

<i>Chapitre I – Introduction.....</i>	1
<i>Chapitre II – Etat de l'art.....</i>	8
1 L'Uranium dans le cycle minier.....	9
1.1 Propriétés de l'Uranium	9
1.2 Uranium dans l'environnement	9
1.3 Le cycle minier.....	10
1.3.1 Distribution de l'Uranium.....	10
1.3.2 Les différents types de mines.....	11
1.3.3 Gestion de l'après mine : le contexte « post-mine »	11
2 Géochimie de l'Uranium.....	12
2.1 Spéciation chimique	13
2.1.1 Eh-pH.....	13
2.1.2 Dissolution et complexation en phase aqueuse	15
2.2 Sorption et principaux modèles associés.....	18
2.2.1 Complexation de surface	18
2.2.2 Échange d'ions	18
2.2.3 Effet de la nature minéralogique	20
3 Écotoxicité de l'Uranium.....	21
3.1 Définition	22
3.2 Mécanismes d'entrée	22
3.2.1 Voie trophique	23
3.2.2 Processus d'adsorption.....	23
3.2.3 Voie directe	23
3.3 L'influence de la spéciation sur la biodisponibilité	25
3.3.1 Conditions d'oxydo-réduction-pH.....	26
3.3.2 Présence de ligands inorganiques.....	26
3.3.3 Matière Organique	28
3.4 Sorption	28
3.5 Centre d'accumulation chez l'Homme.....	28
3.6 Processus d'élimination.....	29
4 Représentation de la biodisponibilité et de la bioaccumulation	29
4.1 Tests d'exposition et d'accumulation	29
4.2 Utilisation d'organismes accumulateurs.....	31
4.2.1 Accumulation	31
4.2.2 Caractéristiques morphologiques	33
4.2.3 Reprotoxicité	34
4.2.4 Taux de survie.....	34

4.3	La performance des capteurs passifs.....	34
4.3.1	Information générale	34
4.3.2	Les différents types de résines	35
4.3.3	Calcul des concentrations	36
4.3.4	Les DGT et DET pour représenter la biodisponibilité	37
4.4	La modélisation comme outil d'étude géochimique et écotoxicologique.....	38
5	Réglementation dans le cadre de la Directive Cadre Européenne	39
6	Synthèse de la méthodologie scientifique de l'étude.....	41
<i>Chapitre III – Approche <i>in situ</i> : Etude de la biodisponibilité à partir de données de terrain en contexte post-mines.....</i>		45
1	Objectif.....	46
2	Campagne de prélèvement sur le site de Bois-Noirs-Limouzat.....	46
3	Article soumis dans <i>Chemosphere</i> : Environmental geochemistry and bioaccumulation/bioavailability of Uranium in a post-mining context – the Bois-Noirs Limouzat mine (France).....	48
4	Discussion autour du point aval.....	86
4.1	Effet de la dilution	86
4.2	Comparaison aux normes	88
5	Etude DGT : retour d'expérience sur les résines	89
6	Perspective d'utilisation : étude de l'effet cocktail.....	91
7	Conclusion générale sur l'approche <i>in situ</i>	91
<i>Chapitre IV – Comportement des phases minérales pures : aspect géochimique et écotoxicologique.....</i>		94
1	Objectifs.....	95
2	Principe de fonctionnement.....	95
3	Particularités des expériences	96
3.1	Choix de la substance.....	96
3.2	Choix de l'organisme et de la date d'introduction.....	97
3.3	Choix de la résine DGT	99
4	Protocole expérimental	99
4.1	Préparation du sédiment	99

4.1.1	Humectation	100
4.1.2	Spike	101
4.2	Mise en place de l'exposition	102
4.2.1	Préparation des milieux d'exposition	102
4.2.2	Périodes de décontamination et d'acclimatation	103
4.3	Exposition et prélèvements	103
4.3.1	Introduction des chironomes	103
4.3.2	Introduction des DGT	103
4.3.3	Ajout d'une source de nourriture	103
4.3.4	Prélèvements	104
4.4	Synthèse du protocole expérimental	105
4.5	Expérience d'épuration	106
4.6	Analyses	106
4.7	Contrôle qualité	107
4.7.1	Utilisation des étalons Uranium	107
4.7.2	Utilisation de certifiés pour la précision analytique	107
5	Glossaire	108
6	Résultats	110
6.1	Composition des milieux d'exposition	110
6.2	Cas détaillé du sable de Fontainebleau	111
6.2.1	Paramètres physico-chimiques	111
6.2.1	Concentrations en Uranium dans les sédiments	112
6.2.2	Concentrations en éléments dans les eaux	112
6.2.3	Concentrations au sein des DGT	114
6.2.4	Concentrations au sein du compartiment biologique	116
6.3	Kaolinite	116
6.1	Montmorillonite	121
6.2	Ferrihydrite	125
6.1	Composite	130
6.2	Comparaison globale	134
6.2.1	Paramètres physico-chimiques	134
6.2.2	Validation des expériences de contrôle	134
6.2.3	Minéralogie	135
6.2.4	Concentrations dans le sédiment	135
6.2.5	Concentrations dans les eaux interstitielles	135
6.2.5.1	Ions majeurs	135
6.2.1	Concentration dans les capteurs passifs (DGT)	136
6.2.2	Accumulateurs biologiques	137
6.2.2.1	Exposition	137

6.2.2.2 Épuration	139
7 Discussion.....	141
7.1 Évolution des milieux d'exposition.....	141
7.1.1 Paramètres physico-chimiques	141
7.1.2 Distribution des concentrations entre l'eau et le sédiment.....	142
7.1.3 Ions majeurs	143
7.1.4 Uranium.....	144
7.2 Variabilité des concentrations.....	145
7.3 Distribution des concentrations dans le compartiment biologique.....	145
7.4 Difficultés d'acclimatation.....	148
7.5 Élimination naturelle de l'Uranium : épuration	149
7.6 La représentativité des DGT	149
7.7 Les indicateurs au service de la biodisponibilité.....	150
7.8 Difficultés et recommandations expérimentales.....	153
8 Conclusion générale de l'expérimentation.....	154
<i>Chapitre V – Modélisation géochimique</i>	156
1 Conception.....	157
1.1 Objectif du modèle	157
1.2 Présentation du logiciel de spéciation	157
1.3 Caractéristiques des phases minérales.....	158
1.3.1 Sites de surfaces et affinités.....	158
1.3.2 Densité de sédiment sec	159
1.4 Conversion des données.....	159
1.4.1 Calcul des masses de sédiment sec.....	159
1.4.2 Concentration en Uranium dans le sédiment.....	160
2 Calibration du modèle	161
2.1 Réponse de base : Sable de Fontainebleau	161
2.1.1.1 Préparation du calculs	161
2.1.2 Script.....	161
2.1.3 Résultats.....	162
2.1.3.1 Calibration de la surface spécifique	162
2.1.3.2 Spéciation	164
2.1.4 Études de sensibilité	166
2.1.4.1 Variation de la porosité	166
2.1.4.2 Variation de la température	166
2.1.4.3 Variation du pH	167
2.1.4.4 Variation des concentrations	167

2.2 Comparaison des phases minéralogiques	168
2.2.1 Kaolinite	168
2.2.2 Montmorillonite.....	169
2.2.3 Ferrihydrite.....	171
3 Vérification du modèle.....	174
4 Discussion.....	177
4.1 Impact de la respiration de chironomes.....	177
4.2 Validation.....	177
4.3 Débat sur l'impact du substrat	178
4.4 Vers la mine	178
5 Conclusion générale sur l'approche modélisation	179
<i>Chapitre VI – Conclusions et perspectives.....</i>	182
1 Conclusions	183
1.1 Effet de la composition minéralogique du substrat	183
1.2 Débat autour des espèces biodisponibles_B.S	184
1.3 L'utilisation des DGT dans le cadre de la biodisponibilité.....	186
1.4 Utilisation du modèle pour prédire la biodisponibilité	186
1.5 Stratégies envisageables dans le secteur minier	187
1.5.1 Stratégie 1 : Mesure de l'Uranium dans le sédiment.....	187
1.5.2 Stratégie 2 : Analyses complètes des eaux	188
1.5.3 Stratégie 3 : Biomonitoring à l'aide des DGT	188
1.6 Retour à la Directive cadre européenne sur l'eau.....	189
2 Perspectives.....	190
2.1 Présence de matière organique.....	190
2.2 Implémentation de modèle biodynamique	190
2.3 Recherche des espèces biodisponibles	191
2.4 Effet de resistance des organismes.....	191
Références.....	193
Annexes	i
<i>Article BNL Supplementary Information 1: chemical speciation and sorption modelling</i>	<i>ii</i>
<i>Supplementary Information 2: chemical composition of sediment and water BNL1 and BNL2.</i>	<i>iv</i>

Table des figures

Figure 1 : Concentrations en Uranium à l'échelle de l'Europe dans les sédiments (mg/kg) et les eaux de surfaces ($\mu\text{g/L}$) source FOREGS (http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/).....	10
Figure 2 : Illustration de processus géochimiques régissant le comportement de l'Uranium à l'interface eau/sédiment. Deux composantes des sédiments sont représentées : ferrihydrite (HFO) en rouge et Quartz (Q) en orange.....	13
Figure 3 : Diagrammes de Pourbaix de U ($[\text{U}]_{\text{tot.diss.}} : 10 - 7 \text{ mol/L}$) et solubilité en milieu oxydant (Eh: 350 mV/ENH) dans l'eau pure (A), avec $[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot.}}$ à $7 \times 10 - 3 \text{ mol/L}$ (B) (source Phrommavanh (2008)).....	14
Figure 4 : Diagrammes Eh/pH de U ($[\text{U}]_{\text{tot.diss.}} : 10 - 7 \text{ mol/L}$) et solubilité en milieu oxydant (Eh: 350 mV/ESH) dans l'eau pure (A), avec $[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot.}}$ à $7 \times 10 - 3 \text{ mol/L}$ (B) (source Phrommavanh, 2008).....	16
Figure 5 : Schématisation de la complexation de surface : cas des smectites (Stumm, 1992).....	18
Figure 6 : Schéma simplifié du processus d'échange d'ions étape 1 (noire), étape 2 : (bleu).	19
Figure 7 : Isotherme de sorption de l'U(+VI) en conditions alcalines (Fox, 2006) sur de la ferrihydrite (HFO) avec 5 mM NaNO_3 , 1.8 mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (carré) et 10.9 mM NaNO_3 (cercles).....	20
Figure 8 : Représentation des mécanismes de biodisponibilité (composé entrant dans la cellule), d'excrétion (composé sortant de la cellule) et de bioaccumulation.	24
Figure 9 : Circuit en 5 étapes de construction des normes de qualité environnement dans un cadre DCE.....	30
Figure 10 : Photographie d'une larve de chironomes. L'ensemble des flèches représente l'entrée ($[\text{U}]_{\text{biodisponible}}$) et la sortie ($[\text{U}]_{\text{excrété}}$) de l'Uranium, la résultante des deux est l'Uranium accumulé à l'instant t (en rouge).....	32
Figure 11 : morphologie du <i>mentum</i> de <i>Chironomus riparius</i> a) non soumis au stress, b) c) soumis au stress (Servia <i>et al.</i> , 1998 ; 2000 ; Detemmerman <i>et al.</i> , 2001 ; Milard, 2001).....	33

Figure 12 : Schéma du capteur passif de type DGT modifié d'après Davison et Zhang. (1994).....	35
Figure 13 : Informations à l'entrée et à la sortie du logiciel CHESS.....	39
Figure 14 : Evolution des normes de qualité Uranium eau et sédiment les valeurs guides actuels sont présentés en noir et la proposition pour la future réglementation est décrite en rouge.....	40
Figure 15 : Organigramme de la proposition de NQE conditionnelle (Février et Gilbin, 2014).....	40
Figure 16 : Représentation de la problématique de thèse. Trois axes se combinent : les campagnes de terrain, les expérimentations en laboratoire et la spéciation chimique.....	42
Figure 17: vue aérienne de la mine Bois Noir Limouzat (France) source Geoportail@modifié. Le tracé de la rivière Besbre est positionné sur la carte.....	47
Figure 18 : concentrations en éléments majeurs et traces dans l'eau (point [c] BNL1-Avril 2016-BNL2-Mai 2016).....	86
Figure 19 : Distribution des concentrations en Uranium (mol/L) en fonction des différentes résines DGT (4 points de prélèvement amont, aval, drain, rejet). Les concentrations mesurées dans les eaux interstitielles de sédiments sont également reportées.....	90
Figure 20: Schéma de l'expérimentation pour les différents types de sédiments : sable de Fontainebleau (en jaune), ferrihydrite (en orange), kaolinite (en gris), montmorillonite (en vert), composite (en bleu). Des organismes <i>Chironomus riparius</i> (en rouge) ainsi que des DGT (en blanc) ont été introduits dans du sédiment spiqué (enrichi en Uranium).....	96
Figure 21 : Cycle de vie simplifié de <i>Chironomus riparius</i> . L'adulte pond une masse d'œuf qui évolue en larve puis en pupe pour se métamorphoser en adulte.....	98
Figure 22: Synthèse de la ferrihydrite en volume important en contion de laboratoire selon Cornell et Schwertman (2003).....	100
Figure 23 : Préparation de l'expérience composite avec 90 % de sable de Fontainebleau, et 3,3 % des autres phases (Kaolinite, Montmorillonite et HFO).....	101
Figure 24 : Distribution de l'expérimentation en fonction des concentrations.....	102
Figure 25 : Schéma récapitulatif de la préparation expérimentale.....	105

Figure 26 : Paramètres physico-chimiques (pH, Eh en mV/ESH et oxygène en %) de l'expérimentation sable de Fontainebleau (conditions C0, C1 et C2).....	111
Figure 27 : Évolution des teneurs en Uranium au cours de l'expérimentation sable de Fontainebleau avec et sans chironomes (s.c) (conditions C0, C1, C2)	112
Figure 28 : Évolution des concentrations en ions au sein de l'eau de surface (s) et de l'eau interstitielle (i) au cours de l'exposition sable de Fontainebleau (conditions C0, C1 et C2) : concentrations à l'instant initial T0 et final T10.....	113
Figure 29 : Evolution des concentrations en Uranium (en mol/L) dans les eaux de surfaces (s), les eaux interstitielles (i) et le témoin sans chironomes (s.c) au cours de l'exposition sable de Fontainebleau (S) (conditions C0, C1 et C2).	114
Figure 30 : Évolution des concentrations en Uranium (mol/L) au sein du DGT (<i>Chelex®</i>) au cours de l'exposition sable de Fontainebleau (conditions C0, C1 et C2)...	115
Figure 31: Évolution des masses en Uranium (ng) au sein du DGT (<i>Chelex®</i>) au cours de l'exposition sable de Fontainebleau (conditions C0, C1 et C2).....	115
Figure 32 : Évolution des concentrations en Uranium au sein du compartiment biologique (<i>Chironomus riparius</i>) au cours de l'exposition sable de Fontainebleau (conditions C0, C1 et C2). L'incertitude représente l'écart-type entre les triplicats.....	116
Figure 33 : Paramètres physico-chimiques (pH, Eh en mV/ESH et oxygène en %) de l'expérimentation kaolinite (conditions C0, C1 et C2).....	117
Figure 34 : Évolution des concentrations en Uranium dans le sédiment (mol/kg) pour l'exposition kaolinite (conditions C0, C1 et C2).	118
Figure 35 : Evolution des concentrations en ions dans es eaux (mol/L) pour l'exposition kaolinite (conditions C0, C1 et C2).....	118
Figure 36 : Évolution des concentrations en Uranium dans l'eau de surface (s) et l'eau interstitielle (i) (mol/L) pour l'exposition kaolinite (conditions C0, C1 et C2).....	119
Figure 37 : Évolution des concentrations en Uranium au sein des DGT (mol/L) pour l'exposition kaolinite (conditions C0, C1 et C2)	120
Figure 38 : Évolution des concentrations en Uranium au sein des larves de chironomes (mol/g de matière sèche) pour l'exposition kaolinite (conditions C0, C1 et C2).....	120
Figure 39 : Évolution des paramètres physico-chimiques (pH, Eh en mV/ESH et oxygène en %) lors de l'expérimentation montmorillonite (conditions C0, C1 et C2)..	121

Figure 40 : Évolution des concentrations en Uranium dans le sédiment (mol/kg de sédiment sec) pour l'exposition montmorillonite (conditions C0, C1 et C2).....	122
Figure 41 : Évolution des concentrations en ions dans es eaux (mol/L) pour l'exposition Montmorillonite (conditions C0, C1 et C2).....	123
Figure 42: Évolution des concentrations en Uranium dans l'eau de surface (s) et l'eau interstitielle (i) (mol/L) pour l'exposition Montmorillonite (conditions C0, C1 et C2).....	123
Figure 43 : Évolution des concentrations en Uranium au sein des DGT (mol/L) pour l'exposition montmorillonite (conditions C0, C1 et C2).....	124
Figure 44 : Évolution des concentrations en Uranium au sein des larves de chironomes (mol/g de matière sèche) pour l'exposition montmorillonite (conditions C0, C1 et C2). L'incertitude représente l'écart type entre les triplicats.....	125
Figure 45 : Evolution des paramètres physico-chimiques lors de l'expérimentation ferrihydrite (conditions C0, C1 et C2).	126
Figure 46 : Évolution des concentrations en Uranium dans le sédiment (mol/kg de sédiment sec) pour l'exposition ferrihydrite (conditions C0, C1 et C2).....	126
Figure 47 : Évolution des concentrations en Uranium dans l'eau de surface (s) et l'eau interstitielle (i) (mol/L) pour l'exposition ferrihydrite (conditions C0, C1 et C2).127	127
Figure 48 : Évolution des concentrations en ions dans es eaux (mol/L) pour l'exposition ferrihydrite (conditions C0, C1 et C2).....	128
Figure 49 : Evolution des concentrations en Uranium au sein des DGT (mol/L) pour l'exposition ferrihydrite (conditions C0, C1 et C2).....	129
Figure 50 : Évolution des concentrations en Uranium au sein des larves de chironomes (mol/g de matière sèche) pour l'exposition ferrihydrite (conditions C0, C1 et C2). La barre d'erreur représente l'écart-type entre les triplicats.....	129
Figure 51 : Evolution des paramètres physico-chimiques (pH, Eh en mV/ESH et oxygène en %) lors de l'expérimentation composite (conditions C0, C1 et C2).....	130
Figure 52 : Évolution des concentrations en Uranium dans le sédiment (mol/kg de sédiment sec) pour l'exposition Composite (conditions C0, C1 et C2).....	131
Figure 53 : Évolution des concentrations en ions dans les eaux (mol/L) pour l'exposition Composite (conditions C0, C1 et C2).....	132
Figure 54 : Évolution des concentrations en Uranium dans l'eau de surface (s) et l'eau interstitielle (i) (mol/L) pour l'exposition Composite (conditions C0, C1 et C2)...	132

Figure 55 : Évolution des concentrations en Uranium au sein des DGT (mol/L) pour l'exposition Composite (conditions C0, C1 et C2). La barre d'erreur représente l'écart-type entre les dupliques.....	133
Figure 56 : Évolution des concentrations en Uranium au sein des larves de chironomes (mol/g de matière sèche) pour l'exposition Composite (conditions C0, C1 et C2). La barre d'erreur représente l'écart-type entre les triplicats.....	133
Figure 57 : Distribution des concentrations (en mol/L) en Uranium dans les eaux interstitielles (i) en fonction du temps. Bien noter que l'expérience sable de Fontainebleau (S) a été réalisée avec un spike en Uranium inférieur aux autres expériences (C1 = 25 contre 100 µg/g de sédiment sec, C1 = 50 contre 300 µg/g de sédiment sec).....	136
Figure 58 : Concentrations en Uranium (en mol/L) dans les DGT pour toutes les expérimentations (conditions C1 et C2).....	137
Figure 59 : Concentrations en Uranium (en mol/g) dans les chironomes pour toutes les expérimentations (condition C1 à gauche et C2 à droite).....	138
Figure 60: Observation au microscope de deux larves de chironomes au stade 4 après dix jours d'exposition. Sable de Fontainebleau (S) à gauche et ferrihydrite (F) à droite.....	138
Figure 61 : Résultats préliminaires en mol/g d'une expérience d'épuration pour les différentes expositions. (Conditions C1 et C2).....	140
Figure 62 : Représentation des K_D (en L/Kg) en fonction du temps pour les cinq expérimentations.....	143
Figure 63 : Rapport de l'Uranium au sein des chironomes sur l'Uranium total (eaux+sédiment) pour les cinq expérimentations.....	145
Figure 64 : Evolution du BCF (en L/kg) en fonction du temps d'exposition pour les cinq expérimentations.....	146
Figure 65 : Evolution du BSAF en fonction du temps d'exposition pour les cinq expérimentations (condition C1).....	147
Figure 66 : Evolution du BSAF en fonction du temps d'exposition pour les cinq expérimentations (condition C2).....	147
Figure 67 : Relation entre l'accumulation de l'Uranium dans les chironomes (mol/g de matière sèche) et des masses cumulées dans les capteurs passifs (mol) pour les cinq expérimentations (conditions C1 et C2).....	152

Figure 68 : Exemple de script CHESS pour l'expérimentation sable de Fontainebleau (condition S_C1T10a_i).....	162
Figure 69 : Simulation de l'évolution du pH au sein des expérimentations sous l'effet d'un apport de CO ₂ par respiration (ajout progressif de 0 à 1,7 mmol/L).....	177
Figure 70 : Graphique de la concentration en Uranium biodisponible_B.S. selon Beaugelin-Seiller <i>et al.</i> (2009) en fonction de la concentration en Uranium accumulée au sein des chironomes par jour.....	185

Table des tableaux

Tableau 1: Caractéristiques de l'Uranium et répartition des isotopes.....	9
Tableau 2 : Avantages et limites des principales résines DGT.....	36
Tableau 3 : Synthèse des espèces uranifères retenues en fonction des résines DGT (Pedrobom <i>et al.</i> 2017).....	38
Tableau 4 : Rapport de dilution théorique des ions majeurs (campagne BNL1 : avril 2016 -BNL2 : mai 2016 pour les points a, b et c).....	87
Tableau 5 : Rapport de dilution théorique des ions traces (campagne BNL1 : avril 2016 -BNL2 : mai 2016 pour les points a, b et c).....	88
Tableau 6 : Chronologie des prélèvements (eaux de surfaces, eaux de pores, sédiments, chironomes et DGT) pour un type d'expérimentation.....	104
Tableau 7 : Composition des milieux d'exposition.....	110
Tableau 8 : Conversion de données liée à l'utilisation du logiciel CHESS pour l'exposition quartz (condition C1, C2). Les deux colonnes surlignées en vert sont particulièrement utiles pour la mise au point du modèle CHESS.....	161
Tableau 9 : résultats du modèle de spéciation pour l'expérience Q-C1-t0a. Les sites d'échange d'ions sont fournis par 1 g de kaolinite, avec une surface spécifique ajustée à 25,77 m ² /g.....	163
Tableau 10 : résultats expérimentaux de l'exposition sable impure (1 % d'argile montmorillonite).....	164
Tableau 11 : Spéciation uranifère de l'expérimentation sable de fontainebleau. Les espèces sur fond rosés représentent les espèces indiquées comme biodisponibles_B.S.	165
Tableau 12 : Données corrigées utilisées lors du calcul de la porosité (S_C1T0a_i).	166
Tableau 13 : Résultats de l'évolution du K _D en fonction de la variation de la température (S_C1T0a_i).	167
Tableau 14 : Résultats de l'évolution du K _D en fonction de la variation de pH (S_C1T0a_i).....	167
Tableau 15 : Résultats de l'évolution du K _D en fonction de la variation des concentrations en ions majeurs (S_C1T0a_i).	168

Tableau 16 : Spéciation uranifère de l'exposition kaolinite. Les espèces sur fond rosé représentent les espèces indiquées comme biodisponibles_B.S.....	170
Tableau 17 : Spéciation uranifère (en mol/L) de l'exposition montmorillonite. Les espèces sur fond rosé représentent les espèces indiquées comme biodisponibles_B.S.172	
Tableau 18 : Spéciation uranifère (en mol/L) de la phase ferrihydrite. Les espèces sur fond rosés représentent les espèces indiquées comme biodisponibles_B.S.....173	
Tableau 19 : Application du modèle pour l'exposition composite. L'erreur (en %) permet de présenté l'écart entre les concentrations en Uranium dissous (laboratoire vs modèle).....174	
Tableau 20 : Spéciation uranifère (en mol/L) de la phase composite. Les espèces sur fond rosés représentent les espèces indiquées comme biodisponibles_B.S.....176	

Chapitre I – Introduction

En 2018, la pollution de la planète Terre est un sujet actuel et complexe. Les compartiments terrestres, aquatiques et atmosphériques sont touchés, avec un effet aggravé dans les eaux, car elles sont le réceptacle final des sources de contamination.

De cette réflexion est née, en 2000, la directive cadre sur l'eau (DCE) (Directive 2000/60/EC). Cette nouvelle réglementation engage les états membres à atteindre un bon état écologique et chimique de 90 % des masses d'eau en 2015, avec une tolérance jusqu'à 2027. D'une part, l'état écologique des populations est évalué à travers bioindicateurs (*e.g.* Indice Biologique Diatomées : IBD, L'indice biologique global normalisé : IBGN). D'autre part, l'état chimique et l'évolution de cette réglementation environnementale, a entraîné la création d'une liste des substances prioritaires à traiter dans un premier temps (annexe X de la DCE). De nombreuses normes ont alors été définies afin d'évaluer plus précisément la contamination chimique. Ces 18 dernières années ont vu la mise en place de nombreuses normes de qualité environnementale (NQE) coorespondant aux concentrations qui ne doivent pas être dépassées afin de protéger la santé humaine et l'environnement. Ces NQE existent sur des composés organiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), des pesticides et autres composés synthétisés par l'homme, mais aussi sur des métaux aux propriétés bien connus (*e.g.* nickel, cadmium). Ces normes s'appliqueront non plus au niveau des rejets, mais au niveau des écosystèmes récepteurs pour différents compartiments (eau, sédiment, biote) en fonction d'un organisme à protéger (organismes, Homme). Elles sont donc utilisées pour évaluer l'état chimique (substances prioritaires) et l'état écologique (polluants spécifiques donc la liste est établie au niveau national). Au-delà de ces composés, la France a également décidé de s'intéresser à une liste de substances dites « pertinentes », dont l'Uranium fait partie (circulaire du 07/05/07).

Or ce système n'est pas parfait. Voulvoulis *et al.*, (2017) confrontent une approche élément par élément qu'ils considèrent comme réductrice par rapport à la vision systémique intégrée contenue dans les ambitions initiales de la DCE (ce point est discuté à la fin de ce document, Chapitre VI – Conclusions et perspectives).

En outre, la construction des normes pour certains métaux n'est pas terminée, notamment en raison de la présence de ces métaux à l'état naturel dans l'environnement

qui complique l'évaluation de pollutions éventuelles et de leurs impacts, mais aussi en raison du manque de connaissances sur leurs comportements géochimiques et des conséquences sur la biodisponibilité.

C'est le cas de l'Uranium (U). Ce métal présente, à l'échelle mondiale, un bruit de fond naturel de l'ordre de $3 \mu\text{g/g}$ dans la croûte terrestre (Bleise *et al.*, 2003). » En Europe, le fond géochimique moyen des eaux de surface continentales est de l'ordre de $0,3 \mu\text{g/L}$ et à $0,5 \mu\text{g/L}$ au plan mondial (De Vos et Tarvainen, 2006). Les concentrations en Uranium des eaux de rivière sont variables sur plus de quatre ordres de grandeur ($0,02$ et $6 \mu\text{g/L}$; Bonin et Blanc, 2001) pouvant aller jusqu'à plus de $20 \mu\text{g/L}$. Ce bruit de fond, associé à la réactivité de l'Uranium dans l'environnement, complique la construction de normes. En outre, l'Uranium a été (et est encore) au cœur de nombreuses exploitations minières de par le monde. Les anciens sites miniers uranifères français font donc actuellement naturellement l'objet de limites réglementaires concernant leurs rejets liquides vis-à-vis de l'exposition des populations.

Afin de pouvoir construire et proposer à terme une valeur de référence pour l'Uranium, Février et Gilbin (2014) proposent une évolution vers une PNEC_{eau} (valeurs à additionner au bruit de fond naturel) conditionnelle de $0,3 \mu\text{g/L}$ à $30 \mu\text{g/L}$ (*i.e.* $0,001$ à $0,13 \mu\text{mol/L}$) dans la zone de mélange contre actuellement $1,8 \text{ mg/L}$ au rejet ($7,6 \mu\text{mol/L}$, RGIE, 1990). La valeur exacte serait ajustée en fonction de la chimie de l'eau (pH, dureté, carbonate) et à terme prendrait en compte la matière organique dissoute.

Dans ce cadre, des Qs sont mises en place. Par définition ce sont des valeurs de référence spécifiques s'appliquant à un compartiment donné (eau, sédiment ou biote) et à une cible identifiée. Si le Qs le plus contraignant est celui du sédiment, les concentrations au sein de ce dernier sont aussi maintenues sous surveillance (IRSN, 2015). Or, les concentrations en métaux traces sont directement liées à la minéralogie du sédiment entraînant ainsi des disparités de concentrations liées aux processus de sorption. Pour le sédiment, la proposition entraînerait une évolution de la concentration en Uranium de 300 ppmU actuellement à 4 ppmU dans le futur (*i.e.* $1,27 \mu\text{mol/g}$ à $0,017 \mu\text{mol/g}$ de sédiments secs). Cette valeur très faible est à mettre en regard à la

concentration moyenne en Uranium observée dans le sédiment hors impact minier de 3 ppmU.

Cette valeur Q_{sed} est issue d'un test écotoxicologique décrit dans Simon *et al.* (2013; 2014). Ce test est basé sur la mesure du taux de survie après 15 jours d'exposition à l'Uranium pour trois bioindicateurs (*Myriophyllum aquaticum*, *Chironomus riparius*, *Hyalella azteca*). La valeur la plus basse retenue est une NOEC de 40 ppm U. Un facteur d'extrapolation de 10 (en lien avec la représentation de trois embranchements du réseau trophique) est, par la suite, appliqué. La valeur finale proposée est donc de 4 ppmU, soit une $[U]_{eau}$ équivalente de 2 µg/L (Simon, 2012).

En France, la gestion de tous les anciens sites miniers d'Uranium a été confiée à Orano Mining. Sa direction Après-Mines France est chargée de la bonne application de la réglementation. Orano est également attentif à l'évolution de ces normes, afin de se préparer à adapter sa gestion. Une évolution de la valeur guide sédiment vers une valeur guide de 4 ppmU auraient des conséquences importantes :

- un nombre important d'anciens sites dépasseraient ces nouvelles valeurs guides, y compris du fait de la présence naturelle de fortes concentrations;
- la nécessité de développer et de mettre en œuvre de nouveaux procédés de traitement des sédiments;
- un risque médiatique et juridique pour les sites qui dépasseraient la nouvelle valeur guide.

Dans cette optique, cette étude est lancée pour apporter des éléments quantitatifs afin d'éclairer le débat sur l'évolution réglementaire. En particulier, de même que pour l'eau où sont pris en compte des paramètres physico-chimiques, le contexte minéralogique des sédiments peut également avoir des conséquences sur l'impact du marquage Uranium : un sédiment favorable à la sorption présentera des concentrations naturelles plus élevées *e.g.* le granite, c'est ce principe qui est utilisé lors de la phase d'exploration minière.

L'étude décrite dans ce rapport a été initiée dans ce contexte d'évolution des normes de qualité environnement vis-à-vis de l'Uranium. L'objectif est d'apporter les fondements scientifiques sur le processus de biodisponibilité en interaction avec les

processus environnementaux (sorption, minéralogie, complexation) permettant d'alimenter les futurs débats à propos de ces dites normes de qualité. L'étude s'appuie sur l'analyse d'une situation de terrain (ancienne mine de Bois-Noirs-Limouzat), des expérimentations dédiées en laboratoire, et des calculs de spéciation géochimique.

Pour cela l'étude s'appuiera sur l'analyse de la biodisponibilité. La biodisponibilité définit la capacité d'un composé à franchir la membrane biologique. C'est un outil adapté à l'analyse de l'impact du marquage (ici Uranium) dans les sédiments. Bien que le concept soit clair, sa déclinaison pratique fait toujours l'objet de discussions au sein de la communauté scientifique. Dans plusieurs pays, dont fait partie la France, la biodisponibilité propose d'être rattachée à la spéciation. Cependant le périmètre des espèces aqueuses biodisponibles de l'Uranium ne fait pas l'unanimité. Par exemple, Beaugelin-Seiller *et al.* (2009) restreignent la liste des espèces biodisponibles, dans le milieu aquatique, exempt de sédiments, à seulement quatre complexes aqueux de l'Uranium : UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ et $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$. Les articles de Markich *et al.* confrontent aussi ces hypothèses. Muller (2002) prônent pour l'intégration des espèces phosphatées en lien avec le procédé de réabsorption tubulaire chez les mammifères. Dans tous les cas, il est clair que l'abondance relative de ces complexes (c'est-à-dire la spéciation) dépend des conditions physico-chimiques locales et de la minéralogie de l'encaissant. De nombreuses questions peuvent alors se poser. Au sein de cette étude la réflexion est basée sur la proposition de Uranium biodisponible de Beaugelin-Seiller *et al.* (2009) afin de la tester. Elle sera notée Uranium **biodisponible_B.S.**

Au-delà de la spéciation, cette fraction biodisponible est proposée d'être observée par d'autres méthodes telles que les capteurs passifs de type Diffusive Gradient in Thin films (DGT) comme montré dans Bade *et al.* (2012). Ces capteurs comprennent un gel diffusifs et se proposent de mimer la membrane cellulaire. Ils s'insèrent donc aisément dans une problématique « biodisponibilité ».

C'est dans ce contexte que ce projet a pu voir le jour. L'objectif est alors de déterminer l'impact des différents paramètres physico-chimiques sur le transfert entre le sédiment, l'eau et le compartiment biologique afin d'alimenter le débat autour de la future norme Uranium. Pour cela plusieurs questions se posent : quelles sont les minéralogies présentes sur un ancien site minier ? Quels sont les impacts de la

composition et de l'échelle de sorption entre ces différents sédiments naturels présents dans l'après-mine ? Quelle est la teneur en Uranium maximale pouvant se sorber sur les sédiments ? Comment peut-on représenter la biodisponibilité ? Quel est l'impact de l'Uranium fixé et dissous sur des organismes accumulateurs ou des capteurs passifs ? Quels sont les paramètres qui contrôlent cette accumulation ? Le transfert vis-à-vis des organismes peut-il être expliqué par la spéciation et la proposition de Beaugelin-Seiller *et al.* (2009) ? Un modèle issu d'étude laboratoire peut-il représenter les processus naturels ?

Pour répondre à ces questions le manuscrit se décompose en cinq parties distinctes.

Le chapitre II propose une synthèse bibliographique qui pose le contexte des études menées dans le cadre de la biodisponibilité de l'Uranium. Dans un premier temps, l'histoire de l'Uranium ainsi que son exploitation au sein des mines est résumé. Puis les principaux processus géochimiques de complexation et sorption sont présentés. Par la suite les différentes méthodes de représentation de l'écotoxicité de l'Uranium ainsi que le principe des tests associés sont documentés. Les différentes méthodes utilisées pour la compréhension des mécanismes de biodisponibilité sont présentées. Les réglementations actuelles autour du contexte post-mine sont synthétisées. La fin de ce chapitre décrit la méthode employée au sein de cette étude pour répondre à la question sur l'évolution des normes.

Le chapitre III est présenté sous la forme d'un article : *Environmental geochemistry and bioaccumulation/bioavailability of Uranium in a post-mining context – the Bois-Noirs Limouzat mine (France)* soumis à *Chemosphere*. Il traite d'une campagne de mesures *in situ* sur l'ancien site minier des Bois-Noirs Limouzat, et constitue une étude complète sur un site en contexte post-mine. La majeure partie des paramètres ont été mesurés dans les différents compartiments : eaux de surface, sédiments, eaux de pores, capteurs passifs du type DGT et bio-indicateurs (chironomes). De plus cette étude décrit un modèle de spéciation chimique au sein d'un sédiment à dominance ferrihydrite. L'étude montre qu'une caractérisation complète du milieu est nécessaire à la compréhension de processus de bioaccumulation.

Le chapitre IV décrit la procédure de conception d'une étude expérimentale afin de comprendre les processus géochimiques et d'accumulation de l'Uranium. Différentes phases minéralogiques, représentatives du contexte post-mine, sont testées. Les minéraux sélectionnés sont le quartz, la kaolinite, la montmorillonite et la ferrihydrite pour trois concentrations en Uranium. Un test avec un sédiment composite a également été réalisé. Ce chapitre montre aussi les résultats de cette étude couplée DGT-chironomes en laboratoire. Une comparaison entre les résultats obtenus dans les différents compartiments est effectuée afin de déterminer l'impact de la minéralogie et des paramètres physico-chimiques sur l'accumulation.

Le chapitre V présente les premiers calculs de spéciation réalisés à l'aide des données mesurées au cours de l'expérimentation. Les différentes minéralogies sont comparées afin de déterminer leur impact. Ce chapitre permet d'établir un lien entre la spéciation et l'accumulation au sein des bio-indicateurs (chironomes).

Le chapitre VI se divise en deux parties. Dans une première partie une conclusion générale est donnée à propos des principaux résultats obtenus. La seconde partie présente quant à elle des perspectives à approfondir autour de l'étude, afin de continuer à alimenter le socle de connaissances qui servira à la définition des futures normes.

Chapitre II – Etat de l'art

1 L'Uranium dans le cycle minier

1.1 Propriétés de l'Uranium

L'Uranium, découvert en 1789 par Martin Klaproth, est connu depuis près d'un siècle du fait de son potentiel énergétique. En France, son exploitation est actuellement arrêtée, mais reste au centre de démarches environnementales de gestion d'anciens sites miniers. Les résidus de l'extraction peuvent représenter une source de contamination potentielle et doivent donc être surveillés. Connue pour ses propriétés radioactives (Degueldre, 2017), il fait aussi partie de la famille des métaux traces. L'Uranium est de plus un radioélément possédant trois isotopes principaux (Tableau 1 Lide, (1999); Cuney, (2012)). L'Uranium possède donc à la fois une toxicité chimique du fait de ses propriétés de métal et une toxicité radiologique.

Tableau 1: Caractéristiques de l'Uranium et répartition des isotopes.

Symbol chimique	Numéro atomique	Masse molaire	N° CAS	Point de fusion (°C)	Isotopes	Demi-vie (années)
U	92	238,028	7440-61-1	1132	^{238}U (99,27 %) ^{235}U (0,7202 %) ^{234}U (0,0059 %)	$4,4688 \times 10^9$ $703,8 \times 10^6$ 245 000

1.2 Uranium dans l'environnement

La base de données FOREGS (Geochemical Atlas of Europe; copyright © 2005, Figure 1) montre les teneurs en Uranium en Europe pour les eaux et les sédiments. Les concentrations les plus importantes en France métropolitaine (>5 mg/kg) sont notées au sein des massifs granitiques (massif central et Bretagne). On peut remarquer qu'une teneur élevée au sein des eaux n'est pas proportionnelle à une haute teneur dans le sédiment. Cela indique que la mobilisation et le transport de l'Uranium sont régis par un ensemble de processus non linéaires (complexation, solubilité, sorption...).

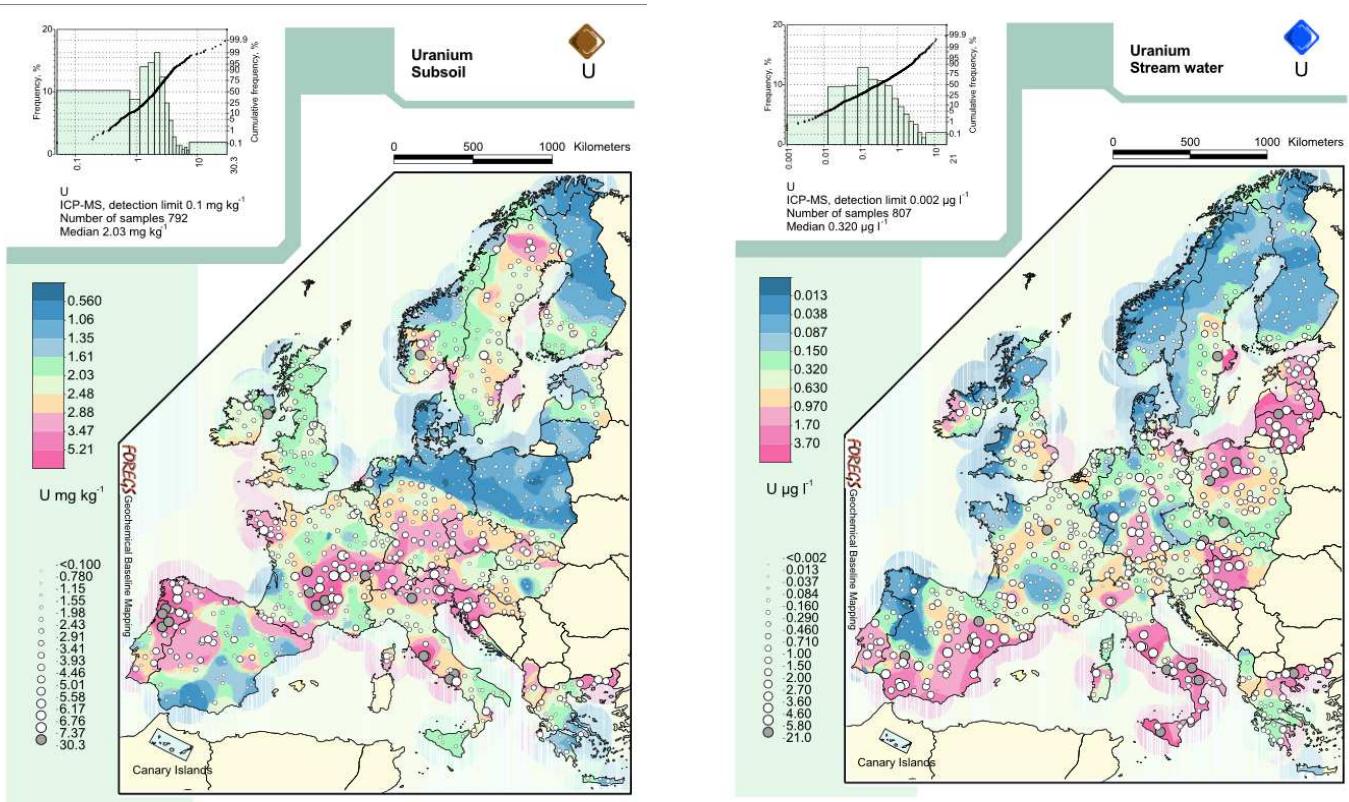


Figure 1 : Concentrations en Uranium à l'échelle de l'Europe dans les sédiments (mg/kg) et les eaux de surfaces ($\mu\text{g/L}$) source FOREGS (<http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/>).

1.3 Le cycle minier

Le cycle minier est composé de plusieurs étapes. Après une première étape d'exploration, puis la phase d'exploitation, vient la phase de réaménagement. Les études sur le réaménagement sont lancées dès les premières phases du projet.

1.3.1 Distribution de l'Uranium

Il existe plusieurs types de gisement (issus de processus hydrothermaux, ou associés à des discordances) et les conditions de formation du gisement (*e.g.* forme de lentille) ont un impact sur les teneures en Uranium (Cuney, 2009).

L'Uranium présente une moyenne de concentration mondiale naturelle dans la croûte terrestre de 3 ppm (Bleise *et al.*, 2003), avec des pics de concentrations étroitement liés à la minéralogie (Neiva *et al.*, 2016 ; Gomez-Gonzalez *et al.*, 2018). Par exemple, de fortes concentrations, à 1000 ppm, sont mesurées dans certains gisements granitiques (Baik, *et al.*, 2003) et jusqu'à 20 000 ppm dans des gisements sous

discordance où des couches d'une formation récente recouvre une formation plus ancienne concentrée en Uranium (Ramaekers, 2007; Jefferson *et al.*, 2007). Les plus hautes teneurs sont localisées dans des saumures à dominance calcique (Ca) (Cuney, 2009 ; Richard, 2009) telles qu'observées dans les gisements du Bassin de l'Athabasca (Canada).

1.3.2 Les différents types de mines

Une fois que les gisements sont localisés, l'exploitation et l'extraction peuvent commencer. Les deux procédés les plus couramment utilisés dans l'exploitation minière sont les mines à ciel ouvert (Douglas *et al.*, 2009) et les travaux miniers souterrains (Goldstein *et al.*, 1979; Gerzhmansky, 1980). Un dernier procédé d'exploitation est au cœur de nombreux développements: la récupération *in situ* (Falck 2015; Pelizza et Bartels 2016). Ce procédé est spécifique à l'Uranium car lié à ses propriétés chimiques : il tire parti de la forte solubilité de l'Uranium en conditions oxydantes et acides (ou oxydantes et basiques en contexte carbonaté) pour récupérer l'Uranium par circulation de solutions lixiviantes. Bien adaptée aux gisements perméables, étendus, de faible teneur, cette technique représente aujourd'hui plus de 50 % de la production Uranium annuelle (AIEA, 2016).

Dans tous les cas, une fois l'exploitation terminée, l'exploitant est soumis à une obligation de remise en état du site.

1.3.3 Gestion de l'après mine : le contexte « post-mine »

Le concept de post-mine est basé sur la réhabilitation d'un site minier après son exploitation (Raj *et al.*, 2013). À l'arrêt de la mine, les stériles restent sur le site et le cas échéant des résidus de traitement (Chautard *et al.*, 2017). Ils doivent être évacués ou stockés au sein de structures imperméables afin d'éviter tout marquage chimique ou radiologique dans les eaux. Les eaux de percolation et d'exhaure associées peuvent faire l'objet de traitements en fonction de leurs concentrations en Uranium (U) et Radium (Ra) avant rejet dans l'environnement. En 2018, il existe seize stations de traitement sur les anciens sites miniers uranifères en France afin de traiter ces eaux. Ce processus a pour objectif de diminuer le risque de contamination des masses d'eau par voie dissoute. Pour cela différents procédés sont utilisés. Ils reposent majoritairement sur des

procédés de précipitation et coagulation, flocculation, décantation à l'aide de sulfates d'aluminium pour l'Uranium (et de sulfate de baryum pour le radium associé). Des résines échangeuses d'ions sont par ailleurs utilisées sur le site de Lodelave.

2 Géochimie de l'Uranium

Les éléments chimiques interagissent entre eux dans l'eau entraînant ainsi la formation de complexes aqueux, la sorption voire les précipitations minérales. Ces différentes espèces ont des propriétés (transport, biodisponibilité) différentes. En fonction des conditions chimiques (pH, Eh, mais aussi teneur d'autres éléments chimiques), la spéciation indique entre autres le ratio entre la fraction d'Uranium présente dans l'eau (la fraction dissoute) mobile et celle présente dans le sédiment (la fraction sorbée ou précipitée) immobile (Bernhard *et al.*, 1998; Thorslund *et al.*, 2017).

L'Uranium présente une chimie complexe en interaction avec le milieu naturel. Cet argument doit donc être pris en considération dans le débat sur les Normes de Qualité Environnement NQE au niveau de l'Europe. Les NQE sont des valeurs seuils qui sont les concentrations qui ne doivent pas être dépassées afin de protéger la santé humaine et l'environnement. L'environnement doit présenter des teneurs inférieures à ces valeurs seuils dans le but d'atteindre un bon état chimique et écologique des eaux en 2027. Une liste de ces valeurs, appelé annexe X, a été éditée dans le cadre de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) (Directive 2000/60/CE-annexe X). En effet, l'Uranium ne fait actuellement pas partie de l'annexe X des substances prioritaires et ne possède donc pas de NQE officielle ni pour l'eau, ni pour les sédiments. Il est donc intéressant d'étudier aujourd'hui le comportement de l'Uranium et en particulier ses interactions (i) au sein de l'environnement et (ii) dans le transfert sédiment-eau-biote, dans le but de d'estimer l'importance de la géochimie de l'Uranium sur ces transferts (Figure 2). C'est dans ce contexte que la notion et l'étude de la biodisponibilité, la fraction d'une substance qui atteint la circulation sanguine en ne modifiant pas sa forme, prend son sens.

