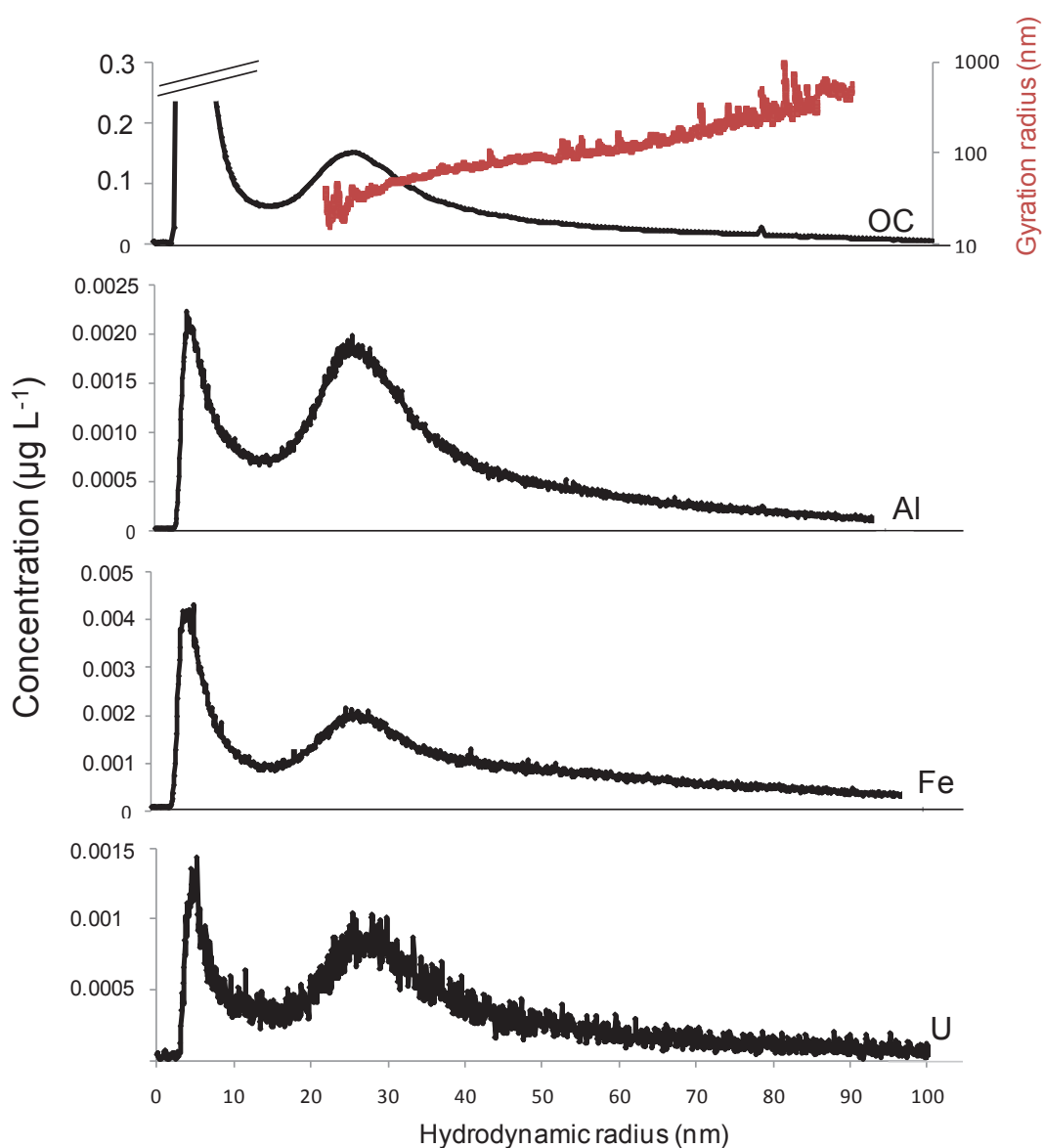


Figure 2: concentrations of colloidal organic carbon, Al, Fe and U as a function of hydrodynamic radius and gyration radius in downstream drainwaters (point E).

Similar distributions were obtained in the samples from the other points. Hence, only the results from this sample are presented and commented on in detail in this section. Two peaks are observed in the size distribution: the first peak, at hydrodynamic radii of a few nanometers, corresponds to the void peak at which colloidal materials are not fractionated. According to the concentration scale in Figure 2, these materials contain large amounts of OC and a significant percentage of Al and Fe. The second peak corresponds to the polydisperse colloidal population of interest. It is distributed over hydrodynamic radii between approximately 20 and 100 nm with most of the colloidal population having hydrodynamic radii between 20 and 40 nm. The corresponding colloids contain OC, Al and Fe. The variation in the gyration radii confirms that this population is efficiently fractionated. Indeed, the radii of gyration increase continuously without reaching the limit of the size exclusion. The rapid increase in R_g as well as the noise observed on the R_g curve at values of the hydrodynamic radii above 50 to 60 nm are typical in the presence of some aggregates (Gigault et al., 2012). These aggregates were found to be present in the sample and not generated during the As-FI-FFF analysis because the mean R_g value corresponding to this non-fractionated population was consistent with the mean R_g calculated after fractionation. Because no other element was detected and because of the size distribution (with peak tailing) of the main colloidal components, the important peak tailing (which is also observed on the corresponding MALS peak – not shown) can only correspond to the presence of large materials in the colloidal phase. This is in agreement with previous observations of clay mineral colloidal aggregates (Crançon and Van Der Lee, 2003).

Uranium is associated with colloids throughout the size continuum, with a distribution of ~20 % of the uranium in the first peak and ~80 % in the second one, as indicated by the uranium signal area of each peak. In addition, the uranium distribution overlaps the OC, Al and Fe distributions. This suggests a quantitative and preferential association between uranium and these colloidal components, as has been observed at other sites that were studied (Claveranne-Lamolère et al., 2009; Graham et al., 2008; Lesher et al., 2013; Ranville et al., 2007)..

3.2 Soil leachate colloids

Soil colloids were obtained by leaching both in static and dynamic conditions. Figure 3 gives the concentrations of colloidal organic carbon, Al, Fe and uranium as a function of hydrodynamic radius, additionally to gyration radius variation.

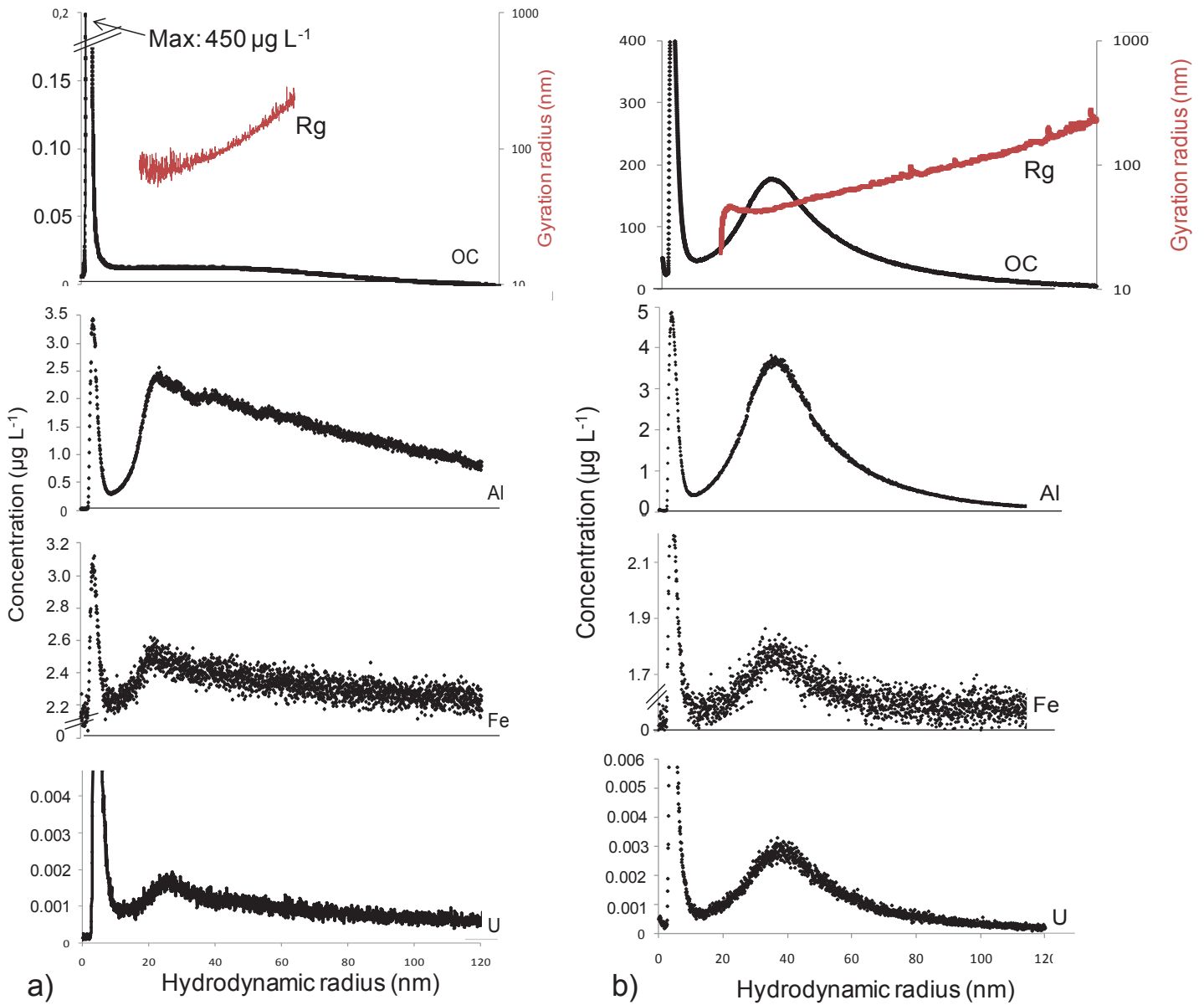


Figure 3: concentrations of colloidal organic carbon, Al, Fe and U as a function of hydrodynamic radius and gyration radius variation in leachates from a) batch and b) column leachates.

According to the gyration radius and the hydrodynamic radius distribution shapes, static leaching leads to colloids larger and more homogeneously distributed over the size range than those collected after dynamic leaching that are distributed over the size range. These results are consistent with the physicochemical conditions of leaching and also with the conditions of leachate collection. During static leaching, solid and aqueous phases are in close contact, which favors the formation of colloids that have a wide range of sizes resulting from the partial agglomeration of small colloids (Parat et al., 2013). In dynamic leaching, the processes

of release and elution and thus the formation of colloids are mainly driven by colloid behavior in porous media. Colloid transport depends on the filtration capacity of the porous media, their sorption properties and the presence of stagnant areas (Luhmann et al., 1998; Van der Lee et al., 1992).

Two peaks are observed in each size distribution as previously observed with drainwater colloids. The concentrations of the main colloidal components after static leaching are lower than those from the column leachate. This could be the result of agglomeration and then sedimentation leading to a smaller amount of colloids during static leaching. These lower concentrations are particularly observed with colloidal organic carbon (COC) compared with colloidal Al and Fe. This suggests that COC is less quantitatively mobilized than inorganic colloids. Colloids collected in dynamic conditions also appear relatively similar to drainwater colloids with respect to the size distribution and the relative percentages of the main components. However, their concentration is far more important. This is because leaching conditions induce a decrease in ionic strength that leads to colloidal mobilization (Crançon et al., 2010; McDowell-Boyer, 1992). Uranium in the colloidal phase in soil is associated with colloids throughout the size continuum, as it is in drainwater colloids. In the colloidal phase that results from dynamic leaching, uranium even has a similar distribution to that in drainwater colloids (23% in the first peak and 77% in the second one). These similarities suggest that the release and elution of colloids after dynamic leaching can provide relevant information about the mobilization and transport occurring in the soil of the studied site.

