Chimie et migration

Aujourd'hui, le contrôle des activités industrielles et de leur impact sur l'environnement, mais aussi l'acceptabilité des différents choix de société en matière de développement industriel et de gestion des déchets, exigent **une connaissance toujours plus fine des processus pilotant le devenir des contaminants dans l'environnement**. Les études menées par les chercheurs du CEA contribuent fortement à l'acquisition de données expérimentales et à leur intégration au sein de différents modèles de migration.

Désormais, les différentes réglementations relatives à la surveillance de l'environnement et au développement durable, imposent aux industriels de mettre en place un contrôle strict de leurs installations et d'élaborer des plans d'assainissement capables de pallier efficacement une contamination accidentelle. Évaluer l'impact d'une installation, en situation nominale ou accidentelle suppose la mise en place préalable d'outils de modélisation capables d'intégrer la connaissance des différents processus contrôlant la migration des contaminants dans l'environnement. La méthode vaut également en matière de gestion des déchets nucléaires, notamment dans l'hypothèse d'un stockage en formation géologique profonde. En effet, à côté des recherches menées sur le conditionnement des déchets et sur l'évaluation des performances concernant les matériaux de confinement, la connaissance des processus pilotant le devenir des radionucléides figure comme un enjeu majeur pour les chimistes. Et pour cause : au regard des échelles de temps concernées, c'est-à-dire au delà de 10 000 ans, ces radionucléides seront libérés dans la géosphère. Il appartient donc aux chercheurs de construire des modèles capables de prédire le devenir de ces radionucléides et leur impact, à la fois sur l'homme et la biosphère – et cela, sur des échelles de temps inaccessibles à l'homme.

Dans cette optique, le CEA apporte son soutien scientifique et technique (élaboration de programmes de recherche, réponses à des questions techniques...) à l'Andra afin d'évaluer les performances de confinement de l'argilite du Callovo-Oxfordien, milieu pressenti pour l'installation d'un futur lieu de stockage des déchets ultimes.

Des processus couplés

La migration d'un contaminant dans l'environnement intègre de nombreux champs scientifiques qui imposent aux chercheurs de :

- connaître la forme chimique (soluble ou particulaire) sous laquelle le contaminant est libéré ;
- comprendre le comportement chimique du contaminant en solution, notamment son interaction avec les autres espèces chimiques présentes dans cette solution ou avec des phases hétérogènes solides comme les mélanges de minéraux ou des substances organiques ;
- déterminer les propriétés de transport du milieu lui-même dans lequel le contaminant sera disséminé.

À la complexité de ces processus élémentaires, mis en jeu lors des transferts de contaminants dans le milieu, une difficulté supplémentaire s'ajoute : pouvoir coupler ces processus et ainsi parvenir à une description plus fine et la plus réaliste possible des phénomènes observés. C'est avec l'intégration de ces processus dans un modèle qu'il deviendra alors possible de prédire, avec une meilleure confiance, la migration des contaminants dans la géosphère mais aussi d'évaluer leur impact sur l'environnement.

P. Stroppa/CEA

En vue des expériences en laboratoire, la préparation et la découpe des échantillons sensibles à une perturbation apportée par l'oxygène de l'air, doivent se faire sous une enceinte placée sous atmosphère d'azote. La boîte à gants est ici occupée par une scie à fil pour la découpe d'échantillons compacts.