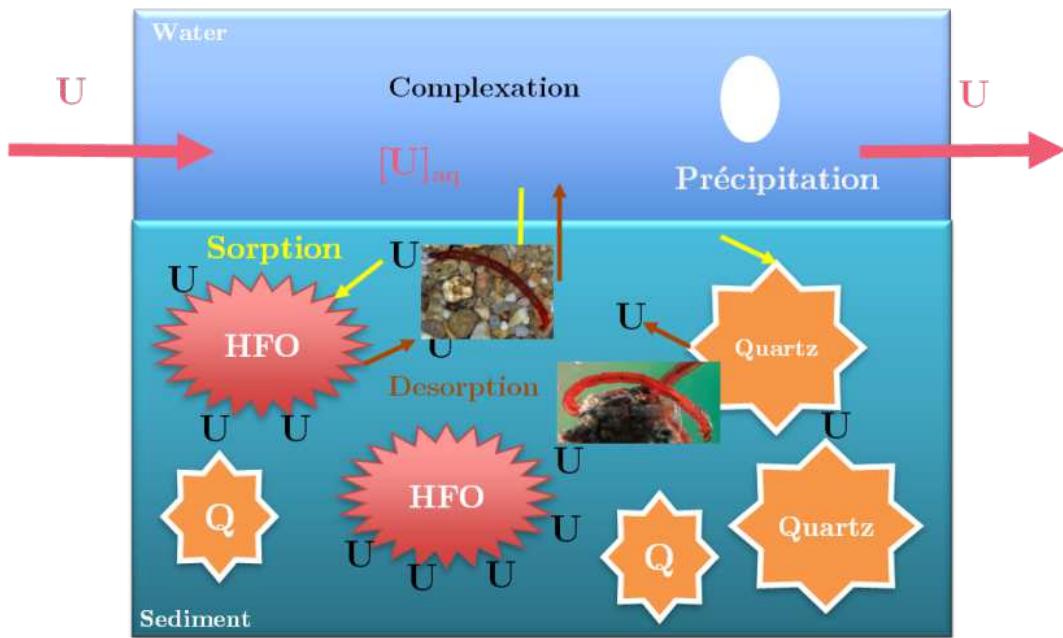


Figure 2 : Illustration de processus géochimiques régissant le comportement de l'Uranium à l'interface eau/sédiment. Deux composantes des sédiments sont représentées : ferrihydrite (HFO) en rouge et Quartz (Q) en orange.

2.1 Spéciation chimique

Par définition, la spéciation est la distribution d'un élément parmi des espèces chimiques définies (isotopes, complexes,...): par exemple formation de complexes ou précipitation minérale (Templeton *et al.*, 2000). Une conséquence majeure sur l'impact environnemental de cette modification découle de la modification de sa solubilité, suivant qu'il est en phase solide, dissoute voire volatile (Maher *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2017) pouvant influencer sa biodisponibilité.

2.1.1 Eh-pH

Le potentiel redox et le pH ont un effet sur la solubilité des composés en modifiant la distribution des différentes espèces aqueuses. Les conditions d'oxydoréduction influencent la solubilité et le potentiel de migration de l'Uranium. Ils jouent donc un rôle essentiel dans le comportement de l'Uranium et sa biodisponibilité. Le mécanisme dominant la solubilité de l'Uranium est l'oxydation (Katz et Rabinowitch, 1951, Aronson *et al.*, 1957). Il peut adopter quatre états d'oxydation (+III, +IV, +V et +VI), bien que seules les valences (+IV et +VI) soient stables dans l'environnement. Ces valences présentent des propriétés antagonistes (Pelletier *et al.*, 2004) : l'U(IV) présent en

conditions réductrices très peu soluble, ce qui réduit sa mobilité dans ces conditions ($<10^{-8}$ mol/L à pH 8 et à 0 mV/ESH) ; à l'inverse l'U(VI) apparaît en conditions oxydantes avec une solubilité importante favorisant ainsi sa dispersion ($\sim 10^{-5}$ à 10^{-6} mol/L à pH 8 et 800 mV/ESH en fonction des complexants présents). Dans le cadre de cette étude, les conditions oxydantes seront prévalentes (eaux de surface pour l'exhaure des sites miniers) favorisant ainsi la valence +VI de l'Uranium (Bots et Behrend, 2008). Le diagramme de solubilité de l'Uranium en conditions oxydantes est représenté sur la Figure 3A (eau exempte de carbonate) et B (avec carbonate) : extrait de Phrommavanh (2008).

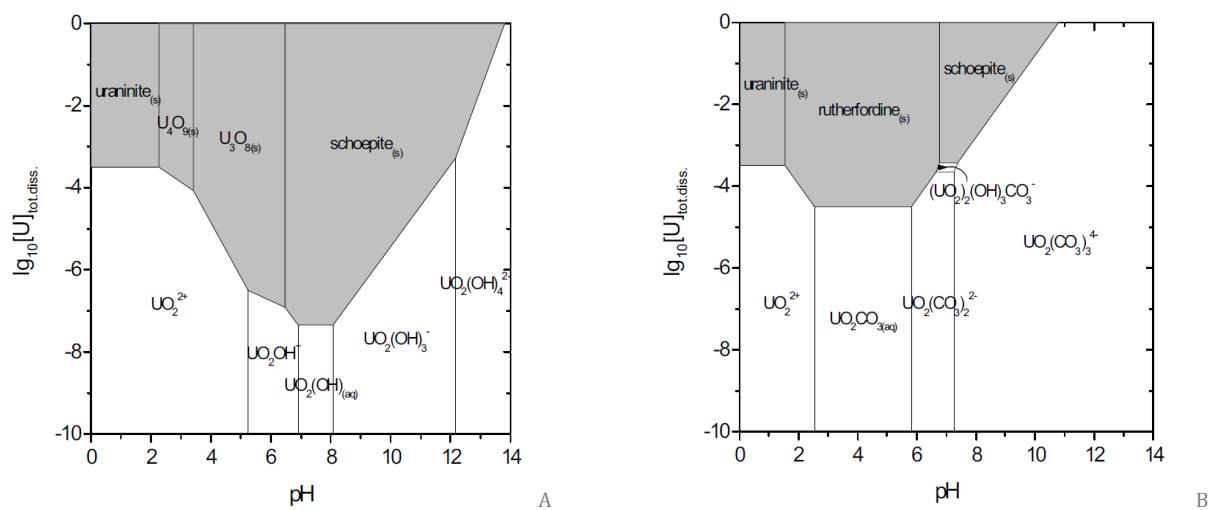


Figure 3 : Diagrammes de Pourbaix de U ($[\text{U}]_{\text{tot.diss.}} : 10^{-7}$ mol/L) et solubilité en milieu oxydant (Eh: 350 mV/ENH) dans l'eau pure (A), avec $[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot.}}$ à 7×10^{-3} mol/L (B) (source Phrommavanh (2008)).

La spéciation de l'Uranium dépend aussi du pH (Uyuşur *et al.*, 2015). L'Uranium présente un comportement amphotère, c'est-à-dire qu'il peut se comporter à la fois comme une base et comme un acide (Krestou et Panias, 2004). Cette différence met en évidence l'importance de la prise en compte des paramètres physico-chimiques dans l'étude de la spéciation de l'Uranium. Par exemple, en dessous du pH 5, seul l'ion UO_2^{2+} est présent, entre pH 5 et 6,5 la forme majoritaire est $\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{(aq)}$ et au-dessus de 6,5 les carbonates d'uranyle et les hydroxy-carbonates d'uranyle sont dominants (sous réserve de présence de carbonates, par équilibre avec l'atmosphère ou présence de minéraux carbonatés, Krestou et Panias, 2004).

En conditions oxydantes, la chimie de l'Uranium est dominée par la complexation de l'ion uranyle : UO_2^{2+} . À bas pH (et suivant la concentration des autres composants de la solution), l'ion uranyle est généralement majoritaire. Dans ce cas, la solubilité de l'Uranium est directement contrôlée par la concentration en uranyle. En conditions basiques, l'ion uranyle devient minoritaire, face à d'autres complexes tels $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ou $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ en présence de carbonates. Dans ces conditions, bien que la solubilité soit toujours contrôlée par la concentration en ion uranyle, la présence majoritaire d'autres complexes aqueux de l'uranyle augmente la solubilité apparente de l'Uranium. Par exemple, l'équilibre de la schoepite (minéral d'U(+VI)) avec une eau carbonatée calcique à pH 8 donne une solubilité apparente de l'Uranium à 2×10^{-5} mol/L (total Uranium dissous) en raison de la présence ultramajoritaire de complexes de carbonates d'uranyle ; dans ces conditions, la concentration en ion uranyle est limitée à 10^{-11} mol/L.

L'effet Eh-pH n'est pas le seul acteur de la spéciation : il peut aussi agir en interaction avec d'autres facteurs tels que la présence de ligands par des phénomènes de complexation.

2.1.2 Dissolution et complexation en phase aqueuse

L'Uranium, et plus précisément l'ion libre associé uranyle (UO_2^{2+}), peut se complexer avec des ligands inorganiques présents dans l'environnement comme les carbonates (Vercouter *et al.*, 2015), les sulfates, ou les phosphates (Kanematsu *et al.*, 2014).

Les carbonates sont principalement issus de la dissolution des roches et de l'équilibre avec l'atmosphère. L'ion bicarbonate HCO_3^- est majoritaire au sein des environnements de surface pour des pH proches de la neutralité (> 7) (Bachmaf *et al.*, 2008). La spéciation de l'Uranium en fonction du pH et du potentiel redox (Eh) est synthétisée dans la Figure 4 dans un système exempt ou en présence de carbonates.

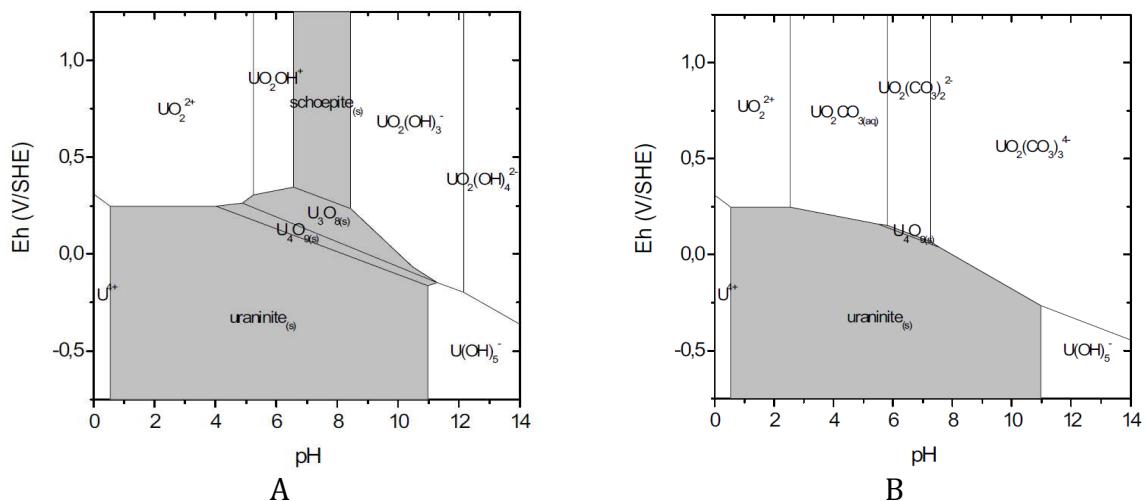


Figure 4 : Diagrammes Eh/pH de U ($[\text{U}]_{\text{tot,diss.}} : 10^{-7} \text{ mol/L}$) et solubilité en milieu oxydant (Eh: 350 mV/ESH) dans l'eau pure (A), avec $[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot.}}$ à $7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (B) (source Phrommavanh, 2008).

La stabilité des complexes uranyl-carbonates augmente la solubilité apparente de l'Uranium et donc accroît la mobilité de l'Uranium dans l'environnement (Koch-Steindl et Pröhl, 2001).

Dans des conditions de pH représentatives des eaux naturelles de surface (6,8 - 8,0), les espèces les plus favorisées sont les complexes polycarbonatés tels que $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ et $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (Burns et Finch, 1999). La présence de calcium peut exacerber cette solubilité par la formation du complexe ternaire $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ qui présente une forte solubilité (Kalmykov et Choppin, 2000).

Par ailleurs, les ions sulfates sont très présents dans le contexte minier (Schippers, 2004), de même que les ions hydroxydes, car ce sont des produits issus de processus d'oxydation ou des résidus de lavage conventionnel. Ils sont utilisés en tant que dépresseurs / activants (sulfate de cuivre, sulfate de zinc... ; Artignan *et al.*, 2003). Les sulfates peuvent également provenir de l'oxydation de minéraux sulfurés présents dans les stériles miniers et résidus de traitement. À l'image du processus observé avec les carbonates, les ligands sulfates peuvent complexer l'Uranium avec une dominance pour des pH acides compris entre 2 et 5.

Les deux types de ligands vus jusqu'ici augmentent la solubilité apparente de l'Uranium, cependant le processus inverse existe aussi avec les phosphates.

Les phosphates sont présents dans l'environnement d'une part par la dissolution des roches phosphatées mais d'autre part par l'utilisation forte des engrais phosphatés. Ce type de ligand présente un comportement différent des deux précédents. Les complexes phosphates ont pour effet de diminuer la solubilité de U par précipitation de minéraux de phosphate d'uranyle (famille des autunites). Par ailleurs, la présence de phosphates augmenterait également le phénomène de sorption de l'Uranium sur les argiles. Cela est dû à la formation de complexe ternaire Uranium-phosphate ($\text{UO}_2\text{HPO}_4\text{(aq)}$, UO_2PO_4^-) (Bachmaf *et al.*, 2008). Pour finir, une interaction forte existe entre l'effet des phosphates à faibles concentrations (Tripathi, 1983) et le pH (Cheng *et al.*, 2004). Pour un haut pH, la sorption diminue et produit des complexes dans le milieu, alors qu'ils seront sorbés à bas pH. Pour des fortes teneurs en phosphate (100 μM), l'effet de sorption prend le dessus (Payne, 1999).

Cependant cet effet est rarement observé car les ions sulfates et phosphates sont plus limitants dans des eaux naturelles proches de la neutralité (pH=7), et laissent ainsi les complexes carbonates majoritaires (Michard *et al.*, 1987). Les phosphates sont également connus pour former des minéraux uranifères assez insolubles (Ebbs *et al.*, 1998 ; Bachmaf *et al.*, 2008 ; Keith *et al.*, 2015).

La littérature montre que la matière organique a aussi un impact ambivalent sur la mobilité de l'Uranium selon sa forme. D'une part, sous forme de phases colloïdales elle est mobile et entraîne alors l'Uranium avec elle (Sowder *et al.*, 2003). À l'inverse la sorption de l'U sur ces phases organiques a pour effet de diminuer la mobilité (ce sont les effets tourbières utilisés en remédiation, Bordelet *et al.*, 2018).

Cependant certains paramètres peuvent agir en corrélation : par exemple, la présence d'acide humique augmente l'adsorption de l'Uranium sur les argiles pour des faibles pH mais a peu d'effet pour des hautes valeurs (Payne *et al.*, 1996 ; Lenhart et Honeyman, 1999). Les substances humiques ont un impact plus fort sur l'Uranium à l'état +IV c'est-à-dire en conditions réductrices. Elles sont alors susceptibles d'augmenter la solubilité apparente et la mobilité de l'Uranium. Ce procédé peut être utilisé en rémédiation (Schaller *et al.*, 2014a).

2.2 Sorption et principaux modèles associés

Il existe principalement deux types de modèles décrivant la sorption et prenant en considération la variabilité des propriétés chimiques : la complexation de surface et l'échange d'ions qui peuvent donc s'appliquer pour différentes familles de minéraux (complexation de surface : principalement oxydes et oxy-hydroxides métalliques ; échange d'ions : principalement minéraux argileux). Un historique de ces modèles est donné dans Wissocq (2017).

2.2.1 Complexation de surface

Ce processus considère la surface dans son ensemble qui possède la capacité d'être chargée (négativement par exemple dans le cas des smectites). Les cations présents dans l'environnement viennent alors compenser cette charge en se plaçant à l'interface. Ils forment ainsi une bi-couche neutre (Figure 5 : Helmholtz, 1879 ; Stumm, 1992). Ce modèle prend en compte à la fois la force ionique et le potentiel électrique du solide (Wissocq, 2017).

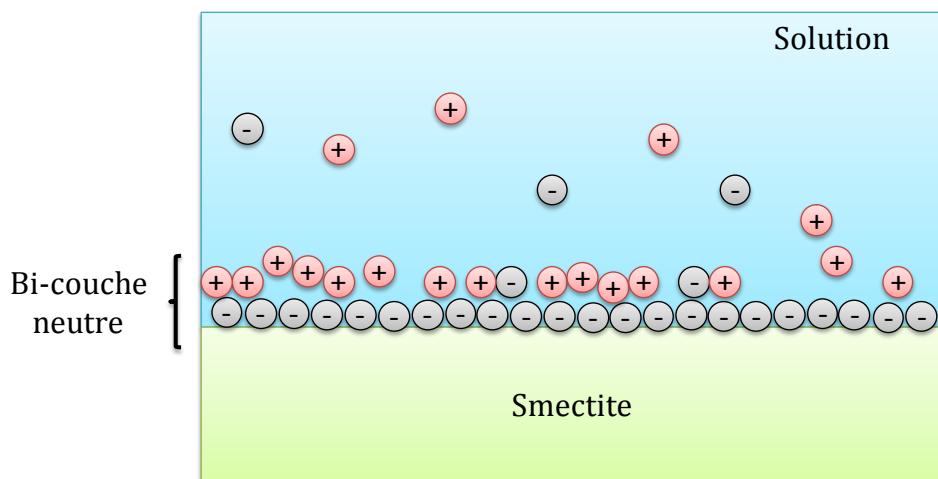


Figure 5 : Schématisation de la complexation de surface : cas des smectites (Stumm, 1992).

2.2.2 Échange d'ions

Ce processus est complémentaire du précédent. Il prend en compte la solution et l'interface solide avec pour hypothèse l'existence des sites de sorption présents sur les surfaces minérales. Ces sites de surface sont considérés comme des sites amphotères c'est-à-dire capables de capter ou libérer un proton (Robin, 2015). Dans ce cas, les ions qui arrivent au contact de sites récepteurs peuvent se fixer par échange avec un ion en

présence (Koretsky, 2000). La surface à l'équilibre présente un potentiel électrique nul (Figure 6).

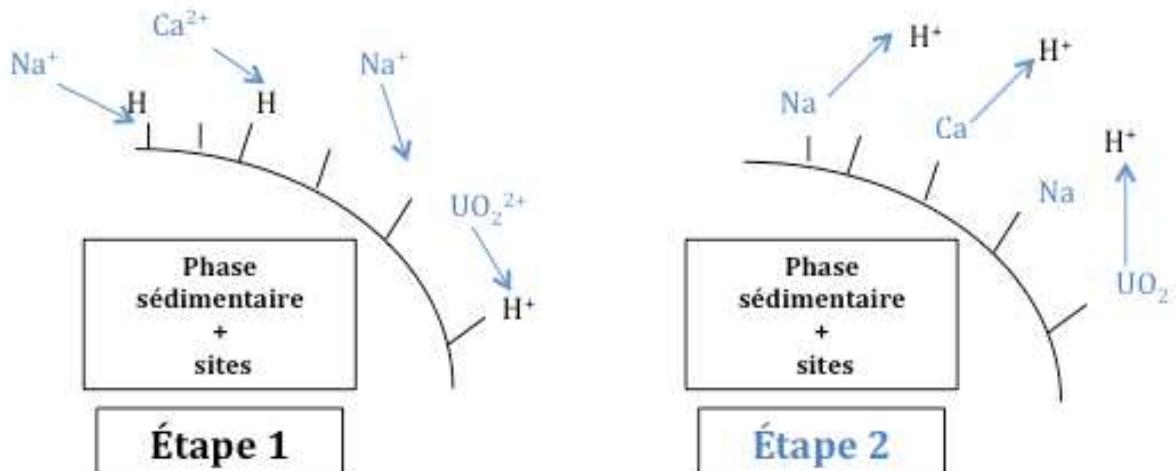


Figure 6 : Schéma simplifié du processus d'échange d'ions étape 1 (noire), étape 2 : (bleu).

Ces sites permettent ainsi la fixation de différents complexes en fonction du pH. L'uranyle peut se fixer sur ses sites entraînant ainsi la libération de cations dans la solution (Na^+ ou Ca^{2+}). Ces phénomènes sont plus ou moins réversibles. Par exemple, la remobilisation des protons (H^+), due à l'augmentation du pH, augmente le nombre de sites chargés négativement, facilitant ainsi la sorption des cations. À l'inverse, lors d'une baisse de pH, la capacité de sorption est réduite et permet la remobilisation d'uranyle sorbé précédemment. Lieser *et al.* (1992) et Tripathi (1983) postulent que les carbonates diminuent la sorption de l'Uranium au-dessus de pH 7. La sorption sur les argiles diminue avec l'augmentation de complexe carbonate non sorbable (Waite *et al.*, 1994). Cela est en accord avec Pabalan *et al.* (1997 ; 1998) et Fox *et al.* (2006) qui montrent que $\text{U}(\text{+VI})$ ne se sorbe pas en conditions alcalines en lien avec la prédominance des complexes carbonates (Figure 7).

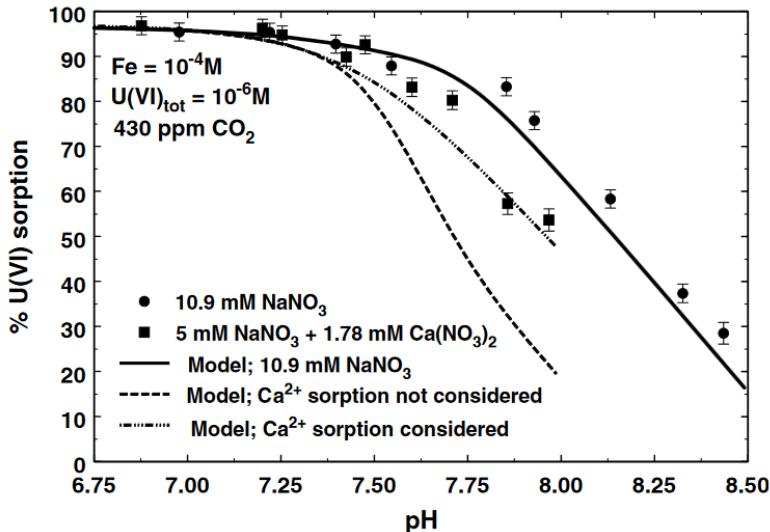


Figure 7 : Isotherme de sorption de l'U(+VI) en conditions alcalines (Fox, 2006) sur de la ferrihydrite (HFO) avec 5 mM NaNO_3 , 1.8 mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (carré) et 10.9 mM NaNO_3 (cercles).

Il est donc naturel de penser qu'un effet compétition pour la fixation des ions UO_2^{2+} sur les sites d'échange est observé en présence de cations tels que Ca^{2+} et Mg^{2+} . Malgré ce principe l'augmentation des teneurs en ions dans une trop forte proportion peut entraîner une co-précipitation stable de l'Uranium sous forme de CaUO_4 et MgUO_4 (uranate de calcium et de magnésium : Kalmykov et Choppin, 2000; Galuskin *et al.*, 2011; Guo *et al.*, 2016).

2.2.3 Effet de la nature minéralogique

Les processus de sorption sont en étroite relation avec l'encaissant environnant au travers des minéraux présents dans l'environnement (Crawford et Liber, 2015; Dangelmayr *et al.*, 2018). La sorption d'un élément chimique à la surface d'un minéral est fonction d'une part de la capacité de sorption (en lien avec la densité des sites) et l'affinité des sites vis-à-vis de l'ion. En combinant ces deux concepts, il est possible de déterminer une gamme de sorption.

Tout d'abord le quartz possède une faible capacité de sorption et sorbe faiblement l'Uranium (Gabriel, 1998 ; Davis *et al.*, 2004; Huber et Lützenkirchen, 2009; Rusch *et al.*, 2010; Nair *et al.*, 2014). L'impact du quartz sur la disponibilité de l'Uranium est donc très faible.

Les oxy-hydroxydes de fer (HFO) présentent une forte capacité d'adsorption (Herbert et Schippers, 2008; Li et Kaplan, 2012; Haas, *et al.*, 2019). De même, les argiles sont propices à la sorption par la présence d'une densité de sites de sorption importante (e.g. smectite: Korichi et Bensmaili, 2009; Dill, 2016) de couche inter-foliaire (Arnold *et al.*, 2001; Davis *et al.*, 2004; Korichi et Bensmaili, 2009) ainsi qu'une bonne affinité permettant une forte rétention. Dans tous les cas, l'équilibre entre Uranium dissous et fixé sera sensible aux conditions du milieu et aux effets de compétition associés.

Le terme « matière organique » recouvre une multitude de molécules à l'identification et séparation parfois difficile. Toutefois les concentrations en matière organique dissoute observées dans la majorité des eaux de surface (de l'ordre du mg/L) ne sont pas suffisantes généralement pour former des complexes majoritaires de l'Uranium vis-à-vis des complexes inorganiques précédemment discutés. D'autant plus que la spéciation des acides organiques est rarement déterminée (acétate, propionate, oxalate,...). Dans la majorité des cas, l'Uranium est fixé de façon irréversible sur la matière organique (Wu *et al.*, 2016). L'étude de la réactivité de l'Uranium en présence de matière organique représente un travail en soi, en lien avec la diversité forte de matière organique existante et ne sera donc pas traitée dans cette étude. Il conviendra de garder la possibilité d'une interaction entre l'Uranium et la matière organique lors de l'application sur des exemples environnementaux du modèle. Pour finir, l'interaction entre la matière organique et l'Uranium est documentée dans Crawford et Liber, (2015) et Cumberland *et al.*, (2016). Ces données peuvent être analysées dans le but de concevoir un modèle complet.

Ces différents paramètres montrent l'importance de la prise en compte de la composition minéralogique locale et des paramètres environnementaux dans la construction ou l'application de normes environnementales.

3 Écotoxicité de l'Uranium

D'après la littérature, le potentiel de contamination vis-à-vis du compartiment biologique des métaux en phase dissoute est plus important que celui des métaux présents dans la phase particulaire (Goulet *et al.*, 2011). Cela peut s'expliquer par le passage sélectif de particules à travers la membrane cellulaire : ce concept est connu

sous le terme « biodisponibilité ». Cette notion ne doit pas être confondue avec la « bioaccumulation » qui est la quantité de métal assimilé par un organisme à un instant T. Le processus confirmé pour les poissons est légèrement différent pour les organismes benthiques qui peuvent absorber une partie du sédiment et ainsi être contaminés par voie trophique.

En 1975, Boulad montre que l'Uranium est présent dans les précipitations biologiques telles que des débris d'animaux de mollusques vivants entre 0,09 et 0,5 µg/g. Cette présence d'Uranium au sein d'un organisme met en évidence l'effet de bioaccumulation de l'Uranium au sein des organismes. Si la géochimie de l'Uranium est bien connue, à l'inverse les mécanismes régissant l'accumulation de l'Uranium au sein des organismes restent un sujet ouvert.

3.1 Définition

Un métal est dit biodisponible s'il est sous une forme assimilable par un organisme vivant et qu'il peut ainsi traverser sa membrane cellulaire (Duffus *et al.*, 2007 ; Luoma, 1983 ; Paquin *et al.*, 2002 ; Rainbow, 2007). Actuellement il n'existe pas de définition précise de cette biodisponibilité pour l'Uranium.

3.2 Mécanismes d'entrée

L'accumulation de l'Uranium au sein d'un organisme varie selon différents paramètres (le pH, la présence de cations et d'anions, l'individu et l'état physiologique des cellules).

L'Uranium qui pénètre dans les membranes est souvent immobilisé, soit par des liaisons avec des sites anioniques dans le cytoplasme soit par précipitation due aux changements de chimie. Il peut aussi entrer de façon passive dans la cellule et se loger dans différents compartiments de l'organisme. Strandberg *et al.* (1981) ont visualisé par Microscopie Électronique à Transmission (TEM) les bactéries susceptibles d'accumuler l'Uranium.

3.2.1 Voie trophique

La voie majoritaire d'exposition de l'Homme est la voie trophique, par l'ingestion de nourriture et d'eau. Cependant, cette partie est rapidement excrétée par les selles. Environ 98 % de l'Uranium est éliminé directement via les fèces sans être absorbé dans le sang. Par la suite, l'excrétion de l'Uranium sanguin est essentiellement urinaire et seul 0,1 à 6 % de l'Uranium ingéré atteint le sang pour aller se stocker dans les reins à court terme (précipité de phosphate d'uranyle) et les os à plus long terme (échange calcium-uranyle : Priest *et al.*, 1982). Environ 85 % de l'Uranium est éliminé dans les trois mois après ingestion (ATSDR, 1999 ; WHO 2003).

3.2.2 Processus d'adsorption

L'Uranium peut aussi se sorber sur la chitine, une substance organique azotée qui constitue le tégument des insectes (Tsezos, 1983; Lenhart *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 2009). Ce processus naturel a été repris en laboratoire pour la création de résine issue de chitosane (Oshita *et al.*, 2009). À l'image de la sorption à la surface minérale, l'interaction avec le compartiment biologique est liée aux paramètres physico-chimiques tels que le pH et la présence de complexes aqueux (Piron et Domard, 1997; Liu *et al.*, 2018).

3.2.3 Voie directe

Cette voie engendre une contamination par simple contact à travers la membrane cellulaire. Elle est généralement minoritaire chez les mammifères mais entraîne cependant une contamination plus homogène de la population (Ribera *et al.*, 1996; Diamond et Zalups, 1998). Chez le poisson, les branchies représentent la voie majoritaire de la contamination par voie directe. Avant de pouvoir être accumulées par l'organisme, les molécules d'Uranium doivent franchir la membrane cellulaire. Comme présenté sur la Figure 8, cette membrane est chargée négativement, les molécules chargées positivement seront donc attirées et retenues plus longtemps que les molécules chargées négativement qui seront, elles, repoussées. De plus les petites molécules pourront plus facilement traverser ces canaux que les grandes pour des raisons d'encombrement stérique.

La biodisponibilité et la bioaccumulation représentées de manière simplifiée sur la Figure 8 montrent que seules des espèces prédéfinies, répondant à certains critères, peuvent franchir cette barrière. Ces critères varient d'une espèce biologique à l'autre. Par exemple sur la Figure 8, un critère important de la membrane cellulaire a été observé. Cette dernière est chargée négativement, ce qui a pour effet de faciliter le passage d'ions chargés positivement et de limiter l'accès aux anions (Mirto *et al.*, 1999; Riethmuller *et al.*, 2001).

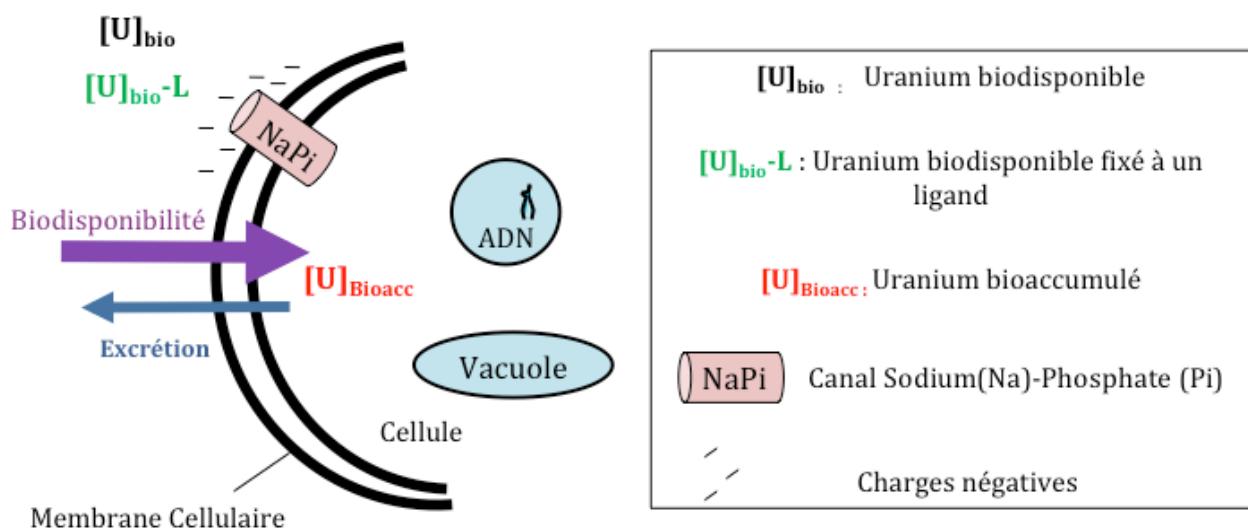


Figure 8 : Représentation des mécanismes de biodisponibilité (composé entrant dans la cellule), d'excrétion (composé sortant de la cellule) et de bioaccumulation.

La spéciation de l'Uranium modifie la charge (ions positifs comme UO_2^{2+} , neutres comme $\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{aq})$, ou négatifs comme $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ et la taille des complexes d'uranyl. Elle influence donc directement la biodisponibilité pour les organismes. Or, dans la partie précédente, il a été démontré que la spéciation de l'Uranium est liée aux paramètres environnementaux tels que le pH, la présence d'oxydes, les carbonates, la matière organique ou la sorption à la surface de minéraux. Pour simplifier, la biodisponibilité de l'Uranium (et par conséquent la capacité des organismes à bioaccumuler le composé) dépend ainsi fortement de la composition et des paramètres physico-chimiques du milieu d'exposition.

3.3 L'influence de la spéciation sur la biodisponibilité

En général, seule une faible partie de l'Uranium contenu dans le sol est bioaccessible (Jovanovic *et al.*, 2012). Les espèces dissoutes représentent un potentiel de biodisponibilité plus élevé que les espèces précipitées. Cependant cette fraction, dite biodisponible, reste toujours inférieure à la fraction totale dissoute. L'assimilation de l'Uranium sous forme de complexes dissous (tels que les nitrates d'uranyle, ou les complexes carbonates) est plus forte que l'assimilation d'autre formes, par exemple les oxydes d'Uranium (complexes fulviques et humiques) (Trenfield *et al.*, 2011a ; b). Cela confirme l'hypothèse de la présence d'une sélection et une différenciation des espèces à l'entrée de la membrane cellulaire.

La toxicité de l'Uranium est souvent corrélée avec la concentration en ion libre (UO_2^{2+}) (Fortin *et al.*, 2004). Récemment dans Trenfield *et al.*, (2011a, 2012), il a été proposé que les espèces $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ et UO_2^{2+} seraient responsables de l'incorporation facilitée. Une proposition vu le jour en 2010 afin de limiter les espèces biodisponibles de l'Uranium à quatre espèces décrites dans l'équation 1 (Markich, 2002 ; Fortin *et al.*, 2007 ; Beaugelin-Seiller *et al.*, 2009 ; Goulet *et al.*, 2011):

$$[\text{U}]_{\text{biodisponible_B.S.}} = [\text{UO}_2^{2+}] + [\text{UO}_2\text{OH}^+] + [\text{UO}_2\text{OH}_2^0] + [\text{UO}_2\text{CO}_3^0] \quad (1).$$

La restriction à ces quatre espèces repose sur les deux principes exposés précédemment: un faible encombrement stérique (seules les espèces les plus petites peuvent traverser les sites biotiques de petite taille) et une charge positive ou nulle (les sites biotiques sont chargés négativement). Cependant cette proposition ne fait pas consensus en France et à l'international. D'autres points de vue existent, comme Muller (2002) qui proposait deux espèces phosphatées UO_2PO_4^- et $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$ à l'inventaire des espèces d'intérêt, en lien avec la capacité de réabsorption rénale.

De plus, l'étude de la biodisponibilité est réalisée selon plusieurs méthodes, sur les concentrations totales dans le sédiment (Environnement Canada 1997 ; Crawford et Liber, 2015), ou dissoutes (Croteau *et al.*, 2016) ou même à l'aide de capteurs passifs visant à mimer la membrane cellulaire (Bade *et al.*, 2012).

La complexité du processus ne s'arrête pas là. La biodisponibilité (et donc la toxicité) de l'Uranium sont attribuées aux paramètres environnementaux comme montrés dans le modèle du ligand biotique (BLM) (compétiteurs, ligands, pH, Eh, sorption : Paquin *et al.* 2002, Goulet *et al.*, 2011, Markich 2013). Quelles sont alors les tendances de ces facteurs ?

3.3.1 Conditions d'oxydo-réduction-pH

Un milieu réducteur entraîne la réduction de l'Uranium en U(+IV), moins soluble, moins mobile et donc moins biodisponible pour les organismes. Le processus inverse est observé dans un milieu oxydant, où U(+VI), soluble est favorisé.

Fortin *et al.* (2007) confirment que la biodisponibilité de l'Uranium au sein des algues augmente lorsque le pH diminue. Cependant, pour des valeurs basses de pH, l'ion uranyle n'interagit pas avec les sites de surfaces en raison de la compétition avec les protons (Nakajima *et al.*, 1979 ; Galun *et al.*, 1987).

3.3.2 Présence de ligands inorganiques

La présence d'autres cations qui entrent en compétition avec l'Uranium pour les sites anioniques présents sur la membrane cellulaire et sur les canaux trans-membranes a pour conséquence de diminuer la capacité des organismes à accumuler l'Uranium. Chez les bactéries, elle n'est pas affectée par la présence de cations monovalents (Cotoras *et al.*, 1992) tels que K⁺ car ce dernier ne présente pas un potentiel de compétition pour l'accès aux sites. Ca²⁺ et Mg²⁺ ont un impact pour des pH supérieurs à 4,1 (Cotoras *et al.*, 1992). Leur présence a donc tendance à diminuer l'assimilation de l'Uranium quand la dureté de l'eau augmente (Charles *et al.*, 2002 ; Sheppard *et al.*, 2005). Cet effet protecteur est confirmé dans l'étude de Markich (2013) ainsi que dans Fortin *et al.* (2007) où l'incorporation de l'Uranium dans les algues est diminuée.

La spéciation de l'Uranium est comme vu précédemment fortement gouvernée par le pH et la présence de ligands inorganiques. Afin de mieux appréhender les résultats d'expérimentation d'écotoxicologie, il est important de vérifier la constance de ces paramètres physico-chimiques. Cela est essentiel afin d'observer des différences significatives et éviter tout artefact. Dans Markich *et al.* (1996), la spéciation chimique

est étudiée par modélisation afin d'expliquer une expérimentation sur des algues en conditions contrôlées.

Il est postulé dans leur étude que l'évolution de la toxicité de l'Uranium soit reliée à la diminution des concentrations en UO_2^{2+} et UO_2OH^+ ainsi qu'à l'augmentation de la concentration en $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ qui est moins toxique. La disponibilité et la toxicité de l'Uranium diminuent d'un facteur 2 pour une augmentation de CaCO_3 de 6,6 à 330 mg/L chez *Hydra viridissima* (Markich, 2013). Ces résultats sont en accord avec ceux de Nakajima *et al.* (1979) qui postulaient que la concentration d'Uranium assimilé diminuait en présence de carbonates.

Il a aussi été démontré dans Tran *et al.* (2004), que l'augmentation de la pression partielle de CO_2 engendre également aussi une baisse de l'assimilation chez *Corbicula fluminea* pour un pH constant égal à 6,5 en favorisant les ions carbonates et donc la création de complexes tels que $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ et $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ qui sont non biodisponibles.

La biodisponibilité de l'Uranium diminue avec l'augmentation des phosphates par la formation de précipités d'une part (Nakajima *et al.*, 1979 ; Ebbs *et al.*, 1998).

Chez les plantes, cette remarque doit être pondérée par les observations de Mkandawire *et al.* (2007). Ils montrent une augmentation de l'incorporation d'Uranium pour des teneurs croissantes de phosphates de 0,1 à 1,34 mg/L qu'ils expliquent par la création de complexes phosphatés ; au-delà de ces valeurs, la précipitation de phosphates d'uranyle inverse la tendance). Chez le rat, la présence de complexes inorganiques phosphate à l'intérieur du compartiment cytosolique entraînerait une complexation et donc une toxicité de l'Uranium internalisée sous la forme $\text{UO}_2(\text{PO}_4)^-$ (Muller, 2002). Les phosphates présentent donc des limites dans leur capacité de protection. Les espèces phosphatées ont de grandes difficultés à traverser la membrane cellulaire (moins biodisponibles) mais sont très fortement retenues par l'organisme (fortement bioaccumulables). Il faut donc garder à l'esprit l'impact potentiel des complexes uranyles-phosphates.

3.3.3 Matière Organique

La présence de Matière Organique Dissoute peut influencer directement ou indirectement la biodisponibilité de l'Uranium (Fortin, 2004, Van Dam *et al.*, 2012). Par exemple dans Van Dam *et al.*, (2012) une diminution de 9 % de la toxicité chimique est observée pour une augmentation notable de 1 mg/L de COD. En effet, l'Uranium peut se complexer avec les acides fulviques (composants majoritaires des eaux de tourbières) et les acides humiques. Ces derniers complexes ont été proposés par certains auteurs comme espèces biodisponibles de l'Uranium (Croteau *et al.*, 2016). Par ailleurs, Février et Coppin, 2012 considèrent ces complexes au travers de la mesure du carbone organique dissous (COD). En effet cette concentration a un impact direct sur la valeur guide utilisée pour le milieu étudié compris entre 0,3 et 30 µg/L.

3.4 Sorption

D'autres paramètres peuvent jouer sur la biodisponibilité de l'Uranium dans le milieu, tels que la présence de cations mais aussi la présence d'oxy-hydroxydes de fer ou de matière organique qui peuvent fortement sorber l'Uranium (Hsi et Langmuir, 1985 ; Langmuir, 1997) et ainsi réduire la biodisponibilité de l'Uranium U(+VI) par les micro-organismes (Gadd et Griffiths, 1977 ; Babich et Stotzky, 1980). Cependant, cette sorption peut éventuellement augmenter la fraction accumulable par voie trophique pour des précipités oxy-hydroxydes de fer souvent de très petite taille (Cornell et Schwertman, 2003).

3.5 Centre d'accumulation chez l'Homme

L'accumulation, est variable en fonction du compartiment biologique ou de l'organe touché. Des travaux menés sur des rats montrent que l'Uranium s'accumule dans la plupart des organes (reins, squelette, intestin, cerveau, muscle, foie; Paquet *et al.*, 2006) selon un processus complexe sous forme de phosphate d'uranyle (Galle, 1998). À l'inverse, il se fixe sur les os par un simple échange entre les ions uranyles UO_2^{2+} et les ions Ca^{2+} présents dans les cristaux d'hydroxyapatite (Leggett, 1994).

3.6 Processus d'élimination

Des organismes tels que le *Chironomus* montrent des capacités de bioaccumulation d'Uranium jusqu'à 350 µg/g de matière sèche (Crawford et Liber, 2015). L'Uranium n'est pas dégradable comme tout métal. Cependant un effet d'élimination d'Uranium est noté si la source de contamination est éliminée. Les accumulations sont donc le résultat d'expositions chroniques. La présence de fortes concentrations en Uranium au sein d'un organisme témoigne d'une contamination actuelle de l'organisme. Ces organismes seront appelés ici « accumulateurs biologiques».

4 Représentation de la biodisponibilité et de la bioaccumulation

La manière d'étudier la biodisponibilité ne fait pas consensus. C'est une des principales raisons qui complique sa prise en compte dans les normes de qualité à l'échelle mondiale. L'étude de la biodisponibilité est au cœur du débat pour la construction et l'application des normes de qualité environnement. Au Canada, la biodisponibilité est estimée grâce aux concentrations totales dissoutes (Environment Canada, 1997 ; Directive 2000/60/EC, Crawford et Liber, 2015). D'autres méthodes peuvent être utilisées, tels que les capteurs passifs (Bade *et al.*, 2012, voir 4.3) qui sont assimilés à une membrane cellulaire synthétique ou encore l'utilisation de la spéciation (Markich *et al.*, 1996). Pour cela des tests dits écotoxicologiques sont réalisés dans lesquels on s'intéresse aux concentrations pouvant affecter l'organisme vivant.

4.1 Tests d'exposition et d'accumulation

Afin de produire ces normes de nombreux tests sont réalisés. Ils ont pour but de déterminer pour quel niveau de concentration sans effet (PNEC), puis graduellement 10, 50 ou 90 % d'effets ou de mortalité (CE : concentration d'effet, CL : concentration létale) chez les organismes. Il existe deux types principaux d'expositions : les expositions aigües incluant des fortes concentrations sur une période de temps courte (quelques heures, quelques jours) et les expositions chroniques qui observent l'impact de faibles concentrations sur le long terme (plusieurs semaines ou mois). Dans les deux cas, l'accumulation n'est pas le seul paramètre observé. D'autres critères peuvent être pris en compte tel que la croissance et la reproduction (Figure 9).

Par la suite, le seuil de toxicité est fixé en divisant ces seuils expérimentaux par un facteur de sécurité dépendant du type d'organisme étudié et du nombre de résultats répliables.

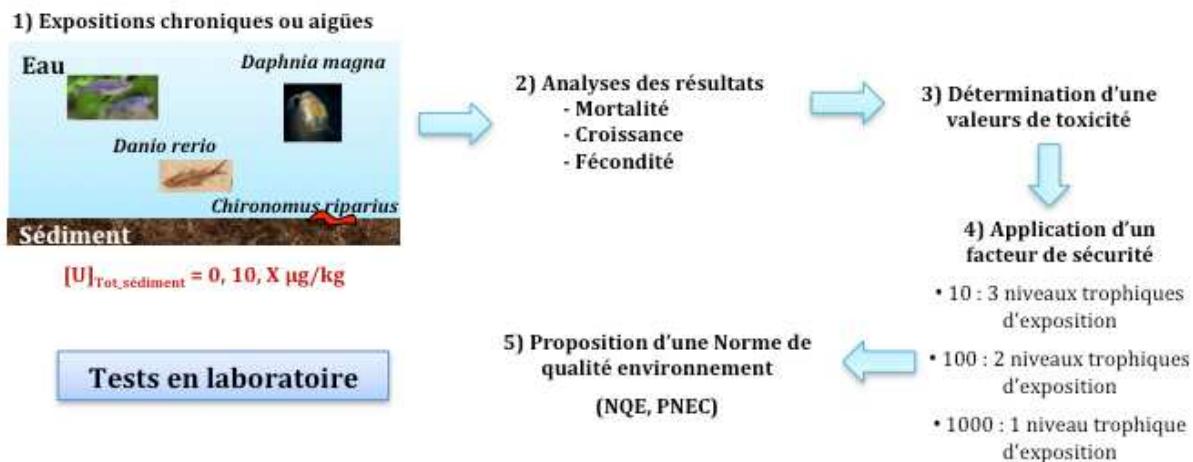


Figure 9 : Circuit en 5 étapes de construction des normes de qualité environnement dans un cadre DCE.

Ces expérimentations sont conduites dans le contexte OCDE sur un mélange sédimentaire normé (composé de 4~5 % de tourbe sèche, 20 % d'argile kaolinique, 75~76 % de sable, pour un pH égal à 5,5~6,0) et avec un taux d'humidité fixé entre 30 et 50 % (obtenu par ajout d'eau déionisée).

Or, cette composition minéralogique n'est que peu représentative de la variabilité des sédiments français, et de la prépondérance des smectites et illites (par rapport à la kaolinite) en milieu tempéré. De plus, en contexte minier, l'occurrence systématique d'hydroxydes ferriques est observée. Or, la smectite et les hydroxydes de fer possèdent des capacités de sorption pouvant être 1000 fois plus fortes que celles de la kaolinite ou du quartz. Concrètement cela entraîne des variabilités des concentrations en Uranium dans les sédiments français. Compte tenu des effets de spéciation et de rétention exposés précédemment, il est pertinent d'intégrer l'impact de la composition minéralogique des sédiments sur la disponibilité de l'Uranium (Sheppard et Evenden 1992).

4.2 Utilisation d'organismes accumulateurs

Dans le cadre d'une étude sur la biodisponibilité, il existe plusieurs indicateurs propres. Les organismes accumulateurs sont des organismes résistants qui accumulent les métaux en relation avec la physico-chimie du milieu. Ces organismes, qui sont faciles à reproduire en laboratoire, sont alors utilisés dans des tests écotoxicologiques. Plusieurs bioindicateurs de référence ont été choisis, tel que la daphnie, le *Danio rerio* (Augustine *et al.*, 2012), le gammarus (Dabrin *et al.*, 2012; Vigneron *et al.*, 2015) ou la larve de chironome (Figure 10: Dias, *et al.*, 2008; Lagauzère *et al.*, 2009; Crawford et Liber, 2015). Il est important de noter que ces organismes peuvent aussi excréter le métal une fois mis à l'écart de la source de contamination.

Ces bioindicateurs simples permettent d'intégrer un ensemble de processus biogéochimiques complexes par la réponse globale de ces organismes. Différents paramètres sont mesurés tels que l'accumulation, la croissance, l'impact sur le ratio mâle/femelle et bien d'autres. Il est ainsi primordial d'introduire des organismes sains, de même taille et âge pour réaliser les tests, afin d'assurer que des facteurs externes ne viennent pas perturber les résultats.