3.3 Colloidal transport in drainwaters

As previously mentioned, the size distributions (the hydrodynamic and especially the gyration radii) are similar in drainwaters from the upstream and downstream ends of the site. However, the colloidal concentrations increase from upstream to downstream (Supplementary information S1). The amount of colloids is 25-times higher at the center of the marked area (drain C) than at the upstream end (drain A). The colloid concentration downstream (drain E) is twice that at drain C. At the same time, the concentration of colloidal organic carbon decreases and the concentrations of elements including uranium increase from upstream to downstream, as shown by the data in Table 3.

Table 3: concentrations of the main colloidal components and the associated uranium in drain water samples ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Drainwaters	A	C	E
COC	4600 \pm 230	3300 \pm 165	2400 \pm 120
Al	55 \pm 3	126 \pm 6	135 \pm 7
Fe	263 \pm 12	346 \pm 17	400 \pm 20
U	0.0130 \pm 0.0006	0.057 \pm 0.003	0.058 \pm 0.003

This information suggests that the marked area provides significant amounts of uranium and contributes to the occurrence of colloids and colloidal uranium in drainwaters, with these colloids then being transported downstream. This is consistent with previous on-site observations showing that the water of the pond, in relation with the groundwater, could flow down the drain near point C and contribute to changes in the physicochemistry of the drainwaters (personal communication). To confirm the contribution of the pondwater to the drainwater colloids, correlations between the concentration of uranium and the concentrations of organic carbon, Al, and Fe in the colloidal phase of the drainwater were calculated, and significant correlations were found (Supplementary information S2). The evolution of the corresponding slope values (which gives information about the colloidal uranium distribution via the main colloidal components) and of the concentrations of the main colloidal components along the drain is given in Figure 4.

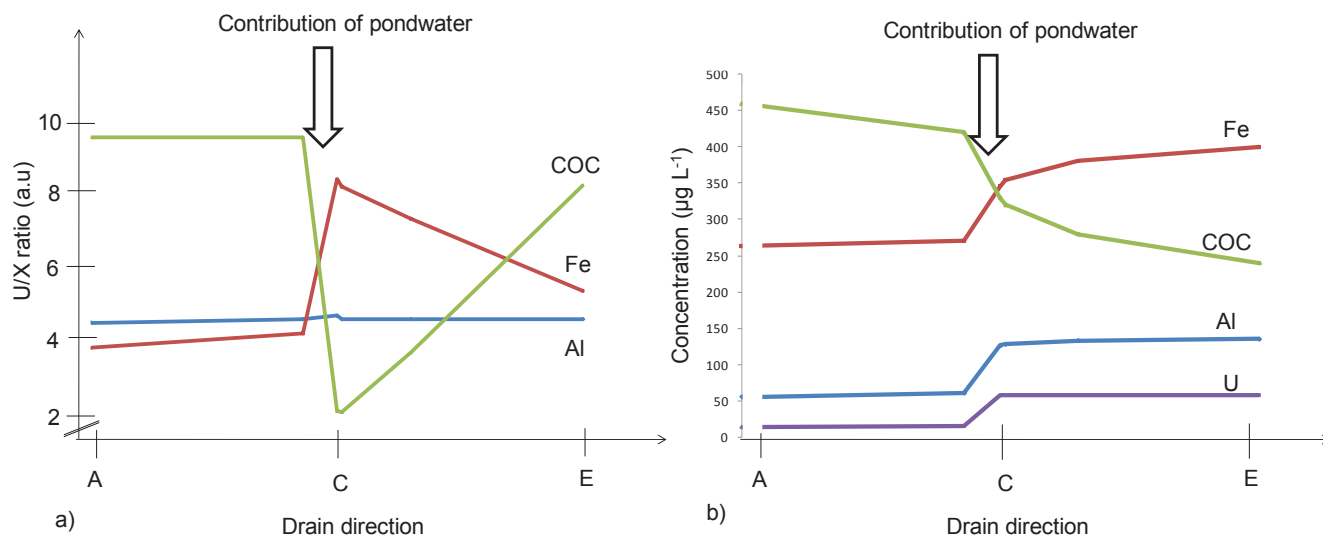


Figure 4: evolution of colloidal distributions during the migration in the drain: a) U/X ratio where X is COC, Fe, or Al, the main colloidal components (U/COC is divided by 3); b) concentrations of the main colloidal components and of colloidal uranium ([COC] divided by 10 and [U] multiplied by 1000).

The existing correlations confirm that the chemical composition of the colloidal phase of the water at each point sampled is homogeneous over the size continuum considered. However, whereas the ratio between uranium and aluminum is constant in all of the drainwater samples, the ratios between uranium and organic carbon and between uranium and iron vary between the upstream end and the downstream end. Moreover, the pondwater contained high concentrations of uranium and small concentrations of organic carbon relative to the other waters (Table 1). In addition, the pH and Eh significantly increased between points C and E. Also, the uranium came from soil deposits that were continuously exposed to weathering, and in a high-flow period (as was the case in this study), the groundwater flows through the pondwater and through the soil of the polluted area. Knowing this information, all of the observations made as well as the decrease in COC from upstream to downstream of the drain can be explained by the contribution of the pond. In addition to dilution effects, changes in redox and pH conditions in the water traveling from the pond to the drain could also lead to the oxidation of components such as Fe(II) and organic matter. The most observable consequences would be an increase in colloidal Fe and U-Fe associations and a decrease in COC and U-COC associations. An association between iron and uranium was previously observed after the oxidation of Fe(II) to Fe(III) from groundwater to surface waters (Hsi and Langmuir, 1985; Waite et al., 1994). Near point C, colloidal Fe could associate with uranium to the detriment of the COC of the pondwater because of the oxidation of organic matter.

Uranium linked to Al- and Fe-rich colloids could also be promoted by colloid mobilization from the soil and by colloidal transport between the pond and the drain. The hypothesis of colloid mobilization is consistent with the results obtained from soil column leachates, in which the U/Fe and U/Al ratios were higher than those in drainwater (respectively 13 and 2 times higher). Colloids could then be transported downstream. In addition, after the arrival of water from the pond to the drain, the colloidal distribution of uranium changes, which suggests the possible rearrangement of uranium in the colloidal phases. The stronger affinity of uranium with organic matter than with iron colloids could explain the increasing fraction of uranium carried by COC and the decreasing fraction of uranium associated with iron, as observed from point C to point E.

4 Conclusion

The main colloidal population found in drainwater contains particles rich in Al, Fe and organic carbon with a hydrodynamic-radius distribution from a few nanometers up to 100 nm. The transport of colloidal uranium along the drain is controlled by the contribution of the pond, which brings waters with anoxic conditions to drainwater at equilibrium with oxygen near point C. As a consequence, the physicochemistry of the water changes, leading to observable changes in the colloidal distribution at point C and between points C and E. The COC concentration decreases widely, whereas the concentrations of colloidal Fe and Al significantly increase at point C. The pond water is also contaminated with uranium, which increases the uranium concentration in the drainwater and even more so in the colloidal phase. The colloidal phase carries 10% to 30% of the uranium present in the drainwater from the upstream end to the downstream end of the site.

References

- Artinger, R., Buckau, G., Zeh, P., Geraedts, K., Vancluysen, J., Maes, A., Kim, J.-I., 2003. Humic colloid mediated transport of tetravalent actinides and technetium. *Radiochim. Acta* 91, 743–750.
- Bednar, A.J., Medina, V.F., Ulmer-Scholle, D.S., Frey, B.A., Johnson, B.L., Brostoff, W.N., Larson, S.L., 2007. Effects of organic matter on the distribution of uranium in soil and plant matrices. *Chemosphere* 70, 237–247.
- Bleise, A., Danesi, P.R., Burkart, W., 2003. Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): a general overview. *J. Environ. Radioact.* 64, 93–112.
- Bryan, N.D., Abrahamsen, L., Evans, N., Warwick, P., Buckau, G., Weng, L., Van Riemsdijk, W.H., 2012. The effects of humic substances on the transport of radionuclides: Recent improvements in the prediction of behaviour and the understanding of mechanisms. *Appl. Geochem.* 27, 378–389.
- Buckau, G., Artinger, R., Fritz, P., Geyer, S., I. Kim, J., Wolf, M., 2000. Origin and mobility of humic colloids in the Gorleben aquifer system. *Appl. Geochem.* 15, 171–179.
- Claveranne-Lamolère, C., 2010. Evaluation et caractérisation des interactions colloïdes-actinides dans les sols par une approche multi-technique: exemple de l'uranium en milieu carbonaté. Thèse de l'université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau.
- Claveranne-Lamolere, C., Aupiais, J., Lespes, G., Frayret, J., Pili, E., Pointurier, F., Potin-Gautier, M., 2011. 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.
- Claveranne-Lamolère, C., Lespes, G., Dubascoux, S., Aupiais, J., Pointurier, F., Potin-Gautier, M., 2009. Colloidal transport of uranium in soil: Size fractionation and characterization by field-flow fractionation-multi-detection. *J. Chromatogr. A* 1216, 9113–9119.
- Crançon, P., Pili, E., Charlet, L., 2010. Uranium facilitated transport by water-dispersible colloids in field and soil columns. *Sci. Total Environ.* 408, 2118–2128.
- Crançon, P., Van Der Lee, J., 2003. Speciation and mobility of uranium(VI) in humic-containing soils. *Radiochim. Acta* 91, 673–679.
- Davies, C.M., Ferguson, C.M., Kaucner, C., Krogh, M., Altavilla, N., Deere, D.A., Ashbolt, N.J., 2004. Dispersion and Transport of *Cryptosporidium* Oocysts from Fecal Pats under Simulated Rainfall Events. *Appl. Environ. Microbiol.* 70, 1151–1159.
- Dong, W., Xie, G., Miller, T.R., Franklin, M.P., Oxenberg, T.P., Bower, E.J., Ball, W.P., Halden, R.U., 2006. Sorption and bioreduction of hexavalent uranium at a military facility by the Chesapeake Bay. *Environ. Pollut.* 142, 132–142.

- Dubascoux, S., Heroult, J., Le Hecho, I., Potin-Gautier, M., Lespes, G., 2008. Evaluation of a combined fractionation and speciation approach for study of size-based distribution of organotin species on environmental colloids. *Anal. Bioanal. Chem.* 390, 1805–1813.
- Dubascoux, S., Le Hécho, I., Potin Gautier, M., Lespes, G., 2008. On-line and off-line quantification of trace elements associated to colloids by As-FI-FFF and ICP-MS. *Talanta* 77, 60–65.
- El Hadri, H., Lespes, G., Chéry, P., Potin-Gautier, M., 2013. Asymmetric flow-field flow fractionation-multidetector coupling for assessing colloidal copper in drain waters from a Bordeaux wine-growing area. *Anal. Bioanal. Chem.*
- Filella, M., 2007. Colloidal Properties of Submicron Particles in Natural Waters, in: Associateessor, K.J.W.P.D., Lecturer, J.R.L.P.D. postdoctoral research S. (Eds.), *Environmental Colloids and Particles*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 17–93.
- Franke, K., Rössler, D., Gottschalch, U., Kupsch, H., 2000. Mobilization and retardation of uranium DOC species at three mine piles in Schlema/Alberoda, Saxony, Germany. *Isotopes Environ. Health Stud.* 36, 223–239.
- Garnier-Laplace, J., Colle, C., Morello, M., 2001. Fiche radionucléide: uranium naturel et environnement.
http://www.laradioactivite.com/fr/site/pages/RadioPDF/Uranium_Unat_v1.pdf.
- Gigault, J., Grassl, B., Lespes, G., 2012. Size characterization of the associations between carbon nanotubes and humic acids in aqueous media by asymmetrical flow field-flow fractionation combined with multi-angle light scattering. *Chemosphere* 86, 177–182.
- Graham, M.C., Oliver, I.W., Mackenzie, A.B., Ellam, R.M., Farmer, J.G., 2008. An integrated colloid fractionation approach applied to the characterisation of porewater uranium-humic interactions at a depleted uranium contaminated site. *Sci. Total Environ.* 404, 207–217.
- Hamilton, E., 2001. Depleted uranium (DU): a holistic consideration of DU and related matters. *Sci. Total Environ.* 281, 5–21.
- Harguindeguy, S., Crançon, P., Pointurier, F., Potin Gautier, M., Lespes, G., 2013. Isotopic investigation of the colloidal mobility of depleted uranium in a podzolic soil. In press, *Chemosphere*.
- Hsi, C.H., Langmuir, D., 1985. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1931–1941.
- Jackson, B.P., Ranville, J.F., Bertsch, P.M., Sowder, A.G., 2005. Characterization of Colloidal and Humic-Bound Ni and U in the “Dissolved” Fraction of Contaminated Sediment Extracts. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2478–2485.
- Kammer, F. von der, 2004. Characterization of environmental colloids applying field-flow fractionation multi detection analysis with emphasis on light scattering techniques. Thèse de Hamburg University of Technology (TUHH).