Un milieu naturel hétérogène et complexe

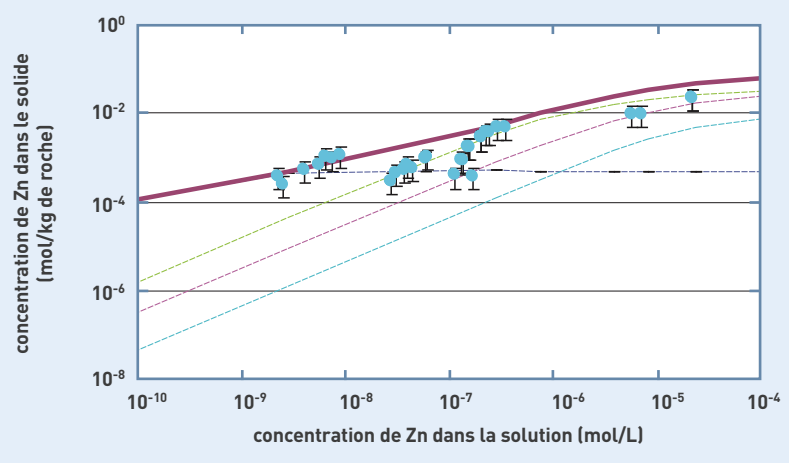
Le milieu naturel ressemble à un milieu poreux dont la complexité tient à trois raisons principales :

- la nature et la diversité des phases (minéraux, végétaux, micro-organismes) qui le composent ;
- l'hétérogénéité granulaire ;
- l'organisation texturale de ce milieu.

Cette organisation s'avère d'autant plus complexe que les chercheurs travaillent en environnement de surface sur des sols soumis aux phénomènes de bioturbation et aux milieux racinaires ou sur des sols marqués par une empreinte d'activité humaine (sols urbains, friches industrielles...). À cette complexité vient s'ajouter la variabilité naturelle des conditions hydriques du milieu liée à ses conditions hydrogéologiques et à la pluviométrie.

Chimie en solution

Une fois relâchés dans l'environnement, les radionucléides et autres contaminants se combinent avec d'autres espèces chimiques naturellement présentes dans cet environnement. La mobilité des radioéléments dans la géosphère et leur interaction avec les surfaces minérales ou organiques dépendent fondamentalement de leur forme chimique en solution. Parmi les espèces



CEA

Figure 1.
Courbe de rétention de Zn^{++} sur un sédiment naturel. La rétention de Zn^{++} sur un sédiment constitué d'un mélange de phases minérales (calcite, quartz, minéraux argileux) est représentée ici par la seule contribution des minéraux argileux. Les propriétés de rétention de ces phases avaient été caractérisées au préalable et ont permis de construire un modèle reproduisant de façon satisfaisante les mesures de rétention faites sur le sédiment. La figure fait apparaître en pointillés les différents sites de rétention identifiés sur les minéraux argileux. La somme de ces sites correspond à la courbe en trait plein.

fréquentes dans le milieu naturel, se trouvent notamment les ions carbonates, les sulfates, les acides organiques issus de la dégradation de la matière organique, ou des molécules organiques plus ou moins complexes secrétées par les végétaux (racines) et les champignons, ainsi que les substances humiques (macromolécules organiques intimement liées à la matière minérale). Dans le cas précis de l'uranium VI[1], sa complexation avec les ions carbonates ou les acides organiques favorise sa solubilisation dans le milieu et donc sa mobilité. D'autres facteurs compétiteurs peuvent intervenir sous contrôle de l'activité bactérienne. Ainsi, certaines bactéries peuvent-elles réduire directement l'uranium ou plus fréquemment imposer des conditions physicochimiques favorables à la réduction de l'uranium VI en IV, ce qui a pour effet de l'immobiliser sur place sous forme de cristaux d'oxyde d'uranium (UO_2). De manière générale, le milieu naturel est le siège d'une multitude de réactions chimiques, plus ou moins compétitrices, qui piloteront le devenir d'un contaminant et ses possibilités de migration.
Pour satisfaire la connaissance de ces systèmes complexes, le Service d'étude du comportement des radionucléides (SECR) a développé de nombreux outils analytiques capables, à la fois, de mesurer ces contaminants, même à de faibles concentrations, mais aussi d'accéder à leur forme chimique. Les résultats ainsi obtenus permettent aux chercheurs d'enrichir et d'améliorer une base de données thermodynamiques, rassemblant les connaissances sur les actinides et produits de fission, nécessaires à la modélisation de leur comportement dans l'environnement. Cette base fonctionne sous l'égide de l'Agence pour l'énergie nucléaire (AEN).