4.2.1 Accumulation

Il est aujourd'hui possible de mesurer l'accumulation. Les méthodes de mesure sont distribuées en deux types d'études. Premièrement les études se basant sur l'évolution de la concentration dans le temps sont les plus souvent menées sur de petits organismes au sein desquels sont mesurées les concentrations accumulées. La concentration est alors mesurée sur l'organisme entier. Augustine *et al.*, (2012) ont mesuré des concentrations en Uranium entre 12 µg/g et 21 µg/g de tissu sec au sein du poisson zèbre, après une exposition de vingt jours à un sédiment contaminé à 100 µg d'Uranium par gramme de sédiments secs. Crawford et Liber, (2015) ont pour leur part mesuré de fortes concentrations en Uranium (350 µg/g de poids sec) sur *Chironomus dilutus*. La Figure 10 montre le processus d'accumulation pour un organisme type. Cette concentration accumulée (en rouge) résulte du bilan de l'Uranium biodisponible assimilé (flèche jaune) et de l'Uranium excrété (flèche noire). Ces processus seront présentés dans Figure 10.

Afin de d'interpréter les accumulations des différents composés deux calculs peuvent être réalisées. D'une part le BioConcentration Factor (BCF) et d'autre part le Biota Sediment Accumulation Factor (BSAF). (Van Hattum, 1989; Thomann, 1995; 2009). Ces deux facteurs permettent de comparer l'accumulation entre différents métaux en les comparant aux concentrations mesurées dans l'eau ou dans le sediment.

$$BCF = \frac{[Metal]_{BIOTA}}{[Metal]_{WATER}} \quad (1)$$

$$BSAF = \frac{[Metal]_{BIOTA}}{[Metal]_{SEDIMENT}} \quad (2)$$

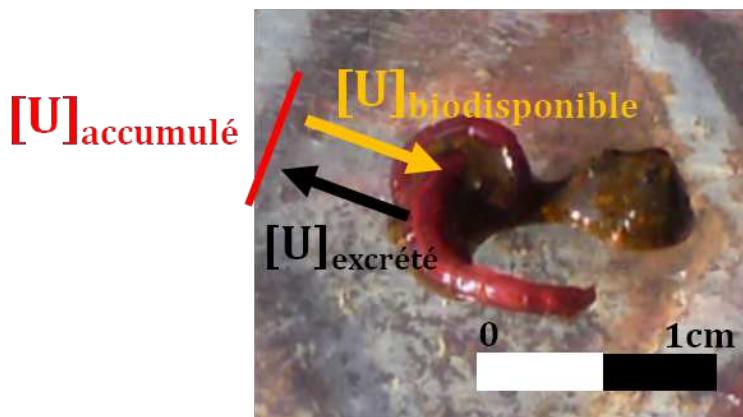


Figure 10 : Photographie d'une larve de chironomes. L'ensemble des flèches représente l'entrée ([U]biodisponible) et la sortie ([U]excrété) de l'Uranium, la résultante des deux est l'Uranium accumulé à l'instant t (en rouge).

Deuxième cas de figure, certains organismes tels que le Danio, la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) (Vidal *et al.*, 2017) ou l'huître creuse (*Crassostreas gigas*) (Cao *et al.*, 2018) permettent d'identifier une distribution des concentrations entre les différents organes (glandes digestives, branchies,...). Ce type de d'approche permet d'identifier les zones d'accumulation.

Ces deux types d'approches prennent en considération la variabilité inter-espèce dans l'interprétation des données d'accumulation. L'accumulation peut varier en fonction de l'espèce, de l'organe considéré et du stade de croissance allant jusqu'à un facteur 1000 engendrant ainsi une variabilité des seuils de toxicité (e.g. *Chironomus riparius* vs *tentas, dilutus*, Peck, 2002, Dias, 2008, Liber *et al.*, 2011, Simon *et al.*, 2012 ;2013, Février et Gilbin, 2014). Il est donc important d'identifier clairement l'espèce d'intérêt afin de pouvoir réaliser des comparatifs.

4.2.2 Caractéristiques morphologiques

La déformation et la croissance des organismes peuvent être mesurées de façon simple à la loupe binoculaire. Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) permettent la caractérisation de points plus précis. De nombreux auteurs montrent que le *mentum* présente des déformations liées à la présence de toxiques : métaux lourds (de Bisthoven *et al.*, 1998; Martinez *et al.*, 2001; 2003; Dias *et al.*, 2008), mais aussi pesticides ou perturbateurs endocriniens (Arambourou *et al.*, 2012). Des études approfondies sur les larves de chironomides montrent que le stress chimique peut entraîner des déformations du *mentum* chez le chironome (Servia *et al.*, 1998 ; 2000 ; Detemmerman *et al.*, 2001 ; Milard, 2001). Les déformations du mentum sont présentées sur la Figure 11 b) et c) en comparaison avec un organisme non soumis au stress: a). Ces techniques d'imagerie entraînent cependant la perte de l'organisme après observation.

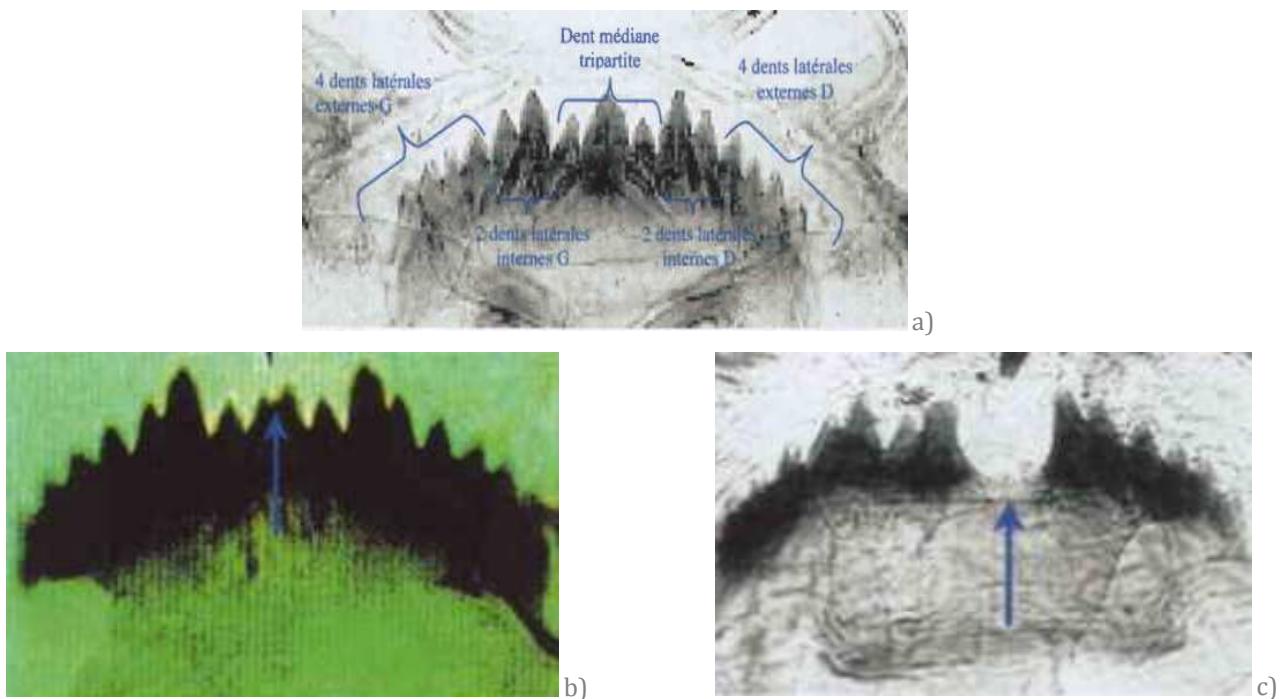


Figure 11 : morphologie du mentum de *Chironomus riparius* a) non soumis au stress, b) c) soumis au stress (Servia *et al.*, 1998 ; 2000 ; Detemmerman *et al.*, 2001 ; Milard, 2001).

4.2.3 Reprotoxicité

Des études plus longues, avec une exposition sur plusieurs mois permettent l'observation d'autres paramètres écotoxiques. Le taux d'émergence, ainsi que le ratio mâle/femelle sont des signes de stress et peuvent donc indiquer une concentration impactant l'environnement.

4.2.4 Taux de survie

Les tests de toxicité permettent d'évaluer la concentration qui entraîne la mort d'un certain pourcentage de la population. À l'inverse dans une expérimentation d'évolution de la concentration, seul un taux de survie $>70\%$ des larves de *Chironomus riparius* dans le cas d'expositions eau-sédiment chargés, autorise l'utilisation des données. Au-delà de cette limite, les concentrations sont considérées comme trop stressantes pour l'organisme et pour la représentativité du système (OCDE, 2004).

Ces tests impliquent la mort de nombreux organismes. C'est pourquoi une alternative à l'utilisation d'organisme peut être envisagée par l'utilisation de capteurs passifs intégratifs.

4.3 La performance des capteurs passifs

4.3.1 Information générale

Les nouveaux venus dans le monde de la biodisponibilité sont les capteurs passifs, comme les DGT (Diffusive Gradient in Thin films) dans le domaine des métaux et POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Samplers) pour les composés organiques. Le principe tente de reconstituer la membrane cellulaire avec différentes couches que le composé doit traverser avant de se fixer au sein de la résine (Figure 12: Davison et Zhang, 1994). Ces capteurs sont constitués d'un filtre d'un gel diffusif et d'une résine sorbante qui peut être différente selon les métaux étudiés. La résine la plus utilisée pour les métaux est la Chelex®. Dans ce cas, la concentration est calculée en fonction du temps d'exposition et la fixation n'est pas réversible.

Le DET (Diffusive Equilibrium in Thin films) est un dispositif similaire, mais sans résine sorbante. Dans ce cas, les concentrations dans le gel diffusif s'équilibrent avec les concentrations dans le milieu.

Après exposition, la résine est éluée et la concentration en Uranium dans l'éluat est mesurée par ICP-MS.

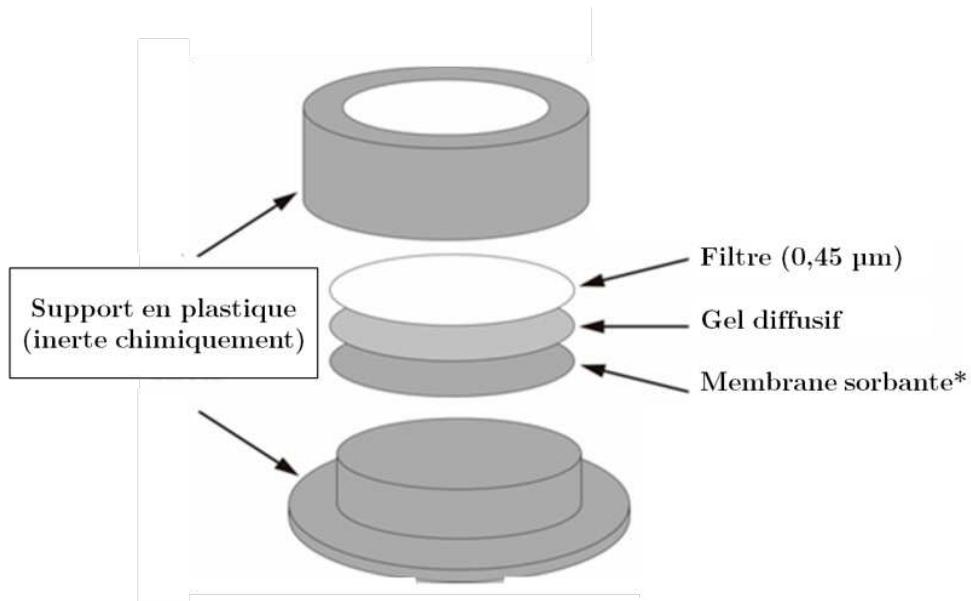


Figure 12 : Schéma du capteur passif de type DGT modifié d'après Davison et Zhang. (1994).

4.3.2 Les différents types de résines

Plusieurs résines sont utilisées dans le biomonitoring de l'Uranium, les plus connus sont la Chelex, la Metsorb, la DOW, la diophonix. Chaque résine est connue pour des propriétés, ses avantages et ses limites. Les plus connus sont résumés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Avantages et limites des principales résines DGT.

Résines	Chelex-100	Metsorb (TiO ₂)	DOW 6200 – 9200	Diphonix
Références	Davison et Zhang, 1994 Zhang et Davison, 1995	Bennett <i>et al.</i> , 2010	Drozdzak <i>et al.</i> , 2015 ; 2016	Drozdzak <i>et al.</i> , 2015
Catégorie	Résine d'échange cationique	Complexation de Surface	Résine complexante	Résine d'échange cationique
Avantages	Commercialisée Polyvalent ions Selectivité forte	Commercialisée Complexation de Surface liée à TiO ₂	Sorbe les anions et complexes Résiste à l'environnement minier	Utilisable en condition acide Ultra sélective pour Uranium Peu saturable
Limites	pH-dependante Effet de compétition	N/C	Saturable Non commercialisée	Rétention trop forte Difficulté d'élution

4.3.3 Calcul des concentrations

Les capteurs passifs du type DGT permettent de mesurer les concentrations dans les eaux et dans le sédiment. Le principe reste identique pour tous les DGT. Une première concentration est mesurée par l'ICP-MS en µg/L. Cette valeur doit être multipliée par le facteur de dilution, pour donner une concentration (Ce) dans le volume d'éluant (Ve). La masse (M) est obtenue grâce à la formule suivante en tenant compte du volume de gel (Vg) et du facteur d'élution (fe) (3):

$$M = \frac{C_e(V_g + V_e)}{f_e} \quad (3)$$

La quantité d'Uranium accumulé dans le DGT dépend du temps d'exposition. Afin d'estimer la concentration dans le milieu mesuré, il faut transformer le flux d'Uranium intégré dans le DGT en une concentration. La méthode repose sur le modèle de diffusion de Fick. Elle considère d'une part que la concentration dans le milieu (C_{DGT}, qu'on cherche à mesurer) est constante, d'autre part que la concentration à l'interface de la résine sorbante reste nulle (hypothèse raisonnable pour les résines à très forte affinité

choisies pour les DGT). Avec un gradient constant dans le milieu, le flux est directement proportionnel à la différence de concentration, divisée par la longueur de résine diffusive. Le procédé est légèrement différent dans le cas des sédiments et des sols ou un appauvrissement de la solution porale peut être noté. Ce processus a fait l'objet de plusieurs modélisations (*e.g.* modèle DIFS : Harper *et al.*, 2000)

La concentration est calculée en fonction du temps (t) pour un coefficient de diffusion connu (D en cm^2/s) et la distance (gel diffusif+filtre) (Δg en cm) et l'aire de la fenêtre d'exposition (A en cm^2) (Zhang et Davison, 1995; Davison *et al.*, 1997). On obtient alors la concentration du milieu C_{DGT} en mol/mL (4).

$$C_{DGT} = \frac{M\Delta g}{DtA} \quad (4)$$

Un des intérêts de cette méthode est sa très grande sensibilité. En effet, il suffit de dimensionner (ou ajuster) la durée d'exposition pour assurer que la masse Ce (masse M divisée par le volume d'éluant V_e) entre dans les limites de résolution de l'appareil de mesure.

Pour les DET, la mesure est plus simple : la concentration déterminée dans le gel diffusif est à la même que celle de la solution externe.

4.3.4 Les DGT et DET pour représenter la biodisponibilité

Les DGT sont connus pour mesurer la fraction rapidement dissociable, « labile » (Li *et al.*, 2006; Menegário *et al.*, 2017). Pour construire ces capteurs, il existe différents types de filtres, de gel diffusif ou encore de résines. Ces dernières ont un impact direct sur les espèces retenues (*e.g.* Drozdzak *et al.*, 2015; Pedrobom *et al.*, 2017).

Drozdzak a montré dans son étude que les résines sorbantes Diphonix et Chelex® donnent de bons résultats en contexte minier. Pedrobom *et al.*, (2017) ont par ailleurs essayé de découvrir quelles espèces d'Uranium peuvent entrer à l'intérieur du dispositif avant d'y être sorbées. Les résultats de cette étude sont synthétisés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Synthèse des espèces uranifères retenues en fonction des résines DGT (Pedrobon et al. 2017).

Type de résine	Chelex	DE ₈₁	P ₈₁
Espèce sorbées	Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ (aq)		
	CaUO ₂ (CO ₃) ₃ ²⁻	UO ₂ (OH) ³⁻	
	UO ₂ OH ⁺	Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ (aq)	
	UO ₂ (OH) ₃ ⁻	UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	UO ₂ OH ⁺
	UO ₂ (OH) ₂ (aq)	UO ₂ (CO ₃) ₂ ⁴⁻	
	UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻		
	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻		

Dans le cas des DET le processus est plus simple et permet une mesure de la concentration totale dissoute dans le milieu. En effet, ces capteurs ne possèdent pas de gel sorbant mais seulement un gel diffusif qui mesure l'équilibre, à très haute résolution spatiale, entre le sédiment et l'eau porale à l'instant T (Davison *et al.*, 1991, 1994, 1997 ; Gao *et al.*, 2009, 2010, 2012 ; Leermakers *et al.*, 2005 ; Gregusova et Docekal, 2013). Ces deux informations peuvent donc se montrer complémentaires dans ce type d'étude.

4.4 La modélisation comme outil d'étude géochimique et écotoxicologique.

La modélisation prend progressivement une place importante dans la représentation des processus géochimiques avec des logiciels de spéciation comme CHESS (Van der Lee *et al.*, 1998; 2003; 2009), PhreeqC (Parkhurst, 1995) ou the Geochemist WorkBench (Bethke, 2007). La modélisation donne plusieurs informations : la spéciation de l'Uranium ainsi que sa répartition entre le sédiment et l'eau. En combinaison avec des logiciels comme WHAM (Tipping, 1994; Loft et Tipping, 2011), les processus biologiques peuvent eux aussi être représentés. Ces modèles permettent ainsi de déterminer une cinétique d'accumulation des métaux (Lind *et al.* 2009; Leavitt *et al.*, 2011; Loft *et al.*, 2015; Crawford et Liber, 2015).

Les codes résolvent les équations représentatives des processus géochimiques observées dans le milieu naturel. Les informations nécessaires au calcul sont issues de données de campagne de terrains ou d'expérience en laboratoire (Figure 13).

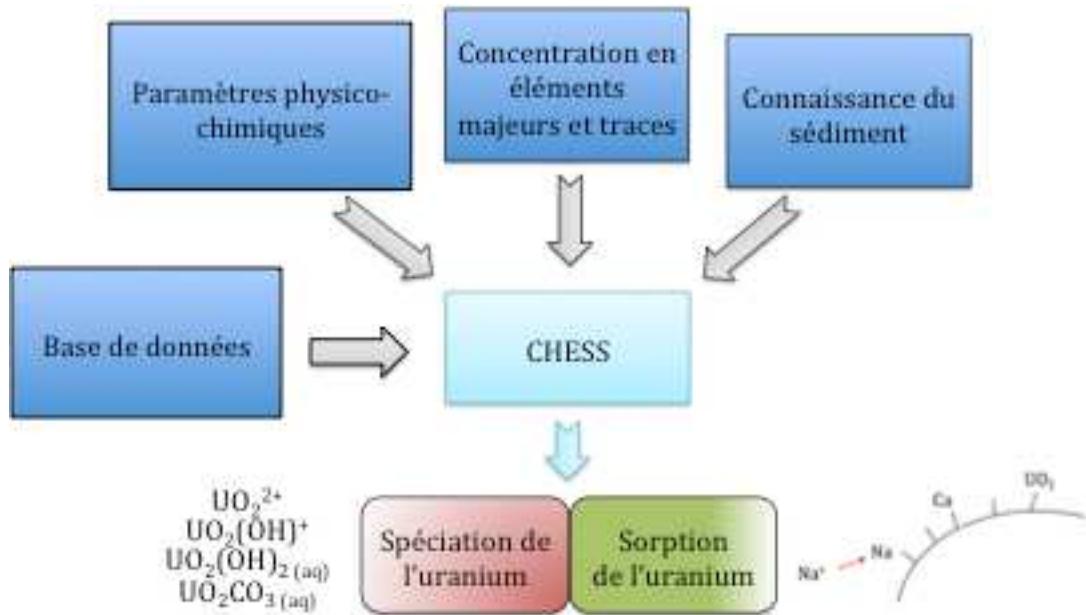


Figure 13 : Informations à l'entrée et à la sortie du logiciel CHESS.

5 Réglementation dans le cadre de la Directive Cadre Européenne

Le débat sur l'évaluation chimique et écologique des milieux est encore ouvert et a en partie suscité cette étude. L'Uranium présente une chimie complexe en interaction avec le milieu naturel. Cet argument a initié un débat au niveau des NQE. En effet, l'Uranium ne fait actuellement pas partie de l'annexe X et ne possède pas de NQE arrêtée.

Il est donc utile d'étudier le comportement de l'Uranium et en particulier ses interactions dans le transfert sédiment-biote. L'intérêt de ce travail est d'apporter des éléments scientifiques de compréhension des mécanismes, de quantification des phénomènes et des transferts vers le compartiment biologique qui peuvent alimenter les débats autour de l'élaboration des futures QS de l'Uranium pour les sédiments.

Certaines propositions font actuellement débat : pour les sédiments, une diminution drastique aurait lieu en passant de 300 à 4 µg d'Uranium total par gramme de sédiments secs (Simon *et al.*, 2014). Dans cette étude, la biodisponibilité et la variabilité minéralogique ne sont pas prises en compte. La synthèse de l'évolution pour l'eau et le sédiment est présentée dans la Figure 14.

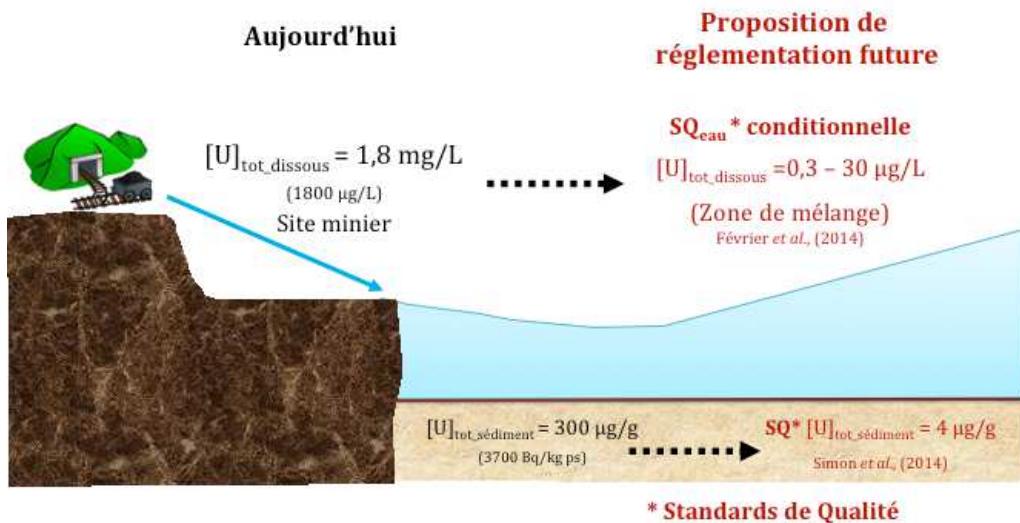


Figure 14 : Evolution des normes de qualité Uranium eau et sédiment les valeurs guides actuels sont présentés en noir et la proposition pour la future réglementation est décrite en rouge.

Pour les milieux aquatiques miniers, le Q_{eau} de l'Uranium total dissous passerait de 1,8 mg/L au rejet à une valeur variable de 0,3 à 30 µg/L (Février et Gilbin, 2014 : Figure 15) dans la « zone de mélange » (c'est-à-dire l'endroit où le rejet se mélange au milieu naturel). Cette valeur de 1,8 mg/L, utilisée à l'origine pour la radioprotection de l'Homme, est bien entendue différente de l'objectif envisagé par la VGE. Cette variabilité est liée à la mesure de paramètre adjacent influençant l'impact et la concentration en Uranium dissous : l'alcalinité, le pH et la teneur en carbone organique dissous (COD). L'impact des paramètres physico-chimiques sur la spéciation est mis en évidence par la mesure de ces paramètres.

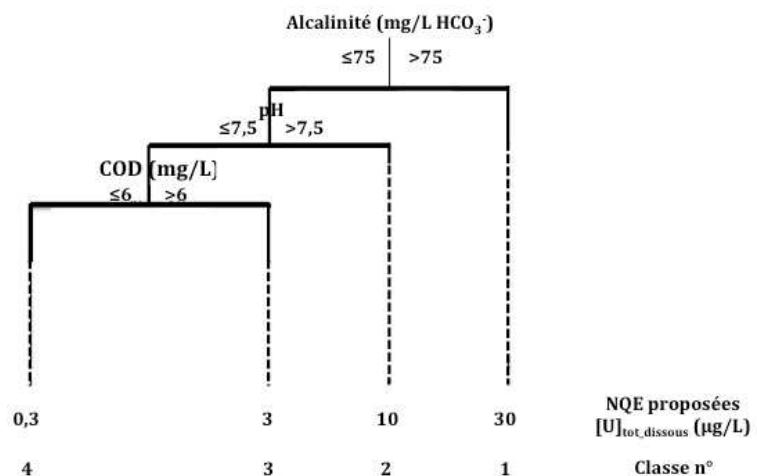


Figure 15 : Organigramme de la proposition de NQE conditionnelle (Février et Gilbin, 2014).

6 Synthèse de la méthodologie scientifique de l'étude

Devant tant de questions, il semblait intéressant d'approfondir la compréhension du processus de transfert de l'Uranium à travers un système sédiment-eau-biote pour l'Uranium. L'objectif de cette étude est de quantifier ces interactions entre les trois compartiments afin de pouvoir les réappliquer à un autre système naturel dont les conditions minéralogiques sont connues.

L'intérêt de ce travail est d'apporter des éléments scientifiques de compréhension ainsi que des mécanismes de quantification des phénomènes et des transferts vers le compartiment biologique qui pourront alimenter les débats autour de l'élaboration des futures QS de l'Uranium pour les sédiments. Pour atteindre cet objectif, l'approche sera divisée en trois piliers : le laboratoire, le terrain et la modélisation des mécanismes de spéciation géochimique (Figure 16). Dans un premier temps, des expériences en laboratoire seront réalisées en associant des phases sédimentaires pures enrichies en Uranium, un capteur passif et un indicateur biologique (*Chironomus riparius*) afin d'établir une base de données quantitative et mécanistique qui alimentera la construction d'un modèle. Ce modèle sera vérifié au travers d'une expérimentation sur un sédiment composite réalisé à l'aide des quatre phases pures étudiées indépendamment. Pour finir, une validation de ce modèle sera réalisée afin de comprendre les processus de bioaccumulation observés au sein du contexte post-mine. Avec la confiance ainsi gagnée, ce modèle pourra être appliqué à d'autres terrains et notamment à d'autres sites ORANO présentant des contextes géologiques différents.

Afin d'entamer l'étude, une campagne de terrain a été menée en 2016 sur l'ancien site minier des Bois-Noirs-Limouzat, une ancienne mine d'Uranium depuis réaménagée. Des prélèvements simples ont été faits sur le site (mesure de la physico-chimie, sédiments, eaux de surface et eaux porales) en association avec des prélèvements plus techniques tels que l'utilisation de DGT et la récolte d'organismes biologiques. Le DGT (Diffusive Gradient in Thin films), permet de mesurer des concentrations métalliques labiles. Il était donc intéressant d'utiliser dans cette étude des DGT en association avec un bio-indicateur, le *Chironomus riparius*, afin d'évaluer la fraction potentiellement DGT-biodisponible. Sur ce site, différents processus ont été identifiés.



Figure 16 : Représentation de la problématique de thèse. Trois axes se combinent : les campagnes de terrain, les expérimentations en laboratoire et la spéciation chimique.

Dans un souci de généralisation une expérience a été menée, en laboratoire, afin d'obtenir la quantité accumulée au sein d'un chironome et d'un DGT dans différents systèmes connus (minéralogie + enrichissement en U) sur des périodes de temps de 10 jours.

Les calculs de spéciation géochimique (complexes aqueux, sorption) avec le logiciel CHESS sont proposés sur les expériences de laboratoire sur sédiments purs, et sur des milieux plus complexes avec un sédiment composite et les données de terrain. Ces calculs viennent enrichir la compréhension des mécanismes, notamment en relation avec la biodisponibilité de l'Uranium.

Le but final est une meilleure compréhension des mécanismes d'interaction eau-sédiment en relation avec leurs effets sur la biodisponibilité. L'apport des DGT est également estimé. Des propositions pourront alors être faites sur la manière de tenir compte du milieu pour l'estimation de l'impact de l'Uranium sur le milieu.

A retenir

- L'Uranium est naturellement présent dans la croûte terrestre à l'ordre de 3 ppm à l'échelle mondiale et ~0,3 ppb dans les eaux de rivières.
- L'Uranium ne fait pas partie de l'annexe X de la DCE et ne possède pas de norme officielle : des propositions ont vu le jour sans prendre en considération la minéralogie.
- La valeur proposée pour le sédiment est de 4 ppm, proche de la valeur naturelle (3ppm).
- La biodisponibilité est la capacité d'un composé à traverser la membrane cellulaire.
- La bioaccumulation représente la résultante entre les composés qui ont pu entrer au sein de l'organisme (biodisponibilité) et le processus d'excrétion.
- La minéralogie a un impact sur la spéciation de l'Uranium en milieu naturel.
- La spéciation a un impact certain sur la biodisponibilité.
- Les organismes accumulateurs sont des acteurs majeurs dans les études de bioaccumulation.
- Deux voies d'accumulation existent, la voie directe et la voie trophique (par l'action de nutrition).
- Le *Chironomus* permet d'évaluer l'impact à l'interface eau-sédiment.
- Les résines utilisées dans les DGT permettent de sélectionner les espèces d'Uranium. Il pourrait donc être envisagé de pallier l'utilisation d'organisme à l'aide des DGT.

Chapitre III – Approche in situ : Etude de la biodisponibilité à partir de données de terrain en contexte post-mines

1 Objectif

Bien que difficilement généralisable, une campagne de terrain est la seule alternative permettant une bonne compréhension des processus naturels à l'échelle locale. Le but de cette campagne est la création d'une base de données complète sur le comportement de l'Uranium en contexte post-mine sur le site de Bois-Noirs-Limouzat (BNL). En effet cette étude présente à la fois des résultats géochimiques vis-à-vis de l'interaction entre l'eau et les sédiments mais aussi une approche écotoxicologique par l'utilisation de capteurs passifs et de bio-indicateurs.

2 Campagne de prélèvement sur le site de Bois-Noirs-Limouzat

Dans le cadre de cette étude, trois campagnes ont été réalisées, la première afin de prendre connaissance du site en août 2015, la suivante en avril 2016 pour tester le système DGT/DET, et la dernière en mai 2016 afin de caractériser le milieu.

Trois points de prélèvement ont été retenus et sont présentés sur la Figure 17. Le premier point est situé à l'amont du site minier (référence pré-mine : [a]). Le deuxième point est au cœur du site minier [b] dans le conduit d'exhaure des travaux miniers souterrains ; notez que le canal d'exhaure présente une couche de sédiment importante (~20 cm). Deux autres points ont été observés au sein du site minier : traitement [b2] et bacs [b3], situés respectivement, après le traitement des eaux et après les bassins de rétention (station). Le dernier point est localisé après la station de traitement [b2] et les bassins de rétention [b3], à l'aval, dans la zone de mélange : [c]. Les points [b2] et [b3] interviennent à deux moments distincts du circuit de traitement chimique mis en place sur le site à Bois-Noirs-Limouzat. Pour cette raison des différences de concentrations sont possiblement attendues.

Sur tous les points de prélèvements, ont été mesurés la composition physico-chimique des eaux (pH, Eh, température, O₂ dissous, conductivité), les concentrations en métaux dans les eaux de surface et dans les DGT. Les métaux ont également été analysés dans les sédiments, les DGT et des larves de chironomes prélevées sur les sites [a] et [b].

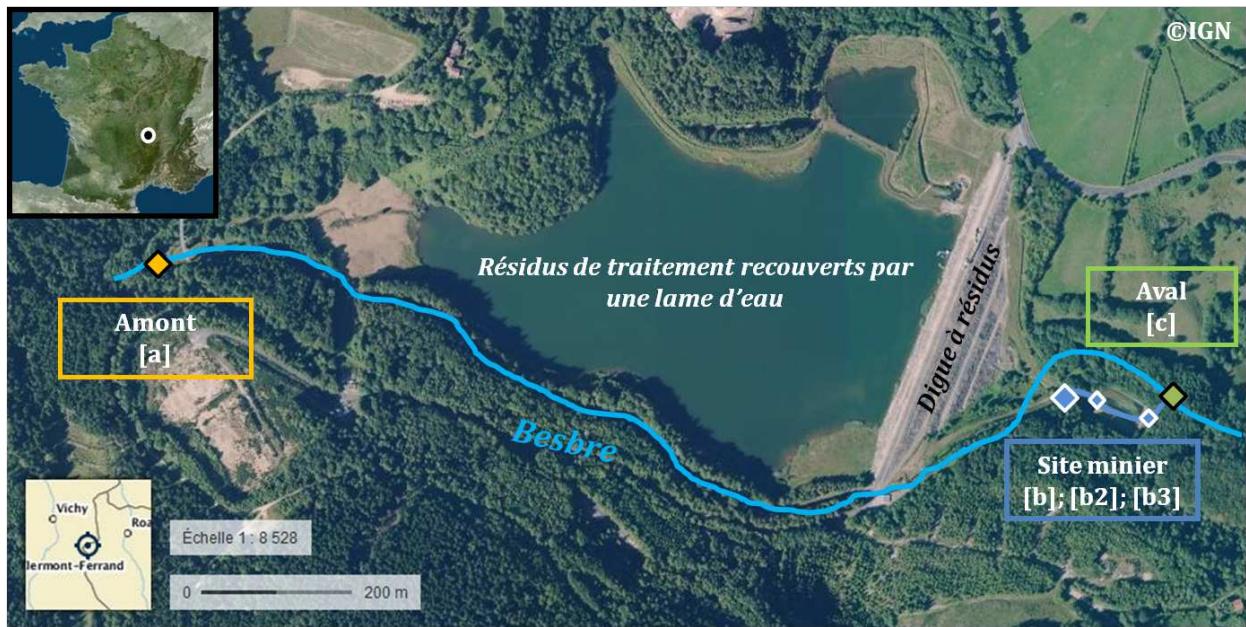


Figure 17 : vue aérienne de la mine Bois Noir Limouzat (France) source Geoportail@modifié. Le tracé de la rivière Besbre est positionné sur la carte.

L'article suivant (Husson *et al.*, soumis dans la revue scientifique *Chemosphere*) se focalise sur les points [a] et [b], respectivement nommés « upstream » et « conduit ». Dans la troisième partie de ce chapitre, les résultats sur le point aval [c] sont présentés et mis en perspective avec les points [a] et [b].

1 -----

2 **3 Article soumis dans *Chemosphere* : Environmental geochemistry**
3 **and bioaccumulation/bioavailability of Uranium in a post-mining**
4 **context – the Bois-Noirs Limouzat mine (France)**

5 **Angélique Husson^{1,3}, Martine Leermakers², Michaël Descostes³, Vincent**
6 **Lagneau¹**

7 ¹Centre de Géosciences, MINES ParisTech, PSL University, 35 rue St Honoré 77300
8 Fontainebleau, France

9 ²Analytical, Environmental & Geo-Chemistry (AMGC), Vrije Universiteit Brussels
10 (VUB), Belgium

11 ³ORANO Mining, R&D Dpt, Paris La Defense, France

12 *Keywords: Uranium, post-mining, bioaccumulation, bioavailability, DGT, Chironomus,*
13 *speciation, BCF, BSAF*

14 **Abstract**

15 Knowledge on the bioavailability of trace elements is essential in developing
16 environmental quality standards. The purpose of this study was to explore the
17 relationships between trace elements (in particular Uranium (U)) in sediments,
18 porewater and their bioaccumulation by Chironomus riparius on a Uranium mining site
19 and river sediments upstream of the mine. The mobility and speciation of U in sediments
20 was investigated using DGT with Chelex and DOW-Piwba as binding phases.
21 Geochemical modelling using CHESS provided insight on sorption behavior of U on
22 ironoxyhydrite (HFO) and aqueous speciation of U.

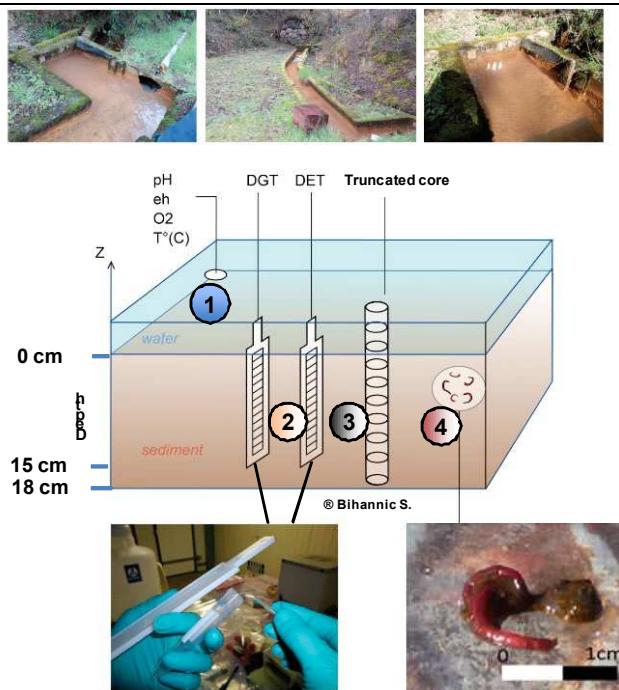
23

24 In the upstream site U concentrations found were 0.05 $\mu\text{mol g}^{-1}$ in surface
25 sediment, 0.84 nmol L⁻¹ in porewater and 2.4 nmol g⁻¹ in Chironomus riparius whereas

26 in the ferrihydrite deposits on the mining sites the concentrations found were up to 9.4
27 $\mu\text{mol g}^{-1}$ in surface sediment, $0.37 \mu\text{mol L}^{-1}$ in porewater and $0.684 \mu\text{mol g}^{-1}$ in in
28 Chironomus riparius. Despite the large differences in concentrations of U between the
29 two sites, sediment to dissolved partitioning coefficients, bioconcentration factor (BCF)
30 and biota sediment accumulation factors (BSAF) were very comparable. In the upstream
31 sediment binding of U to organic matter controls sorption and aqueous speciation of U,
32 whereas in the HFO rich sediments, sorption on HFO and the formation of HFO colloids
33 are the determining factors. The low BSAF factors and high BCF factors indicate that the
34 bioaccumulation is due to uptake from the dissolved phase. The DGT probes with
35 different binding resins provide information on the colloidal nature and lability of the
36 dissolved U species.

37

38 Keywords: Uranium, post-mining, bioaccumulation, bioavailability, DGT,
39 chironomus, speciation, BCF, BSAF



40

41

42 **I-Introduction**

43 The management of mining sites, mine tailings and waste rock forms an integral
44 part of mining operations. Mining companies have the obligation to monitor their sites
45 during and after the exploitation phase in coordination with local authorities. The
46 purpose of monitoring is to control the physico-chemical quality of the wastewater as
47 well as the impact on surface water, the quality of terrestrial ecosystems and the
48 groundwater downstream from the mine sites, in compliance with the Water
49 Framework Directive context (Directive 2000/60/EC). However, the natural
50 background levels of Uranium (3 ppm in the earth's crust: Bleise *et al.*, 2003) and its
51 strong interaction with the environment complicates the process of developing
52 environmental quality standards for Uranium.

53 Interactions between dissolved and particulate phases have a major impact on the
54 water composition throughout the system, both upstream and downstream of the mine
55 and within the mining site (underground mine, tailings and waste rock). In general, the
56 solubility and mobility of metals depends on the physico-chemical parameters of the
57 site, which determine the complexation in solution or sorption on the mineral surface
58 and precipitation reactions (Su *et al.*, 2018). These physicochemical properties have a
59 direct impact on the speciation of Uranium, and this has been studied in different mines
60 for more than 40 years (Langmuir, 1978; Bernhard *et al.*, 1998, Chautard *et al.*, 2017;
61 Wang *et al.*, 2019). The main effects are related to pH changes which controls the
62 dissolution and mobility of Uranium (Michard *et al.*, 1996). Acid mine drainage presents
63 the most acidic conditions (Collon *et al.*, 2005), therefore needs to be monitored to
64 consider potential remediation (Peng *et al.*, 2009). All these interactions are very
65 strongly related to local conditions, and thus difficult to generalise to any type of

66 geological substrate. Obtaining specific and consistent data is thus essential to
67 understand and quantify the interactions at a given site.

68 Moreover, the bioavailability of trace metals is strongly dependant on their
69 speciation and therefore also on local conditions (Crawford *et al.*, 2018). Complexes pass
70 through biological barriers with varying ease depending on the ligands present in
71 solution. Currently, for Uranium, there is no general consensus on which species are
72 considered bioavailable. In the past, UO_2^{2+} has been suggested as the main species
73 responsible for U toxicity to aquatic organisms (Markich, 2002). Beaugelin-Seiller *et al.*
74 (2009), however, identify four cationic or neutral aqueous complexes of Uranium as
75 bioavailable, i.e. UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ and $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, whereas Muller *et al.*
76 (2002) propose the integration of phosphate species. In contrast Croteau *et al.* (2016)
77 have shown that anionic uranyl dicarbonate species $(\text{UO}_2\text{CO}_3)^{2-}$ best predict U
78 bioavailability to *L. stagnalis* and that the uptake across cell membranes may occur via
79 anionic channels. Both field and lab studies have shown that U bioavailability generally
80 decreases with increasing pH, increasing Ca and Mg concentrations and in the presence
81 of dissolved organic matter (DOM) (Croteau *et al.*, 2016; Crawford *et al.*, 2018).

82 Chemical speciation analysis is a challenging task and current approaches favour
83 the development of in situ trace element sampling techniques, of which the method
84 based on diffusive gradients in thin films (DGT), developed in 1994 (Davison and Zhang,
85 1994) has become one of the most popular passive sampling techniques for the
86 assessment of labile metal species (Davidson, 2016; Menegario *et al.*, 2017; Drozdak *et*
87 *al.*, 2015). Although it has not been proven that DGT can actually measure the
88 bioavailable fraction, the DGT-measured concentrations consist of free metal ions,
89 simple inorganic complexes and labile organic complexes, whereas large colloids and

90 stable organic complexes are excluded. As such, the DGT samplers could become
91 interesting tools in the bio-environmental monitoring of trace metals due to their ease of
92 use (Vannuci-Silva *et al.*, 2017). In addition, for sediments, the mobility and
93 bioavailability of the sediment bound species have to be taken into account as total
94 metal concentrations are seldom a good indication of bioavailability and toxicity. Also
95 for sediments, the use of DGT probes have shown to reveal insight on metal
96 bioavailability, providing high resolution trace element fluxes from the porewater to the
97 DGT device (Zhang *et al.*, 1995; Zhang and Davison, 1999; Gao *et al.*, 2007; Stauber *et al.*,
98 2008; Leermakers *et al.*, 2016; Menegário *et al.*, 2017). Positive correlations have been
99 found between DGT metal fluxes and accumulation in chironomid larvae (He *et al.*, 2018;
100 Roulier *et al.*, 2008) and bivalves (Simpson *et al.*, 2012).

101 Alternatively, biomonitoring using indicator species such as benthic invertebrates
102 can be performed. These bioaccumulation measurements of metals have also been
103 shown to be better predictors of biological effects than concentrations in both the water
104 and sediment, because the physicochemical factors (e.g. temperature, pH, metal
105 speciation, and metal distribution) affecting metal bioavailability and toxicity in the
106 environment are accounted for within the organism (Borgmann, 2000). Chironomus
107 riparius (Diptera, Chironomidae) is a non-biting midge widely used in monitoring
108 programs and in ecotoxicity testing (Ristola *et al.*, 1999; Di Veroli *et al.*, 2012). Standard
109 OECD guidelines for sediment toxicity are also available for this species (OECD, 2004;
110 2010). Their aquatic larvae are widespread and can be found in almost all freshwater
111 and brackish water environments, even at very low oxygen levels (Wiederholm 1984;
112 Warwick *et al.*, 1990). Their extraordinary ecological range and environmental
113 sensitivity make them particularly useful for assessing and interpreting changes in

114 aquatic habitats (Warwick, 1980). Besides mortality of the species, growth retardation
115 and malformations are used as indicators of adverse effects (Di Veroli *et al.*, 2014).

116 Modeling is becoming increasingly important in the representation of geochemical
117 processes controlling rock-water interactions, with speciation software such as CHESS
118 (van der Lee *et al.*, 1998, 2003, 2009), PhreeqC (Parkhurst, 1995), MINTEQ (Davis and
119 Runnells, 1987; De Carvalho Filho *et al.*, 2017) or the Geochemist WorkBench (Bethke,
120 2007). These numerical models make it possible to reproduce natural processes such as
121 hydrological and geochemical conditions (Morin *et al.*, 1988), acid rain (Ouyang *et al.*,
122 2014) and sorption on iron oxides (Nekhununi *et al.*, 2017). Other models such as
123 WHAM (Tipping, 1994, Lofts and Tipping, 2011) have been used to measure metal
124 accumulation (Lind *et al.*, 2009, Leavitt *et al.*, 2011, Lofts *et al.*, 2015, Crawford and
125 Liber, 2015).

126 In this study, the CHESS speciation code developed at MINES ParisTech was used.
127 However, correct geochemical speciation calculations require a detailed
128 physicochemical and mineralogical characterization of the site from field data.

129 The objectives of the present study aims are: (i) to characterize the geochemical
130 and mineralogical composition of the sediments at the Bois-Noirs-Limouzat (BNL) site;
131 (ii) to analyse the distribution between porewater and sediment by DGT and classical
132 porewater sampling methods (iii) to apply a geochemical model to describe the
133 sediment-water interaction and speciation of Uranium; (iv) evaluate trace element
134 accumulation in the benthic invertebrate chironomus riparius and (v) evaluate the
135 relationship between trace element accumulation in the chironomids and
136 concentrations in overlying water, porewater and labile fraction.

137

138 **II-Material and methods**

139 ***1. Site description***

140 The study site is the former Uranium mine Bois Noirs Limouzat (BNL, 45°57' 57.1" N 3°43' 26.6" E) and is situated near Saint-Priest-la-Prugne (Department Loire) at an
141 altitude of 800 m (Figure 1). The Bois Noirs mountain has a semi-continental climate
142 with an average rainfall of 806 mm/year. This mining site was selected for the
143 geochemical characterization and bioavailability study because the indicator species of
144 interest *Chironomus riparius* was found in the sediments of the mine outlet conduit. In
145 addition, the water chemistry of this site has been intensively investigated previously
146 (Chautard *et al.*, 2017; Phrommavanh V. *et al.*, 2013).

148 **Geology**

149 As described by Cuney (1978), the Uranium deposit at Bois Noirs Limouzat (Forez
150 deposit) is located on a granite block. The soils dating from the Oligocene Tertiary have
151 been illustrated in BRGM maps (BRGM Map: Mayet-de-Montagne, 1978). The genesis of
152 BNL granite resulted from the anatexis of Uranium-rich sediments near granulite facies,
153 obtained under following conditions: 800°C, low partial pressure of H₂O. Magma was
154 then deposited along an East-West fault line in a non-metamorphic environment. It is a
155 complex genesis for this seam-type deposit. The BNL seam was formed by paragenesis
156 in several stages. Liquids associated with uraninite and bismuthinite are rich in CO₂ and
157 suggest the transport of Uranium by uranyl carbonate complexes in the case of Limousin
158 (Poty *et al.*, 1974). Uraninite (UO₂) and coffinite (U(SiO₄)_{1-x}(OH)_{4x}) are the two main
159 minerals with some secondary Uranium minerals such as meta-torbernite
160 (Cu(UO₂)₂(PO₄)₂·12 H₂O) (Chautard *et al.* 2017).

161

162 Operations

163 The Forez deposit is practically isolated and is in a large faulted structure (15 km
164 length by 100 m width). Uranium was discovered at BNL in 1951; it is still the the
165 highest known Uranium concentration in France (Cuney, 1978). From 1951 to 1980,
166 BNL was Forez's main activity site, serving as both a mining and ore processing site. This
167 site produced 7000 tons of Uranium from both underground mining works and open-pit
168 mine, corresponding to 90% of Forez's production (Chautard *et al.*, 2017).

169 Post-mining operations

170 Mining ceased in 1980. Pumping within the mine was stopped at the end of
171 January 1981, but water level rise was continually monitored by the COGEMA group
172 until September. The rise confirmed the very low permeability of the mountainous
173 structure. The site was then restructured. The mill tailings were stored under water
174 (Chautard *et al.*, 2017). All mine waters were collected and channelled to a water
175 treatment plant before being discharged into the Besbre River in compliance with
176 environmental standards.