- Leshner, E.K., Honeyman, B.D., Ranville, J.F., 2013. Detection and characterization of uranium–humic complexes during 1D transport studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 109, 127–142.
- Lespes, G., Gigault, J., 2011. Hyphenated analytical techniques for multidimensional characterisation of submicron particles: A review. *Anal. Chim. Acta* 692, 26–41.
- Lewis, J., Sjöstrom, J., 2010. Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *J. Contam. Hydrol.* 115, 1–13.
- Luhrmann, L., Noseck, U., Tix, C., 1998. Model of contaminant transport in porous media in the presence of colloids applied to actinide migration in column experiments. *Water Resour. Res.* 34, 421–426.
- McDowell-Boyer, L.M., 1992. Chemical mobilization of micron-sized particles in saturated porous media under steady flow conditions. *Environ. Sci. Technol.* 26, 586–593.
- Mibus, J., Sachs, S., Pflingsten, W., Nebelung, C., Bernhard, G., 2007. Migration of uranium(IV)/(VI) in the presence of humic acids in quartz sand: a laboratory column study. *J. Contam. Hydrol.* 89, 199–217.
- Murillo-Torres, R., Durán-Álvarez, J.C., Prado, B., Jiménez-Cisneros, B.E., 2012. Sorption and mobility of two micropollutants in three agricultural soils: A comparative analysis of their behavior in batch and column experiments. *Geoderma* 189–190, 462–468.
- Papastefanou, C., 2002. Depleted uranium in military conflicts and the impact on the environment. *Health Phys.* 83, 280–282.
- Parat, C., Harguindeguy, S., Potin Gautier, M., Crançon, P., Pointurier, F., Lespes, G., 2013. Influence de la préparation d'échantillon dans les études du transport colloïdal de l'uranium dans les sols. *Spectr'Atom*, 25 – 28 Juin 2013, Mont-Tremblanc, Canada.
- Ranville, J.F., Hendry, M.J., Reszat, T.N., Xie, Q., Honeyman, B.D., 2007. Quantifying uranium complexation by groundwater dissolved organic carbon using asymmetrical flow field-flow fractionation. *J. Contam. Hydrol.* 91, 233–246.
- Schimpf, M., Caldwell, K., Giddings, J.C., 2000. *Field Flow Fractionation Handbook*. Wiley Interscience Ed.
- Van der Lee, J., Ledoux, E., de Marsily, G., 1992. Modeling of colloidal uranium transport in a fractured medium. *J. Hydrol.* 139, 135–158.
- Waite, T.D., Davis, J.A., Payne, T.E., Waychunas, G.A., Xu, N., 1994. Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 5465–5478.
- Zeh, P., Czerwinski, K., Kim, J.I., 1997. Speciation of uranium in gorleben groundwater 76, 37–44.

Supplementary information

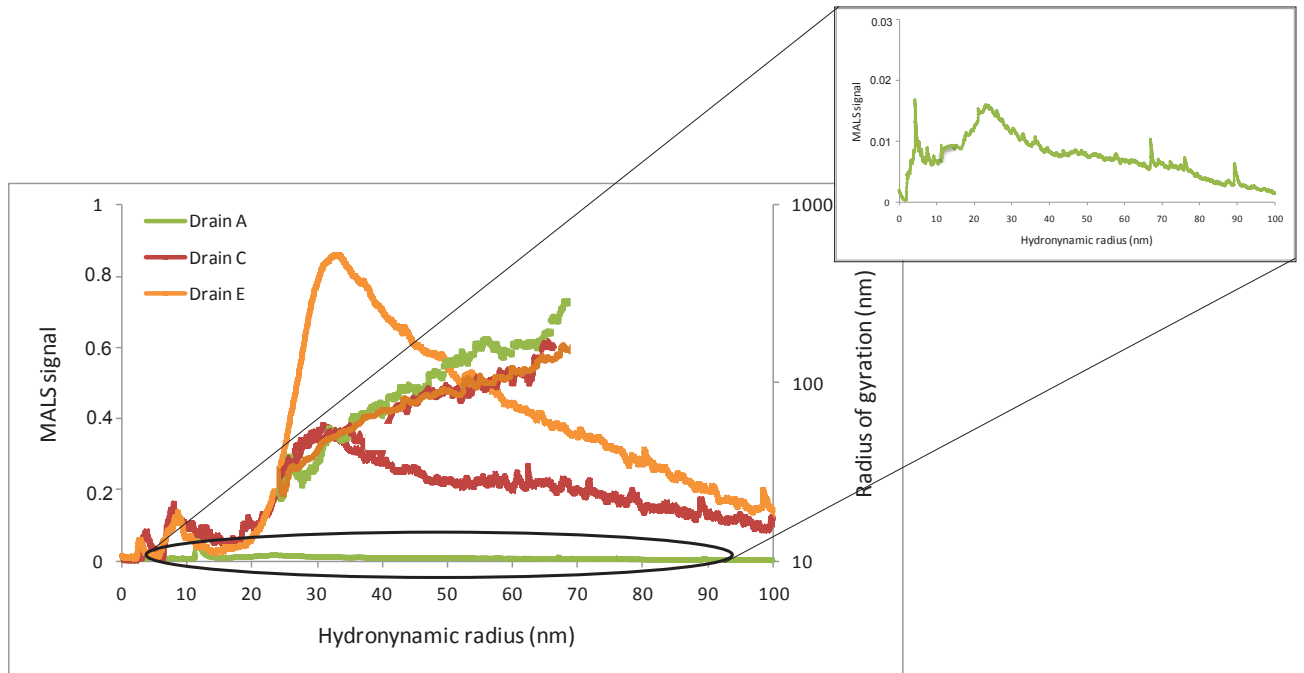


Figure S1: MALS signal and gyration radii distribution of drainwater samples.

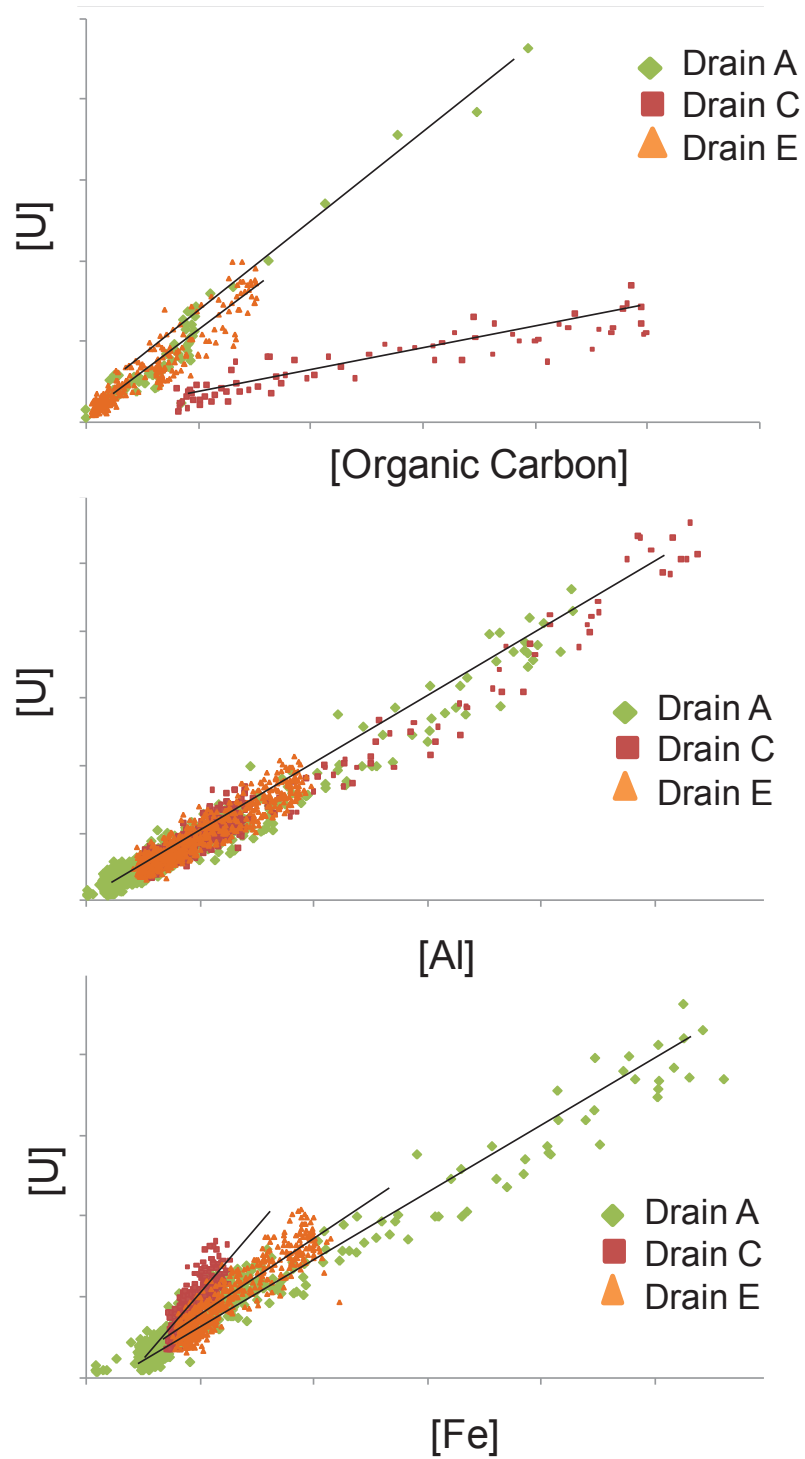


Figure S2: correlations between the colloidal concentrations of U and OC, Al and Fe in drainwater samples.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail a été d'acquérir des éléments de connaissance afin de mieux connaître et comprendre les processus de mobilisation et de migration de l'uranium impliquant les colloïdes naturels dans le sol et les eaux d'un site d'intérêt pour le CEA.