Chimie aux interfaces

Ces contaminants, sous forme d'espèces simples ou complexes, interagissent avec les différentes surfaces minérales en présence, lesquelles peuvent développer, vis-à-vis des contaminants, d'importantes capacités de rétention et ralentir leur migration dans le milieu poreux. De façon générale, les minéraux présentent une charge de surface (charge permanente et groupements chimiques ionisés), siège des réactions d'adsorption d'ions. Les modèles utilisés par le Laboratoire de mesure et de modélisation de la migration de radionucléides (L3MR) pour décrire ces réactions d'adsorption s'appuient sur une compensation exacte des charges de surface par les contre-ions. L'ensemble formé par la surface minérale et les contre-ions est alors considéré comme électriquement neutre. Le L3MR a contribué depuis plus d'une dizaine d'années à acquérir les propriétés de rétention de ces phases minérales (carbonates, oxydes, minéraux argileux...) vis-à-vis de radionucléides (uranium, américium, curium, europium, strontium, césium...) et d'autres espèces chimiques courantes (hydrogène, sodium, potassium, calcium, magnésium...). Avec des concentrations généralement plus élevées que les radionucléides, celles-ci figurent en compétiteurs majeurs pour l'adsorption des radionucléides sur les surfaces minérales.
Grâce aux résultats obtenus, les chercheurs ont développé des modèles capables d'intégrer l'ensemble de ces propriétés alimentant une base de données thermodynamiques. Les différentes phases minérales figurent comme autant de briques élémentaires, dont les propriétés se trouvent définies dans cette base de données. En associant ces briques élémentaires, il devient alors possible de décrire un ensemble plus complexe, tel qu'un sol ou sédiment, et donc de prédire le comportement d'un contaminant dans ce milieu – ce que les chercheurs vérifient ensuite par des expériences réalisées en laboratoire. Il s'agit là d'un premier pas vers l'élaboration d'un modèle applicable à la migration de contaminants dans des environnements naturels.
Ces différentes approches permettent notamment d'identifier les phénomènes dominants capables de réguler la migration d'un contaminant. Dans l'exemple de la contamination d'un sédiment complexe de friche industrielle par du zinc (figure 1), la capacité de rétention du sédiment peut être décrite de façon satisfaisante par la seule contribution des minéraux argileux.

Transport des contaminants : du laboratoire au site géologique

La migration des espèces restées libres en solution s'opère ensuite dans le réseau poral du milieu géologique. La vitesse de leur déplacement sera fonction principalement des propriétés texturales du matériau et en particulier de sa porosité. Dans des milieux de faible perméabilité (sédiments indurés, roches...) où le transport des espèces est dominé par le phénomène de diffusion, la vitesse de migration dépend également de l'encombrement de ces espèces vis-à-vis du diamètre des pores et de leur charge électrique. Des espèces chargées négativement se trouvent repoussées des surfaces de pore, le plus souvent chargées également négativement, comme pour les minéraux argileux. Ces espèces sont alors exclues d'une partie de l'espace poral et diffusent moins rapidement que des espèces non chargées. En revanche, les espèces chargées positivement, fortement retenues sur les surfaces minérales, migrent encore plus lentement.
Afin d'étudier le comportement migratoire des espèces chimiques dans ces roches, le L3MR a mis en

(1) L'uranium a quatre valences possibles (III, IV, V et VI). Les valences IV et VI sont les plus répandues dans les environnements naturels et les minerais selon les conditions d'oxydo-réduction existantes.

place des expériences en laboratoire (voir encadré). Confrontés à la complexité et à la variabilité du milieu naturel, les chercheurs y poursuivent ces investigations à différentes échelles : depuis celle du centimètre à l'aide de cellules de diffusion, jusqu'à plusieurs décimètres dans des maquettes instrumentées. Des dispositifs en colonne permettent de suivre, à la fois, la migration d'un contaminant (radioactif ou non) et d'acquérir les propriétés hydriques et physiques du milieu étudié (figure 2). Il devient alors possible de déterminer les propriétés de transport, sous des conditions hydriques variées (ce qui est le propre des systèmes naturels), puis de les intégrer dans des modèles de migration. Ainsi, dans le cadre de sa collaboration avec l'Andra, le L3MR a contribué à l'implantation d'expériences de migration directement dans la formation géologique, au sein du Laboratoire souterrain de Bure.