177 **2. Sampling points**

178 The mine drainage water is transported through a conduit to the water treatment
179 plant. The presence of a sedimentation zone in the conduit (Figure 1b) forms favourable
180 conditions for the development of chironomid larvae. A sediment layer of over 25 cm
181 depth is formed in this section of the conduit.

182 In this sedimentation zone of the conduit surface water, sediments and
183 chironomids were collected in April and May 2016. Physico-chemical parameters were

184 determined in the surface water and in the sediments. DGT probes were inserted in the
185 sediments. A sediment core was taken for the determination of the composition of solid
186 phase and porewater and a separate core for Eh and pH measurements.

187 In addition, water and sediments were sampled on the Besbre River upstream of
188 the mining site (Fig 1a) and DGT probes were inserted in the sediments. In this
189 upstream sampling point, a sedimentation zone exists, accumulating organic matter
190 from litterfall. In this zone, chironomid larvae were also found.



191
192



193

194 **Fig 1: Bois Noirs Limouzat mine (France). Geoportail® source modified. The Besbre River is shown on the**
195 **map and location of sampling sites: [a] Upstream [b] Conduit (TBO).**

196 **3. Sampling and sample handling**

197 **Surface water and sediment**

198 The upstream point of the Besbre river was sampled in the river bend upstream of
199 the mining site (Fig 1a). The mine drainage conduit was sampled at approximately 40 m
200 from the underground mine outlet (Fig 1b). Physico-chemical parameters such as pH, Eh,
201 dissolved O₂, conductivity and temperature were measured *in situ* (VWR MU 6100H and
202 WTW 3430 portable multi-parameter instruments).

203 Surface water, overlying the sediments, were sampled using a syringe and
204 immediately filtered through a 0.45 µm syringe filter (Chromafil) and collected in
205 polyethylene tubes (Sarstedt) for major and trace elements and anions, and in glass
206 bottles for dissolved organic carbon (DOC). Samples for major and trace elements were
207 acidified to 1 % HNO₃, samples for DOC were acidified to 1 % H₃PO₄ and samples for
208 anions were stored unacidified at -18°C.

209 Sediment cores were sampled by inserting plexiglass tubes into the sediment. The
210 cores were sectioned in a glove bag under N₂ atmosphere to avoid oxidation. A fraction
211 of the overlying water was sampled for analysis and filtered on a 0.45 µm syringe filter
212 in the glove bag (N₂ atmosphere; Captair field pyramid, Erlab, France). The remaining
213 overlying water was discarded and the sediment was cut in 2 cm intervals and
214 transferred to centrifuge tubes (2 tubes per section). After centrifugation for 15 min at
215 3000 rpm, sediment and porewater were separated in the glove bag, and the porewater
216 filtered on a 0.45 µm syringe filter and transferred to a polyethelene (PE) tube. The
217 porewater sampled was further subdivided in a fraction for major ions and trace metals
218 (acidified with 50 µL of concentrated HNO₃), a fraction for analysis of anions (stored
219 at -18°C) and a fraction for DOC analysis (acidified with 30 µL of concentrated H₃PO₄).
220 The solid fraction (2 bottles for each section) were stored at -18°C.

221 A separate core was taken for redox and pH using a core with predrilled holes at
222 1 cm intervals covered with take. pH and redox were measured by inserting the
223 electrodes in the holes. A combined Pt- Ag/AgCl, 3M KCl electrode was used for redox
224 and a combined glass electrode for pH measurements.

225 **Sampling of Chironomids**

226 Chironomids were not detected in April but were present abundantly in May 2016.
227 From the bulk sediments the larvae were collected with a tweezer, rinsed with Milli-Q
228 water and placed in ethanol. The larvae were transported to MINES ParisTech,
229 Fontainbleau where they were further subdivided in a fraction for metal analysis and a
230 fraction for species identification and morphology (size and weight). In the Conduit
231 sediments, two PE tubes, containing 20 and 24 individuals, respectively were kept for
232 trace element analysis. In the Besbre sediments the two tubes for metal analysis
233 contained 35 and 15 individuals.

234 **Diffusive Gradients in Thin Films (DGT)**

235 Polyacrylamide (PAM) diffusive gels with thickness 0.8 mm were prepared according to
236 Zhang and Davison (2000). The gels contained 15 % acrylamide solution (Merck) and 0.3%
237 patented agarose derived cross-linker (DGT Research Ltd. Lancaster). N,N,N',N'-
238 tetramethylenediamine (TEMED) was used as a catalyst and 10 % ammonium persulphate
239 (Merck) as an initiator for polymerization. The diffusive gels were stored in a 0.01M NaNO₃
240 solution prior to use.

241 PAM binding gels with a thickness of 0.4 mm were prepared with either 2 g Chelex-
242 100 resin (Biorad), 1 g DOW PIWBA (a polyphenol impregnated anion exchange resin).
243 Chelex-100 resins were prepared according to Zhang and Davison (2000) and the DOW
244 PIWBA resin according to Drozdzak *et al.* (2016a, b).

245 DGT sediment mouldings, obtained from DGT Research Ltd., were washed with 5% HNO₃
246 for 24 h and then rinsed three times with MilliQ water before use. Polyvinylfluoride (PVDF)
247 0.45 µm filters (Durapore, Millipore) filter sheets were cut to the appropriate size and were
248 washed with 5% HNO₃ for 24 h and then rinsed three times with MilliQ water before use.
249 The loaded devices were stored in zip-lock bags containing 1-2 mL of 0.01M NaNO₃. Before

250 deployment of the sediment probes, DGT probes were de-oxygenated by inserting them in
251 a 0.01M NaCl solution and purging with nitrogen gas for 24 h. The probes were deployed in
252 the sediment for 24 h. After retrieval, the probes were rinsed with MilliQ water and stored
253 in zip-lock bags at 4°C until treatment in the lab.

254 The filter, diffusive gel and resin gel were cut out of the window of the DGT probes with a
255 Teflon coated raison blade; the filter and diffusive gel were removed and the resin gel was
256 cut into 10 mm intervals using a Plexi-glass gel cutter. Blank DGT went through all previous
257 described steps including casting, probe construction, deoxygenation except from
258 deployment step. Elution was carried out for the different resins as described in *et al.*
259 (2016a). Chelex resin gel was eluted in 1 mL 1M HNO₃ for 24 h; and DOW PIWBA with
260 1 mL concentrated HNO₃ at 70°C overnight. After elution the samples were further diluted
261 to 10 mL and the resin gel removed before analysis by ICPMS.

262 The mass of metal accumulated on the resin gels (M) was calculated taking into account
263 the measured concentration by ICPMS (C_e), the volume of the gel (V_g), the total elution
264 volume (V_e) and the elution factor (f_e).

$$265 M = \frac{C_e(V_g + V)_e}{f_e} \quad (1)$$

266 The DGT labile concentration was calculated using the equation:

$$267 C_{DGT} = \frac{M \Delta g}{D t A} \quad (2)$$

268 With M, the mass of the analyte on the binding gel (g or mol), Δg (cm) the thickness of the
269 diffusive gel and filter, D the diffusion coefficient of the analyte in the diffusive gel cm⁻² s⁻¹),
270 t the deployment time (s) and A the area of the exposure window (cm²).

271 The diffusion coefficients were taken from Drozdak *et al.* (2016a), and corrected for
272 temperature using the Stokes-Einstein equation (Zhang and Davison, 1999).

273 **4. Laboratory Analyses**

274 **Sediment treatment**

275 The wet sediments were weighed (for the determination of the water content) and
276 lyophilized (Leybold Lyovac) and weighed again. Water content was determined by the
277 weight loss during lyophilization plus and the amount of porewater retrieved by
278 centrifugation. The sediments were sieved on a 2 mm sieve and grinded in a mechanical
279 mortar (Fritz Pulverizette).

280 **Sediment digestion for total metal analysis**

281 The dried and grinded sediments were digested in Teflon vessels in a microwave
282 oven (Anton Parr Multiwave Go) using a mixture of HF/HNO₃ and HCl followed a H₃BO₃
283 digestion step, in accordance with EPA Method 3052. To 0.15 g sediment 4 mL HF, 6 mL
284 HNO₃ and 2 mL HCl were added and the mixture heated to 180°C. A program consisting
285 of a 15 minute ramp time to 180°C, followed by a hold time of 15 minutes at 180°C was
286 used (Anton Parr Multiwave Go). After cooling, 30 mL 4% H₃BO₃ was added to the
287 vessels to complex the remaining HF and the sample heated in a second step to 120°C
288 (ramp time 10 min., hold time 5 min.) The solutions were then transferred to PE bottles.
289 In each digestion set (12 vessels) at least one blank and one reference sample was
290 included.

291 **Digestion of chironomid larvae**

292 The samples of the larvae, containing a known number of individuals were
293 weighed and transferred to Teflon (PFA) digestion vessels and digested following EPA

294 Method 3052, using 1 mL concentrated HNO_3 (Merck, suprapur) and 100 μL H_2O_2
295 (Merck, suprapur) in a CEM microwave oven (Mars 5) and heated to 120°C using a
296 temperature controlled program: 8 minutes ramp to 70°C, 8 minutes hold at 70°C,
297 8 minutes ramp to 100°C, 8 minutes hold at 100°C, 8 minutes ramp to 120°C, 20 minutes
298 hold at 120°C and 10 minutes cool down. After cooling, 8.9 mL MilliQ water was added
299 and the sample transferred to a PE tube.

300 **Analytical methods**

301 A sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (SF-ICPMS) Thermo
302 Element II was used to measure the concentrations of trace elements. Indium was added as
303 internal standard (final concentration 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Quantification of trace metal concentrations
304 was based upon calibration curves prepared from multi-element (Merck) or single element
305 (Johnson Matthey Specpure) standard solutions. Blanks and standard references materials
306 were included in each digestion batch to verify the accuracy of the extraction method. For
307 the analysis of sediment, the standard reference material MESS (river clay sediment) was
308 used. For the biological samples, DORM-4 (dogfish muscle tissue) was used. For the surface
309 water and porewater samples, the reference samples SLRS-4 (river water) and NIST-1640a
310 were used as QC samples. All elements analyzed were within the specified ranges with
311 recoveries ranging from 95-105 %.

312 Major elements were analyzed by ICPAES (Iris, Thermo Jarell Ash). Ytrium and gold
313 (1 ppm) are used as internal standards. Reference materials SW1 (surface water level 1),
314 SW2 (surface water level 2) and MESS-3 (river clay sediment) are used as quality control.

315 Cl^- and SO_4^{2-} were analyzed by ion chromatography (Dionex DX 500) and silicate
316 (SiO_4^{4-}), nitrite and nitrate ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$) and phosphate (PO_4^{3-}) were determined by

317 colorimetry (QuAatro Seal Analytical). The reference material ION-96 (NRCC) is used as
318 quality control.

319 Organic carbon and nitrogen (POC/PN) in sediments measured using a mass
320 spectrometry after removal of inorganic carbon by HCl (Thermo Delta V coupled to
321 ThermoFlashAnalyser). Sucrose and ammonium sulphate are used as standards and
322 MESS-3 as quality control sample.

323 Dissolved organic carbon (DOC) is measured by mass spectrometry (HiPerTOC,
324 Thermo) and DIC by mass spectrometry (Nu Instruments). Sodiumbicarbonate is used
325 as a standard and ION-96(NRCC) as QC sample.

326 **Species characterization of chironomids**

327 Identification of the species was performed at the Zoologische Staatssammlung
328 Munich by Dr. Martin Spies. At MINES ParisTech, the morphology of the larvae was
329 investigated using a video microscope.

330 **5. Data processing**

331 **Bioconcentration factor (BCF)**

332 The bioconcentration factor (BCF) (Van Hattum, 1989; 1991; Thomann, 1995)
333 expresses the transfer of a chemical compound from the environment to the biota
334 exclusively through processes related to respiration and membrane transport and is
335 calculated as follows:

$$336 \quad BCF = \frac{[Metal]_{BIOTA}}{[Metal]_{WATER}} \quad (3)$$

337 **Biota sediment accumulation factor (BSAF)**

338 BSAF makes it possible to measure the transfer of a compound *from sediment to*
339 *the biological matrix*. It can be calculated for sentinel species living within the sediment.

340 It is derived from the *ratio* between pollutant concentrations in the organism and
341 concentrations present in the sediment (Van Hattum, 1989; 1991; Thomann, 1995;
342 2009):

343
$$\text{BSAF} = \frac{[\text{Metal}]_{BIOTA}}{[\text{Metal}]_{SEDIMENT}} \quad (4)$$

344 **Speciation calculation**

345 The CHESS geochemical speciation code (Van der Lee, 1998), developed at MINES
346 ParisTech, was used to calculate the speciation of Fe and U in sediment and porewater,
347 in particularly the sorption of Uranium in the sedimentary phase along the vertical
348 sediment profile. The goal was to determine if the iron oxides controlled the sorption
349 mechanism along the profile. The speciation calculations make use of the
350 thermodynamic database developed by Orano Mining. Based on EQ3/6 (Wolery, 1992),
351 it incorporates and ensures consistency of a large amount of sorption data from the
352 literature. The sorption of Uranium found in the sediments of the drainage conduit could
353 be simulated by the surface complexation model of Dzombak and Morel (1986, 1987). A
354 more specific appendix explains the procedure for designing a sorption model
355 representative of the natural environment (Supplementary Material 1: chemical
356 speciation and sorption modelling). The CHESS speciation code was also used to
357 describe the aqueous speciation of Uranium.

358 **III-Results**

359 **1. Surface water composition**

360 The physic-chemical parameters and major and trace constituents of the surface waters
361 at the two sampling points measured in May 2016 are shown Table 1 Concentrations are
362 very comparable to the data for April 2016 (Table SI 3). The surface water of the Besbre
363 stream is well oxygenated, with a circumneutral pH and low conductivity. The Conduit

364 water receiving mine drainage water has a low redox potential and low oxygen content.
365 The Conduit water is highly enriched in Fe and U and also enriched in other trace metals
366 (Sr, Mo, Cs, Ba, Mn and As). The Conduit water combines anoxic drainage water from the
367 underground mine, with water from the surface mine and rainwater. Under the physico-
368 chemical conditions prevailing, Fe^{2+} is unstable and is oxidised to $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ and
369 precipitates. Other trace elements will adsorb to the iron-oxides during the
370 precipitation. These precipitates form the sediments found in the Conduit.

371 ***2. Sediment composition***

372 Composition of major and trace elements as well as organic carbon in the
373 upstream and conduit sediments, is given in and 3 a; Table SI2, Table SI 4. The sediment
374 of the upstream point (Fig2) consists of a 4 cm organic rich upper layer (13 % organic C
375 in top 2 cm layer) and beneath this layer the sediment is predominantly coarse sand.
376 The coarse sand was composed mainly of quartz ($\text{Si} = 10^{-2}$ mol/g; 30 %) and
377 aluminosilicate minerals (aluminium and potassium $>10^{-3}$ mol/g; 20 %). Iron
378 concentrations vary between 1.3×10^{-4} and 4×10^{-4} mol/g and account for less than
379 5 weight %. The organic rich surface sediments were enriched in Fe, Mg, Ca, P and Mn
380 and all trace elements relative to the sandy sediments. The concentrations in the sandy
381 sediment can be regarded as regional background concentrations.

382 The conduit sediment (Fig 3) contains mainly iron-oxide (up to 7.1 mmol/g (40 %
383 Fe) at the surface and decreases to 4 mmol/g (22 % Fe) at 16 cm depth), consistent with
384 the presence of hydrous ferric oxide (HFO). The characterisation of the sediment by
385 sequential extraction techniques (Leermakers *et al.*, 2018) as well as by XRD and near
386 infrared spectroscopy, Institute of Environmental Chemistry and Materials, University of
387 Poitiers indicated that it was predominantly ferrihydrite (Fe(OH)_3). The sediment and

388 has a minor sand fraction in the surface sediment which increases with depth (6 % Si at
389 the surface and 16% (5 mmol/g) Si at 16 cm depth).

390 Ca concentrations are constant in the upper sediment and decreases beneath 8 cm
391 depth ($<10^{-4}$ mol/g). The sediment has high water content (91 % in the surface
392 sediment and 80% at 16 cm depth). Organic carbon ranges from 3 – 5 %, with a slightly
393 higher fraction in the top 8 cm. This evolution of the major constituents is consistent
394 with the presence of detrital minerals coming from the geological environment: quartz,
395 calcite, and feldspar.

396 Regarding the enrichment in trace elements compared to the upstream sediments,
397 the sediments of the canal are enriched in U ($>10^{-5}$ mol/g), As, Mo ($> 10^{-6}$ mol/g) as
398 well as in Cu and Zn; whereas the concentration of the other trace elements are
399 comparable or lower than the upstream sediments. Uranium concentrations in the
400 conduit sediments decrease from 9.2 μ mol/g at the surface to 4.2 μ mol/g at 10 cm depth
401 and then show a subsequent increase to 12 μ mol/g at 16 cm depth whereas the
402 elements Al, Cs, Pb, Cr, V, Cr, Ni, Cu, Zn show an increase at depths > 8 cm as the mineral
403 fraction increases (Fig3).

404

405

406

Table 1: Composition in major ions and trace metals (mol/L) of surface water in BNL Conduit TBO in May 2016 (BNL2).

Samples	Date	Eh (mV/SHE)	pH	O ₂ (mg/L)	Temp (°C)	EC (µS/cm)	DOC µM
BNL2- upstream	25/05/2016	578	6.9	10.9	7.5	24	504
BNL2- Conduit	25/05/2016	310	6.7	1.9	12	201	443

407

408

Samples	Date	Major ions (mol/L)													
		F	Cl	NO ₂	Br	SO ₄	NO ₂ +NO ₃	NH ₄	PO ₄	Si	Ca	K	Mg	Na	CIT
BNL2- upstream	25/05/2016	<DL	4.8E-05	<DL	<DL	1.9E-05	2.8E-05	<DL	1.5E-07	9.0E-06	3.5E-05	2.0E-05	1.6E-05	8.3E-05	2.1E-03
BNL2- Conduit	25/05/2016	1.0E-05	4.7E-05	<DL	<DL	3.2E-05	4.3E-06	1.9E-06	7.3E-08	7.8E-05	7.3E-04	3.6E-05	1.6E-04	2.0E-04	2.9E-03

409

410

Samples	Date	Trace metals (mol/L)											
		Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Cs	Ba	Pb	Bi	U	Al	V
BNL2- Upstream	25/05/2016	1.6E-07	1.6E-10	4.7E-10	2.3E-10	2.3E-10	3.8E-10	4.6E-08	3.7E-10	7.8E-12	4.3E-10	2.0E-06	2.2E-09
BNL2- Conduit	25/05/2016	1.8E-06	1.2E-08	6.4E-10	1.6E-10	6.0E-10	2.7E-09	2.8E-07	1.1E-10	1.0E-11	4.0E-07	2.2E-07	1.3E-09

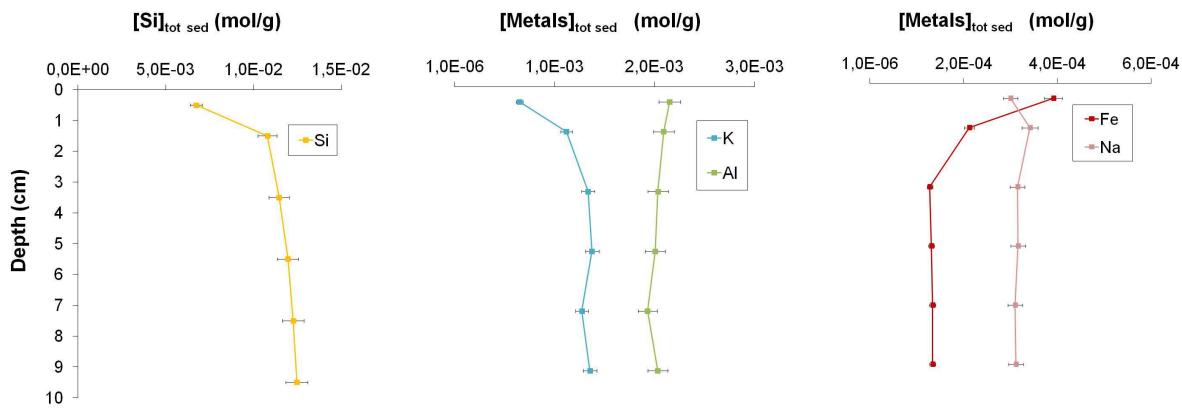
411

412

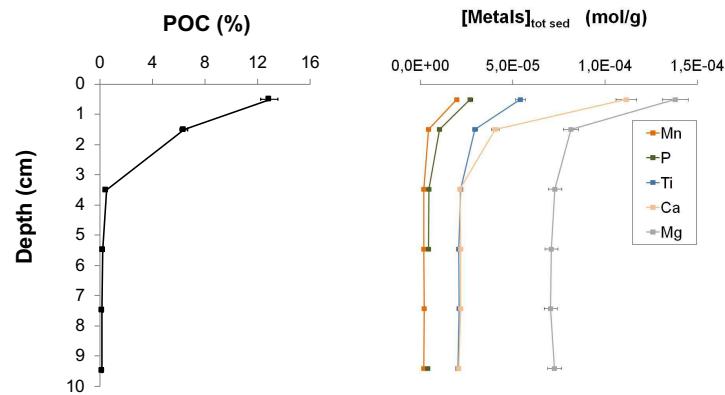
Samples	Date	Trace metals (mol/L)								
		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se
BNL2- Upstream	25/05/2016	1.7E-09	2.9E-08	6.7E-07	3.6E-10	1.1E-09	1.9E-09	1.3E-08	5.8E-09	5.8E-10
BNL2- Conduit	25/05/2016	1.7E-09	3.8E-06	1.9E-05	1.2E-09	2.4E-09	9.0E-09	8.7E-09	1.6E-07	9.8E-08

413

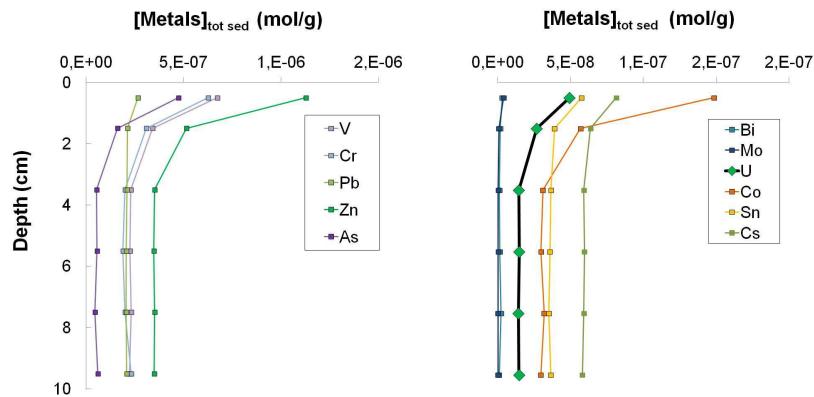
414



415



416



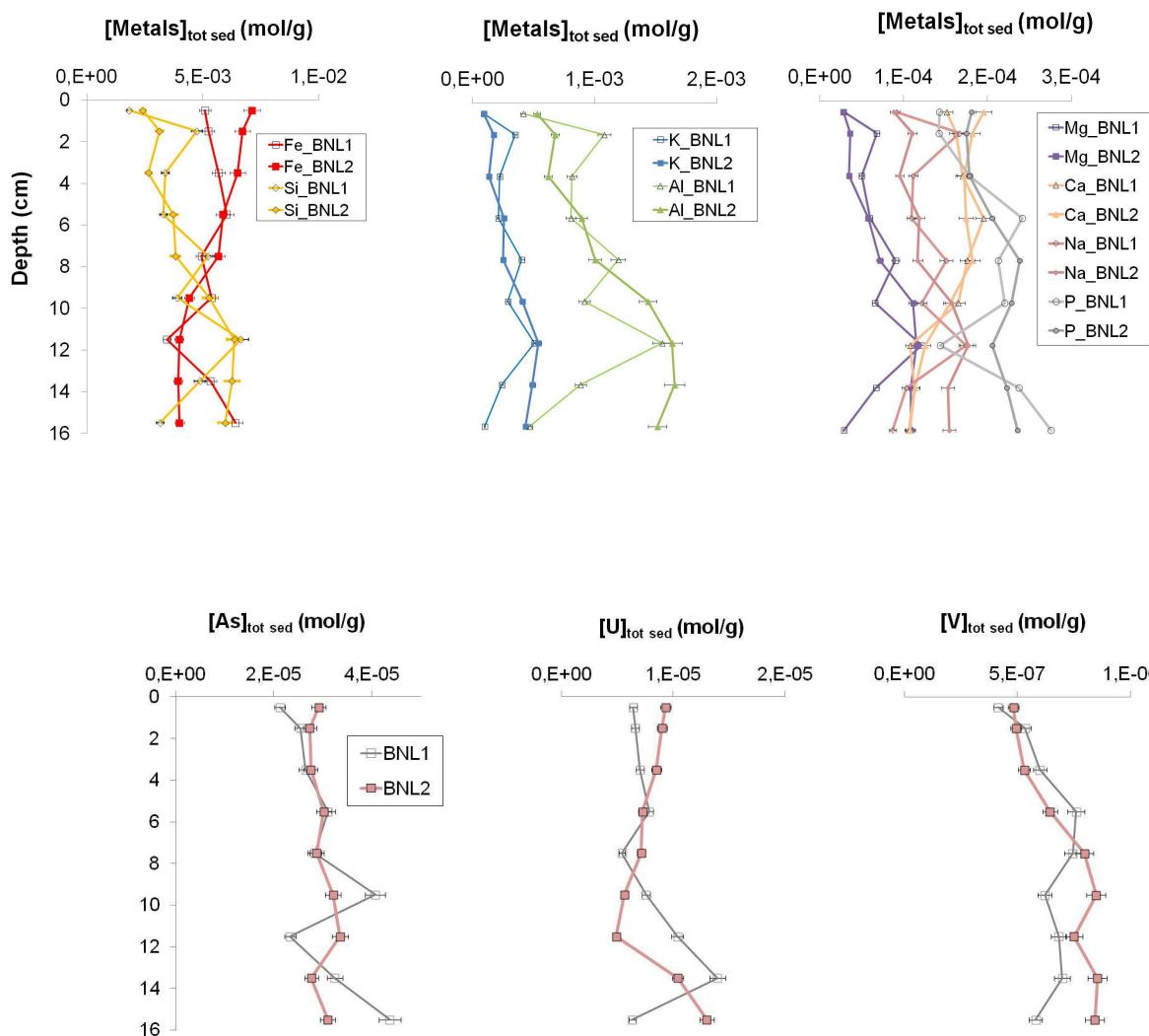
417

418

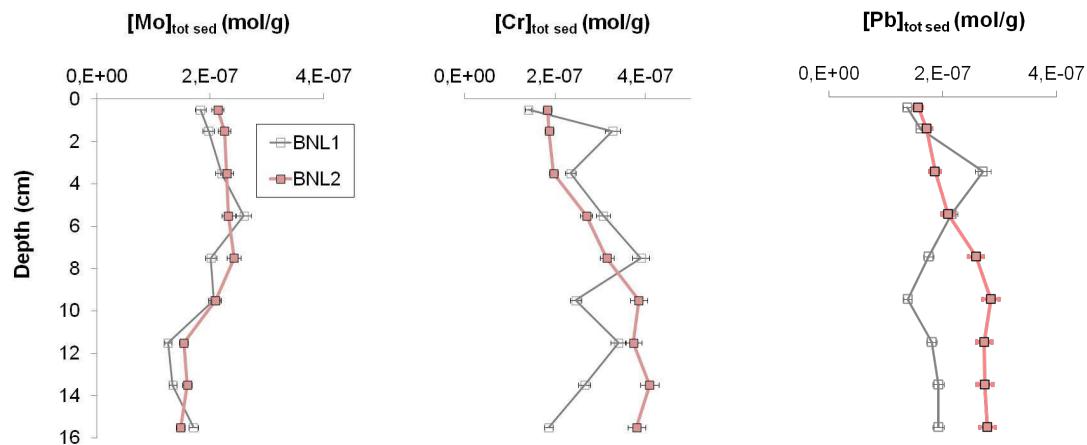
419

Fig 2: Concentrations of major and trace elements (mol/g of dry sediment) and organic carbon (POC, %) in a sediment core of the Besbre river upstream of the mining site.

420



421



422

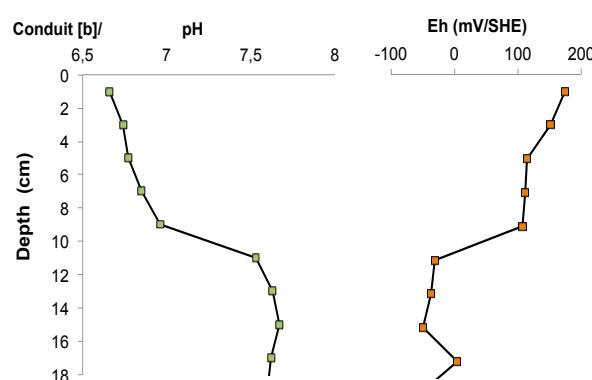
423 **Fig 3: Concentrations of major and trace elements (mol/g of dry sediment) in a sediment core collected in**
424 **BNL_Conduit in May 2016 (BNL2).**

425

426

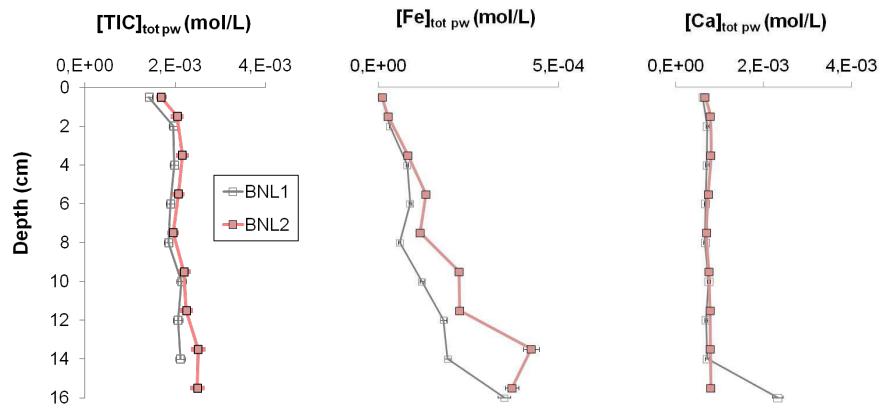
427 **3. Porewater profiles**

428 Porewater concentrations of major and trace elements are shown in Fig 4 and
429 Table SI5. Only for the Conduit sediments a complete vertical profile could be made. For
430 the upstream station only, sufficient amount of porewater could be extracted by
431 centrifugation in the top layers and pH and redox profiles could not be performed due to
432 the sandy nature of the sediments. For the Conduit sediment, an important decrease in
433 concentration of Fe is observed between surface water and overlying water (18 μM to
434 9 μM) due to the precipitation of Fe-oxide. Concentrations of U and As also decrease in
435 the overlying water and upper section of the sediments relative to the surface water due
436 to rapid adsorption on the freshly precipitated Fe oxides. pH and redox potential (Eh) in
437 the sediments are shown in Fig 4. The redox potential shows a decrease from
438 150 mV/SHE to 100 mV/SHE in the top 8 cm followed by a sharp decrease between 8
439 and 10 cm depth to a value of -30 mV/SHE and remains relatively stable beneath this
440 depth. The sharp Eh decrease between 8 and 10 cm is associated with an increase in pH
441 from 6.8 and the surface to 7.6 below 8 cm depth. Fe concentrations in the porewater
442 increase from 9 μM in the overlying water to over 350 μM at 16 cm depth. Similarly, U
443 and As concentrations ($> 10^{-7}$ mol/L), as well as Mo, V and Cr increased beneath 8 cm
444 whereas at the deepest profile point at 16 cm significantly lower concentration were
445 observed for all these elements.

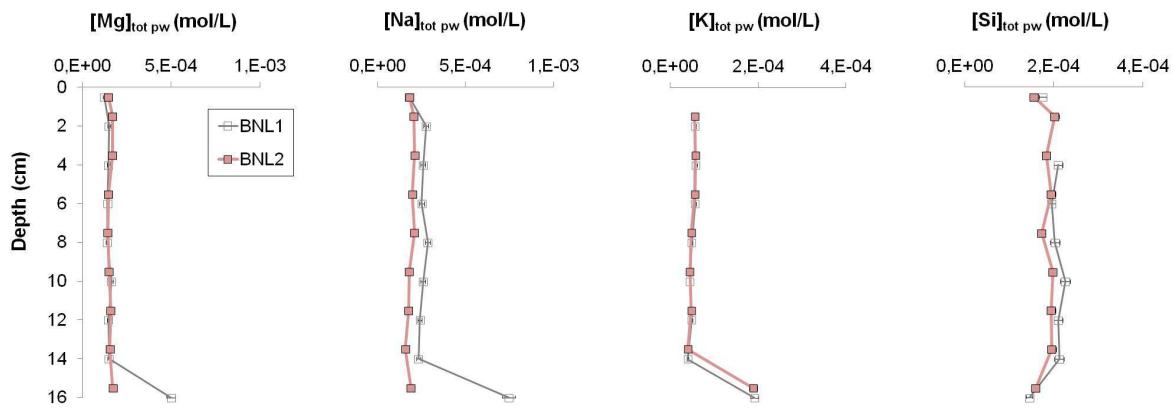


446

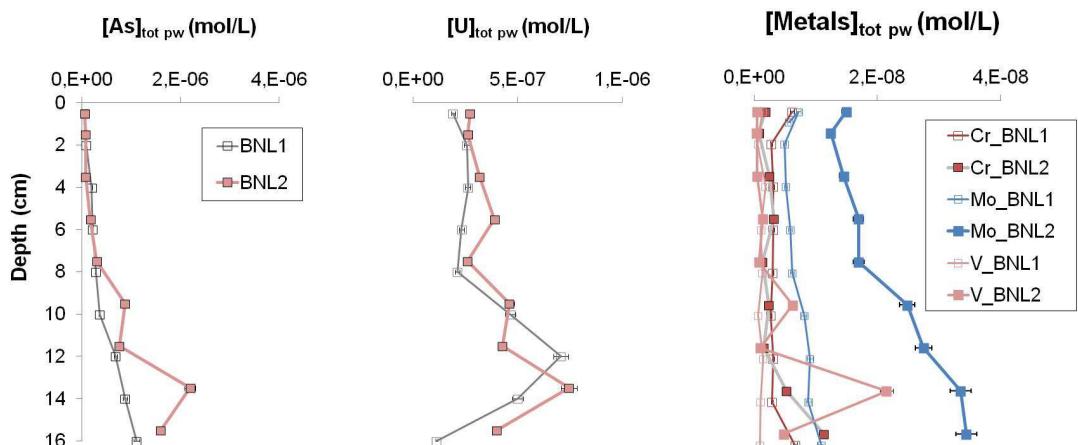
447



448



449



450 **Fig 4: Trace metal concentrations (mol/L, log scale) in pore water of Conduit sediments collected in April**
 451 **2016 BNL1- May 2016 BNL2 campaigns.**

452

453

454

455

4. DGT porewater profiles

456

457

458

459

460

461

462

463

464

465

466

467

468

469

470

471

472

473

474

475

476

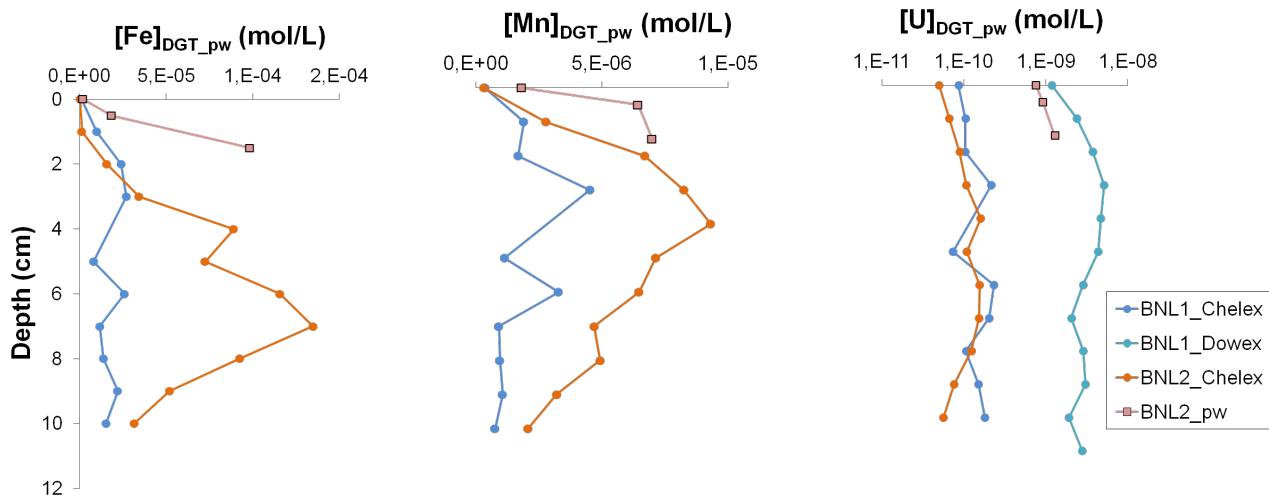
477

478

479

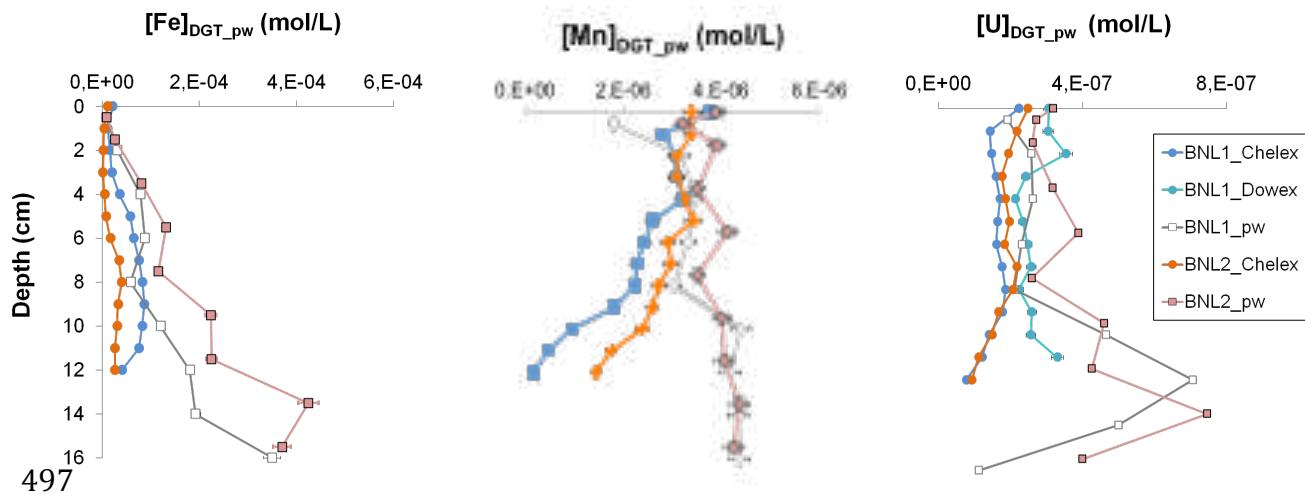
DGT porewater profiles were determined using Chelex binding resin both in April and May 2016 as well as DOW PIWBA for U in April 2016 (Fig 5). In the upstream station porewater profiles by centrifugation were only made in April and could only be performed in the top 4 cm where sufficient porewater could be extracted. DGT profiles of the redox sensitive elements Fe and Mn show typical profiles corresponding to their successive remobilisation as they are used as terminal electron acceptors in the degradation of organic matter (Thamdrup, 2000). The reduction of Mn⁴⁺ and release of Mn²⁺ starts from 0-1 cm depth, whereas Fe³⁺ starts from 1-2 cm depth. The fluxes are higher in May compared to April, which may be due to the higher temperatures and increased decomposition rates. Concentrations of Fe and Mn obtained by centrifugation are somewhat higher but follow the same trend. This can also be due to a shift in the redox profile between the core taken for centrifugation and the DGT pistons. Beneath 4 cm, the concentrations of Mn and Fe decrease. As the sediment is very sandy beneath 4 cm, this cannot be attributed to the formation of sulphides, but can be explained by the downward diffusion of dissolved Fe and Mn and the formation of carbonate minerals (Herndon *et al.*, 2018). U concentrations are low in surface water and porewater of the upstream station (<4 nM). The DGT Dow U profile shows an increase from 0.15 nM to 4 nM at 4 cm depth followed by a slight decrease and stable concentrations below 6 cm. The concentrations are comparable to the April porewater concentrations. DGT-Chelex concentrations are much lower (around 0.03 nM) both in April and May, show little vertical variations and only account for approximately 4 % of the total dissolved U concentrations, also in the overlying water, indicating the presence of U species which are non-labile, probably due to a strong complexation of U with DOC (data in Fig. 5a presented in log scale for U).

480 In the Conduit sediments, DGT Fe concentrations account for 100 % of the
481 dissolved Fe at the surface and decrease to 20 % at a depth of 12 cm in April and 7 % in
482 May. The increase in concentration at a depth of 8 cm in the porewater profile obtained
483 by centrifugation is not observed in the DGT Fe profile. On the contrary, a decreasing
484 trend is observed. The same pattern is observed for DGT, Mn and U. The U-DGT Chelex
485 concentrations decrease from 80 % of the dissolved U at the surface to 20 % at a depth
486 of 12 cm. This fraction is significantly higher than that observed for the upstream
487 sediments. U-DGT DOW Piwba concentrations are higher than Chelex and show a
488 decrease from 80 % at the surface to 55 % at 12 cm depth but do not show a
489 concentration decrease from 8 to 12 cm. As anion exchange resin the DOW resin has a
490 higher affinity for the U species and can efficiently bind U-carbonate complexes
491 (Drozdak *et al.*, 2016). The decrease in DGT-Chelex labile Fe, Mn and U is linked to an
492 increase in pH and an increase in dissolved carbonates. The difference between the total
493 dissolved (<0.45µm) U concentrations and U-DGT-DOW can be attributed to the U
494 fraction which is present as colloidal species, which either do not pass the diffusive
495 layer, or are not labile.



496

A: upstream



497

b: conduit

499 **Fig 5: Fe, Mn and U concentration in the porewater in . a) upstream sediments b) conduit sediments obtained
500 by centrifugation (pw) and by DGT-Chelex and also by DGT-DOW-PIWBA for U: April 2016 BNL1- May 2016
501 BNL2 campaigns**

502 5. Metal accumulation in Chironomidae

503 Larvae collected in the field were identified as *Chironomus riparius*, a very common
504 insect in Europe, a diptera of the Chironomidae family. The 50 larvae (divided in two
505 batches) from the upstream station had an average length of 1.2 cm and an average
506 weight of 0.99 ± 0.21 g, whereas the larvae from the conduit had an average length of 1.5
507 ± 0.1 cm and an average weight of 0.73 ± 0.07 g. The chironomids in conduit was taller

508 and indicates that the conduit is a pleasant context for *Chironomus riparius*
 509 development. Morphological analysis showed no malformations of the larvae of the
 510 conduit. Trace element concentrations in the larvae are shown in Table 2. The
 511 chironomids in the conduit have a higher concentration of Fe, U, As and Mo compared to
 512 the upstream station, whereas the concentrations of the other elements are comparable
 513 or higher in the upstream station.

514 **Table 2: Metal accumulation in Chironomids (µg/g) in May 2016 (BNL 2).**

	Sr	Mo	Cd	Cs	Ba	Pb	Bi	U	Al
µg/g									
upstream	18,65	0,24	2,61	0,33	81,7	5,22	0,08	0,57	1050
conduit	8,21	2,15	0,32	0,14	22,8	0,97	0,09	163	154
µg/g									
upstream	1,24	0,98	69,45	1691	1,05	0,69	26,4	154	6,50
conduit	1,67	0,44	20,68	34008	0,24	0,33	44,5	73,01	115

515

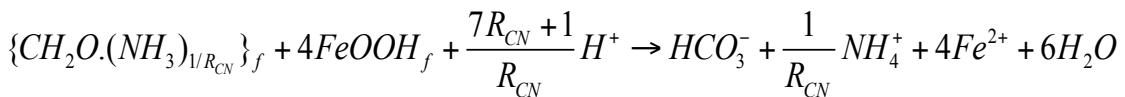
516 **IV.Discussion**

517 **1. Geochemistry in the sediments of the drainage conduit**

518 The anoxic, iron-rich mine effluents are oxidised in the conduit once they come in
 519 contact with air, resulting in the precipitation of iron oxy-hydroxides (ferrihydrite, FOH)
 520 which is typical in a mining environment. The relatively slow oxygenation kinetics result
 521 in an FOH deposition over the entire length of the conduit. The high concentrations of
 522 iron and arsenic in solution is related to the oxidative dissolution of pyrite and
 523 arsenopyrite from the geologic setting. The pH remains close to neutral despite the
 524 oxidation due to the presence of a carbonate buffer.

525 In the sedimentation zone of the conduit (Fig 1b), the flow is very limited resulting
 526 in the settling of the ferrihydrite particles. This area also receives organic matter and

527 minerals from runoff and litterfall. A sediment layer of about 25 cm is formed. The redox
528 potential in the sediment shows a sharp decrease from 100 mV/SHE to -30 mV/SHE at
529 8 cm depth accompanied by a pH increase from 6.8 to 7.6. This redox potential
530 corresponds to the dissimilatory Fe reduction. Fe oxides are reduced and this reaction
531 consumes protons and releases Fe²⁺ to the porewater:



532 and R_{CN} the carbon to nitrogen ratio.

534 Due to the very high Fe concentrations in the sediments this process will be
535 dominating.

536 Porewater profiles of U and Fe are correlated: dissimilatory Fe reduction and
537 release of adsorbed U, upward diffusion and readsorption of U on HFO control the
538 distribution.

539 Likewise, As and Mo are conventionally linked to HFO in the post-mine
540 environment. Their concentration in solution is controlled by the redissolution of HFO.
541 The increase in dissolved Fe is correlated with an increase in dissolved As and Mo. The
542 high concentrations of Fe, and related trace elements, in the porewaters below 8 cm
543 depth may also be due to the increased presence of colloidal HFO, or mixed OM-HFO
544 colloids, due to the pH increase (Ma *et al.*, 2018). Both processes can explain the
545 increased concentrations of trace elements from 8 to 12 cm. The increase in pH will also
546 influence the aqueous speciation of U.

547 In both the upstream station as the conduit the sediment to water partitioning
548 coefficient ($K_D = C_{sed}/C_{diss}$, L/kg) is very high and similar (3.7×10^4 in the upstream
549 station and 3.4×10^4 in the conduit) indicating that in both sediments there is a strong

550 binding capacity for U. Sorption on organic matter controls the distribution in the
551 upstream sediments, whereas sorption on ferrihydrite is the main mechanism in the
552 conduit sediments.

553 ***2. Sorption of Uranium on ferrihydrite***

554 Using CHESS, Fe and U speciation calculations were performed for each point of
555 the profile, based on the concentrations of dissolved (<0.45 μ m) U and Fe in porewater
556 and concentrations of U and Fe in sediments and thermodynamic sorption data of
557 ferrihydrite. The dissolved Fe concentrations in pore water were much higher than
558 thermodynamically predicted by the solubility of ferrihydrite. This phenomenon is well
559 known and is due to the presence of ferric iron colloids (Capponi *et al.*, 2006; Pokrovsky
560 *et al.*, 2006; Andersson *et al.*, 2006; Shira *et al.*, 2006; Imoto *et al.*, 2018). Based on the
561 solubility of ferrihydrite, the amount of free Fe (III) ions could be calculated so that the
562 colloidal fraction is then derived from the difference between total dissolved Fe and
563 Fe(III) ions.. For a given volume of sediment, the colloidal fraction represents less than
564 0.01 % of the total HFO in the sediment. As these colloids are likely to bind Uranium, we
565 can calculate the fraction of colloidal Uranium based on the complexation model
566 described in Supplementary Material 1. Colloid-bound Uranium concentrations are in
567 the range of 10^{-9} mol/L, which is much lower than the measured dissolved Uranium
568 concentration in pore water (10^{-7} mol/L), and therefore can be neglected.

569 Using this model, we can also calculate the amount of Uranium that is released due
570 to the reductive dissolution of ferrihydrite below the depth of 8 cm. An increase in
571 dissolved Fe concentration in the porewater of 350 μ M results in a release of 0.4 μ M U
572 according to the complexation model, corresponding to the observed increase of U
573 concentrations from 0.3 μ M in the upper part of the profile to 0.7 μ m at 12 cm.