Les travaux effectués ont porté sur trois points principaux :

- **La détermination de la proportion d'uranium sous forme colloïdale dans les lixiviats de sol, les eaux souterraines et les eaux superficielles du site étudié.** Les résultats obtenus ont permis de montrer que 8 à 15 % de l'uranium présent dans le sol est mobilisable via les phases dissoutes et colloïdales. De plus, le transport de l'uranium par les colloïdes s'est avéré être significatif dans les eaux superficielles (entre 10 et 32 %), voire même prédominant dans les eaux souterraines et le lixiviat de sol (entre 68 et 90 %). Des mesures isotopiques effectuées sur ces échantillons ont permis de différencier la proportion d'uranium d'origine naturelle de celle d'uranium anthropique. Ces résultats ont également mis en évidence la mobilité accrue de l'uranium anthropique par rapport à l'uranium naturel. En effet, le sol étudié contenait 25 % d'uranium d'origine anthropogénique alors que son lixiviat en contenait 85 %.
- **L'étude de la migration de l'uranium associé à la phase colloïdale lors de la lixiviation du sol en colonne.** Tout d'abord, le transport dans le sol étudié de particules colloïdales de polystyrène a révélé un pouvoir de filtration limité du sol, et un transfert rapide des colloïdes de taille supérieure ou égale à 20 nm dans le milieu poreux. La concentration en uranium dans le lixiviat et la concentration en carbone organique total s'avèrent corrélées, laissant supposer une complexation et un transport de l'uranium par les matières organiques dissoutes et colloïdales. L'uranium sous forme dissoute apporté par la solution de lixiviation du sol s'est révélé être très fortement retenu dans la colonne. L'uranium introduit partiellement sous formes complexées dissoutes et colloïdales dans la colonne est en partie retenu. Une proportion significative d'uranium s'avèrent cependant être mobile, avec un effet d'exclusion stérique des colloïdes de grande taille. De plus, la matière organique pourrait jouer un rôle dans l'agrégation des colloïdes inorganiques portant l'uranium et donc dans sa mobilité. Enfin, une diminution de la force ionique entraîne une remobilisation des colloïdes riches en matières organiques et de faibles tailles. Parallèlement, une augmentation de la concentration en uranium colloïdal dans le lixiviat est observée, ce qui confirme l'association uranium-colloïdes.

- **La caractérisation des phases colloïdales porteuses de l'uranium : les colloïdes naturels extraits du podzol des Landes de Gascogne sont principalement constitués de matières organiques associées au fer et à l'aluminium.** La composition des colloïdes paraît homogène, sur une gamme de rayon hydrodynamiques comprise entre quelques nanomètres et une centaine de nanomètres. Dans les eaux de surface, la distribution de l'uranium entre les différentes phases colloïdales varie de l'amont vers l'aval, avec une prédominance à l'aval d'uranium associé à la matière organique. Cette observation confirme le probable apport dans les drains de colloïdes inorganiques en provenance des sols et de la nappe superficielle par la mare, en association avec de l'uranium d'origine anthropogénique.

Les résultats de ce travail de recherche montrent que le transport colloïdal représente une contribution significative à la migration de l'uranium sur le site étudié. Différents conditions physico-chimiques, tels que les conditions de lixiviation, la taille et la composition de la phase colloïdale ou l'origine de l'uranium, régissent ce transport.

Certains aspects de l'association uranium-colloïdes n'ont pas été pris en compte dans ce travail de recherche et pourraient être approfondis. Il s'agit notamment de la caractérisation physico-chimique des colloïdes (caractères acido-basiques, pKa, composition chimique, état de surface,...) et de leur structure microscopique, ainsi que les mécanismes de sorption et de remise en suspension des colloïdes qui pourraient être investigés.

L'utilisation de méthodes d'imagerie telles que la microscopie électronique à transmission (TEM) permettrait de visualiser les colloïdes et de déterminer leur structure afin d'affiner la connaissance sur leur composition. En particulier, les prochains travaux à mener pourraient avoir pour objectifs de répondre aux questions suivantes: Quelles sont les caractéristiques macroscopiques et microscopiques de l'association uranium-colloïdes ? Existe-t-il une structure unique ou plusieurs structures dont l'état dépend de surcroît de la composition du milieu aqueux ? Dans une fraction donnée, existe-il des particules riches en fer, distinctement de particules riches en aluminium, en plus des colloïdes organiques ou observe-t-on des particules composites associant fer, aluminium et matières organiques ? L'uranium est-il constitutif de certaines particules ou est-il adsorbé sur d'autres ? Ainsi, la réponse à ces questions permettrait d'approfondir dans notre connaissance à la fois sur la stabilité des complexes colloïdaux de l'uranium, sur leur genèse, leur évolution et sur la réactivité même de l'uranium.

Les phases dissoutes et colloïdales appréhendées au cours de ce travail correspondent à un continuum de taille compris entre quelques nanomètres (seuil de coupure opérationnelle supérieur à 10kDa) et 450 nm. Cependant, une part importante de l'uranium (entre 10 et 90 % suivant le milieu considéré) se trouve dans la fraction de taille inférieure, probablement aux alentours du nanomètre selon les observations faites. L'étude de cette fraction pourrait permettre de compléter les connaissances sur les différentes formes physico-chimiques de l'uranium et donc sur son transport. Pour cela, des méthodes analytiques telles que la spectrométrie de masse organique couplée à une source d'ionisation douce couplée à la FFF ou à la chromatographie d'exclusion stérique pourraient être mises en oeuvre afin d'atteindre la composition moléculaire, notamment pour les complexes avec la matière organique de faible masse molaire. En effet, ces complexes jouent un rôle probablement important dans la migration de l'uranium en raison de leur forte affinité avec cet élément.

Ces moyens d'investigation supplémentaires devraient alors nécessairement être mis en oeuvre pour compléter en tout premier lieu les études en milieu contrôlé en laboratoire, par exemple de type lixiviation dynamique, afin de comprendre l'influence des paramètres physico-chimiques à l'échelle moléculaire et nanoparticulaire. In fine, l'ensemble des résultats obtenus dans ces études complémentaires pourrait être intégré dans un modèle de transport de l'uranium pour permettre de décrire et prédire le transport de l'uranium dans l'environnement du site étudié.

Annexe

Which sample preparation strategy for studying uranium colloidal mobilization in soils?

Corinne Parat^{a*}, Stéphanie Harguindeguy^{a,b}, Martine Potin-Gautier^a,
Pierre Crançon^b, Fabien Pointurier^b, Gaëtane Lespes^a

^aUniversité de Pau et des Pays de l'Adour, L.C.A.B.I.E., UMR 5254, IPREM, Av. P. Angot,
64053 Pau Cedex 9, France

^bCEA, DAM, DIF, F-91927 Arpajon, France

*Corresponding author

Projet d'article en préparation

Abstract

Batch leaching tests were carried out in a sandy soil and a chalky soil in order to determine how the physicochemical leaching parameters affect the colloidal uranium mobilization. This work shows that a low liquid-to-solid ratio induces a high conductivity of the soil suspension, leading to the aggregation of colloids mobilized during leaching. This phenomenon is more pronounced in the chalky soil because of its higher ability to produce colloids. In the same way, the liquid-to-solid ratio also affects the uranium concentration in the soil suspension as the lowest ratios lead to the lowest uranium concentrations. Thus, for a same liquid-to-solid ratio, the sandy soil releases 5 times more of uranium than the chalky one while the total soil uranium concentrations in both soils are close. Finally, the separation method (centrifugation and/or filtration) used to isolate the colloidal suspension from the soil strongly affects both, the uranium concentration and the colloid size in the colloidal suspension. These two indicators do not significantly change according to the filtration method used contrary to the centrifugation step. Thus, longer centrifugation times induce a decrease of the colloid size and a decrease of the uranium concentration in the colloidal phase. All these results highlight that the sample preparation strategy has to be defined according to the analytical target(s) and with the full knowledge of the soil physicochemical characteristics.

Keywords: batch experiment, DLS, ICP-MS, rendzina, podzol

1. Introduction

Naturally occurring uranium is found ubiquitously in low concentrations in soils, rocks, and water and has three isotope forms, ^{238}U , ^{235}U , and ^{234}U , having the same chemical properties but different radiological properties. The main civilian use of uranium is to fuel nuclear power plants. Highly enriched (in ^{235}U) uranium can be used in nuclear weapons whereas depleted uranium (DU) is notably used as penetrators or tank shielding. Anthropogenic activities contribute to uranium redistribution in freshwaters and may cause water concentrations to exceed background concentrations (Ragnarsdottir and Charlet, 2000). As uranium can have an impact on human health or activity (Domingo, 2001), it is of utmost importance to estimate the mobility of uranium in the different environmental compartments, in order to predict its long-term behaviour.

Uranium is known to interact strongly with both organic and mineral components of soils (Ragnarsdottir and Charlet, 2000). Its mobility in soils and its vertical transport to groundwater depend on soil properties and appear to be strongly influenced by processes affecting the distribution of humic substances between the solid phase and the soil pore water (Graham et al., 2011). It has also been shown that colloids and particles can play a significant role in the transport of uranium in the natural subsurface leading to significant proportions of this element in surface water or groundwater (Claveranne-Lamolère et al., 2011; Claveranne-Lamolère et al., 2009; Crançon et al., 2010; Graham et al., 2011; Ragnarsdottir and Charlet, 2000). More generally, many of the inorganic colloids encountered in groundwater, like clays, metal oxides and carbonates, are especially effective at adsorbing metals through ion exchange and surface complexation reactions (Buffle and Leppard, 1995a; Citeau et al., 2003). However, if the association of metals with colloids is not strong, the presence of mobile colloids does not guarantee that colloid-facilitated transport will occur (Ryan and Elimelech, 1996). Consequently, predict the colloid role in the metal transport requires the knowledge of three important processes: i) the genesis of colloids, ii) the association of metals with colloids and iii) the metal colloidal mobilization (Ryan and Elimelech, 1996).

For this, it is necessary, in a first step, to use a sample treatment method able to generate colloids representative of the studied soil. Among the usual procedures, the leaching tests present the advantage to be easily performed with well controlled conditions, although they do not represent real field conditions. They are designed to reproduce the interaction between

a solid phase and a liquid phase in order to determine physicochemical characteristics of a soil suspension for various physical and chemical conditions of the leaching. When the goal is to study the behaviour of a metallic contaminant, a guidance on leaching procedure have been proposed by the International Organization for Standardization (ISO) with two kinds of leaching, in batch or in column, according to the nature of the problem to be solved, impact assessment or compliance tests (NF ISO, 2008). Based on this norm, many different procedures, more or less aggressive, have been used in order to study the colloids originating from a porous media such as a soil (Baalousha et al., 2006; Baalousha et al., 2011; Bergendahl and Grasso, 1998; Claveranne-Lamolère et al., 2011; Crançon et al., 2010; Gimbert et al., 2005; Karathanasis and Johnson, 2006, Regelink, 2013; Pédrot et al., 2009; Séquaris et al., 2013; Seta and Karathanasis, 1996; Zirkler et al., 2012). However, the effects on the colloids of both the leaching parameters involved in colloid extraction and the various separation techniques used to isolate colloids from the soil suspension have never been taken into account. Indeed, the choice of the experimental parameters may strongly influence the results. Among lixiviation methods, batch tests have been preferred to column tests because of their implementation simplicity, their reproducibility and the physical and chemical parameters easier to control. Very delicate fine physical structure of colloids as well as the association of a metal of interest with colloids can be easily perturbed by changes in the experimental conditions and by the choice of chemical reagents (pH change, added electrolyte, etc.) (Ryan and Elimelech, 1996), liquid-to-solid ratios (Salbu, 2009) or size separation methods (Buffle and Leppard, 1995b; Gimbert et al., 2005). Consequently, factors which may influence both, the colloid size and the metal concentration in the soil suspension should be identified to account for methodological effects and for comparison purposes (Salbu, 2009).

However, the effects on the colloids of both the leaching parameters involved in colloid extraction and the various separation techniques used to isolate colloids from the soil suspension have never been taken into account.