Couplage des processus ou transport réactif

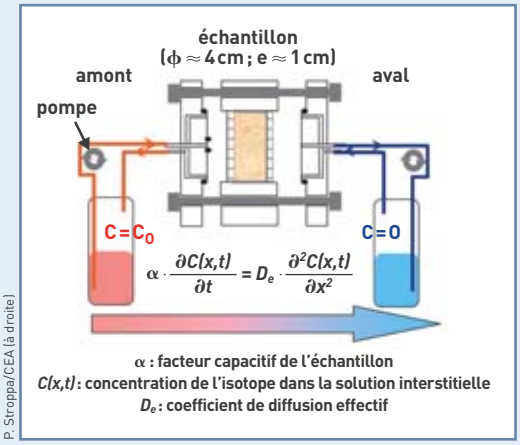
Une fois déterminés, les paramètres nécessaires à la description des processus chimiques, les propriétés physiques du milieu poreux (porosité) et les paramètres de transport (coefficient de diffusion) sont intégrés dans des modèles couplant les différents processus chimiques au transport. En utilisant ce type de modèle, les chercheurs du L3MR ont pu simuler, à l'échelle du laboratoire et dans des conditions bien maîtrisées, le profil de migration d'un contaminant à l'intérieur d'un milieu poreux. Ces résultats confortent l'approche menée au L3MR, tant sur la caractérisation des processus élémentaires que sur les choix faits en matière de modélisation.

Au travers des expériences réalisées, tant au L3MR qu'en laboratoire souterrain, les chercheurs ont pu évaluer la capacité de prédiction des modèles

Les techniques de traçage

Pour déterminer les propriétés de migration d'éléments chimiques, radioactifs ou non, dans l'environnement, les chercheurs font largement appel aux techniques de traçage. Celles-ci reposent sur l'injection d'un isotope stable, ou radioactif, naturellement rare dans le milieu. Pour les études concernant le stockage des déchets nucléaires, les chercheurs privilégient les isotopes radioactifs, facilement mesurables même à de très faibles concentrations. Cette caractéristique permet de pousser l'étude de la migration des différentes espèces, même dans l'environnement lointain de la source de pollution, là où les concentrations s'avèrent extrêmement faibles.

La cellule de diffusion, montrée sur le schéma, figure parmi les techniques pratiquées par le Laboratoire de mesure et modélisation de la migration des radionucléides (L3MR) pour déterminer les propriétés de diffusion d'un matériau poreux compact – les roches, par exemple. Son principe consiste à coller l'échantillon, ou à l'insérer, de manière étanche, dans un corps cylindrique, en matériau inerte, en le maintenant entre deux grilles poreuses, au contact duquel arrive l'eau provenant de deux réservoirs. La composition chimique de l'eau de ces deux réservoirs doit approcher au mieux celle de l'eau remplissant les pores du milieu : il s'agit d'une condition indispensable à la préservation des propriétés de l'échantillon au cours d'une expérience dont il faut savoir qu'elle peut durer de quelques mois à plus d'un an. Ainsi, après une première phase d'équilibration chimique destinée à éviter toute évolution du solide pendant l'expérience, l'isotope, radioactif ou non, est injecté dans le réservoir dit « amont » de la cellule. Dans



P. Stroppa/CEA (à droite)

Schéma de principe d'une cellule de diffusion dite « à travers ». À gauche : l'échantillon est pris « en sandwich » entre deux réservoirs dans lesquels on injecte le traceur (réservoir en amont), et on mesure, dans le réservoir en aval, la quantité de traceur qui a traversé l'échantillon au cours du temps. À droite : injection de la solution de traçage dans le réservoir amont de cellules de diffusion.

l'expérience de diffusion dite « à travers », l'activité de l'isotope se mesure, au cours du temps, dans le réservoir, à la sortie de l'échantillon. L'ajustement de la solution de l'équation de Fick, au cumul d'activité et au flux diffusif surfacique mesurés, permet de remonter aux propriétés de diffusion du traceur dans l'échantillon.