574 Based on the dissolved and particulate U concentrations measured, the specific
 575 surface area of ferrihydrite can be calculated by the model. The specific surface areas
 576 obtained are shown in Table 3 and vary between 135 and 267 m²/g for the first 7 cm,
 577 which is consistent with the literature data of 200 and 600 m²/g (Waychunas *et al.*,
 578 1993). The model confirms a control of the solubility of Uranium by sorption on iron
 579 oxides in the surface sediments.

580 **Table 3: Results obtained by the sorption model (CHESS).**

Samples	Depth (cm)	Water content	[U] _{0.45 μm} (10 ⁻⁷ mol U/L eau)	specific surface (m ² /g)	Iron in excess (mol/L)
Pw1	0.5	91	2.7	140	9.8×10 ⁻⁶
Pw 2	1.5	87	2.6	267	2.6×10 ⁻⁵
Pw 3	3.5	89	3.2	202.5	8.1×10 ⁻⁵
Pw 4	5.5	86	3.9	135	1.3×10 ⁻⁴
Pw 5	7.5	86	2.6	252.8	1.1×10 ⁻⁴
Pw 6	9.5	79	4.6	513.5	2.2×10 ⁻⁴
Pw 7	11.5	78	4.3	470	2.2×10 ⁻⁴
Pw 8	13.5	80	7.5	1268	4.2×10 ⁻⁴
Pw 9	15.5	83	4	3039	3.7×10 ⁻⁴

581 However, an increase in the calculated specific surface area was observed for the
 582 two last points starting at 13.5 cm in depth leading to values from 1260 to 3000 m²/g.
 583 These values are not realistic for ferrihydrite, which invalidates the model. This
 584 variation cannot be attributed to a better crystallisation of oxides in depth. In fact, the
 585 specific surface area of the oxides decreases when they are better crystallised (Henmi *et*
 586 *al.*, 1980; Jambor and Dutrizac 1998; Liu *et al.*, 2017). Other mechanisms must be
 587 involved to explain the higher amounts of Uranium in the sediment. Precipitation of
 588 Uranium minerals is not excluded: e.g. soddyite (UO₂SiO₂(OH)₄) is close to the
 589 thermodynamic equilibrium at the bottom of the profile (saturation index 0.25). In
 590 addition, in the bottom of the profile pH and redox conditions (pH 7.5 and Eh -

592 80 mV/SHE) are favourable for the reduction of Uranium (VI) to Uranium (IV), leading
593 thus to the potential precipitation of Uranium (IV), which has a limited solubility.
594 However, no evidence for these precipitations could be found. The presence of organic
595 matter and associated complexes could limit precipitation by increasing the apparent
596 solubility of Uranium. Another hypothesis is that the bottom of the profile could be
597 enriched in phases carrying other sorption sites, a hypothesis compatible with the
598 relative increase in clay and/or a modification in the composition of organic matter with
599 depth..The organic matter concentration is relatively stable along the profile, however a
600 change in the composition with depth can have an impact on the fixation of Uranium
601 (Bordelet *et al.*, 2018).

602 **3. Aqueous speciation of Uranium**

603 The composition of the surface water in the upstream point [a] was characterised
604 by a carbonate-sodium-calcium composition, which was slightly different from the water
605 in the conduit [b] with a carbonated calcium signature as shown in the Piper diagram
606 (Fig SI 1). The conductivity of the upstream point was very low: 24 μ S/cm upstream
607 compared to 200 μ S/cm within the conduit. Some elements had lower concentrations
608 within the mining site than upstream, such as nitrate/nitrite, aluminium and phosphate.
609 The concentrations of the other major anions and cations were comparable. Fe and U
610 concentrations were much higher in the conduit (factor 500 for U).

611 The CHESS speciation software allowed us to calculate the Uranium speciation in
612 the system based on information about the physicochemical parameters and the
613 concentrations of dissolved cation and anions (Table SI 1 and 6). An important
614 difference in aqueous speciation was observed between the two sites. For the conduit
615 point, the main forms of Uranium were $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ($> 10^{-7}$ mol/L) followed by

616 $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$, $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ and $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ($> 10^{-8}$ mol/L). In the top section of the core
617 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ accounted for 71 %, $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ for 12 %, $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ for 9 % and
618 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ for 6 %. The fraction of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ increases with depth and accounts for
619 81 % of the dissolved U at depth of 16 cm. In contrast, the U species in the upstream
620 sediment are predominantly in the $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ form (92 %), the remaining fraction
621 consisting of $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (3 %), $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (2 %), $\text{UO}_2(\text{OH})_3^{-}$ (1 %), $\text{UO}_2\text{PO}_4^{-}$ (1 %).

622 If we consider the definition of bioavailable species as defined by Beaugelin-Seiller
623 *et al.* (2009), who include only four bioavailable forms of Uranium, UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{OH})^{+}$,
624 $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ and $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, then in the conduit sediments only 25 % of the dissolved
625 U species in the top layers of the sediments is bioavailable and only 3 % in the bottom
626 layers. For comparison sake, in the upstream sediments more than 95 % of the total
627 dissolved inorganically bound Uranium is bioavailable (although at a much lower
628 concentration).

629 Note that the thermodynamic database does not contain ternary calcium-uranyl-
630 carbonates complexes, which might be a concern. Indeed, several studies (*e.g.* Wang *et*
631 *al.*, 2004; Saleh and Yun, 2017) point out that such complexes are predominant in
632 calcium rich, oxid weakly basic solutions. As uncertainties remain on the values of their
633 formation constants, they were not considered in this study. Besides, uranyl-calcium
634 tricarbonates are non-bioavailable complexes, so that the overall bioavailable fraction
635 would be the same or less.

636 **4. DGT and Uranium availability**

637 When applying DGT probes in sediments and comparing calculated porewater
638 concentrations with concentrations obtained by porewater sampling, two aspects have
639 to be taken in consideration. In the overlying water, differences between C_{DGT} and C_{diss}

640 are due to the fractionation and speciation capacities of the DGT device: species bound
641 on the resin gel must be small enough to diffuse through the resin gel and labile enough
642 to bind on the resin gel. In the case of the chelating resin Chelex as binding resin for U,
643 complexes must dissociate during their transport through the diffusive layer, thus
644 providing information on the dissociation kinetics of the species; whereas using an
645 anion exchange resin impregnated with polyphenol such as Dowex Piwba anionic
646 Uranium species are directly bound on the resin. When we apply the DGTs in sediments,
647 the removal of the species from the porewater by the DGT device causes a drop in the
648 concentration adjacent to the DGT probe and the flux to the DGT device is then
649 determined by the ability of the solid phase to resupply the species to the dissolved
650 phase. We can thus distinguish a ‘fully sustained case’ where pore waters are well
651 buffered and the re-supply from the solid phase maintains constant pore water
652 concentrations; a “partially sustained case” where there is some re-supply, but it is
653 insufficient to prevent some decrease in local pore water concentrations and a
654 “unsustained case” where there is no significant re-supply from the solid phase and that
655 local pore water concentrations decrease with time during DGT deployment.

656 For the upstream station, the $U_{DGT\ DOW}$ concentrations are comparable to C_{diss} ,
657 indicating that there are no inert colloids which cannot diffuse through the resin gel and
658 a sufficiently rapid resupply from the solid phase. The very low $U_{DGT\ Chelex}$ indicates that
659 the U complexes are stable and do not easily dissociate during diffusion. These
660 complexes are most likely complexes with OM. In the conduit sediments $U_{DGT\ DOW}$
661 accounts for 80 % of C_{diss} in the surface sediments and decreases to 55 % in the deeper
662 layers; whereas $U_{DGT\ Chelex}$ decreases from 80 % to 20 %. The difference between C_{DGT}
663 and C_{diss} in the surface layers can be due to colloidal species which cannot cross the
664 diffusive layer and in the deeper layers a larger fraction of colloidal species is formed due

665 to the pH increase. This explanation is supported by the DGT profile obtained for Fe: a
666 decrease in Fe DGT is observed from 8-16 cm, whereas the dissolved Fe concentration
667 increases. The comparison between $U_{DGT\ Dow}$ and $U_{DGT\ Chelex}$ suggest that the complexes
668 can dissociate during diffusion and that there is a resupply from the solid phase. This
669 can be supported by the sorption model, which shows that U is predominantly bound to
670 weak adsorption site on the HFO. In the deeper layers, there is a larger difference
671 between $U_{DGT\ Dow}$ and $U_{DGT\ Chelex}$ suggesting that stronger complexes are formed.

672 **5. Uranium bioaccumulation in chironomids**

673 Based on the average particulate and dissolved concentrations in the surface
674 sediments and the accumulation in the chironomids a U BCF value of 2190 L/kg was
675 calculated for the upstream station and 2423 conduit and a BSAF value of 0.065 for the
676 upstream station and 0.072 for the conduit. BCF and BSAF for other metals are shown in
677 Table SI 7. Despite the very large differences in U concentrations; the BCF and BSAF
678 values between the two sites are very comparable. The high BCF and low BSAF indicate
679 the porewater is the direct source to the larvae. Although the retention mechanisms in
680 the two sediments are very different (organic complexation in the upstream sediment
681 and adsorption on ferrihydrite in the conduit), K_D values are very comparable.

682 The U concentration found in the chironomids in the upstream sediments ($0.57 \pm$
683 $0.04 \mu\text{g/g}$) can be used as reference values for uncontaminated sediments. This value is
684 comparable to the value found by Crawford *et al.* (2018) in uncontaminated sediment
685 and to the values found in the control groups of exposure experiments ($<0.3\text{-}1 \mu\text{g/g}$)
686 (Crawford and Liber, 2016; Crawford *et al.*, 2018).

687 Most studies on the bioaccumulation of U in benthic invertebrates have been
688 performed in laboratory studies, exposing cultured species to contaminated sediments,

689 spiked natural sediments or formulated sediments. Studies present a wide range for
690 EC₅₀ (concentration impacting 50 % of organisms), between 5.3 to 8800 mg U/kg of dry
691 sediment for *Chironomus* species (Dias *et al.*, 2008; Lagauzère *et al.*, 2009; Muscatello
692 and Liber, 2010; Schaller 2014). This variability is related to the nature of the exposure,
693 such as type of sediment and natural or artificial contamination.

694 To our knowledge, a single publication gives a No Observed Effect Concentration
695 (NOEC) for *Chironomus riparius*: Lagauzère *et al.* (2009) reported a NOEC at 62 mg U/kg
696 of dry sediment. By analogy with EC₅₀, it is likely that the NOEC is variable depending on
697 the type of sediment studied.

698 The sediment of the BNL conduit site had U concentrations between 1000 and
699 3000 mg U/kg dry sediment, well above the NOEC of Lagauzère *et al.* (2009) and in the
700 middle to high end of the EC₅₀ range and the concentrations in the larvae were 163 µg
701 U/g. However, the morphological study of the larvae showed neither deformations nor
702 growth delays. The larvae did not appear stressed, despite high concentrations of
703 Uranium in the sediment. Crawford *et al.* (2018) found concentrations of 6-68 µg U/g in
704 *C. dilutus* in field studies in U contaminated sediments (up to 400 mg U/kg dry sediment)
705 and concentrations in *C. dilutus* up to 800 µg U/g were observed in laboratory exposure
706 tests (Crawford and Liber, 2015).

707 These results show that the water/sediment system in the conduit did not allow
708 for a significant bioavailability of Uranium, due to low ingestion and high sorption
709 capacity which strongly reduced the concentrations in solution, and geochemical
710 conditions which limited the proportion of bioavailable species in the inventory of
711 dissolved Uranium. This point highlights the impact of the mineralogical composition of
712 sediments and physico-chemical parameters on the distribution of Uranium between the

713 aqueous phase and the sorbed phase. The accumulation of U in chironomids has been
714 shown to be inversely related to organic the organic carbon content, fine grain fraction,
715 cation exchange capacity and Fe content of the sediment and positively correlated to the
716 U overlying water and porewater concentrations (Crawford *et al.*, 2018). However,
717 sediment water distribution and aqueous speciation of U can significantly be influenced
718 by the physico-chemical parameters prevailing (pH, alkalinity, DOC, hardness,...)
719 controlling its bioavailability (Crawford and Liber, 2017).

720 **V. Conclusion**

721 This study presented a comprehensive dataset combining analyses of water,
722 sediment and living organisms. These data were acquired on an anthropised site and can
723 be compared to a reference site located upstream. Uranium concentrations in the
724 human-impacted environment were much higher than the currently accepted NOECs.
725 However, the biota remained healthy despite these high concentrations of Uranium.

726 In conclusion, the mineralogical-processes at the sediment-water interface
727 (sorption) and the physicochemical conditions of solution; which are governed by the
728 mineral phases present in the environment must be fully considered and are essential to
729 understand the actual impact of Uranium on living organisms. A systematic analysis of
730 all conditions (mineralogy and water composition) is recommended to estimate post-
731 mine effects and necessary actions.

732 *Chironomus riparius* are good bio-indicators for the potential bioavailability of U in
733 sediments affected by mining activities. Their widespread occurrence in Europe and
734 high metal tolerance can allow the use of these invertebrates as a screening tool in
735 environmental monitoring of the former U mining sites in different geological locations

736 in order to obtain a better insight in the influence of the physico-chemical parameters on
737 the bioavailability of U. Combining biomonitoring with the use of DGT with different
738 binding resins for U could lead to a better understanding and an optimization of the use
739 of these passive samplers as indicators of bioavailability. This study provides a first step
740 in demonstrating that this approach could be very useful.

741 **VI. Acknowledgments**

742 The authors thank ORANO Mining for access to the Bois-Noirs-Limouzat mine. The
743 research was funded by ORANO, in collaboration with MINES ParisTech and Vrije
744 Universiteit Brussels (VUB). We thank the Hercules Foundation for financing the ICP-SF-
745 MS instrument (UABR/11/010). Martin Spies (ZSM) for chironomids characterization,
746 Aurelia Watinne, Vitthavat Suvannagan (ORANO Mining) for the field campaign, Loïc
747 Marlot, Noëlia Carillo, Serge Bihannic and Christine Franck, (MINES ParisTech) and
748 (IC2MP Poitiers University) for XRD and near infrared spectroscopy characterization.

749 -----

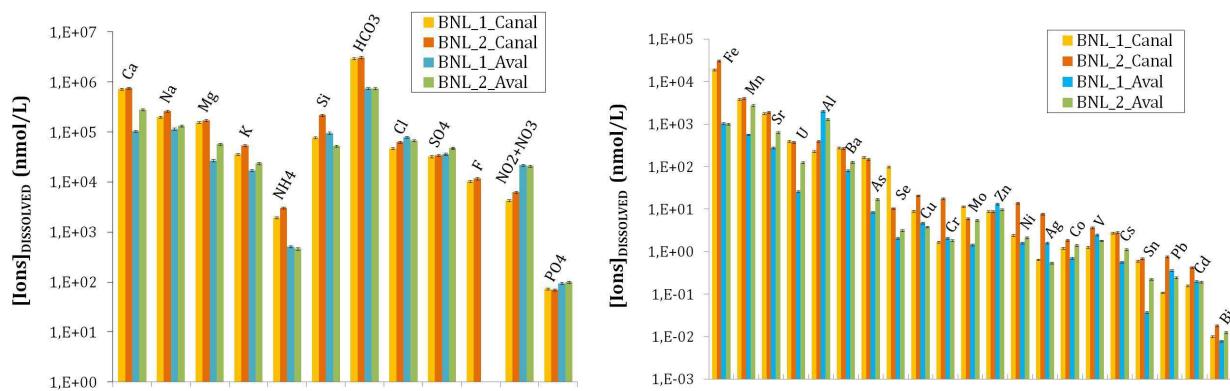
750 Cet article caractérise le site minier de Bois-Noirs Limouzat avec une approche
751 biogéochimique complète des différents compartiments. Cependant d'autres mesures
752 ont été réalisées et sur le site tel que le point aval [c] et des prélèvements le long de la
753 chaîne de traitement. Ces points présentent aussi leurs intérêts, ils sont donc présentés
754 et discutés dans cette dernière partie. Le chapitre se conclura sur une discussion sur le
755 choix de la meilleure résine pour les DGT.

756 -----

4 Discussion autour du point aval

4.1 Effet de la dilution

Le point à l'aval est aussi appelé « zone de mélange », par définition, c'est le point où l'exutoire de la mine entre en contact avec l'environnement naturel. Il présente un fort débit et le fond est exempt de sédiments meubles. Aucune information sédiment, DGT ou biologique n'a donc pu être obtenue pour ce point. Cependant c'est un point d'intérêt fort pour les futures valeurs guides car il pourrait faire l'objet de point contrôle (Février et Gilbin, 2014). Cette partie supplémentaire présentera donc les résultats obtenus au point [c], situé dans la zone de mélange (Figure 17 ; Figure 18).



Les concentrations observées dans la zone de mélange [c] proviennent de la dilution des eaux en provenance de la mine (canal d'exhaure [b]) par les eaux de l'amont de la Besbre [a]. Cette dilution explique les teneurs intermédiaires observées dans la zone de mélange pour l'Uranium (compris entre $2,5 \times 10^{-8}$ et $1,3 \times 10^{-7}$ mol/L = 6 à 30 µg/L) et autres métaux (marquage issu du site minier), ainsi que pour le sulfate (compris entre $3,6 \times 10^{-5}$ et $5,2 \times 10^{-5}$ mol/L) (traitement au sulfate d'aluminium). À l'inverse, les eaux d'exhaure de la mine sont exemptes de certains marqueurs (NO₂/NO₃ et PO₄) présents à l'amont, probablement issus des activités agricoles le long de la Besbre. Dans la zone de mélange, ces teneurs sont ainsi légèrement inférieures à celles de l'amont ($2,4 \times 10^{-5}$ vs $2,2 \times 10^{-5}$ mol/L et $9,5 \times 10^{-8}$ vs $1,4 \times 10^{-7}$ mol/L respectivement).

Dans l'hypothèse où la concentration au point aval correspond à un simple mélange entre les eaux des points [a] et [b], il est possible d'estimer un rapport de dilution, représentatif en théorie du rapport des débits des deux contributeurs (5) et (6) :

$$Cc(Qa+Qb) = Ca \times Qa + Cb \times Qb \quad (5),$$

Où :

- a représente le point de prélèvement amont
- b représente le point de prélèvement conduit
- c représente le point dans la zone de mélange
- C représente les concentrations
- Q représente les débits

qui permet de calculer le rapport théorique:

$$\frac{Qa}{Qb} = - \frac{(Cc - Cb)}{(Cc - Ca)} \quad (6).$$

Si :

- $\frac{Qa}{Qb} = 1$, les concentrations sont équivalentes,

- $\frac{Qa}{Qb} > 1$, un enrichissement des concentrations en c est lié à l'apport du point b.

- $\frac{Qa}{Qb} < 1$, une dilution des concentrations au point c est liée à l'apport du point b.

Tableau 4 : Rapport de dilution théorique des ions majeurs (campagne BNL1 : avril 2016 -BNL2 : mai 2016 pour les points a, b et c).

	F	Cl	SO ₄	NO ₂ +NO ₃	PO ₄	Si	Ca	K	Mg	Na	HCO ₃
$\frac{Qa}{Qb}$ BNL1		-1,2	-7,2	0,11	1,6	0,40	0,10	-0,36	0,07	0,12	n.c
$\frac{Qa}{Qb}$ BNL2		-0,97	-1,9	0,47	2,1	1,7	0,55	1,9	0,42	0,73	-0,61

Tableau 5 : Rapport de dilution théorique des ions traces (campagne BNL1 : avril 2016 -BNL2 : mai 2016 pour les points a, b et c).

	Ni	Mn	Pb	Mo	Ag	V	Al	U	As	Fe	Cr	Bi	Co
$\frac{Q_a}{Q_b}$ BNL1	0,02	0,15	0,068	0,16	-0,040	0,22	-0,23	0,071	0,012	0,0064	0,011	0,18	0,33
$\frac{Q_a}{Q_b}$ BNL2	3,1	2,7	0,93	0,91	0,88	0,83	0,65	0,46	0,077	0,019	-0,71	-1,8	-5,02

Les facteurs de dilution ne sont clairement pas identiques pour l'ensemble des éléments mesurés. En l'absence de terme puits (pas d'accumulation au point aval), cette observation démontre la présence de sources non renseignées dans cette étude, impactant la zone de mélange (apport par des cours d'eau intermédiaires, ou des systèmes de drainage non renseignés). Elle démontre aussi la difficulté à identifier un amont de référence. Et surtout que la majorité des ions ont un comportement réactif et ne peuvent pas non plus être utilisés comme traceurs de dilution sauf le Cl avec une valeur proche de -1 lors des deux campagnes de prélèvements.

4.2 Comparaison aux normes

En 2018, la norme de l'Uranium est toujours fixée à 1,8 mg/L au rejet (décret 90-222). Avec l'évolution des normes, suivant la DCE, l'évaluation de l'impact devrait se déplacer de la zone de rejet vers la zone de mélange. La proposition de la nouvelle norme diminue significativement cette concentration de 1,8 mg/L au rejet : Février et Gilbin (2014) proposent des valeurs de VGE entre à 0,3-30 µg/L (équivalent de 10^{-9} et 10^{-7} mol/L), pour la zone de mélange, en fonction des paramètres physico-chimiques de l'eau (alcalinité, pH et COD) et donc de la spéciation (Février et Gilbin, 2014) Figure 15.

Pour BNL, la concentration dans la zone de mélange de 29,9 µg/L. La VGE (Valeur Guide Environnementale) conditionnelle n'est pas encore fixée ; cependant, suivant la méthodologie proposée, dans les conditions de BNL (pH= 7,1, carbonate 173 mg/L) dans la zone de mélange la valeur serait de 30 µg/L, ici équivalente à la valeur mesurée.

Les concentrations en Uranium mesurées dans le sédiment au sein du site minier, plus précisément sur le point conduit [b] sont comprises entre 1168 et 3093 µg/g. Il est important de spécifier que la quantité de sédiments est ici faible et correspond à quelques cm déposés au sein d'un canal de 50 m de long sur une largeur de quelques

dizaines de cm. De plus ce sédiment est présent et contenu au sein de l'anien site minier et non à l'aval, il n'est donc pas soumis à la réglementation. Cependant dans un contexte d'évolution des normes la possibilité de changer la zone de réglementation est envisagée. Dans un cas hypothétique où la valeur guide de $300 \mu\text{g/g} = 1,26 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ serait appliquer au sein du site minier, ce site dépasserait la valeur.

Pour le moment la réglementation est appliquée en dehors des sites miniers. Il est rappelé ici que la zone de mélange n'est pas propice au dépôt de sédiments attribué à un fort débit. Ce contexte ne permet pas de comparaison ni à la norme actuelle ni à sa potentielle évolution.

5 Etude DGT : retour d'expérience sur les résines

Les systèmes DGT eau ont été testés sur le site afin de choisir une résine représentative pour l'Uranium, et *in fine* d'affiner le choix de la résine pour l'expérimentation. Le choix des cinq résines retenues (Chelex®, Metsorb™, Diphonix®, DOW 6200 et 9200) est basé sur les tests et la réflexion de Drozdzak, *et al.* (2016a; b), Leermakers *et al.* (2016) et Drozdzak *et al.* (2015). Les analyses sur quatre points situés à Bois-Noirs-Limouzat (amont [a], drain [b2], rejet [b3], aval [c]) serviront de base pour la réflexion scientifique autour du DGT.

Pour rappel le point est situé à l'amont du site minier et présente des faibles concentrations en Uranium ($5,1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$). Le point station de traitement [b2] et les bassins de rétention [b3] sont situés au sein du site minier et présentent des concentrations plus élevées (entre $2,7 \times 10^{-7}$ et $3,3 \times 10^{-7} \text{ mol U/L}$). Pour finir le point aval [c] est situé en aval du site minier au niveau de la « zone de mélange ».

La Figure 19 présente les concentrations au sein des DGT eaux sur les quatre points identifiés. À l'amont [a], les concentrations en Uranium mesurées par les DGT sont très faibles ($\sim 10^{-10} \text{ mol/L}$), en cohérence avec les analyses d'eau présentées précédemment. Pour les points station et bassin de rétention, les concentrations en Uranium sont de l'ordre de $3,30 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$. Enfin, le point aval [c] (zone de mélange) présente des concentrations plus faibles que ces deux derniers points ($< 10^{-7} \text{ mol/L}$), en raison de la dilution produite par l'apport des eaux amont comme discuté en 4.1.

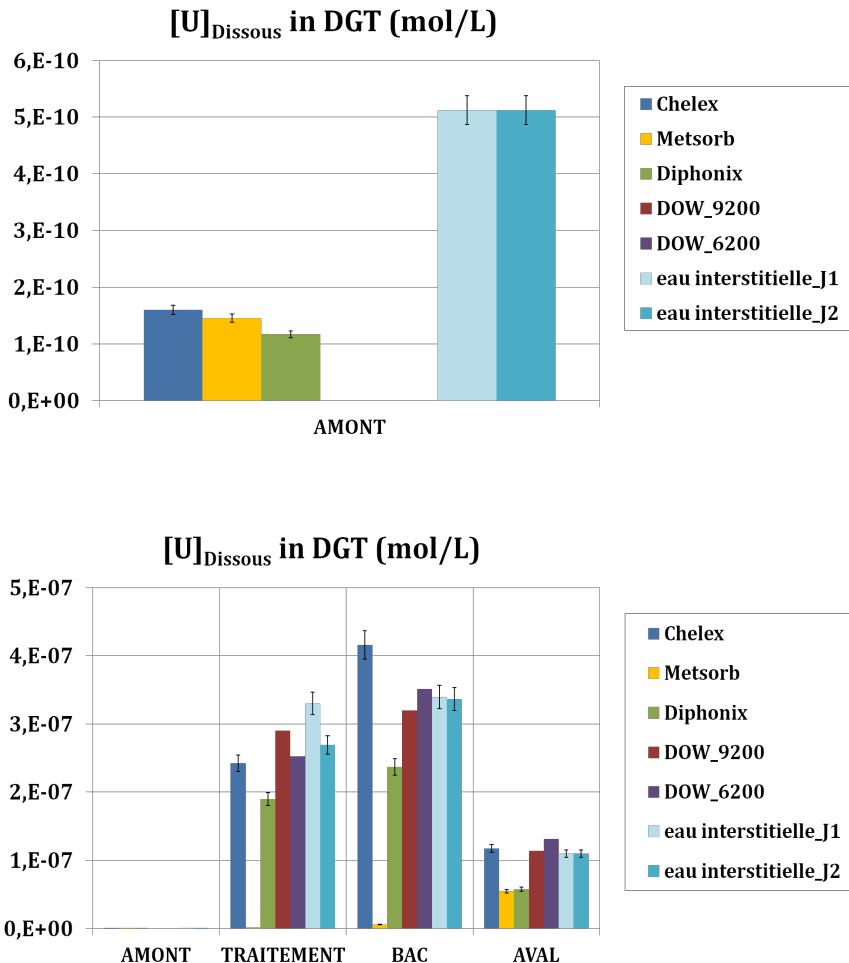


Figure 19 : Distribution des concentrations en Uranium (mol/L) en fonction des différentes résines DGT (4 points de prélèvement amont, aval, drain, rejet). Les concentrations mesurées dans les eaux interstitielles de sédiments sont également reportées.

Dans le cas du site minier de Bois-Noirs Limouzat, la Metsorb™ sous-estime les concentrations en Uranium sur l'ensemble des points. La Diphonix® sous-estime les concentrations à l'aval. À l'inverse la Chelex® et les DOW 6200 et 9200 donnent des bons résultats sur l'aval, le drain et le rejet. La discussion se porte donc sur les résultats présentés dans l'article pour les DGT au contact avec le sédiment. Les résines DOW ont une affinité plus forte pour l'Uranium dans les eaux interstitielles des sédiments ; certains complexes aqueux forts, qui masquent une partie de l'Uranium dissous pour la Chelex®, sont ainsi dissociés ; les résines DOW échantillonnent ainsi une plus grande fraction de l'Uranium dissous.

La résine Chelex® montre de résultats corrects dans les eaux de surface et les eaux interstitielles pour les fortes concentrations, ainsi qu'une bonne efficacité pour les

faibles concentrations. C'est donc cette dernière qui a été sélectionnée pour les expériences de laboratoire.

6 Perspective d'utilisation : étude de l'effet cocktail

Par définition, un effet cocktail fait référence à une exposition à plusieurs sources de contamination. Dans ces conditions il peut donc être moins aisé de déterminer la source qui impact réellement l'organisme.

Sur le site de BNL certaines concentrations en métaux, telle que le fer (Fe) et l'arsenic (As), sont fortes avec respectivement 4×10^{-4} mol Fe/L et jusqu'à 2×10^{-6} mol As/L. De plus la présence de fortes concentrations en carbonates (10^{-3} mol HCO₃/L) peut entraîner une modification forte de la spéciation. Il serait donc recommandable d'observer si un effet cocktail n'est pas produit par cette mixité de composé.

7 Conclusion générale sur l'approche *in situ*

Cette campagne de terrain a permis une première approche de la bioaccumulation de l'Uranium en contexte minier réaménagé.

L'amont [a] présente un débit important empêchant le dépôt de sédiments fins. Seuls subsistent des sédiments grossiers (>1 cm). Dans les zones calmes, une accumulation de matière organique est observée au-dessus des sédiments grossiers : débris végétaux sur une épaisseur de 2 cm environ. Les métaux sont peu concentrés dans cette zone témoin en amont du site minier. En outre, une forte rétention des métaux en surface des sédiments est observée, qui s'explique probablement par les capacités de sorption sur la matière organique.

La sortie des travaux miniers [b] présente un important dépôt d'oxy-hydroxydes de fer (ferrihydrite) le long du canal. La formation d'oxy-hydroxydes de fer est un processus souvent observé en contexte minier. Ces oxydes influencent la distribution des concentrations entre l'eau et le sédiment, largement présentée dans la partie précédente. En effet, la ferrihydrite avec sa surface spécifique élevée (comprise entre 140 et 450 m² /g) contrôle la sorption de l'Uranium dans ce cas. Avec cette information,

un modèle de spéciation incluant la sorption a pu être conçu avec le logiciel CHESS afin d'expliquer la sorption de l'Uranium dans le haut du profil. Des phases porteuses supplémentaires de l'Uranium sont identifiées en profondeur et présentent un comportement différent. Les profils verticaux des eaux porales dans les sédiments du canal montrent une baisse de la teneur en Uranium_B.S. (résultat des calculs de spéciation) et en parallèle de l'Uranium labile (mesures DGT) avec la profondeur. Cependant ces valeurs ne présentent pas une corrélation totale avec les valeurs obtenues par DGT. Par ailleurs, l'observation des chironomes prélevés sur le terrain met en évidence des organismes ne présentant pas de retard de croissance (une taille de 1,5 cm en moyenne), malgré des concentrations en Uranium élevées (160 µg/g de poids sec).

Le point aval [c] présente des concentrations diluées pour la majorité des éléments en raison à la dilution avec les eaux amont. La différence des facteurs de dilution a permis de mettre en évidence la présence d'autres sources potentielles entre le point amont et le point aval. Les forts débits ne permettent pas le dépôt de sédiment ; il ne peut donc y avoir aucune fixation d'Uranium à cet endroit.

Pour finir, sur le site de Bois-Noirs-Limouzat, les DGT (plus précisément la Chelex®) et les chironomes ont montrés leur potentiel dans l'évaluation de la bioaccumulation et de la biodisponibilité de l'Uranium. Fort de ce raisonnement, une expérimentation a été réalisée à la Vrije Universiteit Brussels et sera présentée dans le prochain chapitre : tests sur des sédiments purs courants en contexte minier en combinant l'accumulation d'Uranium au sein des DGT et des larves de chironomes. Le but est de (i) quantifier l'influence de chaque phase minéralogique sur l'Uranium dissout et biodisponible_B.S. afin de (ii) pouvoir modéliser leur comportement.

A retenir

- Le site de Bois-Noirs-Limouzat est une ancienne mine d'Uranium actuellement réaménagée.
- Les trois points de prélèvement présentent des conditions différentes :
 - L'amont présente des eaux diluées (0,10 µg U/L)..
 - Les oxy-hydroxydes de fer (ferrihydrite) présents au point conduit TBO sont une phase caractéristique du contexte minier.
 - Les concentrations en Uranium mesurées dans le sédiment et dans l'eau sont respectivement de l'ordre de 1500 µg U/g et 3000 µg U/L.
 - Le point aval peut être considéré comme représentatif du point d'application de la valeur guide.
- Les oxy-hydroxydes de fer possèdent une capacité de sorption forte vis-à-vis des métaux et de l'Uranium.
- Les DGT Chelex® accumulent l'Uranium présent dans l'eau porale des sédiments au niveau du point de conduit TBO avec une bonne capacité à la fois pour les faibles et fortes concentrations. Cette résine a été sélectionnée pour l'expérience au laboratoire.
- Des organismes accumulateurs ont été prélevés sur le site : *Chironomus riparius*. La concentration en Uranium mesurée au sein de l'organisme est de 163 µg U/g de matière sèche. Les *Chironomus riparius* ne présentent pas de retard de croissance alors qu'ils sont exposés à des concentrations élevées en Uranium.
- Le logiciel CHESS permet d'établir la spéciation de l'U et sa sorption au sein des sédiments étudiés. Dans ce contexte 25 % de la concentration en Uranium total dissous est biodisponible_B.S selon la définition Beaugelin-Seiller *et al.* (2009). Cela est lié à la forte concentration en complexes carbonates.
- La caractérisation complète d'un milieu est recommandée pour les futures études environnementales.

Chapitre IV – Comportement des phases minérales pures : aspect géochimique et écotoxicologique

1 Objectifs

Le but de cette approche expérimentale est la création d'une base de résultats permettant l'interprétation de processus géochimiques susceptibles de modifier la biodisponibilité de l'Uranium en contexte minier. Les données sont obtenues à l'aide d'expérimentations en laboratoire et en conditions contrôlées. Il s'agit d'expériences modèles qui visent à caractériser précisément les impacts des différents paramètres des sédiments. Ces résultats doivent permettre la réalisation d'un modèle global à l'aide du code de spéciation chimique CHESS, développé à MINES ParisTech (Van der Lee 1998; 2003; 2009). Ceci permettra une calibration, qui pourra alors être extrapolée à différents cas représentatifs en vue de pouvoir alimenter le débat autour de la construction de valeurs guides adaptées.

2 Principe de fonctionnement

Une série d'expérimentations sur minéraux purs est menée afin d'obtenir une réponse simple à interpréter. Quatre types de sédiments sont sélectionnés. Le sable de Fontainebleau constitue la réponse de base. Ce sable est ensuite associé, respectivement, avec de la kaolinite, de la montmorillonite et de la ferrihydrite (HFO) (Figure 20). Ces quatre phases minéralogiques ont été choisies car elles sont fréquemment rencontrées en contexte minier. Les sédiments, avec un marquage à l'Uranium, sont mis en contact avec une eau moyennement minéralisée (eau de FOS, mélange d'eau du robinet et d'eau déminéralisée, cf. Dabrin *et al.*, 2012).

La réponse du système est analysée à la fois d'un point de vue spéciation chimique (eau, sédiment) et par des marqueurs de la biodisponibilité (*Chironomus* et DGT). Les résultats doivent permettre de construire un modèle de spéciation pour chacune de ces quatre expérimentations initiales. Ensuite, une 5^{ème} expérimentation est réalisée en utilisant un mélange (composite) de ces quatre phases.

NB : Le code couleur utilisé dans la Figure 20 est conservé pour la comparaison des résultats.

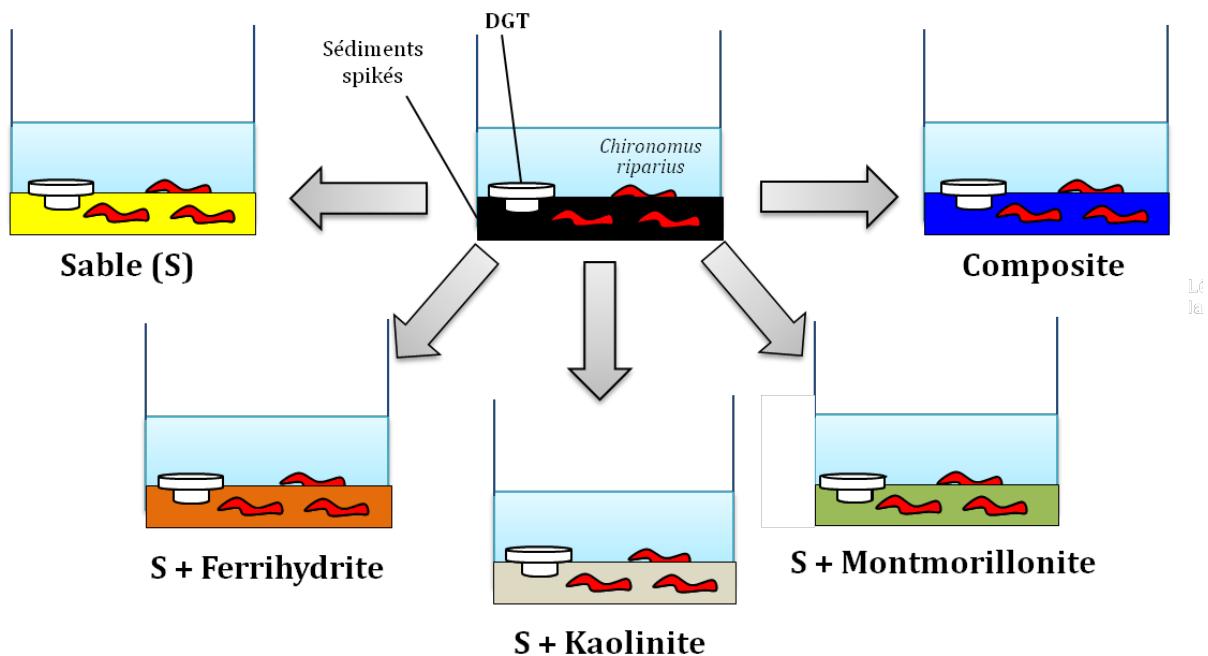


Figure 20: Schéma de l'expérimentation pour les différents types de sédiments : sable de Fontainebleau (en jaune), ferrihydrite (en orange), kaolinite (en gris), montmorillonite (en vert), composite (en bleu). Des organismes *Chironomus riparius* (en rouge) ainsi que des DGT (en blanc) ont été introduits dans du sédiment spiké (enrichi en Uranium).

3 Particularités des expériences

L'objectif de cette partie est de déterminer les bonnes pratiques, au regard de la littérature, dans le cadre d'une étude « biodisponibilité ». Les choix portent sur l'ajout d'Uranium, l'organisme à étudier et le type de DGT. Les différentes possibilités d'expérimentation sont citées, pour information, et les choix sont justifiés.

3.1 Choix de la substance

Pour réaliser l'ajout en Uranium (ou spike), plusieurs protocoles sont envisagés. L'objectif est de réaliser une solution diluée de concentration connue. Premièrement, il est possible de diluer une solution étalon acidifiée. Cependant, la forte acidité des solutions étalon ne permet pas de réaliser un milieu de vie compatible avec la survie des chironomes, à moins de tamponner le pH au prix de l'introduction d'une quantité importante de contre-ions.

La deuxième possibilité est de dissoudre un sel d'Uranium à 99 % pur, hexahydrate de nitrate d'uranyl ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau ultra-pure. C'est le sel pur qui est

sélectionné afin de limiter l'influence d'ions H⁺ supplémentaires ou de modifications géochimiques importantes. Cependant l'apport de l'ion NO₃⁻ est à surveiller – l'utilisation de solutions acides étalonnées, préparées à l'acide nitrique, a exactement le même problème de ce point de vue. Comme exprimé dans la formule du sel d'Uranium 1 mole d'Uranium est équivalente à 2 moles de nitrate. La concentration en nitrate sera donc deux fois supérieure à la concentration en Uranium.

3.2 Choix de l'organisme et de la date d'introduction

Chironomus riparius est couramment utilisé dans le monde écotoxicologique et plus précisément pour les tests OCDE (2004 ; 2010) permettant de regarder la contamination par de l'eau ou du sédiment chargé en Uranium. En effet, le chironome est reconnu comme une espèce sentinelle de la qualité des sédiments par sa double voie d'exposition (Péry, 2003). Il peut accumuler des concentrations en métaux dans l'eau à travers son tégument, mais aussi absorber des particules sédimentaires (Ingersoll *et al.* 1995).

Cette larve de diptère, typique de l'Europe, est au contact à la fois avec le sédiment et l'eau au cours de son cycle de vie. Le chironome présente un cycle de vie court (15 jours). Ce cycle est divisé en quatre parties se déroulant dans le milieu aquatique et terrestre (Figure 21). L'adulte pond une masse d'œufs, qui se transforment en larves, puis en pupes pour finalement éclore sous forme d'adultes.

Une période favorable d'exposition est observée dès le jour 4 (stade 2) jusqu'au jour 14 (stade 4). En effet, au stade 4 le chironome atteint sa maturité larvaire, et présente de l'hémoglobine. C'est sur ce stade que sont usuellement conduits les tests. Dans cette étude les larves sont introduites au stade 2 afin d'observer une évolution de l'accumulation. L'exposition sera limitée à dix jours afin d'éviter l'émergence d'adultes. Vingt chironomes sont exposés par bécher afin d'avoir assez de matériel sec pour les analyses et de pouvoir effectuer une moyenne sur un certain nombre d'organismes.

Par ailleurs, des larves de *Chironomus riparius* ont été découvertes sur le site d'étude de BNL (*Cf. chapitre III 3*). Cet organisme a donc été choisi pour être le modèle d'étude de l'approche expérimentale afin d'effectuer une comparaison avec le site.

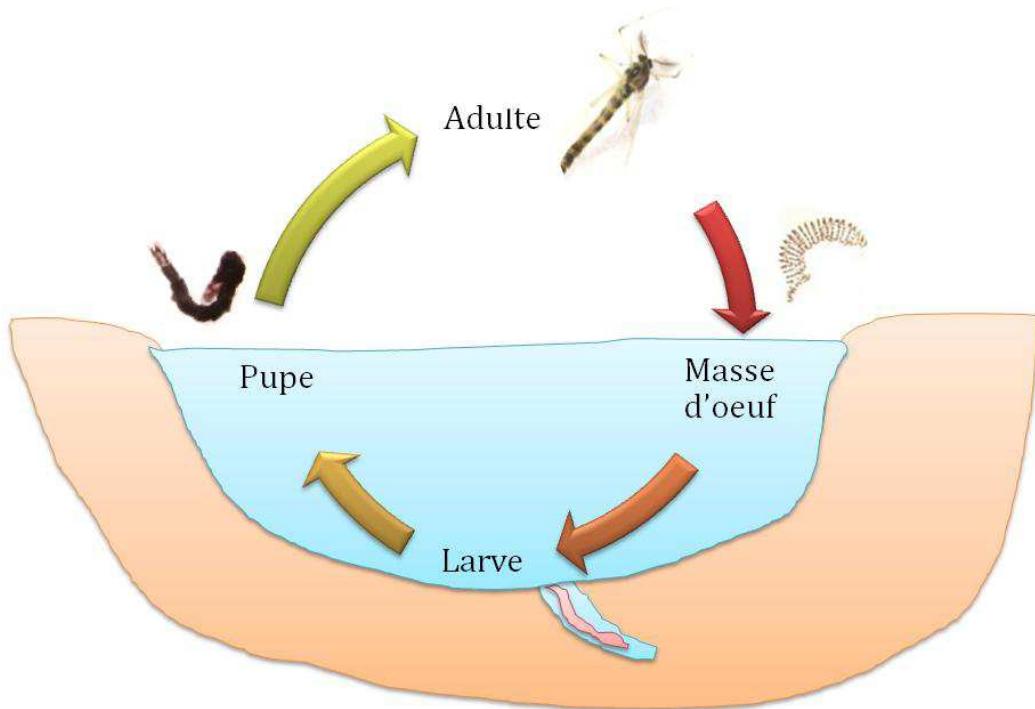


Figure 21 : Cycle de vie simplifié de *Chironomus riparius*. L'adulte pond une masse d'oeuf qui évolue en larve puis en pupe pour se métamorphoser en adulte.

Il existe plusieurs possibilités pour exposer l'organisme. Les expérimentations peuvent être menées directement sur site (par engagement *in situ* : Beauvais *et al.*, 1999; Meregalli, *et al.*, 2000; Bervoets *et al.*, 2009; Franz *et al.*, 2013; Gimbert *et al.*, 2018). La deuxième possibilité est d'utiliser les chironomes collectés sur le site en laboratoire (Justin *et al.*, 2012). Dans ces deux cas le problème reste le même : les antécédents des chironomes sont inconnus. Cela complique donc la compréhension des mécanismes régissant l'accumulation. Il a été choisi d'utiliser des larves cultivées au sein d'un laboratoire afin de mener des expérimentations, en conditions de laboratoire, sur des organismes sains et non préalablement contaminés. L'équipe écotoxicologie (IRSTEA de Lyon) a été d'une aide inestimable en fournissant les larves en grande quantité et à des dates spécifiées.

A la différence des chironomes du site qui ont pu s'adapter au fil des générations à leur environnement spécifique et donc être plus résistants, les chironomes cultivés en laboratoire, ainsi que leurs ancêtres, n'ont jamais vu de l'Uranium. Ils peuvent donc présenter une sensibilité plus importante à l'Uranium que ceux de BNL.

3.3 Choix de la résine DGT

De nombreuses résines DGT ont été développées dans le domaine des métaux traces telles que la Chelex®[®], la Metsorb™ ou la Diphonix® (Drozdak *et al.*, 2015; 2016a; Amato *et al.*, 2016; Yuan *et al.*, 2018; Zhou *et al.*, 2018). La résine Chelex® est une des plus utilisées dans le cadre des études sur l'Uranium (Li *et al.*, 2006, 2007; Phillips *et al.*, 2008; Turner *et al.*, 2012; Drozdak *et al.*, 2015; 2016a; 2016b). Elle a été sélectionnée car c'est elle qui montrait les meilleurs résultats sur le terrain sur les gammes de faibles et de fortes concentrations (chapitre III-5).

4 Protocole expérimental

4.1 Préparation du sédiment

Les phases minéralogiques sélectionnées font partie des phases les plus fréquemment trouvées en contexte minier en France. Quatre phases minéralogiques ont été sélectionnées : sable de Fontainebleau, kaolinite Technical lavée, montmorillonite K-10, granules et ferrihydrite. Les trois premières ont été commandées auprès de VWR® (ref VWR® BDH chemicals : 27460.460, 24926.364, acros organics; ACRO456070050 respectivement); la dernière a été synthétisée au laboratoire.

Aucun traitement particulier n'a été réalisé pour le sable de Fontainebleau et la kaolinite.

La montmorillonite obtenue avait subi des traitements à l'acide, qui ont saturé leurs sites de surface en ions H⁺. Lors de la mise en contact avec l'eau, le rééquilibre des sites avec la solution entraîne la mise en solution d'une importante quantité de protons et des pH modérément acides (autour de pH 4). Pour éviter cette acidification, l'argile a été lavée par des bains successifs dans l'eau de FOS.

La ferrihydrite a été synthétisée en laboratoire grâce aux protocoles de Cornell et Schwertman (2003) par traitement de nitrate de fer hydraté à l'hydroxyde de potassium (KOH 1M, Sigma aldrich®). Le protocole a été adapté pour des gros volumes. Afin d'éliminer le surplus en nitrate et potassium, la ferrihydrite est ensuite lavée à l'eau de FOS. Elle est enfin lyophilisée et conservée jusqu'à utilisation (Figure 22).

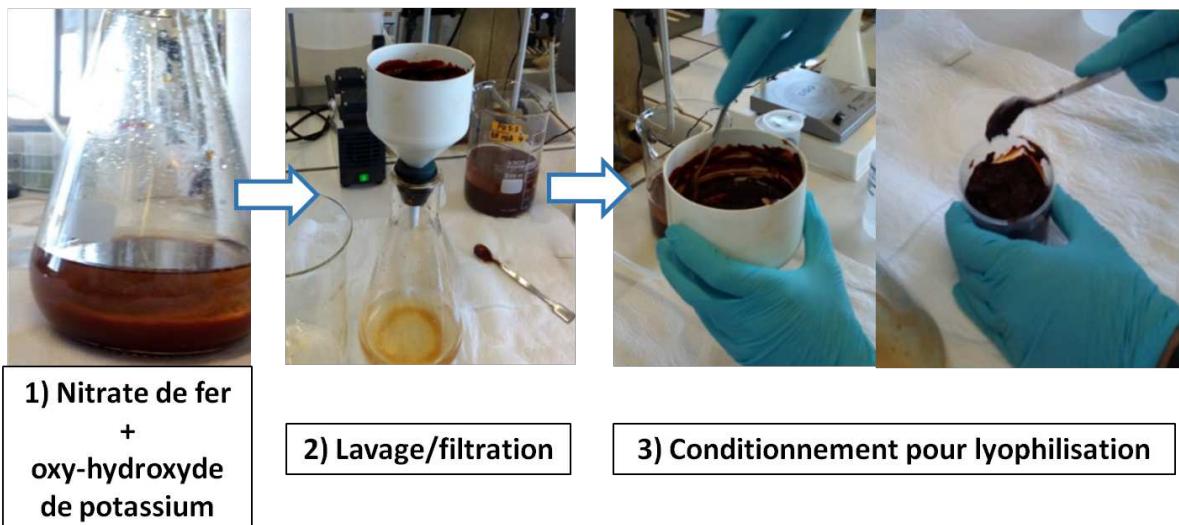


Figure 22: Synthèse de la ferrihydrite en volume important en contion de laboratoire selon Cornell et Schwertman (2003).