2. Experimental

2.1 Soil samples

Two soils of interest for the CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives) were selected for this study: a chalky soil which corresponds to a rendzina developed on a chalk substrate from Champagne (France) (Mangeret et al., 2012) and a sandy soil which is a podzol from Landes Gascony wetlands (France) (Crançon and van der Lee, 2003). Experiments were carried out on the surface soil layer collected between 0 and 30 cm depth. Soil samples were air-dried and sieved at 2 mm. Aliquots of soil samples were crushed and then microwave-digested (Microwave Milestone) in Teflon vessels with 6.0 mL of HNO₃, 2 mL of H₂O₂ and 2 mL of HF. Total uranium concentrations of $1.19 \pm 0.02 \text{ mg kg}^{-1}$ and $0.87 \pm 0.01 \text{ mg kg}^{-1}$ were found in the chalky soil and the sandy soil, respectively.

2.2 Materials and instruments

Stirring was performed by means of a STR4 rotator drive unit from STUART, in conjunction with the STR4/4 drum. pH was recorded with a Mettler Toledo "Seven Easy" pH-meter and conductivity with a VTW 340i portable multi-parameter instrument. Filtrations were performed by means of Minisart® NML syringe filters at 1.2 µm, surfactant free cellulose acetate (17593---Q) from Sodipro, and 0.45 µm cellulose acetate membrane (514-0062) from VWR. In addition, filtration at 0.45 µm was also performed with acetate cellulose filters (11106-47-N Sartorius) by using a Nalgene polysulfone reusable complete filter unit and a Mityvac hand vacuum pump with a gauge (model MV8010) from VWR. A centrifuge Jouan C412 was used to separate the colloidal fraction from the soil residue. Total uranium concentrations were determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS 7500ce) from Agilent Technologies (Tokyo, Japan).

Hydrodynamic radii (R_h) were determined by using a Dynamic Light Scattering (DLS) instrument (DynaPro NanoStar™) from Wyatt Technology Europe (Dernbach, Germany).

2.3 Chemicals

Hydrofluoric acid (HF 60 %) and nitric acid (HNO₃ 69-70 %, Baker instra-analyzed reagent) were obtained from J.T. Baker. Hydrogen peroxide solution (H₂O₂ 30 % w/w) was obtained from Fisher Scientific. PlasmaCal Uranium standard solution for ICP-MS at 1000 mg L⁻¹ was obtained from SCP Science. Ultrapure water of an 18 MΩ cm⁻¹ resistivity (Milli-Q water purification system, Millipore, USA) was used to prepare the solutions and to rinse the vessels.

2.4 Leaching tests

All plastic bottles used for the batch tests were prewashed overnight in 10 % HNO₃ before being rinsed with ultrapure water. Several tests were performed with different L/S ratios. An L/S ratio of 10 means that 5 g of soil have been mixed with 50 mL of ultrapure water and stirred at 25 rpm during 24 hours (h). Immediately after each batch leaching, pH and conductivity in the suspension soil were recorded. Two separation techniques were compared: filtration and centrifugation. The leachates containing the colloidal phase were either directly filtered at 1.2 μm and 0.45 μm by means of a syringe filter or a hand vacuum pump, or centrifuged at 3500 rpm for 30 min before being filtered.

As both treatments, filtration and centrifugation, can disturb colloids and uranium colloidal distribution, the colloid size was estimated by DLS and the amounts of extracted uranium were determined by ICP-MS after acidification with HNO₃ (2 %), for each fraction.

A kinetic study of the extraction of colloids and uranium was performed on a 5 g soil sample and an initial volume of 50 mL of leaching solution (MilliQ-water; corresponding to an L/S ratio of 10). The mixture was stirred during the reaction time. At selected time intervals (24 hours), 3 samples were removed of the rotatory stirrer and immediately filtered through a Millipore syringe filter membrane. The filtrates were kept in polypropylene jars at 4°C until total uranium analysis by ICP-MS whereas the mean hydrodynamic radius of colloid (R_h) was estimated by DLS just after filtration.

2.5 Quality control

All batch experiments were repeated 3 times. Each measurement (pH, uranium concentration, hydrodynamic radii, etc.) was performed on each replicate. Uncertainty was estimated as the standard deviation calculated from the 3 replicates. Each experiment defined by variation of one parameter (centrifugation time, stirring time, etc.) was applied at least -as a control- to an L/S ratio of 10 with 5 g of soil and 50 mL of leaching solution, for which the U concentration was checked.

Uranium concentrations were determined by ICP-MS by external calibrations with solutions prepared from a 1000 mg L⁻¹ standard by dilution with acidified ultrapure water (2 % (w/w) HNO₃). Results were corrected from temporal signal variations by using bismuth as internal standard. In addition, standard addition methods were performed on some samples to validate the results.

Concerning the correlation tests performed between indicators, and the relationships established between indicators and parameters, their significances were all verified by means of a statistical test performed in a 95 % confidence interval.

3. Results and discussion

Use a sample treatment method to study the uranium colloidal mobilization in soils needs to well understand and evaluate the effects of each of the experimental parameters involved on the physicochemical characteristics of the colloidal phase. As a consequence, the investigation was carried out by separately considering the leaching procedure and the separation method. The effects on the colloidal suspension were evaluated by measuring classical indicators like pH and conductivity in addition to the uranium concentration and the mean hydrodynamic radius ($\langle R_h \rangle$). For that, the investigations were carried out on a sandy soil (podzolic soil) and a chalky soil (rendzina).

3.1 Leaching parameter effects on the colloidal fraction

3.1.1 Soil type

The leachates obtained from batch experiments performed on both soils with an L/S of 10 appear to be clearly different (Table 1). The sandy soil leachate shows an acidic pH (4.4) and a very low conductivity ($35 \mu\text{S cm}^{-1}$) whereas the chalky one has higher pH (7.9) and conductivity ($210 \mu\text{S cm}^{-1}$). These results have to be related to the soil types, the podzolic soils being characterized by a very acidic pH and an upper horizon depleted of all soil constituents due to eluviation of clays, humic acids, iron, and other soluble constituents. On the contrary, chalky soils have an alkaline pH and are characterized by high concentrations of calcium carbonate.

Table 1: Soil mass effect on leachate characteristics in both soils

	Soil mass / g	Sandy soil	Chalky soil
		1.2 μm	1.2 μm
pH	2.5	4.41 ± 0.02	7.99 ± 0.01
	5	4.42 ± 0.02	7.92 ± 0.01
	8	4.46 ± 0.05	7.89 ± 0.04
Conductivity / $\mu\text{S cm}^{-1}$	2.5	35 ± 1	211 ± 4
	5	37 ± 1	210 ± 2
	8	33 ± 2	215 ± 1
$^{238}\text{[U]}$ / $\mu\text{g kg}^{-1}$	2.5	19 ± 1	4.1 ± 0.2
	5	19 ± 1	4.5 ± 0.1
	8	20 ± 1	4.2 ± 0.2
R_h / nm	2.5	156 ± 2	196 ± 6
	5	157 ± 3	194 ± 9
	8	165 ± 5	196 ± 14

The colloid size obtained in leachates filtered at 0.45 μm appears identical in both soils with an $\langle R_h \rangle$ around 125 nm. Leachates filtered at 1.2 μm contain significantly slightly larger colloids in the chalky soil (195 nm) than in the sandy one (160 nm). These results can also be explained regarding the soil types. The upper horizon of the sandy soil is expected to contain less colloidal materials able to form composite colloids with larger size than chalky soil, as previously observed in both type of soils (Claveranne-Lamolère et al., 2011; Crançon et al., 2012; Crançon et al., 2010; Dubascoux et al., 2008).

Although the total uranium concentration in both soils are close ($1.19 \pm 0.02 \text{ mg kg}^{-1}$ for the chalky soil and $0.87 \pm 0.01 \text{ mg kg}^{-1}$ for the sandy soil), the uranium concentration in the leachates does not vary according to the total soil concentration but strongly depends on the soil characteristics. Thus, the extracted uranium amount is higher in the sandy soil suspension (2.2 % of the total uranium content) than in the chalky one (0.3 % of the total U content). When only regarding the soil suspension pH, this difference seems in disagreement with previous works that have shown a significant positive linear relation between solid-liquid distribution coefficient values of uranium K_d ($K_d = [\text{U}]_{\text{solution}}/[\text{U}]_{\text{soil}}$, in L kg^{-1}) and pH (Echevarria et al., 2001; Li et al., 2013). Other authors reported different tendencies, depending on pH ranges and values. Thus, the adsorption of uranium by soil and single mineral phases is low at pH values less than 3, increases rapidly with increasing pH from pH 3 to 5, reaches a maximum in adsorption in the pH range from 5 to 8, and then decreases with increasing pH at pH values greater than 8 (Pandit et al., 2012; Vandenhove et al., 2007). These results suggest that the K_d of uranium is very much dependent on various physical and chemical characteristics of soil and ground waters. Soils containing high inorganic carbon content, larger percentages of iron oxide minerals and mineral coatings and/or clay minerals will exhibit higher sorption characteristics than soils dominated by quartz and feldspar minerals with low cation exchange capacity, organic matter content, clay content, amorphous Fe and phosphate levels (EPA, 1999; Vandenhove et al., 2007). These results explain thus the opposite behaviour between a chalky soil and a podzolic soil where the podsolization process of the upper horizon led to a leaching of organic material and soluble minerals.

All these results show that the soil composition has to be considered in the uranium colloidal mobilization studies as both colloid size and K_d of uranium, are specifics of each soil type.

3.1.2 Effect of the soil mass

Table 1 presents the analysis results of the colloidal phase (filtered at 1.2 μm) obtained using an L/S ratio of 10 and different soil masses (2.5 g, 5 g and 8 g).

The mass of soil does not significantly affect the different indicators considered in this study especially pH, conductivity, uranium concentration and $\langle R_h \rangle$. Complementary, no influence of the total mass of liquid and solid was observed. Consequently, most of the experiments were performed on both soils by using a soil mass of 5 g and a volume of 50 mL, which is enough for carrying out several measurements starting from the same solution. In the case of low L/S ratios (1 or 2), higher soil masses were chosen in order to have enough solution (> 20 mL) for other analyses.

3.1.3 Effect of the liquid/Soil (L/S) ratio

As different L/S ratios are commonly used in the literature, the soil suspensions of four L/S ratios (1, 2, 5 and 10) were compared by using soil masses of 20 g (L/S = 1), 10 g (L/S = 2), 5 g (L/S = 10 and 20). In both soils, an increase of the L/S ratio induces a conductivity decrease and a pH increase, whereas no clear tendencies can be discerned for the uranium concentration and the $\langle R_h \rangle$ (Table 2).

Table 2: L/S effect on leachate characteristics in both soils

	L/S	Sandy soil	Chalky soil
		1.2 μm	1.2 μm
pH	1	3.8 ± 0.2	7.34 ± 0.02
	2	4.13 ± 0.02	7.46 ± 0.01
	5	4.25 ± 0.08	7.56 ± 0.05
	10	4.42 ± 0.02	7.70 ± 0.04
Conductivity / $\mu\text{S cm}^{-1}$	1	238 ± 4	725 ± 28
	2	128 ± 4	476 ± 7
	5	62 ± 3	324 ± 4
	10	35 ± 2	224 ± 4
^{238}U / $\mu\text{g kg}^{-1}$	1	5.4 ± 0.2	2.8 ± 0.1
	2	10.3 ± 0.3	3.6 ± 0.1
	5	15.6 ± 0.6	4.1 ± 0.3
	10	19 ± 1	4.1 ± 0.1
$\langle R_h \rangle$ / nm	1	169 ± 5	295 ± 23
	2	137 ± 23	256 ± 21
	5	136 ± 13	240 ± 10
	10	159 ± 5	220 ± 13

In addition, a significant positive correlation is observed when plotting the $\langle R_h \rangle$ as a function of conductivity as shown on Figure 1 where all the results obtained with various experimental conditions were compiled.