Lorsque l'élément diffuse trop lentement, ou se trouve fortement adsorbé à la surface du solide, l'échantillon est alors extrait de la cellule, après une durée suffisante, pour mesurer le profil de diffusion du traceur dans la roche. L'information ainsi obtenue permet notamment de remonter aux propriétés de diffusion. Les chercheurs utilisent différentes natures de traceurs. Par exemple, l'eau tritiée, traceur inerte, permet de remonter aux propriétés physiques intrinsèques du milieu, c'est-à-dire à sa porosité et à son coefficient de diffusion effectif – dans ce cas, aucun processus chimique n'entre en jeu. D'autres éléments, non inertes, peuvent interagir avec les surfaces solides du milieu comme certains cations qui s'adsorbent à la surface de minéraux argileux. Ainsi, le comportement d'un élément dépend fortement de sa nature chimique. Les techniques de traçage sont aussi mises en œuvre sur des colonnes dans lesquelles le passage du traceur peut être mesuré en aval de la colonne (courbe de percée), ou dans la colonne (profils), au cours du temps, mais aussi dans le cadre d'expériences *in situ*.

> Cécile Ferry
Département de physico-chimie
Direction de l'énergie nucléaire
CEA Centre de Saclay

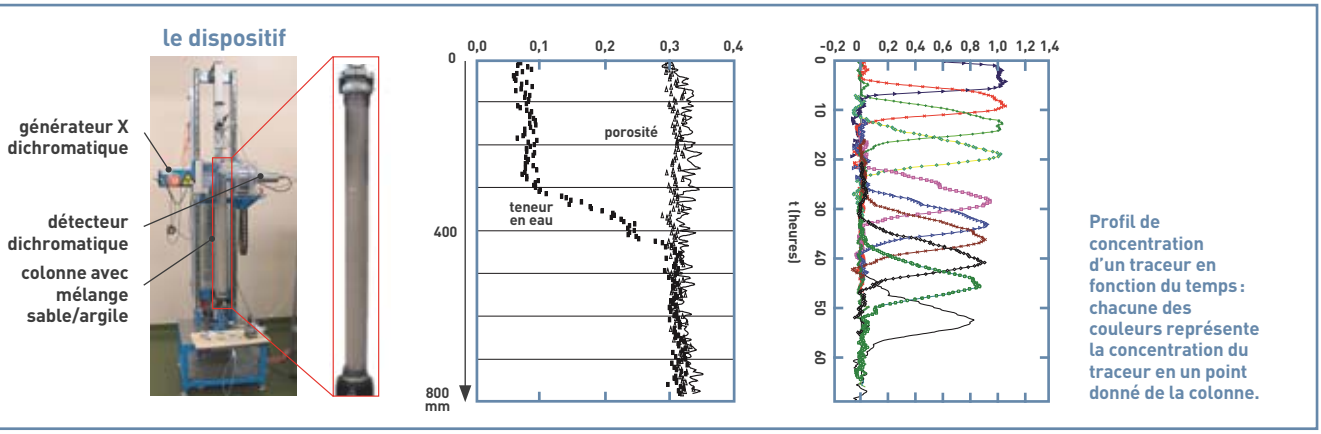


Figure 2.
Colonne expérimentale BEETI (Banc d'étude expérimentale du transport en insaturé) remplie d'un matériau granulaire (mélange de phases minérales, sédiment ou sol) : la migration d'un contaminant et les propriétés physiques (porosité, teneur en eau) sont mesurées à l'aide de l'absorption de rayons X dans le matériau. Le générateur X se déplace tout le long de la colonne et permet d'obtenir la teneur en eau et la concentration d'un traceur sur toute la longueur de la colonne, en fonction du temps.