4.1.1 Humectation

La technique de préparation des sédiments est basée sur les protocoles de Liber *et al.* (2011) et Crawford et Liber (2015). Elle est adaptée pour les gros volumes avec des bidons 10 fois plus volumineux (10 L vs 1 L). Un exemple avec la préparation de l'expérience composite est montré en Figure 23.

Afin d'obtenir une teneur homogène en eau, le sédiment sec est mélangé avec un volume d'eau, préalablement mesuré, pendant 10 jours. La masse du sédiment est mesurée avant et après humectation afin d'estimer la porosité de chaque sédiment *via* la teneur en eau. La porosité est estimée grâce à l'équation suivante (7) :

$$\omega = \frac{V_{eau}}{V_{total}} = \frac{V_{eau}}{V_{eau} + V_{sediment}} = \frac{\frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}}{\frac{m_{eau}}{\rho_{eau}} + \frac{m_{sédiment}}{\rho_{sédiment}}} \quad (7)$$

Où :

- ω représente la porosité du sédiment
- ρ représente la masse volumique du sédiment
- V représente le volume (L)
- m représente la masse (kg)

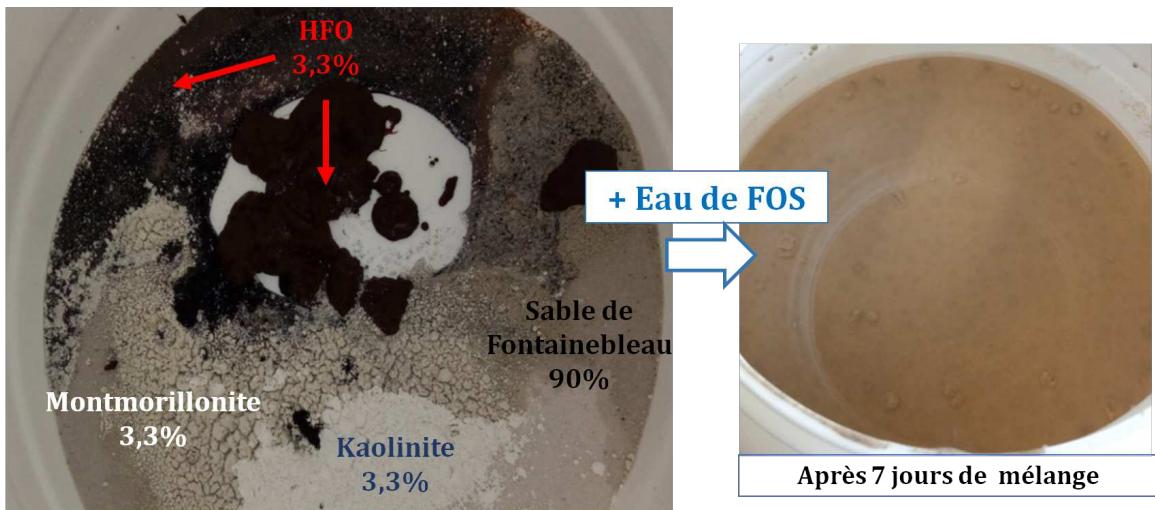


Figure 23 : Préparation de l'expérience composite avec 90 % de sable de Fontainebleau, et 3,3 % des autres phases (Kaolinite, Montmorillonite et HFO).

4.1.2 Spike

Chaque expérimentation est répétée pour trois concentrations. La première, sans Uranium, sert de contrôle : C0. Elle permet d'évaluer la qualité du milieu d'exposition et des organismes. Deux autres séries sont lancées pour tester l'impact de l'Uranium : C1 à 100 µg/g de sédiment sec et C2 à 300 µg/g. La concentration intermédiaire (100 ppmU) a été choisie pour assurer un taux de survie des organismes, la concentration haute (300 ppmU) représente la Qs actuellement en vigueur pour l'Uranium dans les sédiments (Simon *et al.*, 2014).

NB : Une exception sera faite pour le sable de Fontainebleau : C1= 25 µg/g de sédiment sec, C2=50 µg/g. Ces valeurs plus faibles ont été choisies pour tenir compte de la faible capacité de sorption du sable. En effet un spike plus élevé entraînerait un sédiment sursaturé en Uranium et donc des concentrations trop fortes dans les eaux (Crawford et Liber, 2015).

Les cristaux d'hexahydrate de nitrate d'uranyle ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, IBILABS®) sont dilués dans de l'eau ultra-pure ($18,2 \Omega/\text{cm}$) afin d'obtenir les concentrations voulues. Cette solution est ajoutée mL par mL. Le mélange (sédiment humide + solution en Uranium) est agité pendant 7 jours.

4.2 Mise en place de l'exposition

4.2.1 Préparation des milieux d'exposition

À la fin de la période de mélange, le sédiment est divisé en plusieurs bêchers selon les trois concentrations (Figure 24). Chaque bêcher est composé de 100 mL de sédiments, avec un ajout de 400 mL d'eau de FOS. Les bêchers sont ensuite placés dans une armoire thermo-régulée à 4°C pendant les 3 premiers jours puis à 21°C pour le reste de l'exposition.

Un nombre important de bêchers sont ainsi préparés : pour les conditions C1 et C2, des bêchers sont prévus en cinq exemplaires (triplicats pour les bêchers avec chironomes, dupliques pour les DGT), pour les six dates de prélèvements prévues (tous les deux jours de T=0 à T=10 jours). Des bêchers supplémentaires sont prévus au nombre de trois pour les blancs sans chironomes, et quatre pour le témoin sans Uranium (C0).

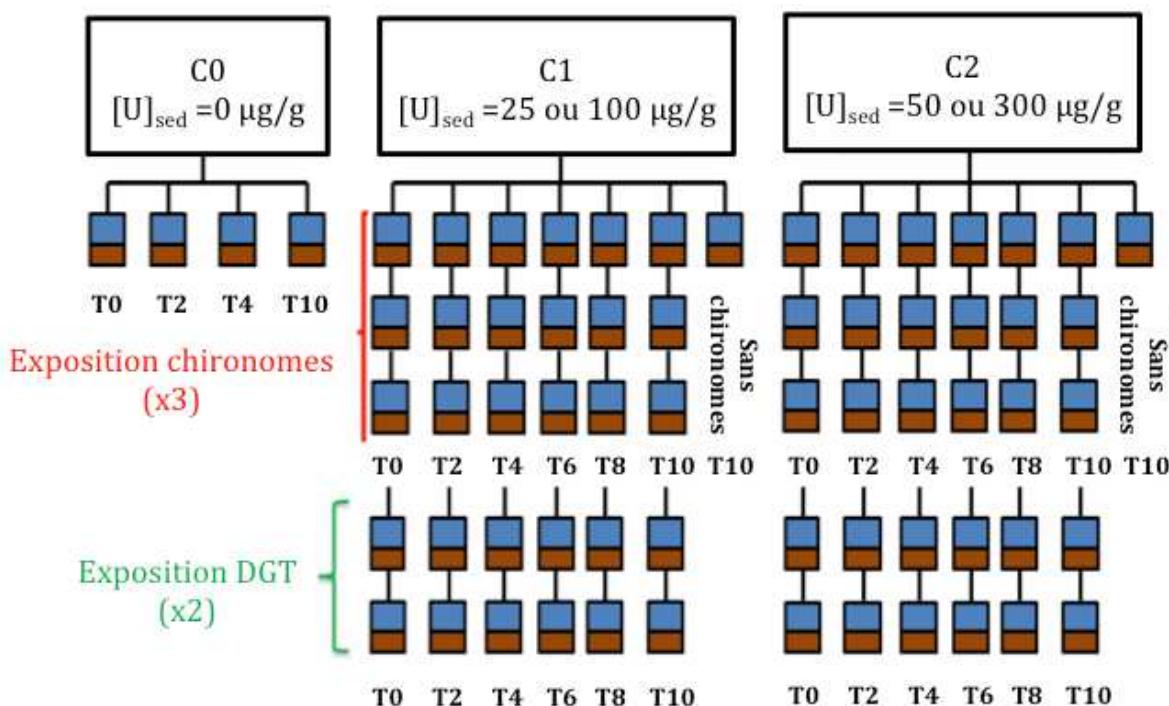


Figure 24 : Distribution de l'expérimentation en fonction des concentrations.

4.2.2 Périodes de décontamination et d'acclimatation

Afin de limiter la propagation de cellules bactériennes, les milieux d'exposition sont placés pendant 3 jours dans une armoire thermostatée à 4°C. Cette première phase permet de ralentir la croissance potentielle d'algues avant le début de l'exposition. Par la suite, l'enceinte est placée à 21°C pendant 4 jours jusqu'à introduction des larves.

4.3 Exposition et prélèvements

4.3.1 Introduction des chironomes

La culture des chironomes est réalisée au sein de l'équipe écotoxicologie de l'IRSTEA de Lyon sous la supervision de Nicolas Delorme et Laura Garnero. Les chironomes ont été acclimatés durant une nuit avant d'être introduits dans les milieux expérimentaux. Au bout de 7 jours, chaque bécher (milieu d'exposition) est inoculé par 20 chironomes. Les conditions imposées sont 21°C associé à un cycle de 16h de jour et 8h de nuit (OECD, 2004 ; 2010).

4.3.2 Introduction des DGT

Les systèmes DGT Chelex® sont réalisés à la Vrije Universiteit Brussels (VUB) sous la supervision de Martine Leermarkers selon le protocole décrit par Zhang et Davison (1995) et Li *et al.* (2006). Ils sont introduits délicatement dans le système, à l'aide d'une pince stérile, afin d'éviter toute contamination ou remise en suspension.

4.3.3 Ajout d'une source de nourriture

Selon les references OECD (2004 ; 2010), un chironome a besoin de nourriture pour grandir. La source sélectionnée est la nourriture pour poisson Tetra-min® qui doit être broyée et mise en suspension dans l'eau de FOS. Chaque larve recevra quotidiennement 0,25 mg de nourriture. La quantité de nourriture a été calculée en divisant entre une partie assignée à la croissance (10 mg) et une autre à la respiration (50 mg). Sur 10 jours et pour 20 chironomes, la respiration consomme donc 50 mg de matière organique et peut produire donc 1,7 mmol de CO₂. (Cf calcul du chapitre V)

4.3.4 Prélèvements

L'évolution du système est observée sur une période de dix jours : T0 pour le jour d'introduction, jusqu'à T10. La chronologie et le type de prélèvement sont synthétisés dans le Tableau 6. La caractérisation complète des milieux d'exposition, associée aux propriétés du sédiment est nécessaire pour la conception du modèle.

Tableau 6 : Chronologie des prélèvements (eaux de surfaces, eaux de pores, sédiments, chironomes et DGT) pour un type d'expérimentation.

Exposition	T0	T2	T4	T6	T8	T10	Quantité	Conservation
Eau de surface (filtre 0,45 µm ; acétate cellulose)								
Physico-chimie	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
Uranium/cations	✓	✓	✓	✓	✓	✓	10 mL PP-tube	100 µL HNO ₃ 4°C
Anions	✓	✓	✓	✓	✓	✓	10 mL PP-tube	Ø acidification -18°C
Nutriment	✓	✓	✓	✓	✓	✓	10 mL PP-tube	Ø acidification -18°C
COD	✓	✓	✓	✓	✓	✓	60 mL tube-verre	1 mL H ₃ PO ₄ 4°C
CID	✓	✓	✓	✓	✓	✓	12 mL tube anoxique	Ø acidification -18°C
Eaux de pores (rhizons)								
Uranium/cations	✓	✓	✓	✓	✓	✓	10 mL PP-tube	100 µL HNO ₃ 4°C
Anions	✓	Ø	Ø	Ø	Ø	✓	10 mL PP-tube	Ø acidification 18°C
Nutriment	✓	Ø	Ø	Ø	Ø	✓	10 mL PP-tube	Ø acidification -18°C
CID	✓	Ø	Ø	Ø	Ø	✓	3 mL tube anoxique	Ø acidification 4°C

Exposition	T0	T2	T4	T6	T8	T10	Quantité	Conservation
Sédiment	✓	✓	✓	✓	✓	✓	50ml PP-Tube	-18°C
Chironomes	Ø	✓	✓	✓	✓	✓	15 x PP-Tube	1 mL d'éthanol 4°C
	Ø	✓	✓	✓	✓	✓	5 x PP-Tube	1 mL de formaldéhyde 4°C
DGT	Ø	✓	✓	✓	✓	✓	Sachet HDPE	4°C

Tous les deux jours, une série de bêcher est prélevée. L'eau de surface est filtrée à l'aide d'un filtre seringue (0,2 µm ; acétate de cellulose), puis analysée (paramètres physico-chimiques, composition en éléments majeurs et traces). Les DGT sont retirés puis conservés au réfrigérateur jusqu'à élution et analyse. L'eau interstitielle est collectée par aspiration à l'aide de collecteurs d'eau des sols de type Rhizons (Rhizon CSS 19.21.23 F, 0,15 µm, rhizosphere research®). Les sédiments sont ensuite collectés en prenant garde aux chironomes. Enfin, les chironomes sont prélevés et conservés dans 1 mL d'éthanol absolu (99,8 % VWR®, BDH chemicals). Ces prélèvements complets ont été réalisés pour les cinq expérimentations.

4.4 Synthèse du protocole expérimental

La Figure 25 récapitule la totalité des étapes de préparation et de mise en place expérimentale.

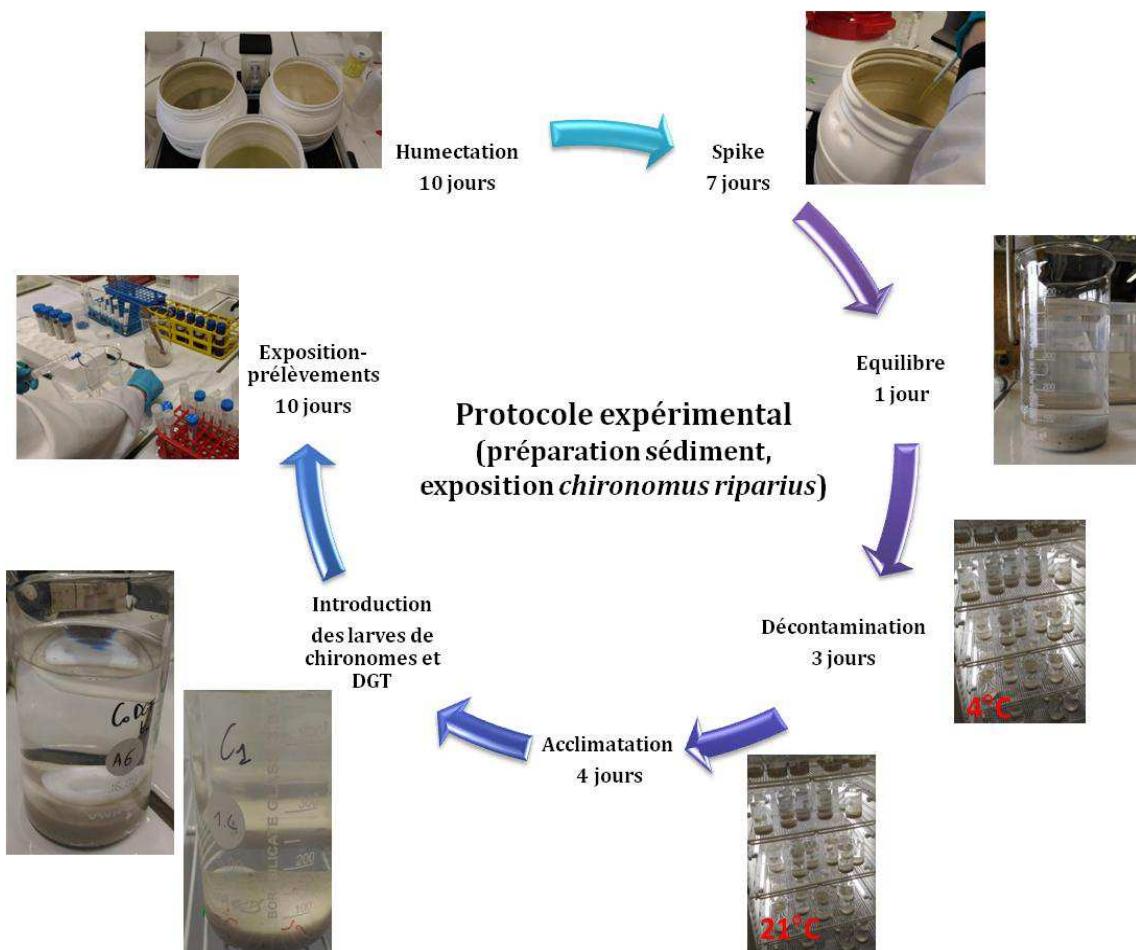


Figure 25 : Schéma récapitulatif de la préparation expérimentale.

4.5 Expérience d'épuration

Afin d'évaluer la capacité d'élimination de *Chironomus riparius*, une expérience d'épuration a été mise en place à la suite de l'exposition principale. Pour cela les chironomes sont sortis du milieu de vie expérimentale après une certaine période d'exposition à l'Uranium présent au sein du sédiment. Dans l'expérience S et K ils sont sortis après dix jours d'exposition contre seulement six jours pour les expériences montmorillonite, ferrihydrite et composite. Ils sont placés dans un nouveau milieu constitué de sable de Fontainebleau, non enrichi en Uranium, et d'eau de FOS. L'Uranium est alors mesuré tous les jours au sein des individus afin de comprendre la logique de décontamination liée au *Chironomus riparius* pour l'Uranium.

4.6 Analyses

Afin de concevoir un modèle représentatif des expérimentations, plusieurs séries d'analyses sont réalisées sur l'ensemble des compartiments (sédiment, eau, indicateurs biologiques et DGT). Les techniques analytiques employées sont similaires aux techniques mises en œuvre lors de la campagne de terrain (cf chapitre III 3). Pour résumer, les analyses Uranium sont réalisées par HR-ICP-MS, les éléments majeurs par ICP-AES, Optek Iris Advantage, ainsi qu'un couplage chromatographie ionique (DIONEX DX 500) et QuAAstro, Seal.

De plus, d'autres prélèvements ont été réalisés pour le carbone organique (COT) et inorganique dissous (CIT). Des prélèvements de CIT ont été réalisés dans l'eau de surface et dans l'eau porale dans les différents milieux d'exposition. Le COT nécessite une grande quantité d'échantillons et sera donc prélevé uniquement dans les eaux de surface. Les analyses sont faites à l'aide d'un HIperTOC et d'un NU instruments pour le COT et CIT respectivement avec une analyse isotopique par spectrométrie de masse. Ces analyses ont été menées par le responsable des isotopes stables au sein de l'équipe AMGC de la VUB : David Verstraeten. Les analyses sont basées sur la concentration en carbone totale. Le protocole utilisé résulte dans l'ajout d'acide phosphorique au sein des échantillons. Cela permet de séparer le CIT et le COT. L'acide influence l'équilibre vers une production de CO₂ gazeux, ce gaz est alors entraîné par un flux d'hélium vers la masse afin d'analyser son rapport isotopique entre les isotopes 44, 45 et 46, cela permet d'obtenir des informations sur l'origine des échantillons. Pour le COT, la dégradation de

la matière organique (MO) est réalisée en couplant un ajout de persulfate de sodium avec l'utilisation de lampes UV. Le CO₂ ainsi produit est analysé par IR-MS.

4.7 Contrôle qualité

Un contrôle qualité a été réalisé tout au long de l'expérimentation et des analyses, à l'aide d'expériences contrôles et de certifiés d'analyse. Dans le cadre d'une étude biologique, des triplicats sont prévus afin d'apporter de la robustesse aux résultats.

4.7.1 Utilisation des étalons Uranium

Une solution d'Uranium est utilisée pour faire une calibration externe sur l'ICP-MS avec l'Indium pour standard interne. Une gamme de 4 solutions est réalisée (5, 10, 15 et 20 ppmU). Ces solutions permettent d'établir une courbe d'étalonnage. La solution à 10 ppmU sera par la suite utilisée comme repère pour une éventuelle dérive de l'appareil.

4.7.2 Utilisation de certifiés pour la précision analytique

Les certifiés utilisés lors de l'expérimentation sont le SLRS-6, IAEA 313 pour les eaux douces et les sédiments respectivement. La précision des appareils est comprise entre 1 et 5 % pour les traces (HR-ICP-MS) et 10 % pour les majeurs (ICP-AES).

5 Glossaire

Cette partie donne une clé de lecture pour les résultats du chapitre suivant. Toutes les abréviations rencontrées y sont décrites. Les résultats sont premièrement présentés par phase minéralogique selon le schéma suivant :

- 1) Concentration en Uranium dans le sédiment,
- 2) Concentration en ions majeurs dans les eaux,
- 3) Concentration en Uranium dans les eaux,
- 4) Concentration dans les DGT,
- 5) Concentration au sein des organismes.

Chaque phase minéralogique est représentée par une lettre : S= sable de Fontainebleau, K= Kaolinite, M= Montmorillonite, F= Ferrihydrite (oxy-hydroxyde de fer) et C= Composite.

Pour les 3 concentrations (Cx):

- C0= concentration contrôle
- C1= sédiment intermédiaire spiké à 100 µg/g (25 µg/g pour le sable de Fontainebleau)
- C2= sédiment à haute teneur de spiké à 300 µg/g (50 µg/g pour le sable de Fontainebleau)

Pour les expositions :

- TX = X jours d'exposition
- s.= eau de surface
- i.= eau interstitielle
- Chironome= organisme biologique
- s.c.= expérience sans chironome (présentée seulement à T10).

Une dernière partie combinera l'intégralité des résultats selon un code couleur pré-établi : jaune pour le **sable de Fontainebleau (S)**, gris pour la **kaolinite (K)**, vert pour la **montmorillonite (M)**, orange pour la **ferrihydrite (F)** et bleu pour le **composite (C)**.

Par exemple : S_C2T4_s= eau de surface (s) de l'expérience avec le sable de Fontainebleau (S), spikée à 50 µg U/g de sédiment (C2) après 4 jours d'exposition (T4).

A retenir

- Les expériences concernant la biodisponibilité de l'Uranium ont été réalisées avec les phases sédimentaires suivantes : le sable de Fontainebleau, la kaolinite, la montmorillonite, la ferrihydrite et un mélange (composite) de ces quatre phases.
- Les expositions sont divisées en trois concentrations :
 - C0 (sans Uranium): pour le contrôle,
 - C1: la concentration moyenne (25 µg/g ou 100 µg/g),
 - C2: la concentration forte (50 µg/g ou 300 µg/g).
- L'ajout d'Uranium (spike) est réalisé à l'aide de cristaux d'uranyl nitrate hexa-hydrate et d'eau milli-Q.
- La démarche d'exposition choisie respecte le protocole OCDE (2004 ; 2010) qui impose des conditions de milieux pour *Chironomus riparius* :
 - cycle de 16h de jour/8h de nuit,
 - 0,3 mg/chiro/jour,
 - taux de survie supérieur à 70 %.
- Le nombre de *Chironomus riparius* introduits par exposition et de vingt (quinze pour l'analyse des métaux et cinq pour l'analyse morphologique).
- Les expositions sont réalisées en triplicats pour les expositions chironomes et en dupliques pour les expositions DGT.
- Les prélevements complets (eau de surface, eau de pore, sédiment, DGT, chironomes) seront réalisées tous les deux jours.

6 Résultats

6.1 Composition des milieux d'exposition

Le Tableau 7 résume les premiers résultats de l'expérimentation. Premièrement, le volume de spike (solution d'ajout d'Uranium) est proportionnel à la masse sédiment sec. La porosité des sédiments est obtenue grâce à la mesure de l'eau comprise au sein des sédiments. La porosité s'étend sur une courte gamme de ~0,4 pour le sable de Fontainebleau, 0,5 pour les HFO et jusqu'à 0,65 pour les argiles et le composite.

Une exception demeure pour le blanc pour les deux argiles. Un effet de ségrégation est observé à la suite du spike sans Uranium pour les deux argiles (C0), qui n'est pas observé en présence du nitrate d'uranylique. Le nitrate d'uranylique (probablement le nitrate) facilite la sédimentation et l'agglomération des argiles.

Tableau 7 : Composition des milieux d'exposition.

Expériences	Conditions	Sable de Fontainebleau (kg)	Sed X (kg)	Volume tot (cm ³)	Concentration du spike en U (mol/L)	Volume du spike (mL)	Densité du sédiment (g/cm ³)	Porosité
Sable de Fontainebleau	C0	1,184		1,476	0	13,7		0,38
	C1	4,079		5,054	$4,34 \times 10^{-3}$	46,6	2,6	0,39
	C2	4,079		5,102	$8,61 \times 10^{-3}$	47,1		0,40
Kaolinite	C0	1,066	0,118	2,869	0	34		0,81
	C1	3,671	0,408	6,331	$1,22 \times 10^{-2}$	66,4	2,605	0,65
	C2	3,671	0,408	6,317	$3,68 \times 10^{-2}$	66,2		0,65
Montmorillonite	C0	1,066	0,118	2,873	0	34,45		0,81
	C1	3,671	0,408	6,331	$1,22 \times 10^{-2}$	66	2,57	0,65
	C2	3,671	0,408	6,321	$3,68 \times 10^{-2}$	66,17		0,65
Ferrihydrite	C0	0,711	0,079	1,019	0	17,3		0,54
	C1	3,316	0,398	4,605	$1,44 \times 10^{-2}$	50,84	2,72	0,51
	C2	3,316	0,398	4,643	$4,36 \times 10^{-2}$	50,49		0,52
Composite	C0	0,713	0,026	1,226	0	11,31		0,65
	C1	3,316	0,122	5,693	$1,39 \times 10^{-2}$	52,5	2,6469	0,65
	C2	3,316	0,122	5,13	$4,64 \times 10^{-2}$	47		0,59

6.2 Cas détaillé du sable de Fontainebleau

Dans cette partie, l'intégralité des résultats pour l'expérience sable de Fontainebleau est présentée. Le sable de Fontainebleau constitue la réponse de base et servira ensuite de point de comparaison avec les trois autres types de sédiments : kaolinite, montmorillonite et HFO.

6.2.1 Paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques (pH, Eh et oxygène) sont présentés à la Figure 26. Les valeurs de pH sont comprises entre 7,5 et 8,3 dans cette exposition. Une diminution est observée sur l'intervalle T0-T8. Une anomalie est observée pour T10. L'oxygène diminue au cours de l'expérimentation (>80 % à T0 jusqu'à des valeurs inférieures à 30 % à T10) tandis qu'une légère augmentation du potentiel redox (Eh), entre 200 et 270 mV/ESH, est notée. Le taux d'oxygène ainsi que le pH sont plus élevés en l'absence de chironomes.

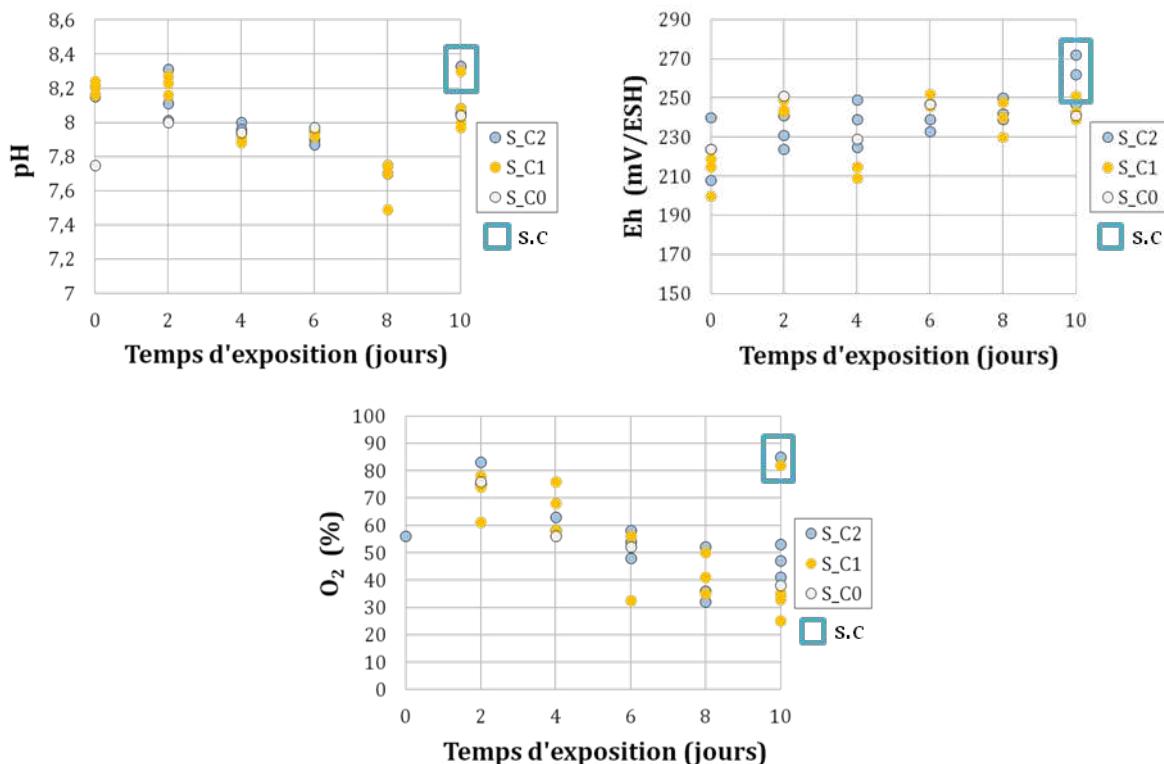


Figure 26 : Paramètres physico-chimiques (pH, Eh en mV/ESH et oxygène en %) de l'expérimentation sable de Fontainebleau (conditions C0, C1 et C2).

6.2.1 Concentrations en Uranium dans les sédiments

Les concentrations en Uranium présentées sur la Figure 27 sont comprises entre $2,4 \times 10^{-5}$ et $8,15 \times 10^{-5}$ mol U/kg. Les concentrations diminuent au cours de l'exposition. Cette diminution est plus marquée pour la condition C2 : pente -1×10^{-5} pour C1 contre -3×10^{-5} mol. kg $^{-1}$. j $^{-1}$ pour C2. La concentration pour le témoin sans chironomes est identique à la valeur T0. Pour cette expérience, le blanc (C0) donne une concentration mesurée dans le sédiment négligeable ($\sim 10^{-7}$ mol/kg).

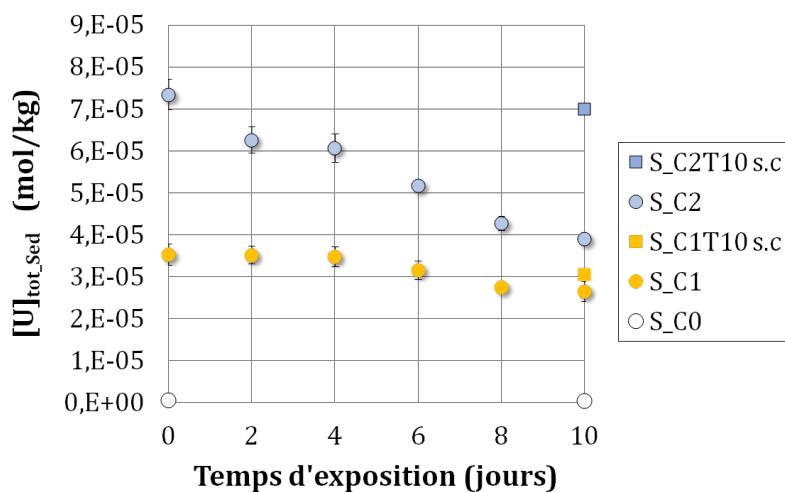


Figure 27 : Évolution des teneurs en Uranium au cours de l'expérimentation sable de Fontainebleau avec et sans chironomes (s.c) (conditions C0, C1, C2).

6.2.2 Concentrations en éléments dans les eaux

Les résultats des analyses des ions majeurs sont donnés à la Figure 28, pour deux catégories : les eaux de surface (s) et les eaux interstitielles (i).

Des teneurs comparables sont observées dans les eaux (s) et (i). Les eaux sont marquées par la signature de l'eau de FOS utilisée : Ca-HCO₃ dont les concentrations sont systématiquement plus faibles dans l'eau de surface. Les carbonates augmentent au cours du temps dans les deux compartiments

Un comportement différent est noté pour Na : les deux compartiments sont à l'équilibre en fin d'expérimentation, ce qui se traduit par la baisse significative entre T0 et T10 de la concentration en Na des eaux interstitielles.

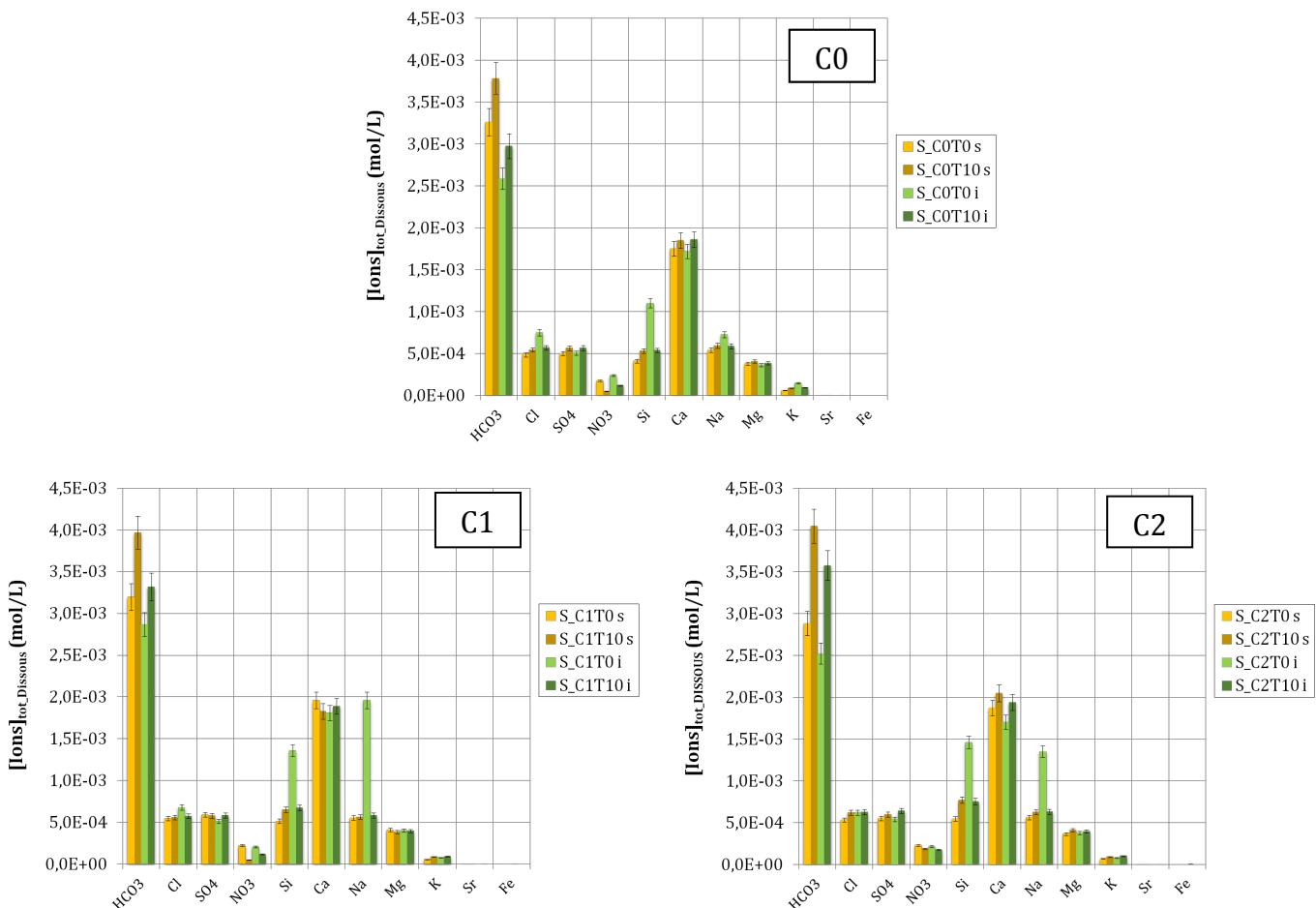


Figure 28 : Évolution des concentrations en ions au sein de l'eau de surface (s) et de l'eau interstitielle (i) au cours de l'exposition sable de Fontainebleau (conditions C0, C1 et C2) : concentrations à l'instant initial T0 et final T10.

La Figure 29 présente les concentrations en Uranium mesurées dans les eaux au cours de l'exposition sable de Fontainebleau sur 10 jours. Au 10^{ème} jour d'exposition un point supplémentaire est présenté : le témoin sans chironomes (s.c).

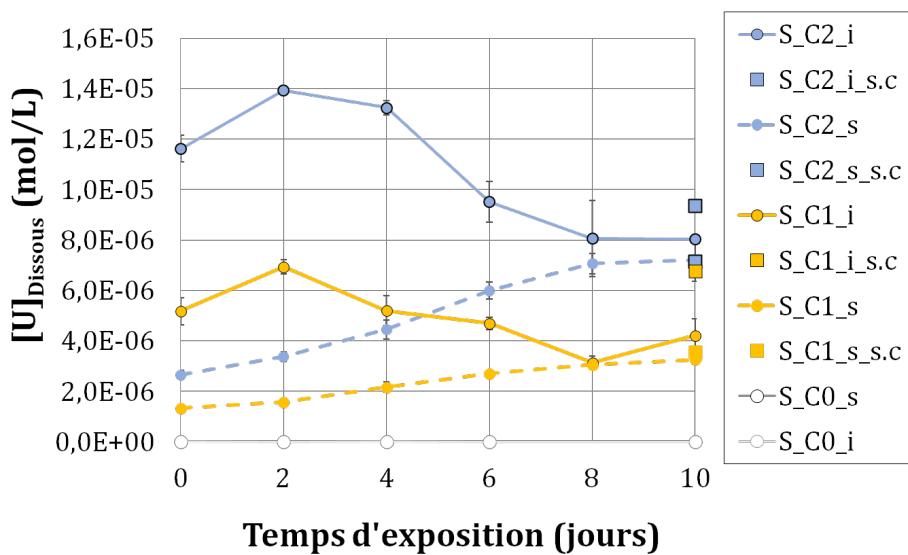


Figure 29 : Evolution des concentrations en Uranium (en mol/L) dans les eaux de surfaces (s), les eaux interstitielles (i) et le témoin sans chironomes (s.c) au cours de l'exposition sable de Fontainebleau (S) (conditions C0, C1 et C2).

Des valeurs négligeables sont mesurées pour l'expérience contrôle ($\sim 10^{-9}$ mol U/L) au regard des expositions C1 et C2 avec des teneurs comprises entre $1,1 \times 10^{-6}$ et $1,4 \times 10^{-5}$ mol U/L respectivement.

Une tendance similaire est observée pour les expériences aux deux concentrations : au début de l'exposition (T0) les concentrations les valeurs en Uranium sont plus fortes dans l'eau interstitielle (i) que dans l'eau de surface (s). Les concentrations évoluent vers l'équilibre entre les deux compartiments à T10. (C1= $\sim 3 \times 10^{-6}$ mol U/L, C2= $\sim 7 \times 10^{-6}$ mol U/L).

Pour le même jour d'exposition les valeurs mesurées dans les eaux interstitielles des systèmes exempts de chironomes (s.c) sont similaires (C1= $\sim 3 \times 10^{-6}$ mol U/L, C2= $\sim 7 \times 10^{-6}$ mol U/L).

6.2.3 Concentrations au sein des DGT

Les DGT permettent d'obtenir la concentration en métaux présents dans le milieu et donc la masse accumulée pendant la période d'exposition. Les deux informations sont présentées en Figure 30 et Figure 31 respectivement.

Les expositions contrôles (C0) montrent une concentration moyenne en Uranium de 3×10^{-10} mol U/L. Les concentrations d'Uranium pour les expositions C1 et C2 (resp.) sont comprises entre $3,5 \times 10^{-7}$ et $1,6 \times 10^{-6}$ mol U/L (resp.) sont bien supérieures au contrôle. Les concentrations mesurées sur deux jours restent stables pour les deux séries, avec une légère augmentation au cours de l'exposition pour C1 et après T6 pour C2. Avec ces concentrations relativement stables, la quantité (mU_DGT) accumulée augmente linéairement, proportionnellement à la durée d'exposition.

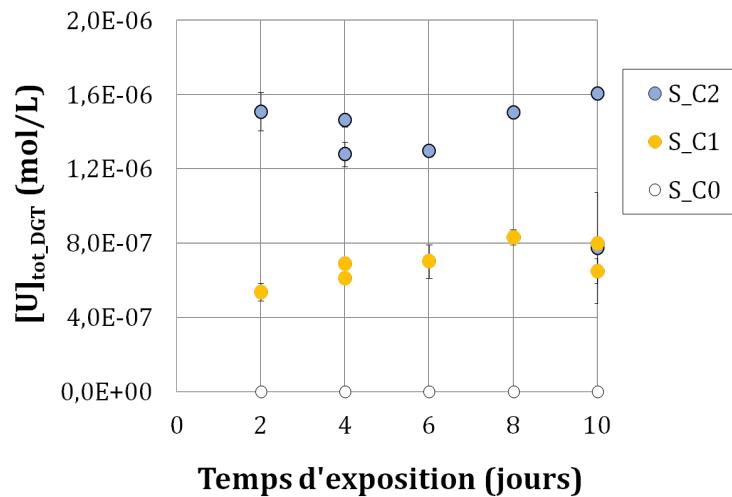


Figure 30 : Évolution des concentrations en Uranium (mol/L) au sein du DGT (Chelex®) au cours de l'exposition sable de Fontainebleau (conditions C0, C1 et C2).

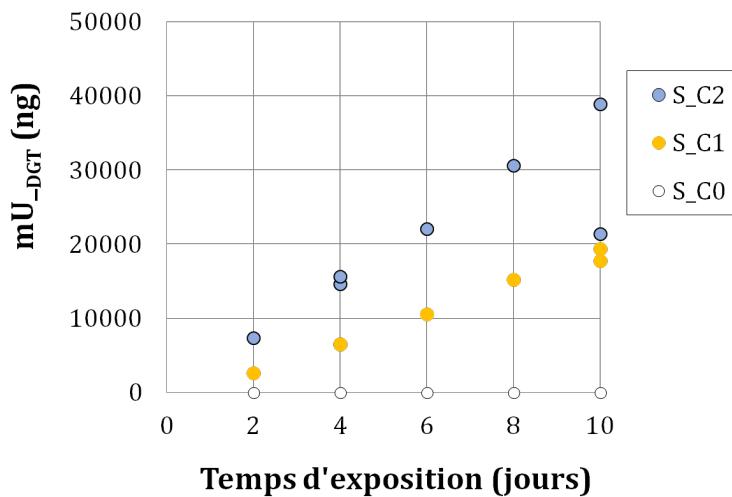


Figure 31: Évolution des masses en Uranium (ng) au sein du DGT (Chelex®) au cours de l'exposition sable de Fontainebleau (conditions C0, C1 et C2).

6.2.4 Concentrations au sein du compartiment biologique

La Figure 32 présente les concentrations en Uranium mesurées au sein de chaque ensemble de chironome. L'accumulation d'Uranium est relativement constante sur l'intervalle T2-T6. Par la suite, entre T8 et T10, C1 marque une progression tandis qu'un second plateau est noté (pour C2).

La concentration naturelle en Uranium présente dans les chironomes n'excède pas 4×10^{-9} mol U/kg. L'incertitude reportée correspond à l'écart-type.

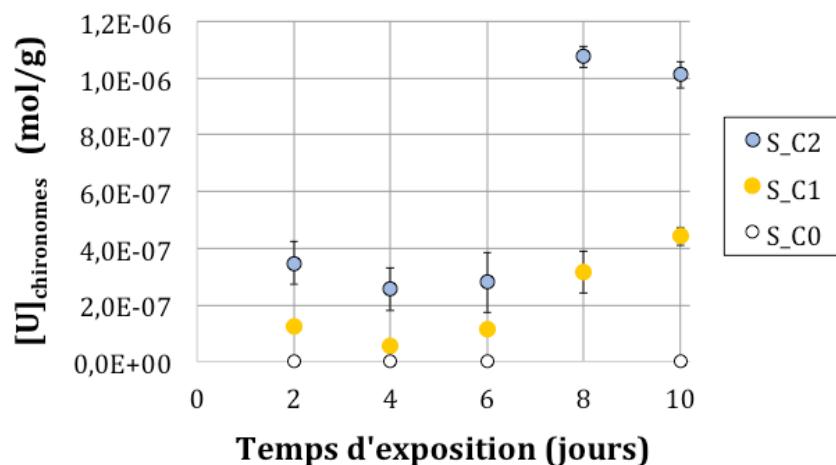


Figure 32 : Évolution des concentrations en Uranium au sein du compartiment biologique (*Chironomus riparius*) au cours de l'exposition sable de Fontainebleau (conditions C0, C1 et C2). L'incertitude représente l'écart-type entre les triplicats.

Une comparaison entre la réponse de base et les trois autres phases (kaolinite, montmorillonite, ferrihydrite) est effectuée dans cette partie.

6.3 Kaolinite

Lors de cette exposition un développement algal est observé pour les expositions avec chironomes de T8 et T10. Cela a à la fois entraîné une augmentation du pH et du taux d'oxygène. La Figure 33 illustre ce propos.

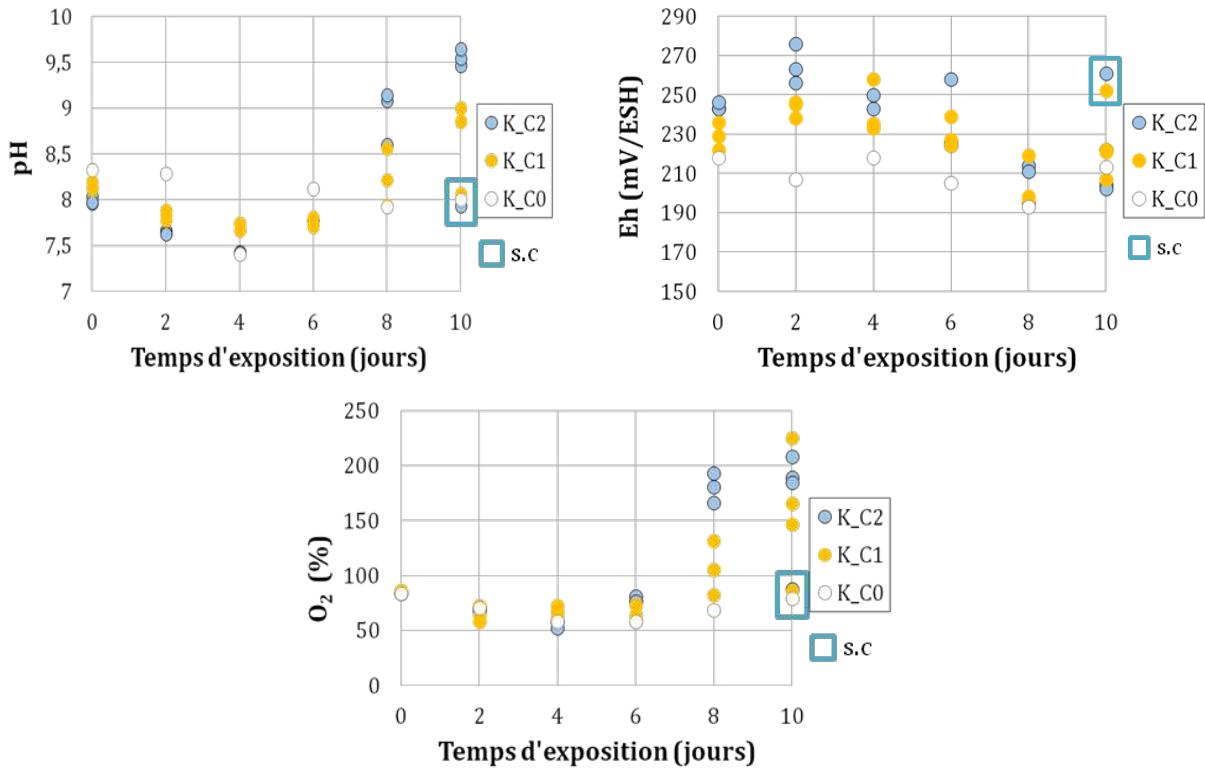


Figure 33 : Paramètres physico-chimiques (pH, Eh en mV/ESH et oxygène en %) de l'expérimentation kaolinite (conditions C0, C1 et C2).