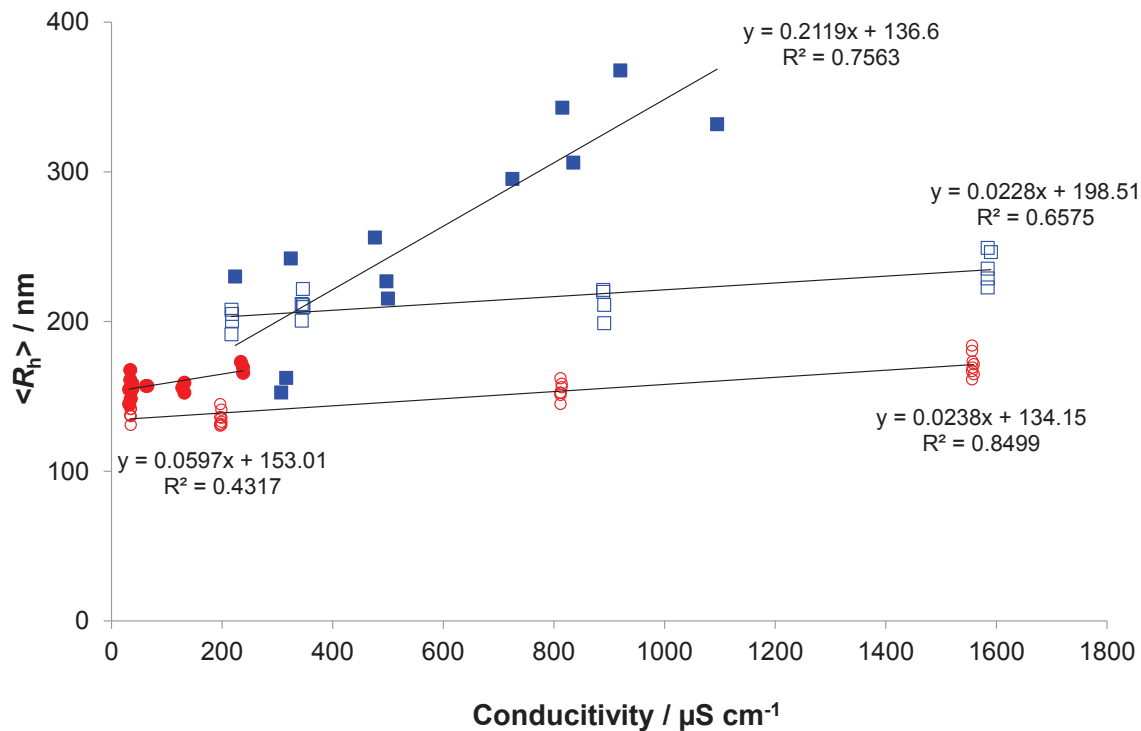


Figure 1. $\langle R_h \rangle$ variations as a function of the conductivity controlled by L/S ratio (full markers) or ionic strength (empty markers) of the leaching solution in chalky (\blacksquare , \square) and sandy (\bullet , \circ) soils. Leachates were filtered at 1.2 μm .

This relationship appears more pronounced in the case of the chalky soil, with 76 % of the $\langle R_h \rangle$ variation explained by the conductivity increasing against only 43 % in the sandy soil. Given that the soil mass does not influence the colloid size, this difference of correlation could be attributed to the colloid concentration which is lower in the sandy soil suspension than in the chalky one. Indeed, collisions between colloids may lead to aggregation depending on the value of the energy barrier of their interaction (Buffle and Leppard, 1995a). This energy barrier decreases when the colloid charge decreases or the ionic strength increases but may also be overcome by providing external energy to the colloid system such as fluid shear rate induced by stirring (Bergendahl and Grasso, 1998; Drapeau and Dam, 1993). Additionally, a dilution of the leachates made with ultrapure water after the sample preparation which produced a decrease of the conductivity, did not reduce the R_h . This suggests therefore that the aggregation phenomenon is not only driven by the conductivity but could also be due to a high colloid concentration. Inter-particle interactions have already been shown in similar conditions (Salbu, 2009).

Regarding the uranium in the soil suspension, its concentration increases logarithmically with the L/S ratio which indicates that the uranium concentration in solution mainly depends on the volume of leaching solution (Table 2). Moreover, in both soils, the lower uranium concentrations are observed in the sandy soil suggesting that low pH and low conductivity are more favourable to the uranium leaching.

3.1.4 Effect of the conductivity of the leaching solution

In order to check the conductivity effects on the colloid size and uranium concentration in the colloidal fraction, batch extractions were performed by using KNO_3 solutions at different concentrations (from 0 to $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), resulting in leachates with conductivities from 200 to $1600 \mu\text{S cm}^{-1}$. An L/S ratio of 10 was chosen to avoid possible bias due to aggregation phenomena.

The final conductivity of soil suspensions appears correlated with the initial conductivity of KNO_3 solution. A slope coefficient of 1.00 was obtained in the case of the sandy soil and 0.90 in the case of the chalky soil because of its higher buffer capacity. Consequently, the final conductivity was kept as explanatory parameter. Figure 1 plots the variation of $\langle R_h \rangle$ as a function of the final conductivity measured in the leachates obtained from both soils. Additionally, the $\langle R_h \rangle$ variations according to the conductivity previously obtained by varying the L/S ratio were also plotted to facilitate the comparison. A slight but significant increasing of the $\langle R_h \rangle$ is observed when increasing the conductivity. For both soils, the slope coefficients are similar and lower when conductivity varies through the KNO_3 concentration. These results are explained because the wide range of the adjusted conductivity variations reduces the soil buffer capacity effect so that this effect becomes no significant. Our results show that the slope of the $\langle R_h \rangle$ versus the conductivity plots is, for the chalky soil, 10 times lower when conductivity is controlled by KNO_3 concentration than when conductivity is controlled by various L/S ratios. Such an effect is not observed in the case of the sandy soil: the slope does not vary significantly whatever the parameter which controls the conductivity. Therefore, effect of conductivity on $\langle R_h \rangle$ is apparently soil-dependant. As the chalky soil can release more mineral ions than the sandy one, its conductivity is more variable than in the one sandy one as shown by the conductivity range observed when the L/S ratio changes. These results confirm the effect of conductivity on the colloid size but also strengthen the statement that this effect is soil-specific.

In addition, the significant decrease of the uranium concentration and also of the pH in the colloidal phase is observed along with an increase of the conductivity, whatever the means used to change the conductivity (L/S ratio variation or KNO₃ concentration variation). As shown on Figure 2, the uranium concentration variation in the leachates appears significantly correlated to the pH variations.

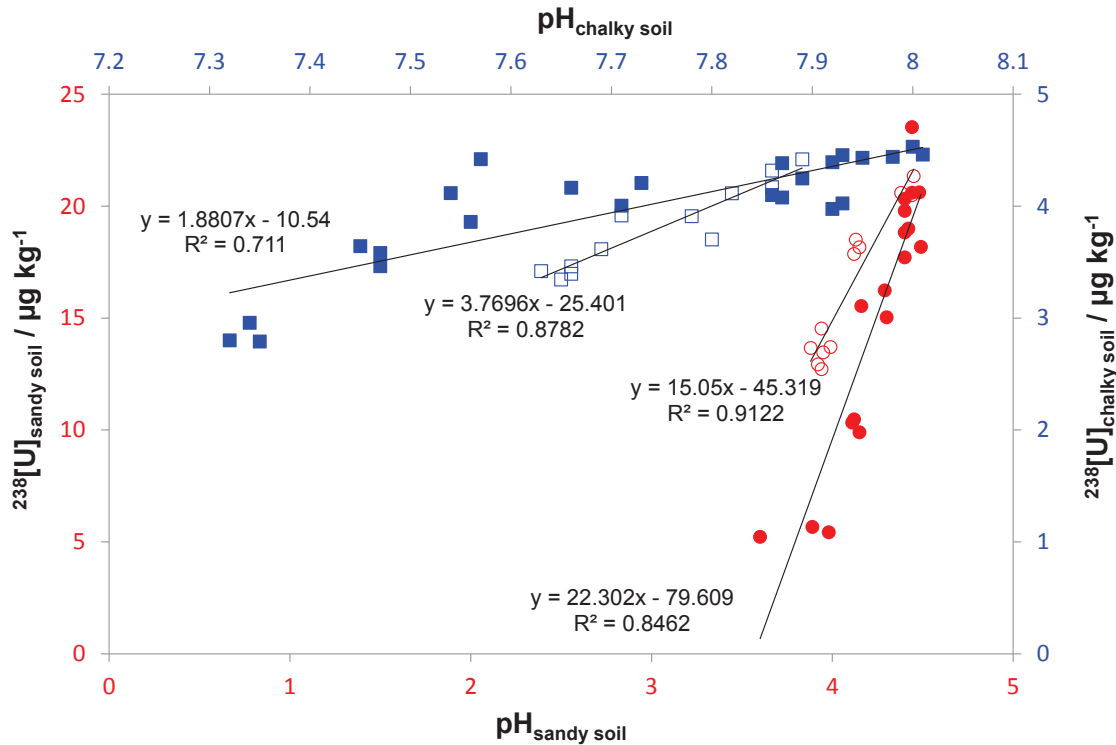


Figure 2. variation of the uranium concentration in the colloidal fraction ($< 1.2\mu\text{m}$) according to the pH in sandy (\bullet, \circ) and chalky (\blacksquare, \square) soils. Full markers correspond to L/S ratio experiments, empty markers to conductivity experiments controlled with KNO₃.

This correlation is observed for both soils and whatever the factor controlling the conductivity variation (L/S ratio or KNO₃ concentration). The variation of the uranium concentration is more important in sandy soil than in chalky soil, probably because of higher leachable uranium amount in the sandy soil. Consequently, the study of the uranium colloidal mobilization should be performed by means of a leaching solution with a low ionic strength. As the salts used to adjust the ionic strength are likely to interfere more or less with uranium, depending on soil components and cationic exchange capacity (CEC), ultrapure water as leaching solution appears as the most relevant choice to study uranium colloidal mobilization in soils. Also, a high L/S ratio should be preferred when comparing different soil types likely to generate different colloid concentrations, to avoid the formation of aggregates and to promote the uranium release at once under dissolved and colloidal forms.

3.1.5 Effect of the stirring time

As the time during which the leaching solution remains in contact with the soil may influence the quantity of uranium leached and the colloid detachment due to hydrodynamic shear (Bergendahl and Grasso, 1998), four contact times were tested on both soil types for an L/S ratio of 10. For each leachate, pH and conductivity were recorded. The leachates were then filtered at 1.2 μm before determining the $\langle R_h \rangle$ and the uranium concentration.

For both soils, the stirring time induces slight but significant decrease of the pH and increase of released uranium amounts (Table 3).

Table 3. effect of stirring time on leachates (n=3)

	Stirring time (h)	Sandy soil	Chalky soil
		1.2 μm	1.2 μm
pH	24	4.39 \pm 0.03	7.77 \pm 0.01
	48	4.35 \pm 0.03	7.48 \pm 0.03
	72	4.32 \pm 0.03	7.39 \pm 0.01
	144	4.29 \pm 0.03	7.28 \pm 0.02
Conductivity / $\mu\text{S cm}^{-1}$	24	33 \pm 2	220 \pm 2
	48	34 \pm 1	282 \pm 1
	72	33 \pm 1	320 \pm 3
	144	34 \pm 1	404 \pm 2
$^{238}\text{[U]}$ / $\mu\text{g kg}^{-1}$	24	21 \pm 1	3.8 \pm 0.1
	48	24.7 \pm 0.5	4.2 \pm 0.1
	72	25.3 \pm 0.6	4.6 \pm 0.1
	144	28.4 \pm 0.8	5.3 \pm 0.1
$\langle R_h \rangle$ / nm	24	142 \pm 16	205 \pm 8
	48	140 \pm 3	221 \pm 6
	72	151 \pm 16	213 \pm 16
	144	139 \pm 10	268 \pm 30

Surprisingly, it appears that the released uranium is significantly negatively correlated to the pH while a positively correlation was previously obtained (Table 2). Therefore, pH is not the single parameter which influences the uranium concentration in leached solutions; other parameters should be taken into account.