de migration. Ainsi, dans les configurations où les conditions expérimentales s'avèrent stables et bien maîtrisées, les modèles peuvent désormais reproduire les observations. L'application de ces modèles pour évaluer la contamination des sites pollués pose encore quelques difficultés. En effet, dans les environnements de surface, les conditions s'avèrent très différentes, souvent mal définies et variables dans le temps et l'espace. Valider ces modèles appelle la mise en place d'un suivi temporel et spatial des paramètres de site (caractéristiques physico-chimiques du milieu, pluviométrie...). Par ailleurs, pour prendre en compte cette variabilité, les modèles doivent intégrer les cinétiques des réactions chimiques et biologiques susceptibles de se produire dans le milieu. La mise en place d'expérimentations sur site destinées à valider les modèles de migration ou l'étude de cas réels permettra d'acquérir les connaissances nécessaires à l'étude de ces systèmes complexes et d'améliorer la capacité de prédiction des modèles de migration.

> **Catherine Beaucaire**
Département de physico-chimie
Direction de l'énergie nucléaire
CEA Centre de Saclay

ETHERA : mesurer l'air et le dépolluer avec un kit rapide, sensible, efficace

Particuliers sensibilisés à la qualité de leur habitat, personnes allergiques, personnels hospitaliers ou travaillant en zones sensibles... la qualité de l'air intérieur est devenue un enjeu sociétal majeur. Face à cette prise de conscience et aux risques à long terme sur la santé (asthme, cancer...), de nouvelles exigences réglementaires de l'air intérieur ont vu le jour. Ces dispositions appelaient des solutions de mesure et de traitement innovantes. Dans ce contexte, la société ETHERA développe et commercialise des *kits* de mesure et de dépollution capables de simplifier le diagnostic, la surveillance et l'élimination de la pollution chimique de l'air intérieur des bâtiments publics et privés.

Rapide, sensible, très sélective, l'intérêt de cette technologie tient à la simplicité de la mesure optique directe qui supprime l'exigence des analyses en laboratoire, contraignantes et toujours très coûteuses. Son succès repose sur un savoir-faire unique en ingénierie des matériaux nanoporeux. Synthétisés à partir d'un procédé sol-gel, ces matériaux piègent et concentrent les polluants-cibles. Ensuite, en intégrant des réactifs spécifiques, ces matériaux, initialement transparents, changent de couleur en fonction de la concentration du polluant. Associés à leurs lecteurs optiques, ils se transforment en capteurs colorimétriques. Disposant d'une très forte capacité de capture des polluants, ces matériaux permettent également la réalisation, dans un second temps, de systèmes de dépollution.

À court terme, ETHERA vise le marché de la mesure professionnelle des polluants de l'air intérieur dans les zones très réglementées. Ainsi propose-t-elle déjà des dosimètres portatifs individuels pour les travailleurs du secteur hospitalier et des équipements diagnostics pour les bâtiments publics. La priorité vise à mesurer le formaldéhyde, polluant le plus répandu, mais de nouvelles études devraient élargir prochainement l'offre à d'autres gaz toxiques réglementée tels le benzène ou la trichloramine. À moyen terme, ETHERA devrait proposer aux particuliers préoccupés par la pollution de leur air intérieur (moquettes, peintures, parquets...

ETHERA

Badges d'exposition intégrant les matériaux nanoporeux.

rejetant des composés organiques volatils), un kit colorimétrique capable de détecter simplement des polluants particulièrement toxiques mais qui sera également doté d'un système de dépollution.

La technologie ETHERA a été mise au point dans un laboratoire commun CEA/CNRS du même nom.

> **Yves Bigay**
Président d'ETHERA