La Figure 34 présente les concentrations en Uranium dans le sédiment kaolinite. Les valeurs mesurées ($>10^{-4}$ mol/kg) sont stables au cours de l'exposition à l'exception du point T2. La tendance est similaire entre les conditions C1 et C2. Il existe une teneur naturelle en Uranium présente dans la kaolinite de l'ordre de 10^{-7} mol/kg, supérieure à celle présentée précédemment dans le sable de Fontainebleau.

Les concentrations en ions majeurs dans les eaux sont présentées dans la Figure 36. Dans le cas kaolinite, à l'image du sable de Fontainebleau, la composition des eaux est fortement liée à la composition de l'eau de FOS, avec des concentrations fortes en HCO_3 et Ca ($>10^{-3}$ mol/L).

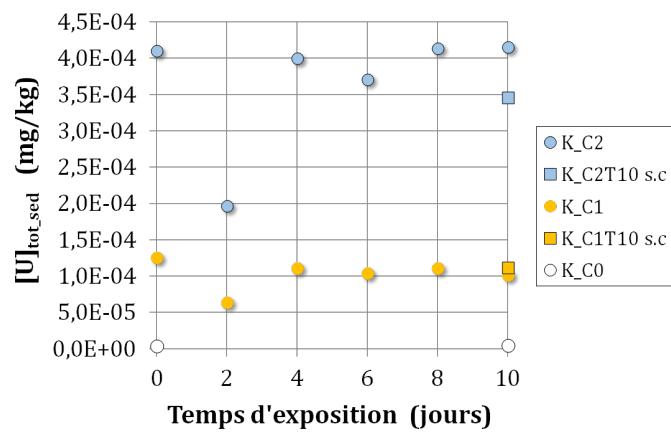


Figure 34 : Évolution des concentrations en Uranium dans le sédiment (mol/kg) pour l'exposition kaolinite (conditions C0, C1 et C2).

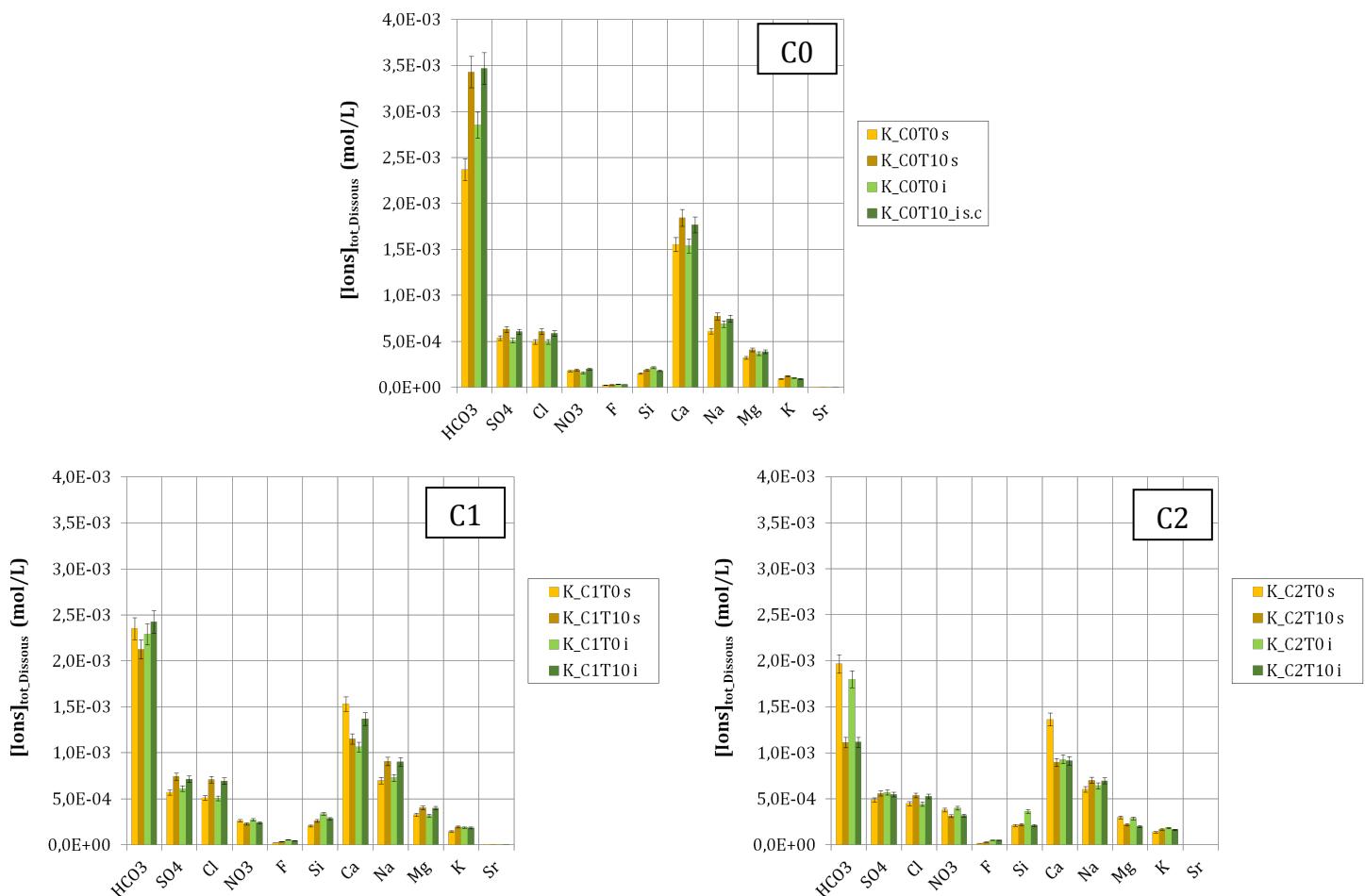


Figure 35 : Evolution des concentrations en ions dans es eaux (mol/L) pour l'exposition kaolinite (conditions C0, C1 et C2).

Les concentrations en Uranium dans les eaux sont montrées à la Figure 35. La présence du sédiment kaolinite induit un bruit de fond uranifère plus élevé que les autres expériences ($1,2 \times 10^{-7}$ mol U/L pour l'eau interstitielle et $9,1 \times 10^{-8}$ mol U/L pour l'eau de surface). Ces valeurs restent cependant négligeables par rapport aux concentrations présentées pour C1 et C2.

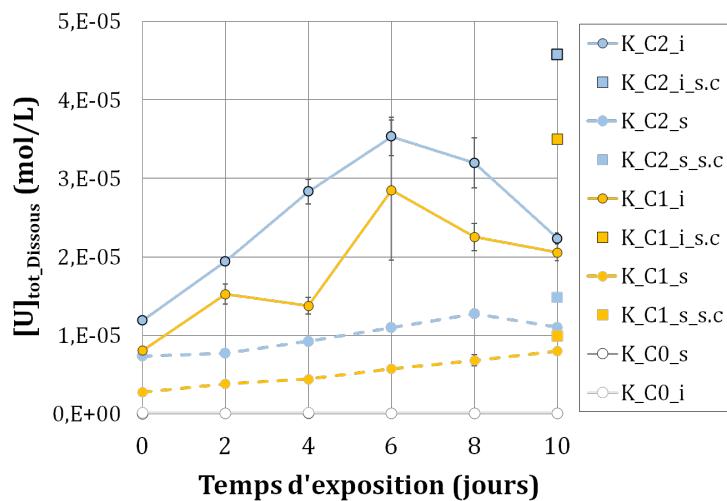


Figure 36 : Évolution des concentrations en Uranium dans l'eau de surface (s) et l'eau interstitielle (i) (mol/L) pour l'exposition kaolinite (conditions C0, C1 et C2).

L'exposition kaolinite présente les plus fortes concentrations en Uranium dans les eaux de tous les systèmes testés dans cette étude. Elles sont comprises entre $2,6 \times 10^{-6}$ et $4,9 \times 10^{-5}$ mol U/L. Les teneurs en Uranium augmentent entre le premier et le sixième jour d'exposition pour les eaux interstitielles (e.g. pour C2_pw $\sim 1 \times 10^{-5}$ à T0 jusqu'à 3×10^{-5} mol U/L à T6). Au delà du 6^{ème} jour, ou 8^{ème} pour les eaux de surface, les teneurs en Uranium diminuent. L'équilibre n'est pas atteint à T10 : les eaux interstitielles restent plus concentrées en Uranium que les eaux de surface.

Le témoin sans chironomes, mesuré au 10^{ième} jour, montre des valeurs de concentration d'Uranium dans l'eau interstitielle nettement supérieures à celle de T0 pour les conditions C1 et C2. Ces valeurs sont associées à une augmentation également des concentrations en cations dans l'eau interstitielle (Ca, Mg, K).

Les concentrations des DGT (en mol/L) sont présentées dans la Figure 37. Elles sont comprises entre $1,2 \times 10^{-6}$ et $5,81 \times 10^{-6}$ mol U/L. Ces concentrations sont très inférieures à celles mesurées pour l'eau interstitielle, d'environ un facteur 10.

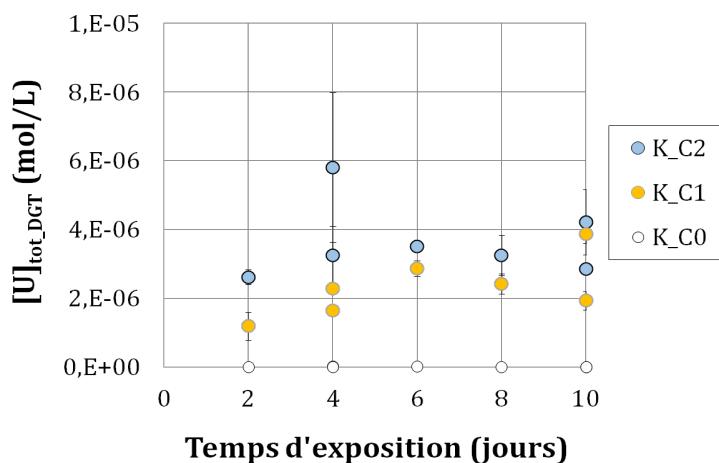


Figure 37 : Évolution des concentrations en Uranium au sein des DGT (mol/L) pour l'exposition kaolinite (conditions C0, C1 et C2).

La Figure 38 donne les concentrations en Uranium mesurées dans les larves de chironomes. Elles sont comprises entre 1×10^{-7} et 2×10^{-6} mol U/g de matière sèche. L'Uranium accumulé au sein des larves augmente au cours du temps. L'exposition C0 présente ici aussi des concentrations négligeables.

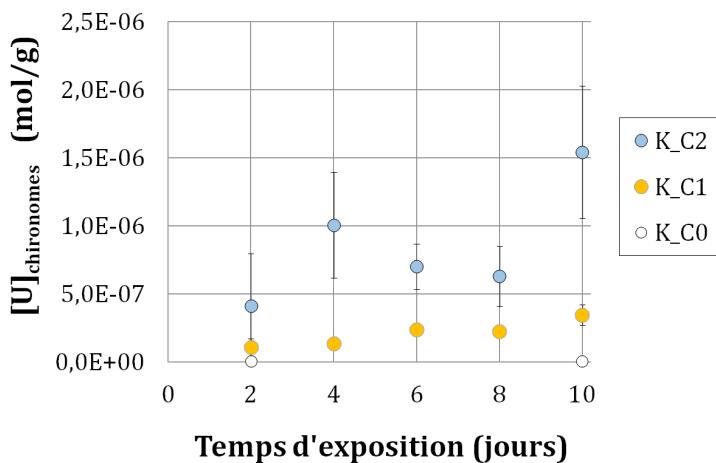


Figure 38 : Évolution des concentrations en Uranium au sein des larves de chironomes (mol/g de matière sèche) pour l'exposition kaolinite (conditions C0, C1 et C2).

6.1 Montmorillonite

Cette exposition présente les conditions de pH les plus faibles avec une diminution au cours de l'exposition (de 7,7 à 6,3 : Figure 39). La baisse d'oxygène est la plus forte pour toutes les expérimentations avec de teneurs qui tombent à ~20 %.

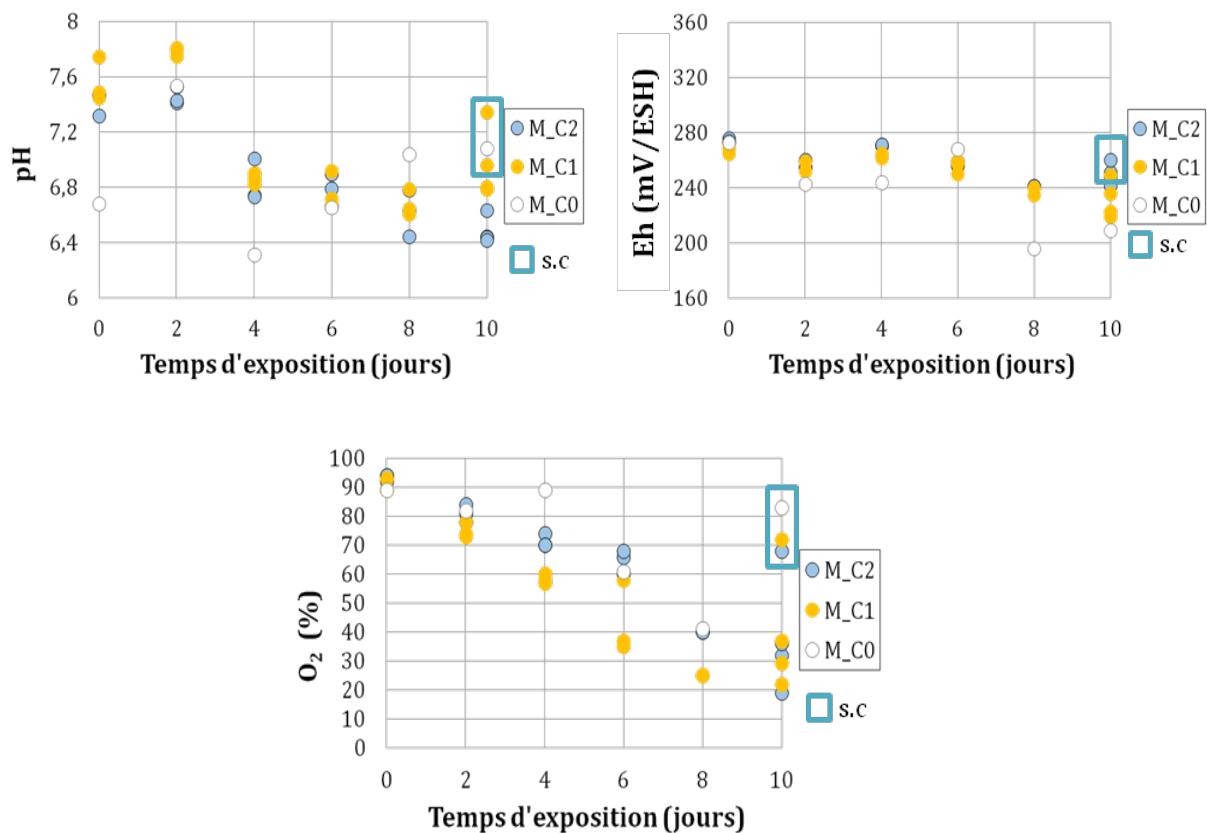


Figure 39 : Évolution des paramètres physico-chimiques (pH, Eh en mV/ESH et oxygène en %) lors de l'expérimentation montmorillonite (conditions C0, C1 et C2).

L'exposition Montmorillonite présente les concentrations les plus fortes dans le sédiment comprises entre $1,9 \times 10^{-4}$ et $1,0 \times 10^{-3}$ mol U/kg (Figure 40). Une anomalie est observée à T6 et T8. À l'exception de celles-ci, les mesures sont stables sur les 10 jours d'exposition. Les expositions sans chironome présentent des valeurs semblables.

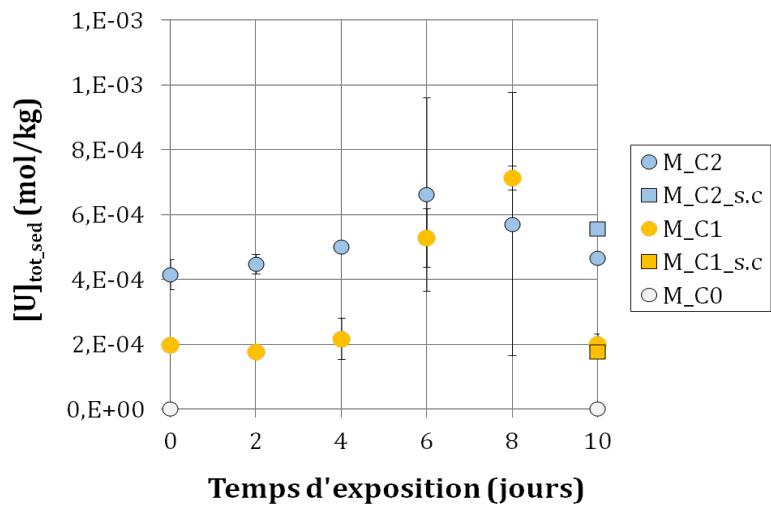


Figure 40 : Évolution des concentrations en Uranium dans le sédiment (mol/kg de sédiment sec) pour l'exposition montmorillonite (conditions C0, C1 et C2).

Les résultats (Figure 41) obtenus pour la montmorillonite présentent les plus hautes concentrations en silice ($>10^{-3}$ mol/L) et les concentrations les plus faibles en HCO_3^- ($<10^{-3}$ mol/L). Les concentrations en bicarbonate diminuent au cours de l'expérience, jusqu'à des valeurs inférieures à 10^{-4} mol/L. Cette diminution est bien marquée dans le cas C0.

Les concentrations en Uranium dans les eaux, représentées à la Figure 42 sont comprises entre $4,4 \times 10^{-9}$ et $3,3 \times 10^{-7}$ mol U/L. Ces valeurs sont les plus faibles observées jusqu'ici. À l'image du sable de Fontainebleau et de la kaolinite, les valeurs des eaux interstitielles sont supérieures aux eaux de surface ; l'équilibre entre eau interstitielle et eau de surface n'est jamais atteint à T10.

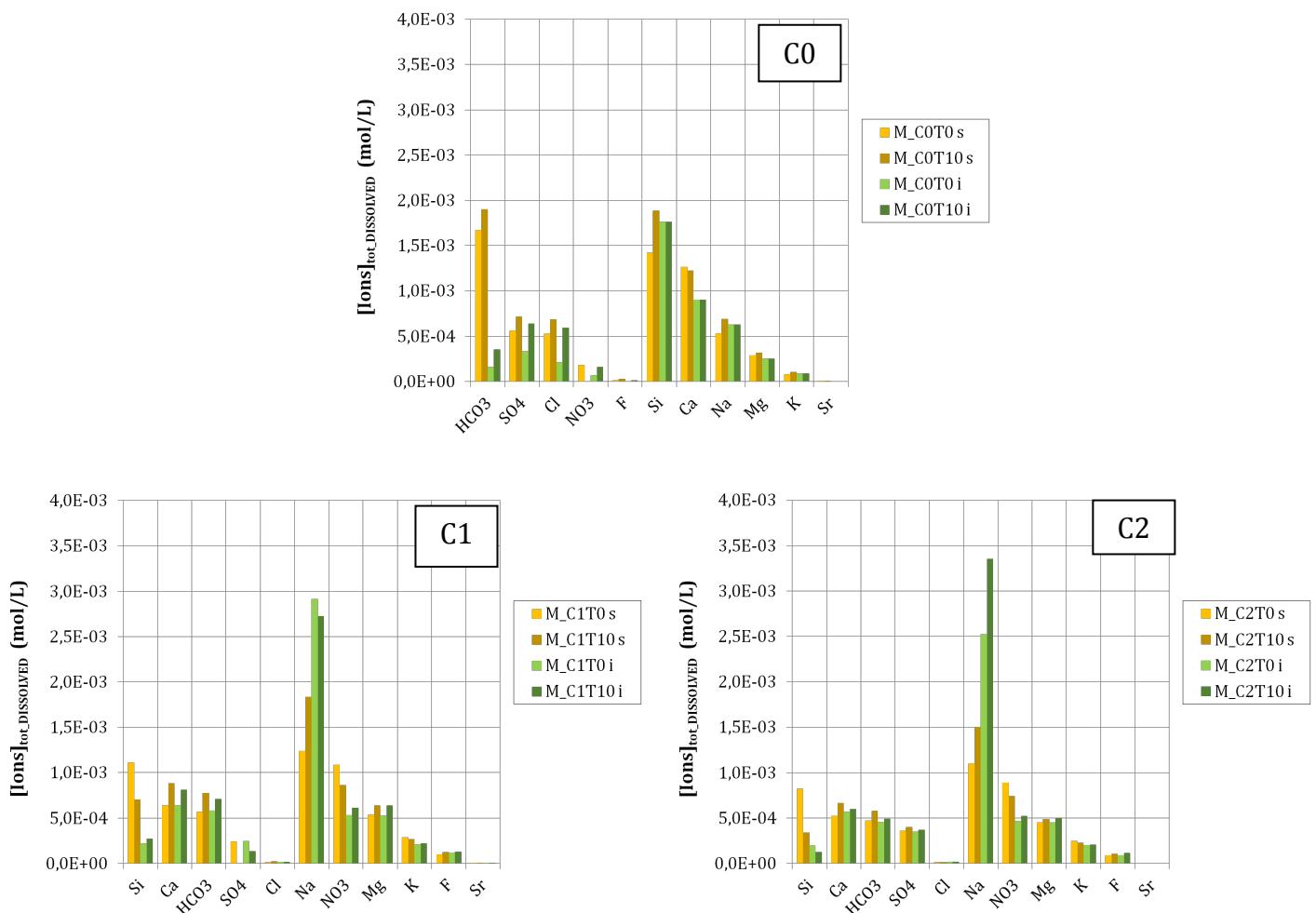


Figure 41 : Évolution des concentrations en ions dans es eaux (mol/L) pour l'exposition Montmorillonite (conditions C0, C1 et C2).

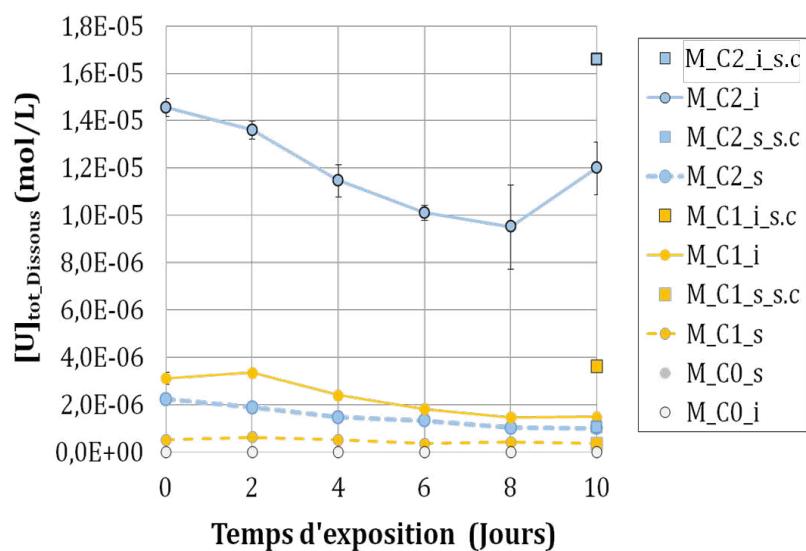


Figure 42: Évolution des concentrations en Uranium dans l'eau de surface (s) et l'eau interstitielle (i) (mol/L) pour l'exposition Montmorillonite (conditions C0, C1 et C2).

La Figure 43 illustre les concentrations en Uranium dans les DGT. Les teneurs sont stables pour les deux conditions ($C1 \sim 1,5 \times 10^{-6}$ et $C2 \sim 5,5 \times 10^{-6}$ mol U/L).

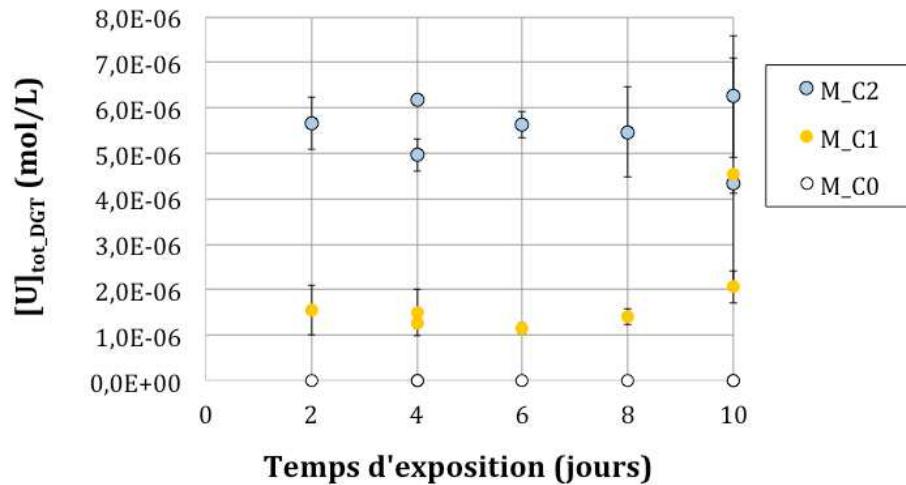


Figure 43 : Évolution des concentrations en Uranium au sein des DGT (mol/L) pour l'exposition montmorillonite (conditions C0, C1 et C2).

Les chironomes de l'exposition montmorillonite accumulent fortement l'Uranium, jusqu'à $4,5 \times 10^{-6}$ mol U/g de matière sèche : Figure 44.

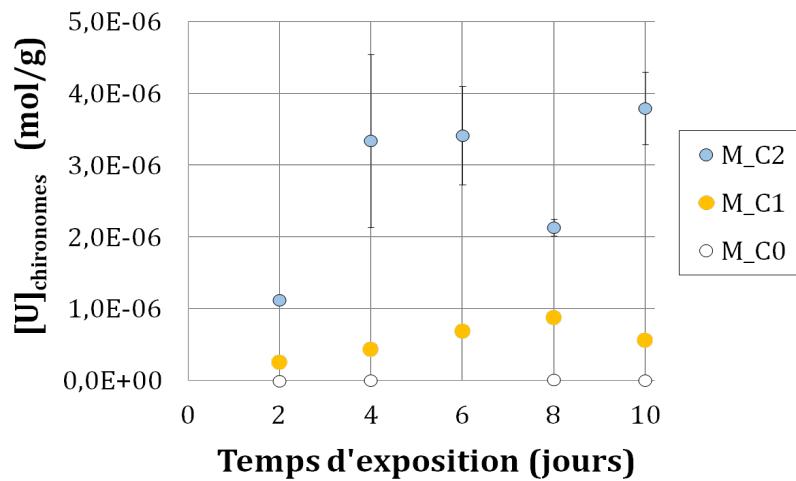


Figure 44 : Évolution des concentrations en Uranium au sein des larves de chironomes (mol/g de matière sèche) pour l'exposition montmorillonite (conditions C0, C1 et C2). L'incertitude représente l'écart type entre les triplicats.

6.2 Ferrihydrite

La Figure 45 présente les paramètres physico-chimiques mesurés lors de l'expérimentation ferrihydrite.

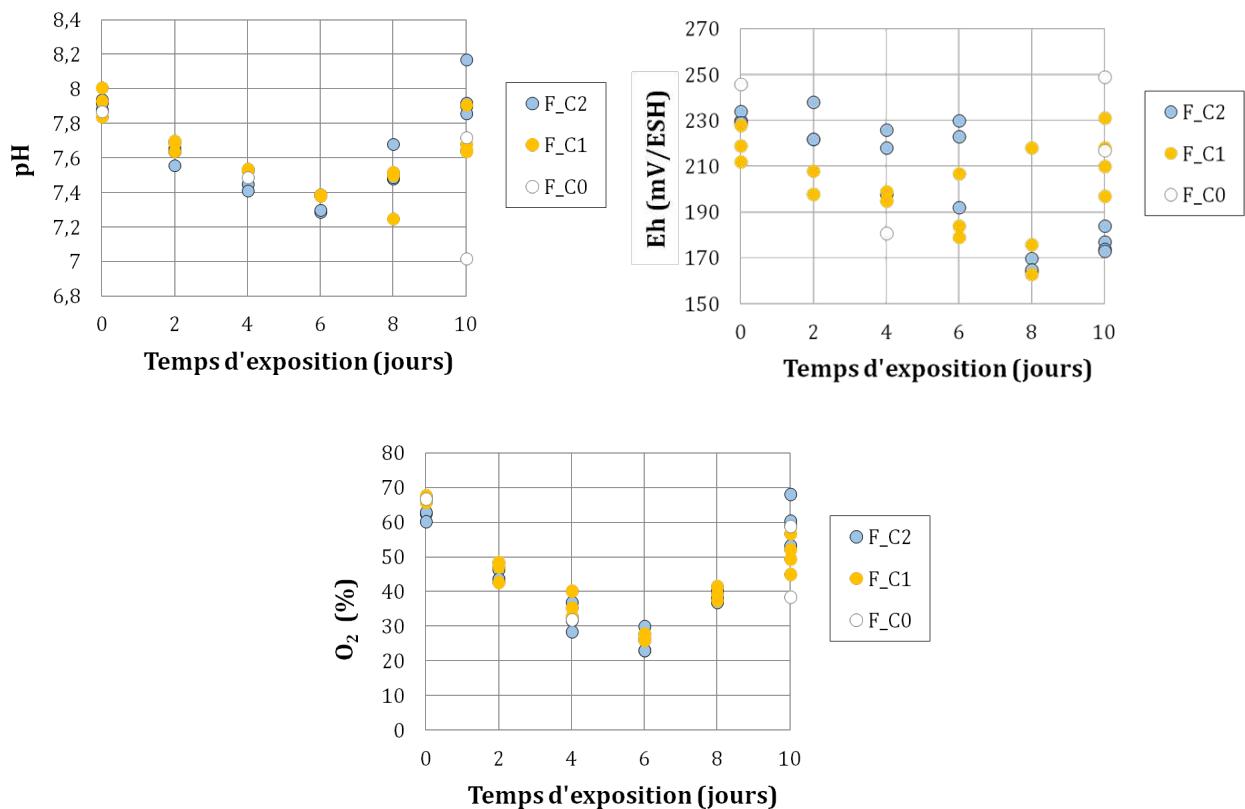


Figure 45 : Evolution des paramètres physico-chimiques lors de l'expérimentation ferrihydrite (conditions C0, C1 et C2).

La Figure 46 expose les concentrations en Uranium dans le sédiment comprises entre 1×10^{-4} et 6×10^{-4} mol U/kg.

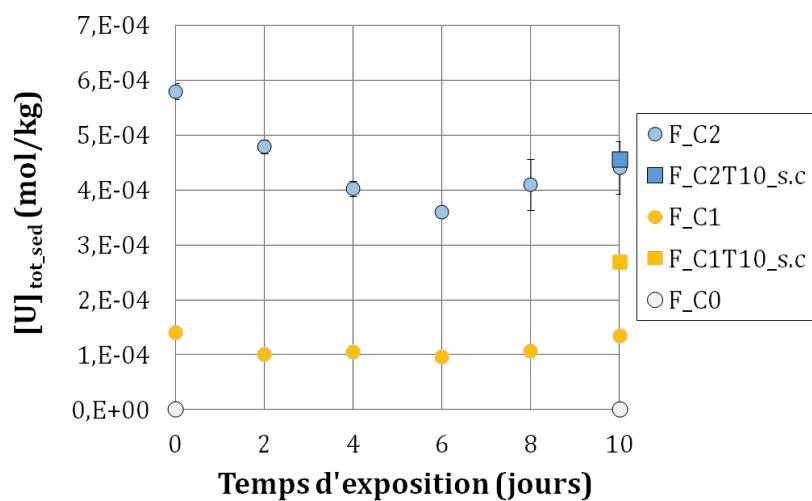


Figure 46 : Évolution des concentrations en Uranium dans le sédiment (mol/kg de sédiment sec) pour l'exposition ferrihydrite (conditions C0, C1 et C2).

La Figure 47 fait l'inventaire des concentrations en Uranium dans le système ferrihydrite. Les teneurs diminuent sur les 6 premiers jours d'exposition de $6,3 \times 10^{-8}$ mol U/kg pour C1 et $1,5 \times 10^{-7}$ pour C2 jusqu'à un plateau respectif de $<1 \times 10^{-8}$ et $\sim 6,3 \times 10^{-8}$ mol U/kg. Les concentrations présentées ici sont inférieures à celles obtenues dans le système Montmorillonite.

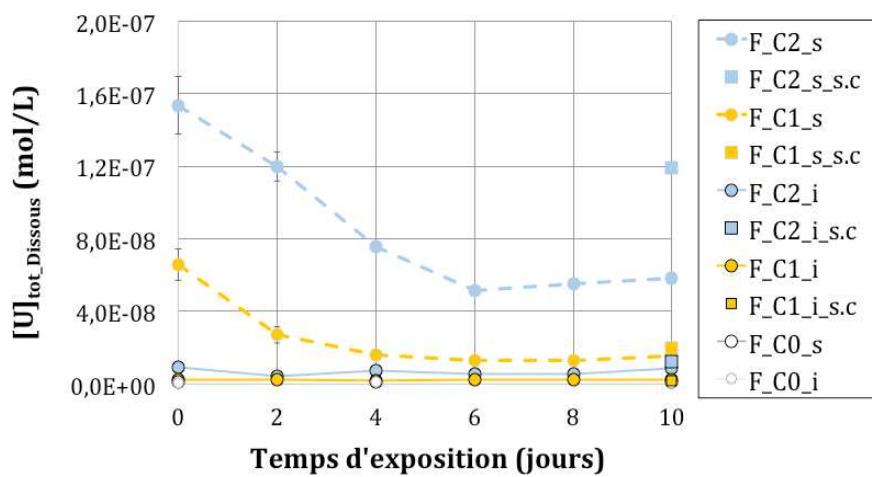


Figure 47 : Évolution des concentrations en Uranium dans l'eau de surface (s) et l'eau interstitielle (i) (mol/L) pour l'exposition ferrihydrite (conditions C0, C1 et C2).

Les analyses de concentration des ions présents dans les eaux sont synthétisées à la Figure 48. Ce mélange présente les plus fortes concentrations en NO_3 et K (10^{-3} mol/L), probablement en raison du processus de synthèse. À l'inverse les concentrations en SO_4 sont les plus faibles observées jusqu'à présent (10^{-4} mol/L). Les teneurs en HCO_3 , SO_4 , Mg et Ca sont plus faibles dans les eaux interstitielles (i).

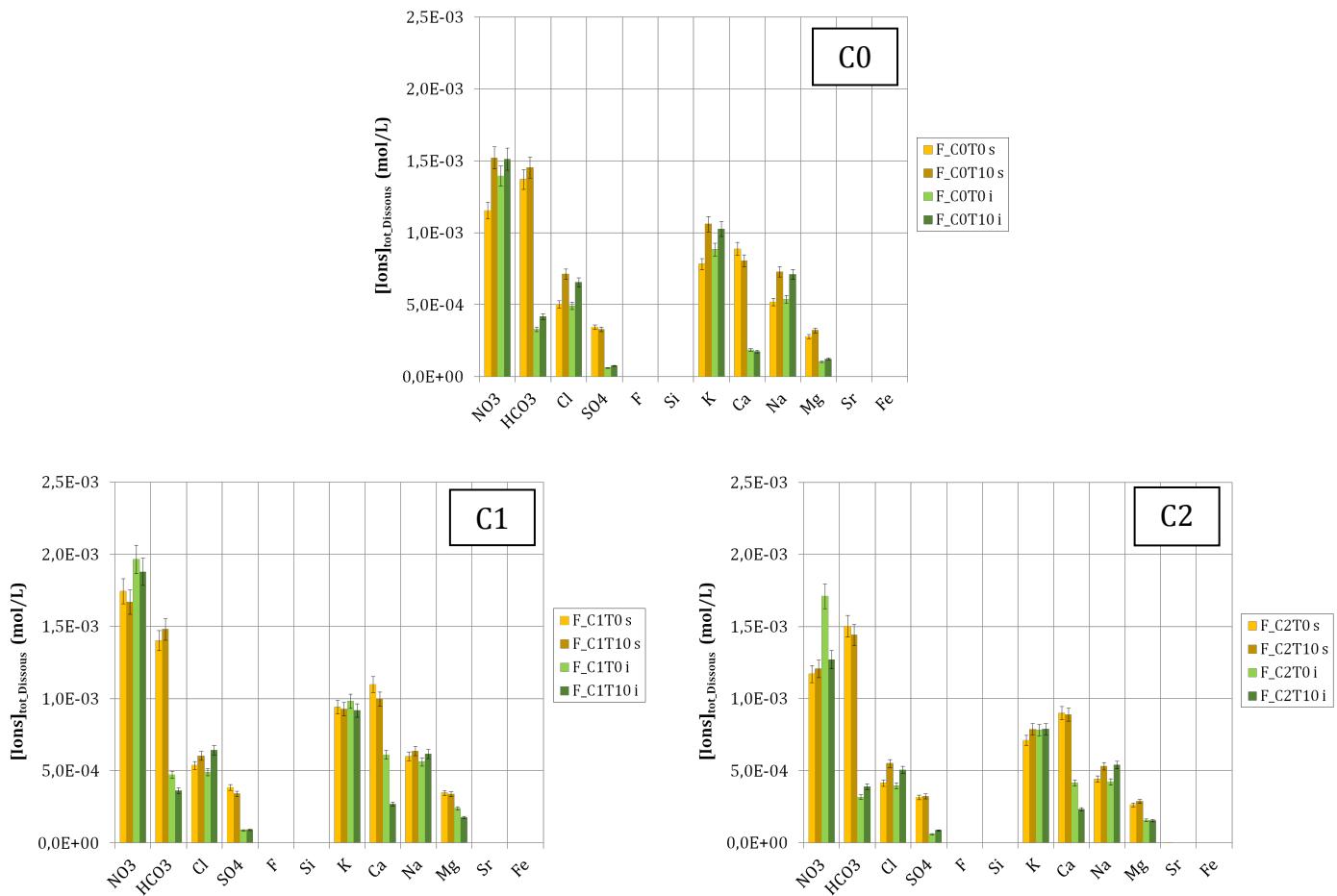


Figure 48 : Évolution des concentrations en ions dans es eaux (mol/L) pour l'exposition ferrihydrite (conditions C0, C1 et C2).

Les teneurs en Uranium dans les DGT sont présentées sur la Figure 49. Elles sont comprises entre 1×10^{-9} et 6×10^{-8} mol U/L.

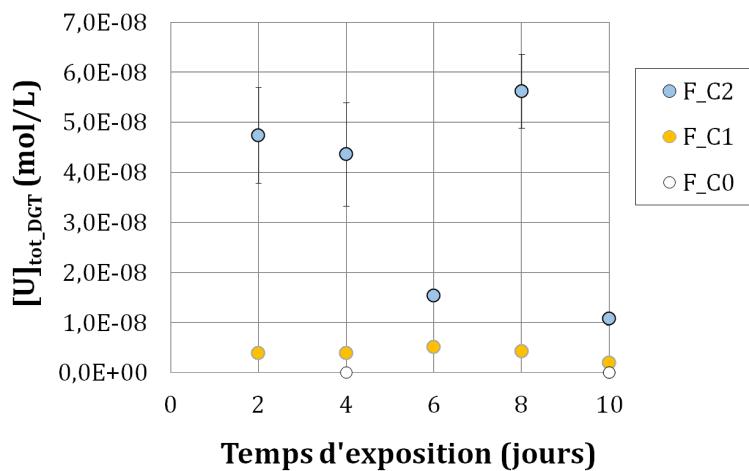


Figure 49 : Evolution des concentrations en Uranium au sein des DGT (mol/L) pour l'exposition ferrihydrite (conditions C0, C1 et C2).

Les mesures de l'accumulation d'Uranium dans les chironomes sont présentées à la Figure 50. L'accumulation est stable sur l'intervalle T2 à T6, puis augmente fortement après T8, pour C1 et C2 ($>2 \times 10^{-6}$ mol U/g de matière sèche).

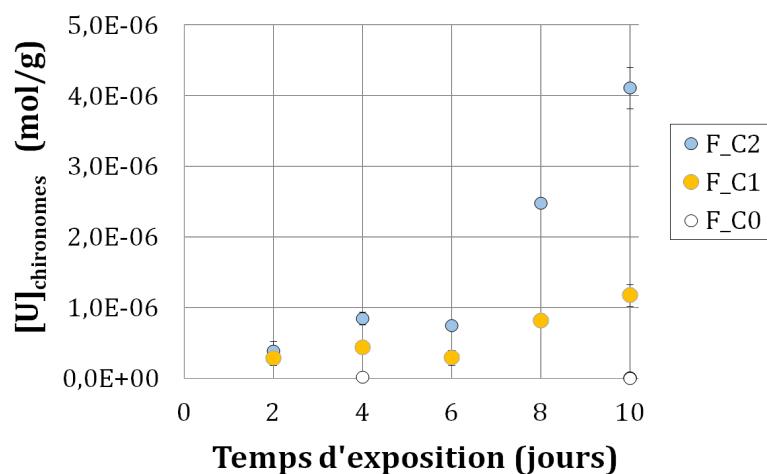


Figure 50 : Évolution des concentrations en Uranium au sein des larves de chironomes (mol/g de matière sèche) pour l'exposition ferrihydrite (conditions C0, C1 et C2). La barre d'erreur représente l'écart-type entre les triplicats.

6.1 Composite

La Figure 51 présente l'évolution des paramètres physico-chimiques au cours de l'exposition composite. Dans ce cas la tendance du pH semble corrélée avec le taux d'oxygène. Ce comportement semble similaire à l'observation faite pour la kaolinite.

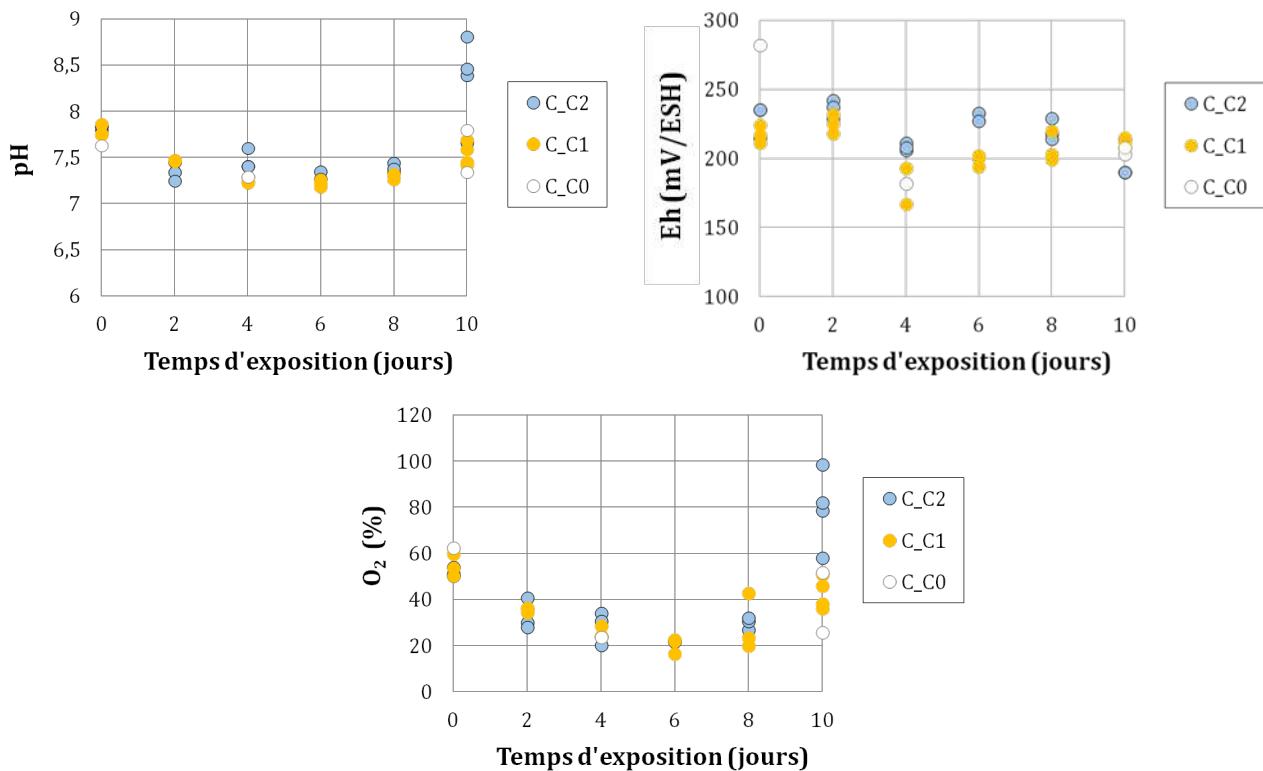


Figure 51 : Evolution des paramètres physico-chimiques (pH, Eh en mV/ESH et oxygène en %) lors de l'expérimentation composite (conditions C0, C1 et C2).

Pour rappel le composite est issu d'un mélange des quatre phases. Le sédiment composite héberge des concentrations en Uranium intermédiaires dans le sédiment de l'ordre de 10^{-4} mol/kg de sédiment sec pour C1 et 5×10^{-4} mol U/kg pour C2 remarquablement stables sur la durée de l'expérience : Figure 52.

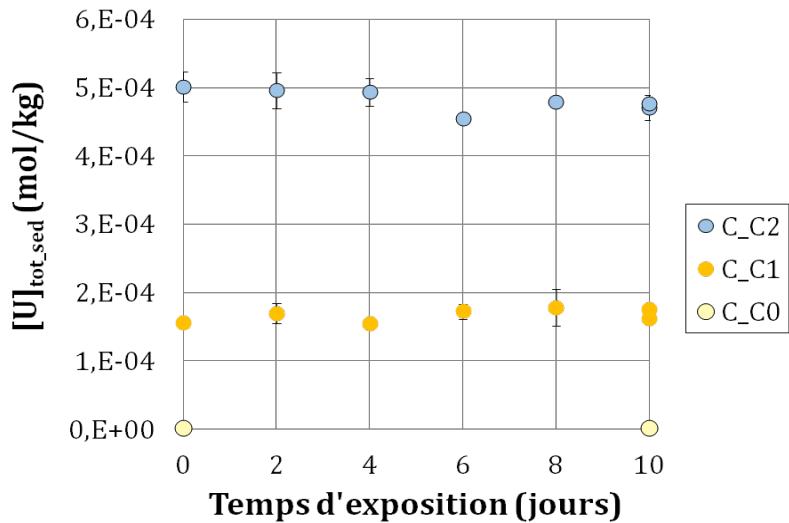


Figure 52 : Évolution des concentrations en Uranium dans le sédiment (mol/kg de sédiment sec) pour l'exposition Composite (conditions C0, C1 et C2).

La Figure 53 synthétise les teneurs en ions dans les eaux mesurées dans l'expérience composite. À l'image de l'expérience HFO, de fortes concentrations en NO_3 et K sont observées, ainsi que des concentrations faibles en silice. Les concentrations en carbonates sont intermédiaires. Les teneurs en chlorure sont les plus élevées. La plupart des résultats montrent des valeurs intermédiaires liées à la composition du sédiment.

La Figure 54 montre les teneurs en Uranium dans les eaux. Dans le cas présent, les concentrations dans les eaux interstitielles sont inférieures à celles des eaux de surface pour C1 et C2. Les expositions sans chironomes présentent des résultats similaires à leur condition d'origine.