The data set also shows that the stirring time has a significant effect on the $\langle R_h \rangle$ of colloids in the chalky soil whereas no change is observed in the sandy soil (Table 2). This increase of $\langle R_h \rangle$ is related to the simultaneous conductivity increase and also corresponds to a simultaneous increase of the released uranium concentration (Figure 3). These results strengthen therefore the idea of a possible uranium mobilization with colloids. Consequently, according to the target of the future studies, the stirring time will have to be cautiously chosen as the time affects the colloid size through the leachate conductivity and/or the shear force induced by stirring. However, the stirring time is less crucial when studying uranium desorption as the uranium concentration in solution appears linearly correlated to the stirring time whatever the soil type.

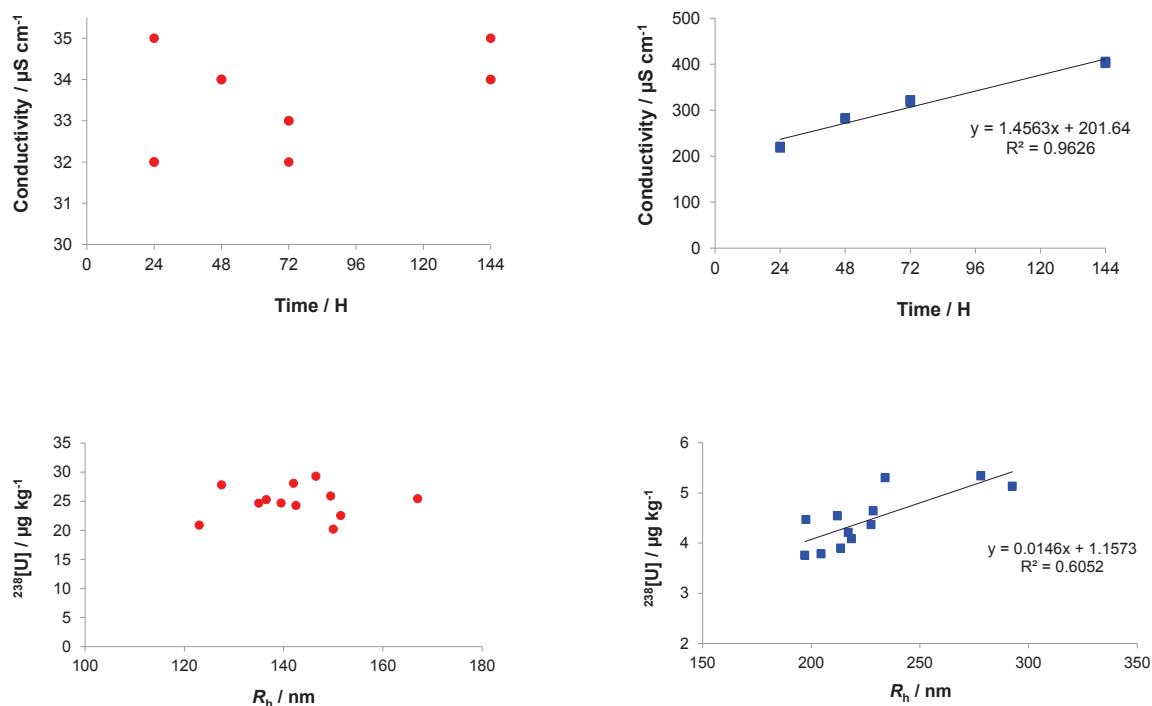


Figure 3. stirring time effects on uranium concentration and R_h variations colloidal fraction of sandy (●) and chalky (■) soils

In the case of this study dedicated to uranium colloidal mobilization, it seems better to favour the smallest colloids more likely to affect the uranium mobilization than the largest ones

generally considered as less mobile. Thus, a stirring time of 24 hours is the most relevant for the uranium colloidal mobilization study by means of the batch leaching method.

3.2 Effect of the separation method effects on the colloidal fraction

After extracting soil colloids through leaching, a preliminary separation is usually performed (Ranville et al., 1999). Wide varieties of techniques have been applied to separate colloids sampled for environmental studies. Two widely used classical methods of colloid separation are filtration and centrifugation. Filtration is largely used to separate colloidal material. However, the results of filtration may be biased due to pore clogging and the formation of a filter cake (Zirkler et al., 2012) leading to an underestimation of the total mass of particulate matter (Gimbert et al., 2005). Moreover, when clogging occurs due to blocking of pores, the effective diameter of the filter pores and subsequently the filtration rate decreases. Thus, species in the filtrate will be no longer defined according to the pore diameter (Salbu, 2009). The nature of the filter membrane has also to be taken into account. Indeed, some membranes such as nitrate membrane would preferentially retain mineral colloids (Zirkler et al., 2012). High speed centrifugation avoids the clogging problems and thus should be preferred as separation method (Gimbert et al., 2005; Zirkler et al., 2012). However, the centrifugation resolution is in principle less well defined than filtration because centrifugation fractions depend on both density and particle size (Buffle and Leppard, 1995b).

Irrespectively of the method used, it appears clearly that the uranium colloidal mobilization could not be directly inferred from the uranium concentration in the colloidal phases without knowing biases of each separation method on both the colloid size and the uranium concentration.

3.2.1 *Effect of the filtration and centrifugation methods on the colloidal fraction*

In order to check the absence of bias induced by the filtration method, filtrates of the soil suspensions obtained by means of a syringe filter were compared to those obtained by means of a hand vacuum pump. No $\langle R_h \rangle$ difference is observed whatever the filtration system used (pump or syringe) (data not shown). As the filtration syringe appears more convenient and faster than the use of filtration pump, this filtration method has been retained for the next experiments.

Many authors claim that the filtration, because of clogging effects, underestimates the total mass of colloids in suspension when compared to centrifugation (Gimbert et al., 2005; Zirkler

et al., 2012). In this study, the syringe filtration revealed interesting phenomena when filtering the soil suspension directly or after centrifugation. Indeed, the centrifuged soil suspensions appeared more difficult to filtrate (inferred from pressure applied on the syringe) than the non-centrifuged one. Thus, if the filtration was performed by means of a pump where the pressure is automatically regulated, an underestimation of the colloid concentration would have been concluded and attributed to a clogging effect. However, a colloid enrichment of the soil suspension was clearly observed after centrifugation suggesting a modification of the colloid size distribution during the centrifugation.

3.2.2 Effect of the centrifugation time on the colloidal fraction

In order to understand what happened when centrifuging the soil suspension, the $\langle R_h \rangle$ were measured on the fractions filtered at 1.2 μm and 0.45 μm after different centrifugation times from 0 to 30 minutes at 3500 rpm. Whereas no variation of pH or conductivity is observed, an increase of the centrifugation time induces a clear $\langle R_h \rangle$ decrease whatever the filtration cut-off, this effect being more pronounced in the 1.2 μm colloidal fraction than in the 0.45 μm colloidal fraction (Figure 4).

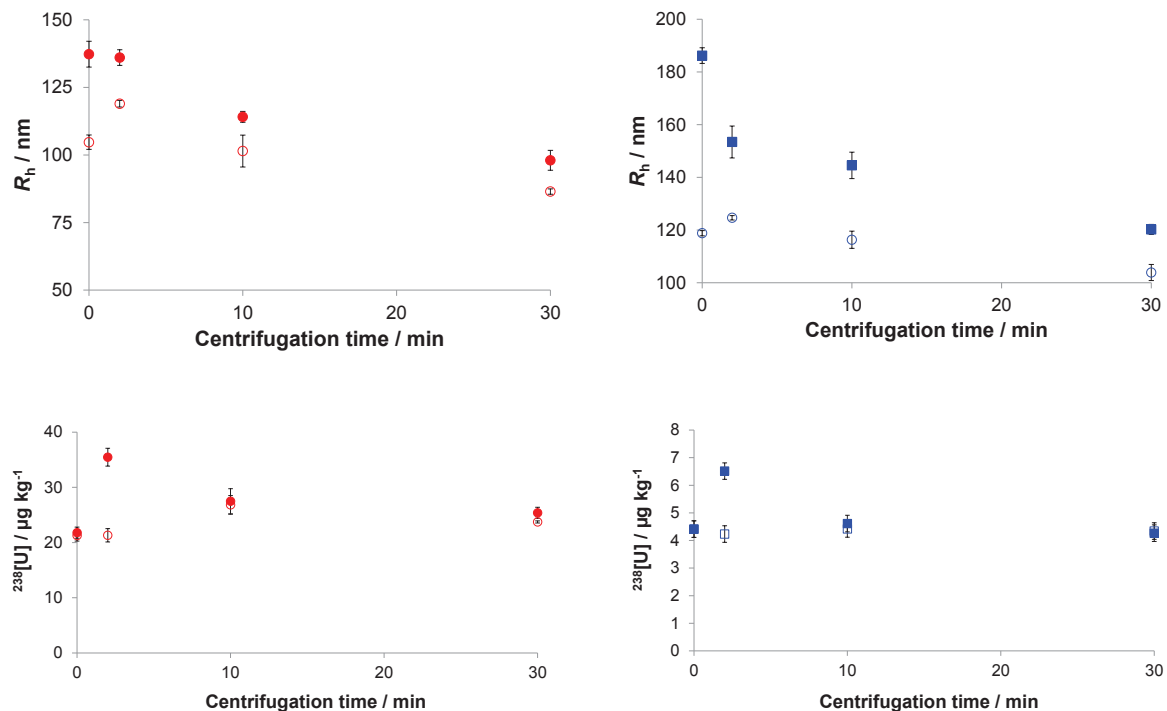


Figure 4. variation of R_h and U concentration in chalky (\blacksquare , \square) and sandy (\bullet , \circ) soils suspensions filtered at 1.2 μm (full markers) and 0.45 μm (empty markers) after different centrifugation times. The error bars correspond to standard deviation calculated from 3 batch experiments.

Moreover, this effect is more pronounced in the chalky soil than in the sandy one. This decrease appears for centrifugation times from 2 minutes in the chalky soil whereas a longer centrifugation is needed to have a significant effect in the sandy soil. This behaviour could be due to the different nature of colloids between both kinds of soils as the separation resolution of centrifugation depends on both, the colloid size and their density. Indeed, equations 1 and 2 highlight that the maximum R_h expected in a centrifuged suspension depends on the particle density and the centrifugation conditions:

$$R_h = \sqrt{\frac{9\eta d}{2t(\rho - \rho_L)\omega^2 R}} \quad (\text{Eq. A1})$$

$$\text{With } \omega = \frac{2\pi}{60} \cdot n \quad (\text{Eq. A2})$$

where R_h is the particle hydrodynamic radius (m) and ρ its density (kg m^{-3}), ρ_L is the water density, η is the viscosity of the suspension medium (Pa s), t is the centrifugation time (s), ω is the angular velocity (rad s^{-1}), n is the rotation velocity (rpm), R is the distance from the axis of the rotation to the tube bottom (m), d is the distance from the axis of the rotation to the level from where the supernatant is decanted from the tube (m).

Calculated R_h for different centrifugation times are gathered in Table 4.

Table 4. particle radius (r) computed from Equations 1 and 2 for different centrifugation times (t from 120 s to 1800 s) with $\eta = 1.002 \times 10^{-3}$ Pa s; $d = 0.07$ m; $\rho = 1100$ and 2600 kg m^{-3} for an organic and a mineral particle, respectively; $\rho_L = 1000$ kg m^{-3} ; $R = 0.158$ m and $n = 3500$ rpm

	2 minutes	10 minutes	30 minutes
Mineral particle size / nm	< 200	< 100	< 50
Organic particles size / nm	< 850	< 400	< 200

These results clearly show on the one hand that a centrifugation time of 2 minutes leads to the removal (sedimentation) of the mineral colloids with $\langle R_h \rangle$ larger than 200 nm without affect the organic colloids. On the other hand, a centrifugation time of 30 minutes leads to the collection of the smallest organic and mineral colloids. Looking at these assessments, centrifugation will have to be used with full knowledge that centrifugation conditions may

induce a bias depending on the colloid nature and on their heterogeneity. This bias will be especially significant when comparing different soils as in this work (organic *vs* mineral).

3.2.3 *Effect of the centrifugation time on uranium concentrations*

In order to check the effect of both separation methods, uranium concentration was determined in soil suspensions filtered at 1.2 and 0.45 μm after different centrifugation times from 0 to 30 minutes at 3500 rpm (Figure 4).

In chalky soil, uranium concentration appears roughly the same whatever the centrifugation time and the filter pore size, except in the soil suspension filtered at 1.2 μm after 2 minutes of centrifugation. This behaviour suggests that uranium is present in the dissolved phase or associated to colloids smaller than 0.45 μm . The increase of the uranium concentration that appears in the 1.2 μm fraction after 2 minutes of centrifugation suggests that the centrifugation breaks the largest particles ($> 1.2 \mu\text{m}$) in such a way that they are not retained by the 1.2 μm filter. The fact that this effect is not noticeable in soil suspension centrifuged 10 minutes suggests that these colloids are very sensitive to centrifugation force and consequently probably of mineral origin. Indeed, during centrifugation, colloids and particles will sediment according to the sedimentation coefficients, K_S , reflecting the product (density \times diameter). Thus, small dense particles are separated together with larger but less dense particles. For particles with similar K_S , the particle shape (e.g., plate-shaped clay minerals versus rod-shaped viruses), the particle charge (e.g., organic coatings) and the degree of external or internal water (macro-porosity) must be taken into account for result interpretation (Salbu, 2009).

The same behaviour is observed in the sandy soil. Centrifugation leads to an increase of the uranium concentration in the 1.2 μm fraction during the first two minutes of centrifugation and this effect is less pronounced when the centrifugation time increases. This suggests that, as in the chalky soil, the first two minutes of centrifugation induce a break of the largest colloids, longest centrifugation times allowing them to be removed from the suspension. However, it is interesting to note that a centrifugation time of 30 minutes did not allow reaching the uranium concentration of the non-centrifuged suspension, which suggests that this colloidal material would be less sensitive to centrifuge force and consequently, probably more organic and/or less dense.

4. Conclusion

To study colloids from soil samples, it is necessary to obtain colloids from soils by means of methods easy to control such as batch extractions, before separating the colloid phase from larger particles in the soil suspension by filtration or centrifugation.

This work shows that the colloidal phase characteristics strongly depend on the chosen experimental procedure:

- A high L/S ratio should be recommended in order to avoid colloid aggregation and to allow the metal to be released at once in dissolved and colloidal forms. A high L/S ratio will be also easy to apply whatever the soil nature. Moreover, the soil suspension volume obtained will give more freedom for analyses.
- A leaching solution with a low ionic strength should be preferred as the high ionic strength promotes aggregation. Additionally, the nature of salts is likely to interfere with the soil components and thus modify the colloid physicochemical characteristics. Consequently, ultrapure water appears as a relevant choice.
- Study of uranium colloidal mobilization requires the implementation of separation methods like centrifugation and/or filtration, which have each their advantages. In this study, if the filtration material did not seem to influence the results, centrifugation conditions could affect the results further to the modification of a single centrifugation parameter. So centrifugation parameters should be carefully chosen, by taking into account the soil characteristics. To conclude, it seems that both separation methods should be systematically used together if the target is to obtain information on the colloid role in the uranium mobilization in soils.

References

- Baalousha, M., Kammer, F.V.D., Motelica-Heino, M., Hilal, H.S. and Le Coustumer, P., 2006. Size fractionation and characterization of natural colloids by flow-field flow fractionation coupled to multi-angle laser light scattering. *Journal of Chromatography A*, 1104: 272-281.
- Baalousha, M., Stolpe, B. and Lead, J.R., 2011. Flow field-flow fractionation for the analysis and characterization of natural colloids and manufactured nanoparticles in environmental systems: A critical review. *Journal of Chromatography A*, 1218(27): 4078-4103.
- Bergendahl, J. and Grasso, D., 1998. Colloid generation during batch leaching tests: mechanics of disaggregation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 135: 193-205.
- Buffle, J. and Leppard, G.G., 1995a. Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 1. Structure and behavior of colloidal material. *Environmental Science & Technology*, 29: 2169-2175.
- Buffle, J. and Leppard, G.G., 1995b. Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 2. Key role of physical structures on analytical results. *Environmental Science & Technology*, 29: 2176-2184.
- Citeau, L., Lamy, I., Van Oort, F. and Elsass, F., 2003. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 217(1-3): 11-19.
- Claveranne-Lamolère, C. et al., 2011. Investigation of uranium-colloid interactions in soil by dual field-flow fractionation/capillary electrophoresis hyphenated with inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Talanta*, 85(5): 2504-2510.
- Claveranne-Lamolère, C. et al., 2009. Colloidal transport of uranium in soil: Size fractionation and characterization by field-flow fractionation-multi-detection. *Journal of Chromatography A*, 1216(52): 9113-9119.
- Crançon, P., Mangeret, A. and De Windt, L., 2012. Assessing migration of uranium through chalk substrate: field study and reactive transport modelling. *International Journal of Environmental Pollution and Remediation*, 1: 59-66.
- Crançon, P., Pili, E. and Charlet, L., 2010. Uranium facilitated transport by water-dispersible colloids in field and soil columns. *Science of The Total Environment*, 408(9): 2118-2128.
- Crançon, P. and van der Lee, J., 2003. Speciation and mobility of uranium(VI) in humic-containing soils. *Radiochimica Acta*, 91: 673-679.

- Domingo, J.L., 2001. Reproductive and developmental toxicity of natural and depleted uranium: a review. *Reproductive Toxicology*, 15(6): 603-609.
- Drapeau, D.T. and Dam, H.G., 1993. An improved flocculator desing for use in particle aggregation experiments. *Limnology and Oceanography*, 39: 723-729.
- Dubascoux, S., Le Hécho, I., Potin Gautier, M. and Lespes, G., 2008. On-line and off-line quantification of trace elements associated to colloids by As-FI-FFF and ICP-MS. *Talanta*, 77(1): 60-65.
- Echevarria, G., Sheppard, M.I. and Morel, J., 2001. Effect of pH on the sorption of uranium in soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, 53(2): 257-264.
- EPA, 1999. Understanding variation in partitioning coefficient, Kd values: Volume II: Review of geochemistry and available Kd values for cadmium, caesium, chromium, lead, plutonium, radon, strontium, thorium, tritium and uranium. Environmental Protection Agency, Washington, USA.
- Gimbert, L.J., Haygarth, P.M., Beckett, R. and Worsfold, P.J., 2005. Comparison of Centrifugation and Filtration Techniques for the Size Fractionation of Colloidal Material in Soil Suspensions Using Sedimentation Field-Flow Fractionation. *Environmental Science & Technology*, 39(6): 1731-1735.
- Graham, M.C., Oliver, I.W., MacKenzie, A.B., Ellam, R.M. and Farmer, J.G., 2011. Mechanisms controlling lateral and vertical porewater migration of depleted uranium (DU) at two UK weapons testing sites. *Science of The Total Environment*, 409(10): 1854-1866.
- Karathanasis, A.D. and Johnson, D.M.C., 2006. Stability and transportability of biosolid colloids through undisturbed soil monoliths. *Geoderma*, 130: 334-345.
- Li, X. et al., 2013. Adsorption and desorption of uranium (VI) in aerated zone soil. *Journal of Environmental Radioactivity*, 115(0): 143-150.
- Mangeret, A., De Windt, L. and Crançon, P., 2012. Reactive transport modelling of groundwater chemistry in a chalk aquifer at the watershed scale. *Journal of Contaminant Hydrology*, 139: 60-74.
- NF ISO, 2008. Lignes directrices relatives aux modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol. NF ISO 18772(Norme AFNOR): 35.
- Pandit, G.G., Mishra, S., Maity, S. and Puranik, V.D., 2012. Estimation of Distribution Coefficient of Uranium and Its Correlation with Soil Parameters Around Uranium Mining Site. In: B. Merkel and M. Schipek (Editors), *The New Uranium Mining Boom*. Springer Geology. Springer Berlin Heidelberg, pp. 557-564.

- Pédrot, M., Dia, A. and Davranche, M., 2009. Double pH control on humic substance-borne trace elements distribution in soil waters as inferred from ultrafiltration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 339(2): 390-403.
- Ragnarsdottir, K.V. and Charlet, L., 2000. Uranium behaviour in natural environments. In: J.D. Cotter-Howells, L.S. Campbell, E. Valsami-Jones and M. Batchelder (Editors), *Environmental mineralogy: microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management*. Mineralogical Society Series 9, pp. 245-289
- Ranville, J.F. et al., 1999. Development of sedimentation field-flow fractionation-inductively coupled plasma mass-spectrometry for the characterization of environmental colloids. *Analytica Chimica Acta*, 381: 315-329.
- Ryan, J.N. and Elimelech, M., 1996. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107: 1-56.
- Salbu, B., 2009. Fractionation of radionuclide species in the environment. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100(4): 283-289.
- Séquaris, J.-M., Klumpp, E. and Vereecken, H., 2013. Colloidal properties and potential release of water-dispersible colloids in an agricultural soil depth profile. *Geoderma*, 193-194: 94-101.
- Seta, A.K. and Karathanasis, A.D., 1996. Water dispersible colloids and factors influencing their dispersibility from soil aggregates. *Geoderma*, 74: 255-266.
- Vandenhove, H., Van Hees, M., Wouters, K. and Wannijn, J., 2007. Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Part 1: Effect of soil parameters on soil solution uranium concentration. *Environmental Pollution*, 145(2): 587-595.
- Zirkler, D., Lang, F. and Kaupenjohann, M., 2012. "Lost in filtration" - The separation of soil colloids from larger particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 399: 35-40.

COMMUNICATION SCIENTIFIQUE

Communications orales

As-FI-FFF-multidetecion for the study of the colloidal transport of uranium in soil after both static and dynamic lixiviations, *International Symposium on Field and Flow-based Separations*, 30 Juin – 4 Juillet 2013, Pau, France.

La spectrométrie de masse atomique pour l'étude de la mobilisation colloïdale de l'uranium, *Spectr'atom*, 19 – 22 Juin 2012, Pau, France.

Intérêt des méthodes couplées FFF et EC / multi détection pour la caractérisation des colloïdes et leur rôle dans le transport de l'uranium dans les sols, *SEP*, 23-25 Mars 2011, Toulouse, France.

Communications par poster

Colloidal transport of depleted uranium in a podzolic soil site investigation, laboratory studies and modeling, *14th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere*, 8 – 13 Septembre 2013, Brighton, UK.

Contribution colloïdale à la mobilisation et au transfert de l'uranium appauvri dans un sol, *Spectr'atom*, 25 – 28 Juin 2013, Mont-Tremblanc, Canada. **Prix du meilleur poster**

Colloidal transport of uranium in soil studied by both static and dynamic lixiviation in laboratory batch and column systems, *Eurosoil*, 1 – 6 Juin 2012, Bari, Italie.

Flow field-flow fractionation / capillary electrophoresis – multidetecion for investationg uranium colloidal transport in soil, *TracesSpec*, 18 – 20 Mai 2012, Pau, France.