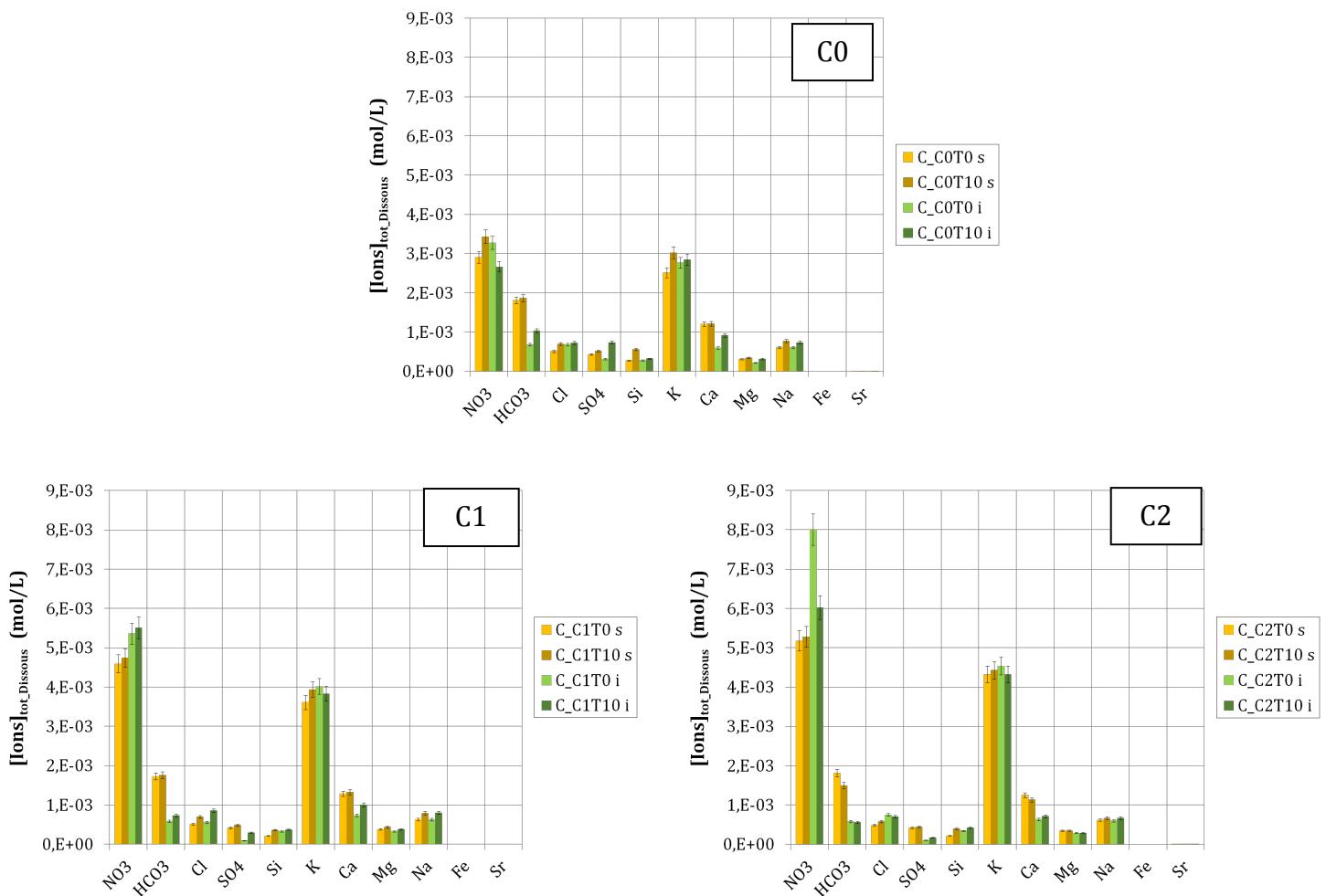


Figure 53 : Évolution des concentrations en ions dans les eaux (mol/L) pour l'exposition Composite (conditions C0, C1 et C2).

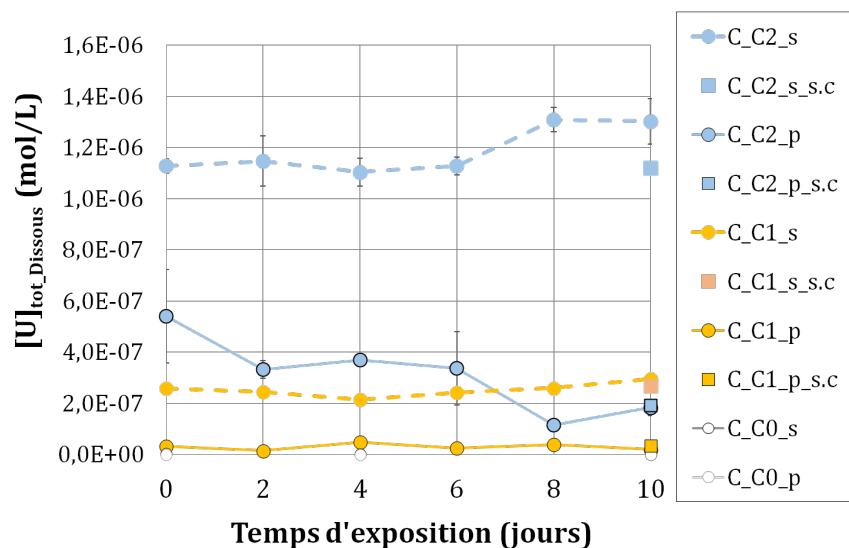


Figure 54 : Évolution des concentrations en Uranium dans l'eau de surface (s) et l'eau interstitielle (i) (mol/L) pour l'exposition Composite (conditions C0, C1 et C2).

Les concentrations en Uranium mesurées par les DGT diminuent au cours de l'exposition (Figure 55).

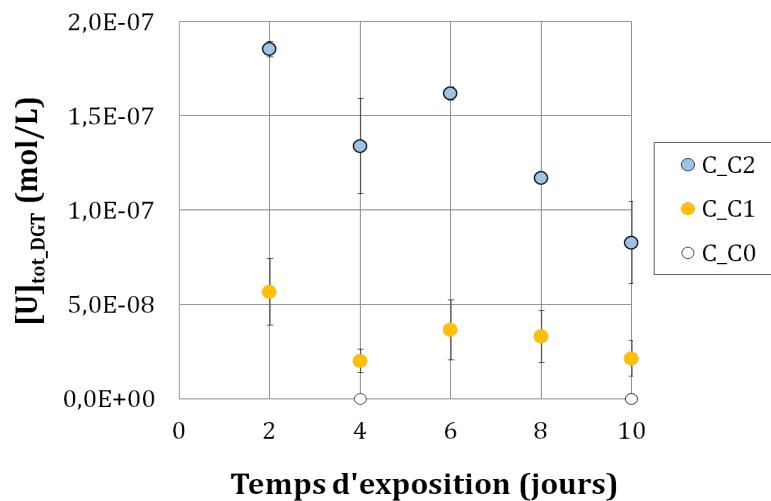


Figure 55 : Évolution des concentrations en Uranium au sein des DGT (mol/L) pour l'exposition Composite (conditions C0, C1 et C2). La barre d'erreur représente l'écart-type entre les dupliques.

La Figure 56 présente l'évolution des concentrations en Uranium au sein des larves de chironomes durant l'exposition composite. Les chironomes accumulent des teneurs en Uranium comprises entre 8×10^{-8} et 7×10^{-7} mol U/g de matière sèche. Elles augmentent progressivement jusqu'à un plateau à partir de T6. Ce sont les plus faibles valeurs observées dans l'ensemble des expériences.

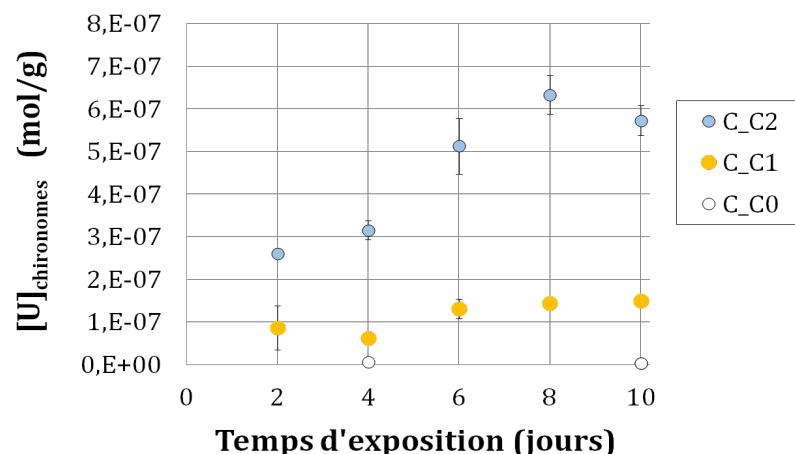


Figure 56 : Évolution des concentrations en Uranium au sein des larves de chironomes (mol/g de matière sèche) pour l'exposition Composite (conditions C0, C1 et C2). La barre d'erreur représente l'écart-type entre les triplicats.

6.2 Comparaison globale

6.2.1 Paramètres physico-chimiques

Les pH de l'eau de surface pour les cinq expérimentations sont compris entre 6,6 et 8,5. Sur l'ensemble des expériences, le pH évolue à la baisse, de l'ordre de -0,8 unité pH entre T0 et T6-T8 avec certaines anomalies parfois observées en fin d'expérience. La kaolinite montre un comportement différent avec une augmentation du pH de l'ordre de +1,5 unité pH ; attention, l'expérience kaolinite a été perturbée par un développement algal.

Le Eh est compris entre 200 et 250 mV/ESH. La conductivité est le paramètre est relativement similaire entre les expositions, avec pour plus faible valeur 320 µS/cm pour l'expérience montmorillonite et 900 µS/cm pour l'expérience composite, liée à la composition de l'eau présentant des fortes concentrations en nitrate, potassium et carbonates qui augmente cette valeur de conductivité. Le pourcentage d'oxygène diminue en fonction du temps d'exposition. Les teneurs en oxygène sont faibles pour l'expérience sable de Fontainebleau (<60 %), à très faible pour les expériences ferrihydrite et composite (<50 %). À l'inverse les expériences montmorillonite et kaolinite présentent une oxygénation plus forte (>70 %). Les températures du milieu sont stables sur le temps d'expérimentation (entre 20 et 22°C).

6.2.2 Validation des expériences de contrôle

Dans l'ensemble des expérimentations, les concentrations en Uranium mesurées dans les témoins sans Uranium (condition C0) sont négligeables. Il a cependant été démontré que la kaolinite possède un bruit de fond naturel supérieur aux autres phases. Crawford et Liber (2015) montraient une situation semblable dans leurs expériences.

En écotoxicologie, les expériences avec bio-indicateurs ne peuvent être validées que si le taux de survie dans les expositions contrôle, sans contaminant, est supérieur à 70 %. Pour toutes les expériences le taux de survie est supérieur à 98 %, à l'exception de l'expérience smectite : pour la montmorillonite le taux de survie dans le contrôle est de 80 %. Les résultats des expérimentations sont donc valides et peuvent être interprétés.

6.2.3 Minéralogie

Plusieurs études diffraction aux rayons X (DRX) ont été réalisées dans le cadre de la thèse au sein du centre de Géosciences MINES ParisTech pour caractériser la minéralogie. Cependant la présence d'oxy-hydroxydes de fer et de matière organique sur les échantillons du terrain et du laboratoire crée un bruit de fond compliquant l'analyse des résultats. Ce bruit de fond peut être abaissé à l'aide d'un protocole alliant processus chimique et rayonnement Ultra-Violet (De Endredy, 1963 ; Ségalen, 1968 ; 1970 1971 ; Thiry *et al.*, 2013). Ce protocole permet effectivement d'obtenir des diffractogrammes lisibles mais a entraîné la disparition de plus de 90 % des échantillons ne permettant plus l'analyse.

6.2.4 Concentrations dans le sédiment

Le système sable de Fontainebleau présente les plus faibles concentrations dans le sédiment. Il est montré que seul 20 à 50 % de l'Uranium est sorbé sur le sédiment. Les concentrations en Uranium dans le sédiment sont rangées comme suit : **sable de Fontainebleau < kaolinite < ferrihydrite < composite < montmorillonite.**

6.2.5 Concentrations dans les eaux interstitielles

6.2.5.1 Ions majeurs

Les différentes expériences ont des points communs. Premièrement, la base eau de FOS impose une signature bicarbonatée calcique pour l'ensemble des expérimentations. Deux éléments sont bien stables sur l'ensemble des expositions : les chlorures et le magnésium.

Le sédiment ferrihydrite et le mélange composite présentent des concentrations élevées en nitrate et potassium ($>10^{-3}$ mol/L). Cette composition particulière est liée au processus de synthèse de la ferrihydrite.

La Figure 57 présente l'évolution des concentrations en Uranium mesurées dans les eaux de surface et les eaux interstitielles en mol/L en fonction du temps d'exposition et des différentes expérimentations.

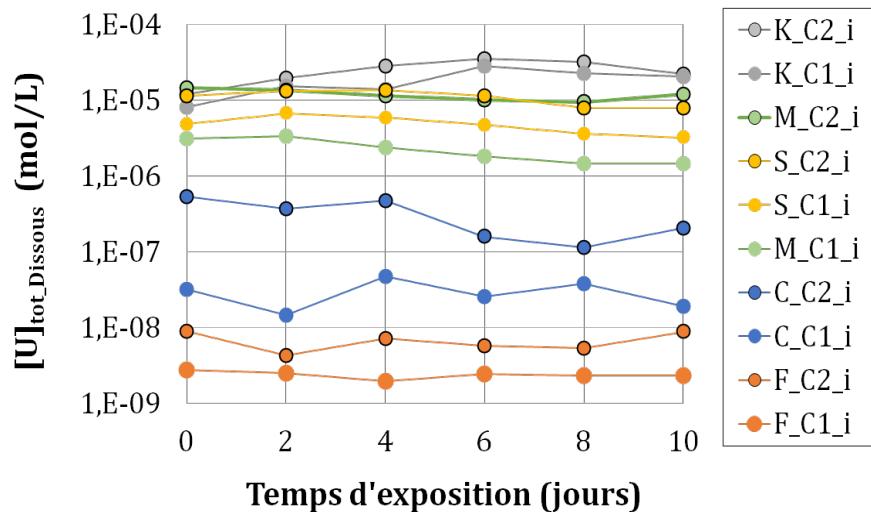


Figure 57 : Distribution des concentrations (en mol/L) en Uranium dans les eaux interstitielles (i) en fonction du temps. Bien noter que l'expérience sable de Fontainebleau (S) a été réalisée avec un spike en Uranium inférieur aux autres expériences (C1 = 25 contre 100 µg/g de sédiment sec, C1 = 50 contre 300 µg/g de sédiment sec).

Les concentrations les plus élevées sont mesurées pour la kaolinite. Les concentrations sont rangées comme suit: **kaolinite > sable de Fontainebleau > montmorillonite > composite > HFO.**

6.2.1 Concentration dans les capteurs passifs (DGT)

Les tendances observées dans les DGT (Figure 58) sont rangées comme suit: **kaolinite > montmorillonite > sable de Fontainebleau > composite > HFO pour C1** et **montmorillonite > kaolinite > sable de Fontainebleau > composite > HFO pour C2.**

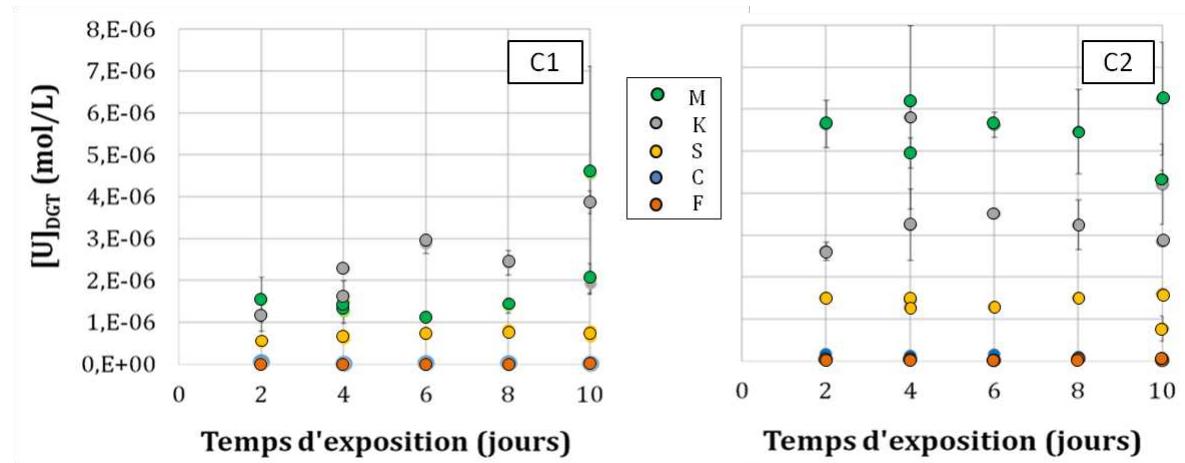


Figure 58 : Concentrations en Uranium (en mol/L) dans les DGT pour toutes les expérimentations (conditions C1 et C2).

6.2.2 Accumulateurs biologiques

6.2.2.1 Exposition

Les concentrations en Uranium au sein des chironomes sont présentées à la Figure 59 pour les concentrations C1 et C2 respectivement. Les concentrations en Uranium sont les plus importantes au sein des expositions Montmorillonite et HFO surtout pour les points T6, T8 et T10. À l'inverse, les concentrations les plus faibles en Uranium au sein des organismes sont observées pour le composite pour les concentrations C1 et C2.

Dans le cas présent l'organisme *Chironomus riparius* accumule entre 8×10^{-8} et $4,1 \times 10^{-6}$ mol U/g de matière sèche selon les différentes expositions. Les conditions C1 et C2 présentent des sédiments contenant entre $2,4 \times 10^{-5}$ et $8,1 \times 10^{-4}$ mol U/kg. Dans les différentes expositions les chironomes ne semblent ni montrer de retard de croissance ($\approx 1,4$ cm à T10), ni hausse du taux de mortalité.

À l'image des DGT, les masses augmentent au cours de l'expérience, et ce pour tous les sédiments. Par contre les classements sont différents entre les expositions. Par exemple, la ferrihydrite présente les accumulations les plus fortes pour les chironomes tandis que cette exposition donne l'accumulation la plus faible au sein des DGT.

Cette différence peut être attribuée à la fraction trophique car c'est la seule qui ne peut pas être absorbé par le capteur passif. L'impact est fort dans le cas de la ferrihydrite qui présente la plus faible accumulation DGT mais la plus forte accumulation

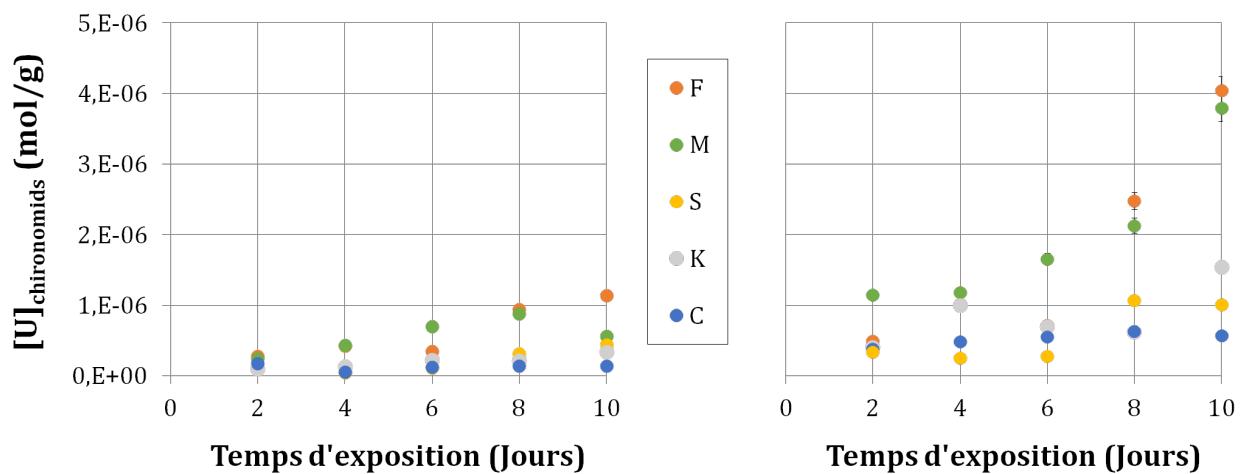


Figure 59 : Concentrations en Uranium (en mol/g) dans les chironomes pour toutes les expérimentations (condition C1 à gauche et C2 à droite).

Un point important a été mis en avant après une analyse au microscope des larves de chironomes. Ce point est présenté sur la Figure 60. En effet une masse noire est observée au sein du tube digestif des chironomes. Cette masse, non observée dans l'autre larve, appuie l'hypothèse préalablement décrite de contamination par voie trophique. En l'état cette fraction est innestimable. L'expérience d'épuration permettra-t-elle de mieux comprendre cette fraction ?

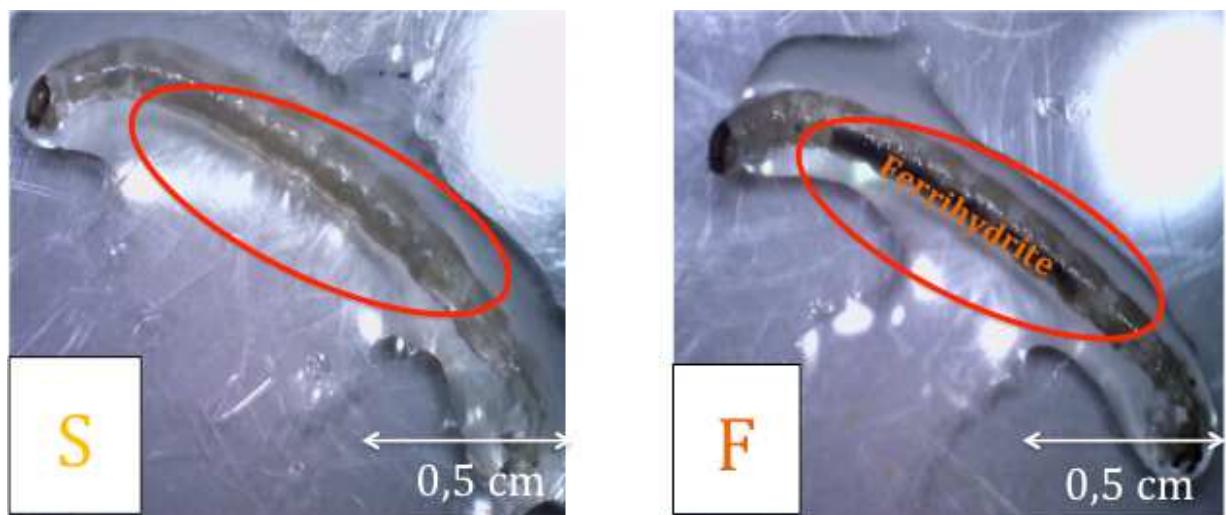


Figure 60: Observation au microscope de deux larves de chironomes au stade 4 après dix jours d'exposition. Sable de Fontainebleau (S) à gauche et ferrihydrite (F) à droite.

6.2.2.2 Épuration

Comme annoncé précédemment une expérience d'épuration a été menée sur les chironomes après dix jours d'exposition pour les expériences S et K et après six jours d'exposition pour les autres expériences (M, F et C). Les résultats sont présentés dans la Figure 61.

Une diminution nette des concentrations au sein des chironomes est observée après deux à cinq jours d'épuration pour toutes les expositions.

Deux tendances se distinguent. D'une part pour les expositions S et K, une différence est à noter entre les deux teneurs en uranium : C1 et C2. Les conditions C1 montrent une diminution des concentrations en Uranium d'environ 30 % après cinq jours d'épuration. Pour la condition C2 le facteur dépuratif est supérieur à 80 % pour la même période.

D'autre part pour les expériences M, F et C présentent une élimination indépendante de la concentration de comprise entre 88 et 98 % après respectivement deux et quatre jours d'épuration.

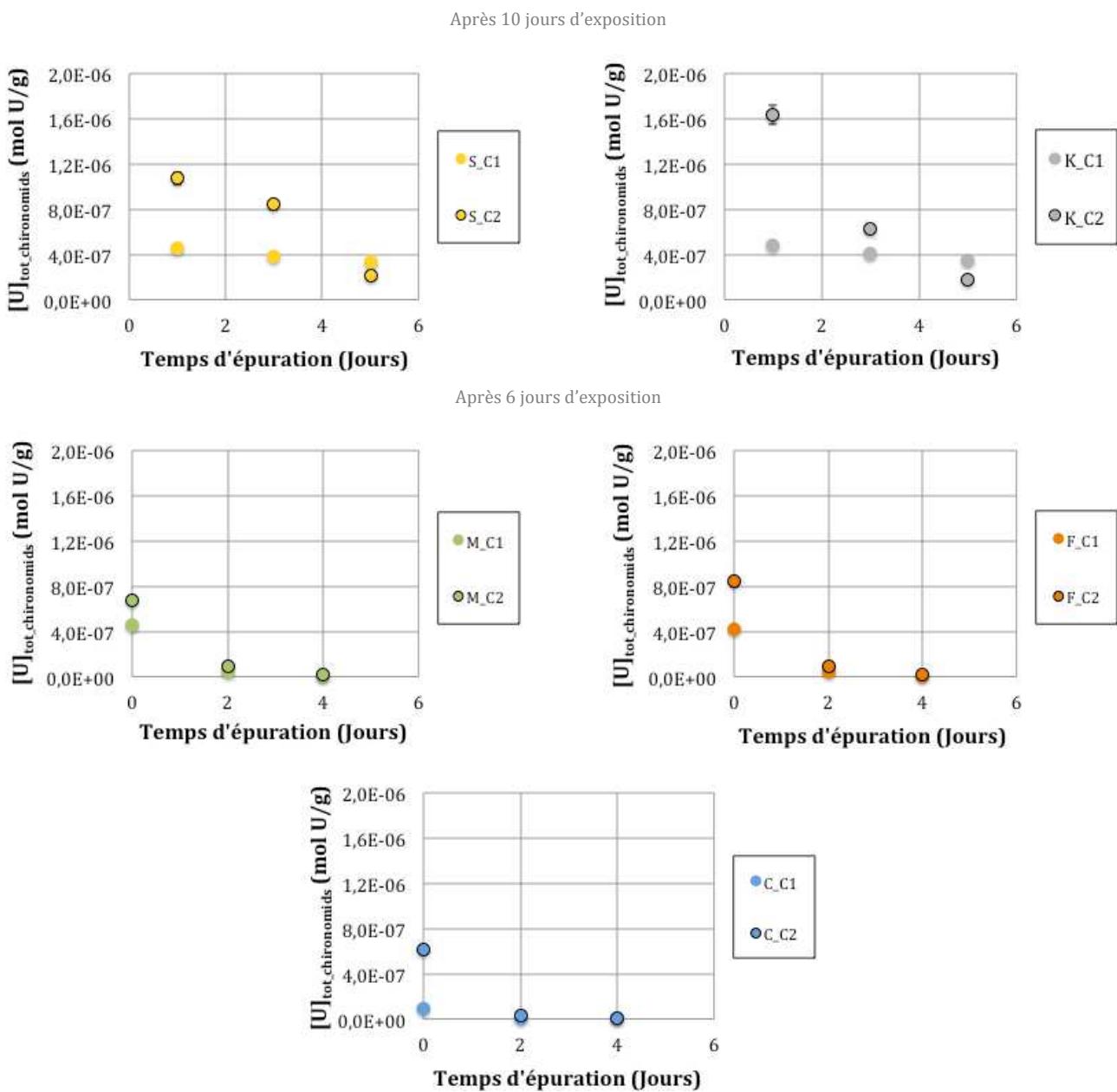


Figure 61 : Résultats préliminaires en mol/g d'une expérience d'épuration pour les différentes expositions. (Conditions C1 et C2).

La base de données obtenue par l'expérience permet la compréhension des processus géochimiques. Elle donne lieu à une discussion scientifique dans la partie suivante.

7 Discussion

7.1 Évolution des milieux d'exposition

7.1.1 Paramètres physico-chimiques

Dans l'ensemble des expérimentations, la baisse du niveau d'oxygène est due au processus de respiration des chironomes. En effet, les expositions sans chironome ne présentent pas cette baisse d' O_2 . Ce processus de respiration entraîne une augmentation du CO_2 dissous dans le milieu et donc une légère acidification de ce dernier. Cela est vérifié avec un bilan de masse de CO_2 respiré. Premièrement une estimation du CO_2 produit a été réalisée par le raisonnement suivant ou la matière organique (MO) est représentée par CH_2O ($M_m=30$ g/mol).

Au début de l'expérience, 0,3 mg de nourriture est introduit dans le système par jour et par organisme. Ce qui donne 60 mg pour une exposition de 10 jours avec 20 organismes. Les références OECD (2004) et (2010) expliquent que les chironomes consomment 0,25 mg de MO pour la respiration par jour et par organisme ; c'est sur cette base que la quantité de nourriture avait été préparée (en incluant aussi une fraction nécessaire à la croissance, cf IV.4. 4.3.3). Sur dix jours et pour vingt chironomes, la respiration consomme donc 50 mg de matière organique et produit 1,7 mmol de CO_2 . Ce modèle est démontré à l'aide du logiciel CHESS dans le Chapitre V – Modélisation géochimique.

Dans l'expérience montmorillonite, le témoin sans Uranium (C0) a montré que le milieu était stressant pour les chironomes. Crawford et Liber (2015) avaient déjà signalé ce problème. Dans notre expérience, malgré le mélange à 90 % de sable de Fontainebleau, le milieu conserve une texture difficile pour les chironomes avec un sédiment fin. Ce stress entraîne une surconsommation d'oxygène et en conséquence une baisse accrue du pH par rapport aux autres milieux.

Pour l'expérience kaolinite, le pH présente une évolution à la hausse. Cette évolution anormale est probablement liée au développement algal observé pour cette expérience. En outre, il est noté que ce développement algal a un impact sur la

disponibilité de l'Uranium. Les Eh mesurés dans l'ensemble des expérimentations caractérisent un environnement oxydant favorisant la présence d'Uranium (+VI).

7.1.2 Distribution des concentrations entre l'eau et le sédiment

Dans le cas présent les eaux interstitielles (i) sont en contact avec les chironomes tout au long de leur croissance ce sont donc potentiellement les plus impactantes pour la biodisponibilité. La suite de la discussion se concentre donc sur celles-ci. Dans le cadre de notre discussion, la relation entre les concentrations en Uranium dans l'eau interstitielle et les teneurs dans le sédiment est particulièrement intéressante : elle permet de quantifier l'impact du sédiment (en particulier la sorption sur les sites de surface) sur la disponibilité de l'Uranium dans la phase aqueuse. Pour ceci, le rapport des concentrations est un outil utile. Classiquement noté K_D (coefficient de partage sol/eau), calculé pour la suite à l'aide de la formulation suivante (Éq. 8) :

$$K_D (\text{L/kg}) = \frac{[\text{U}]_{\text{tot_Sed}} \text{ (mol/kg sédiment sec)}}{[\text{U}]_{\text{tot_Dissous}} \text{ (mol/L eau)}} \quad (8).$$

La distribution présentée à la Figure 62 donne une mesure du fractionnement de l'Uranium entre les eaux interstitielles (mobile) et le sédiment (fixé). Dans l'expérience HFO, un K_D élevé est calculé ($> 50 \times 10^3 \text{ L/kg}$), l'expérience montmorillonite montre un K_D intermédiaire de l'ordre de 100 L/kg, enfin la kaolinite et le sable de Fontainebleau présentent les K_D les plus faibles, compris entre 5 et 10 L/kg. Le sédiment composite possède un comportement intermédiaire avec des valeurs entre 1000 et 10^4 L/kg .

Ces valeurs sont cohérentes avec la littérature qui propose des valeurs pour le K_D de l'Uranium comprises entre < 1 et $1 \times 10^6 \text{ L/kg}$ (US EPA, 1999, CCME, 2011 ; Kumar *et al.*, 2013 ; Manoj *et al.*, 2017). Les différentes causes exliquant cette variabilité sont liées à la minéralogie, à la composition de l'eau et/ou au pH. De manière plus précise l'étude de Crawford *et al.* 2017 présentent des valaur de K_D pour l'Uranium de 20 à $20 \times 10^3 \text{ L/kg}$ où les valeurs les plus fortes ($> 1000 \text{ L/kg}$) sont calculées pour des valeurs de pH comprises entre 6 et 7.

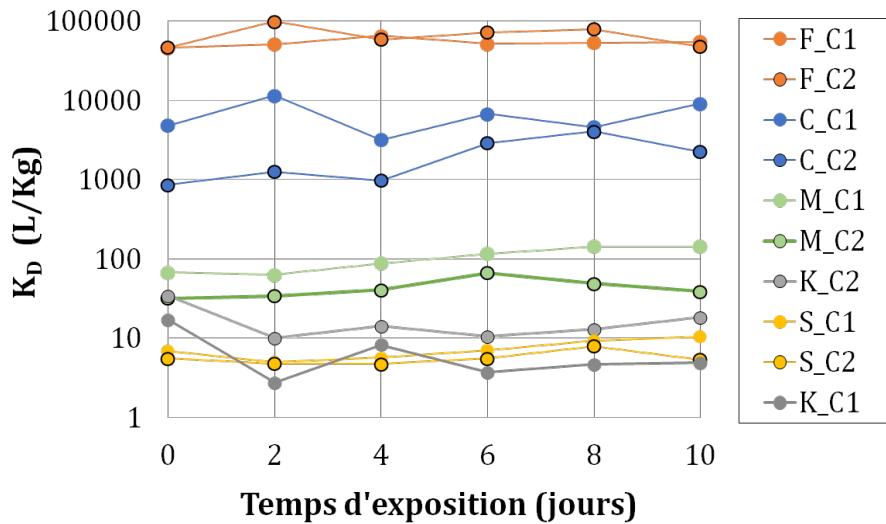


Figure 62 : Représentation des K_D (en L/Kg) en fonction du temps pour les cinq expérimentations.

Les bilans de masse sont aisés à réaliser : il s'agit de comparer la masse totale d'Uranium injectée dans un bécher (spike), et les quantités fixées et dissoutes analysées. Les bilans montrent que l'Uranium est majoritairement présent sous forme sorbée sur le sédiment pour les cinq expériences voire ultra-majoritairement dans le cas de la ferrihydrite.

Au sein des expérimentations, le HFO et le composite possèdent les plus fortes capacités de sorption. À l'inverse, le sable de Fontainebleau présente une capacité de sorption très faible avec des concentrations élevées en phase aqueuse malgré un sédiment plus faiblement enrichi. Ces éléments seront regardés quantitativement dans la partie modélisation (cf. V. 2.1.3.1 et 2.2), qui simule explicitement l'impact des sites de surface, en tenant compte de leur affinité et des capacités de sorption renseignées dans la littérature. La gamme de sorption établie au sein de l'expérimentation est la suivante : **sorption sable de Fontainebleau < sorption kaolinite < sorption montmorillonite, sorption composite < sorption ferrihydrite.**

7.1.3 Ions majeurs

La signature bicarbonatée calcique est liée à la composition des eaux de la commune d'Etterbeek (Bruxelles, Belgique) qui compose pour moitié l'eau de FOS (l'autre moitié étant de l'eau déminéralisée).

La présence d'ions nitrate et potassium dans les eaux HFO et composite peut être expliquée par le processus de synthèse de la ferrihydrite, par réaction de nitrate de fer avec de la soude potassique (cf. IV. 4.1).

7.1.4 Uranium

Malgré les phases d'équilibrage, l'eau interstitielle et l'eau de surface ne sont pas à l'équilibre à l'instant initial. Les gradients de concentrations créent des échanges entre l'eau interstitielle et l'eau de surface pour l'Uranium (et les autres éléments). L'équilibre est atteint à T10 pour le sable de Fontainebleau, mais pas pour les autres phases pour lesquelles le temps d'exposition n'est pas assez long. Cela peut être dû aux mécanismes de transfert d'une part, de chimie d'autre part. Le transfert diffusif est plus rapide dans le sédiment sable de Fontainebleau que dans les argiles ou le HFO, permettant une transition plus courte vers l'équilibre. Par ailleurs, dans les expériences témoin sans chironome, la concentration en Uranium de l'eau interstitielle à T10 est très proche de la concentration initiale ; cela montre l'impact des chironomes sur les transferts entre eau interstitielle et eau de surface (bioturbation). Il a déjà été évoqué que la texture du sédiment Montmorillonite en faisait un milieu de vie peu propice aux chironomes : dans ce cas, la bioturbation est limitée, ce qui diminue aussi les transferts.

D'autre part, pour les expériences sable de Fontainebleau, kaolinite et montmorillonite, les concentrations mesurées dans l'eau interstitielle sont supérieures à celle de l'eau de surface. Le sédiment possède une charge initiale en Uranium significative à l'équilibre avec l'eau interstitielle ; la diffusion de l'Uranium entre l'eau interstitielle et l'eau de surface est compensée partiellement par la désorption qui réalimente l'eau interstitielle en Uranium et allonge le temps de remise à l'équilibre.

À l'inverse, pour les expériences HFO et composite, la très forte affinité des sites présents sur la ferrihydrite, associée à leur forte capacité d'échange, pompe l'essentiel de l'Uranium disponible dans l'eau interstitielle ; en conséquence, les concentrations en Uranium dans l'eau interstitielle sont inférieures à celles de l'eau de surface.

7.2 Variabilité des concentrations

Une forte variabilité du rapport $[U]_{\text{tot_sed}}/[U]_{\text{eau}}$ sur les triplicats est notée, notamment pour les expériences argile : cf. chapitre V 0. Cette variabilité peut être mise en relation avec la difficulté d'homogénéisation présentée dans le chapitre 4.

7.3 Distribution des concentrations dans le compartiment biologique

Le rapport entre l'Uranium dans les chironomes et dans la totalité du système permet de comparer les cinq systèmes (Figure 63).

La présence de nitrate dans l'expérience HFO est potentiellement source d'une complexité supplémentaire : il pourrait augmenter l'assimilation d'Uranium au sein des chironomes. Cependant cette hypothèse est infirmée par l'assimilation faible au sein de l'expérience composite. Il paraît donc légitime de négliger l'effet de NO_3 sur l'accumulation.

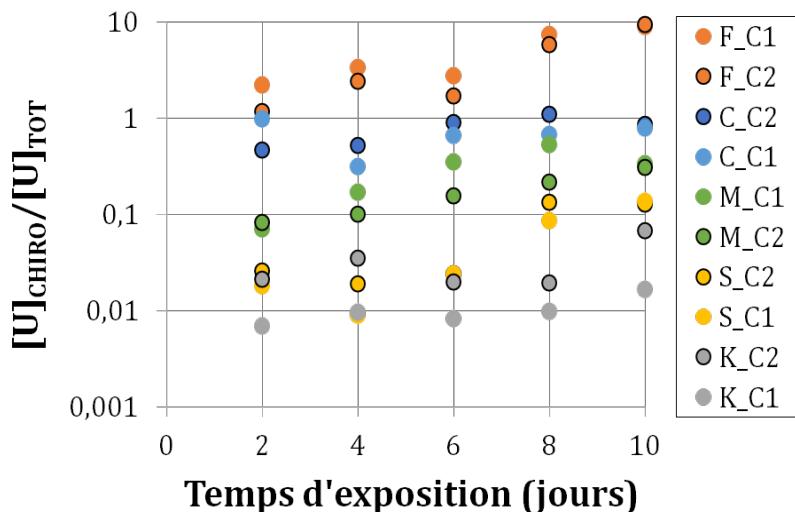


Figure 63 : Rapport de l'Uranium au sein des chironomes sur l'Uranium total (eaux+sédiment) pour les cinq expérimentations.

Le facteur d'accumulation dépend du sédiment : le facteur le plus fort est mesuré pour l'expérience HFO. Pour un même sédiment, à l'exception de la kaolinite, les facteurs sont similaires entre C1 et C2. Cela indique que l'accumulation ne dépend pas de la concentration, dans les gammes de concentrations testées. La divergence du cas kaolinite peut être liée au développement algal plus important. Cela confirme que les algues perturbent largement le système (effet sur le pH, mais aussi piégeage d'une partie

de l'Uranium) et déséquilibrent le bilan de masse précédemment évoqué. Les autres variations ne sont pas significatives.

Des indicateurs plus précis peuvent être calculés. Pour rappel, le BCF est le rapport entre la concentration en Uranium dans le chironome et celle dans l'eau : il donne une indication sur la contamination par la phase dissoute. Le BSAF est le rapport entre la concentration en Uranium dans le chironome et celle dans le sédiment : il donne une indication sur la contamination par le sédiment. Le BCF et le BSAF sont présentés en Figure 64 et Figure 65.

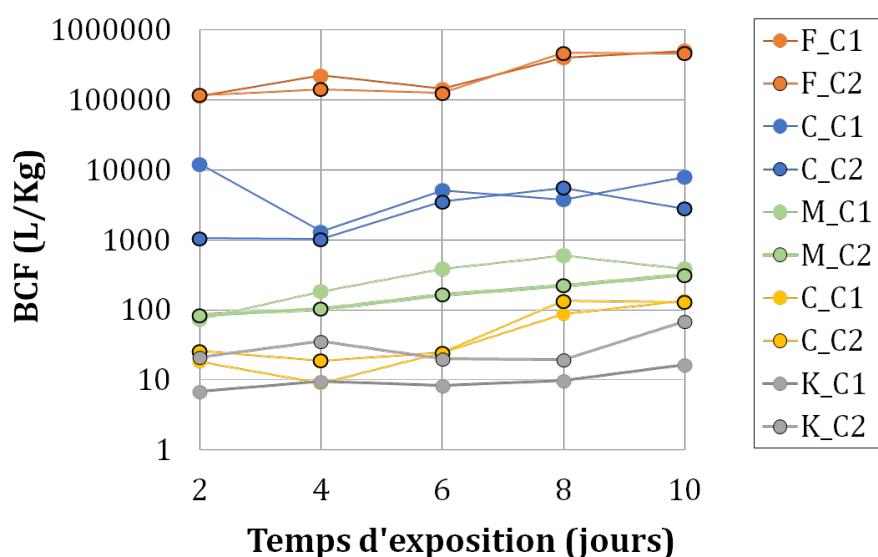


Figure 64 : Evolution du BCF (en L/kg) en fonction du temps d'exposition pour les cinq expérimentations.

Dans l'expérience HFO, un fort BCF est calculé ($>100 \times 10^3$ L/kg). À l'inverse, les expériences montmorillonite, kaolinite et sable de Fontainebleau présentent des BCF compris entre 10 et 100 L/kg. Le sédiment composite possède un comportement intermédiaire avec des valeurs entre 1000 et 10^4 L/kg. L'accumulation n'est pas proportionnelle à la concentration en Uranium dans l'eau ni dans le sédiment. Le BSAF présente un fort contraste entre les sédiments. Le sable de Fontainebleau, avec sa faible capacité de sorption, a le plus fort BSAF. Les autres sédiments ont des BSAF nettement inférieurs, indiquant un effet protecteur du sédiment sur les chironomes.

Les expositions ferrihydrite et montmorillonite ont des comportements intermédiaires, avec une réelle accumulation au sein des larves de chironomes lors de l'exposition. Selon la littérature (Fox, 1988) les HFO sont connus pour produire des

colloïdes de fer mobiles en phase aqueuse. Ces colloïdes peuvent eux-même sorber l'Uranium et être absorbés par voie trophique au sein des organismes du fait de leur petite taille.

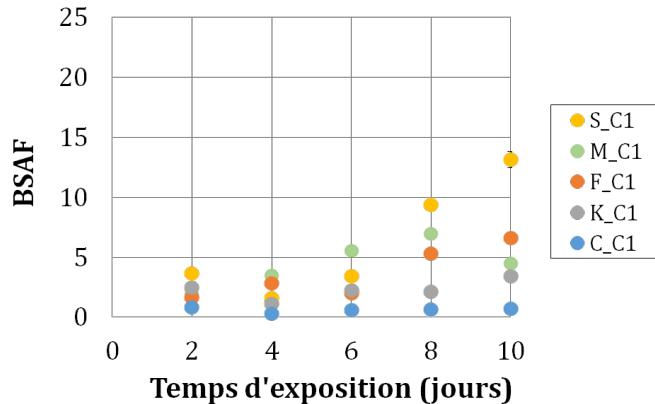


Figure 65 : Evolution du BSAF en fonction du temps d'exposition pour les cinq expérimentations (condition C1).

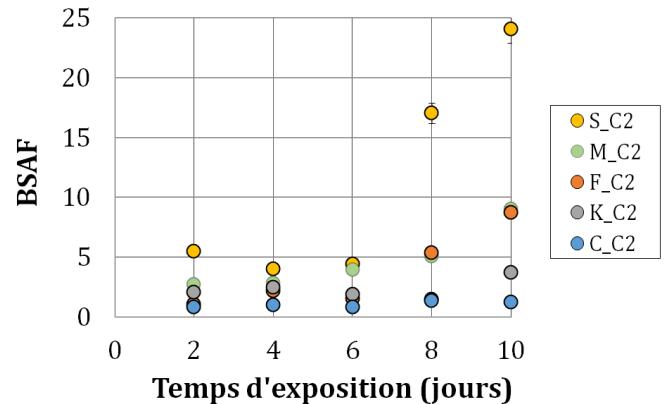


Figure 66 : Evolution du BSAF en fonction du temps d'exposition pour les cinq expérimentations (condition C2).

Dans le cas montmorillonite, l'accumulation est influencée par la texture du milieu mécaniquement défavorable aux chironomes. Dans l'expérience de Crawford et Liber (2015), le sédiment composé à 20 % de montmorillonite était extrêmement défavorable aux chironomes : le taux de survie très bas ne leur a pas permis d'obtenir de résultats utilisables. Dans notre étude, la montmorillonite a été diluée par du sable de Fontainebleau. Le taux de survie devient acceptable, cependant les organismes restent stressés par le milieu de vie : le retard de croissance est attesté, y compris pour la référence C0 sans Uranium. Ce stress peut jouer un rôle sur l'accumulation.

Du point de vue géochimique, le composite se comporte comme attendu présentant des valeurs intermédiaires. Cependant, l'effet protecteur de la phase composite peut être lié à des processus complexes qui limitent la remobilisation. Cela peut être mis en relation avec l'interaction de différentes phases à l'image du sédiment naturel.

Au final, les expérimentations sont rangées comme suit :

- BCF : ferrihydrite > composite > montmorillonite > sable de Fontainebleau > kaolinite
- BSAF : sable de Fontainebleau > montmorillonite > ferrihydrite > kaolinite > composite.

On note en plus une forte présomption d'absorption d'Uranium par voie trophique pour l'expérimentation ferrihydrite.

Le BCF du sédiment composite est similaire à celui observé dans la campagne terrain de BNL. Ceci indique que le sédiment composite à un comportement semblable au milieu naturel vis-à-vis de l'accumulation. Les compositions de l'eau ont aussi été comparées.

Dans le cas présent l'organisme *Chironomus riparius* accumule entre 8×10^{-8} et $4,1 \times 10^{-6}$ mol U/g de matière sèche selon les différentes expositions. Les expositions C1 et C2 présentent des sédiments contenant entre $2,4 \times 10^{-5}$ et $8,1 \times 10^{-4}$ mol U/kg de sédiment, respectivement équivalentes à 5,7 et 19×10^1 µg U/g de sédiment. Dans les différentes expositions les chironomes ne semblent pas montrer de retard de croissance ($\approx 1,4$ cm à T10) même si ces valeurs sont supérieures à la proposition de 4 µg U/g = 4 ppm U décrite précédemment.

Ces valeurs de BCF et BSAF ne peuvent pas être comparées en raison de l'absence d'étude alliant *Chironomus riparius* et Uranium. Cependant les valeurs de BCF obtenues lors de l'exposition composite (entre 1000 et 10×10^3 L/kg) semblent équivalentes aux valeurs calculées sur le site de BNL (2190 L/kg).

7.4 Dificultés d'acclimatation

Pour certaines expérimentations, plus précisément la montmorillonite et la ferrihydrite, l'accumulation au sein des larves présente des tendances similaires avec un plateau, au cours des six premiers jours, associé à une assimilation rapide pour les quatre derniers jours entraînant ainsi une augmentation forte des concentrations. Cela peut être expliqué par la difficulté du chironome à réaliser son fourreau sur ces phases sédimentaires. En effet, ces deux minéralogies étant très fines les chironomes s'épuisent à construire son fourreau et n'accumulent alors que dans les dernières journées d'exposition. Cela entraîne alors une difficulté supplémentaire pour la comparaison des résultats.

7.5 Élimination naturelle de l'Uranium : épuration

La diminution des concentrations en Uranium au sein de l'organisme biologique confirme la décontamination rapide et naturelle de l'Uranium accumulé au sein d'un organisme. De plus, deux points d'intérêt sont mis en évidence.

En effet les processus d'épuration ont été initiés à deux périodes différentes, après dix jours d'exposition pour le sable et la kaolinite et seulement six jours pour les autres expérimentations. L'élimination plus lente dans les deux premiers cas serait-il lié à une capacité de rétention du chironome supérieure au bout de dix jours d'exposition ?

Non, en fait le chironome possède probablement une capacité à éliminer une certaine quantité d'Uranium par jour, ici de l'ordre de 1×10^{-8} mol/g.j⁻¹, qui est mesurable pour l'expérience S_C1 et K_C1. Il est donc logique que l'élimination de 98% de la substance prenne plus de temps dans ces cas S et K où les accumulations sont plus fortes. L'expérience C2 quant à elle présente des organismes potentiellement saturés en Uranium et donc une épuration rapide.

De plus, les difficultés d'acclimation peuvent aussi expliquer cette différence. Les organismes soumis à épuration après seulement six jours d'exposition n'ont pas accumulé ne présente qu'une faible fraction d'Uranium. Pour finir, l'élimination rapide dans les cas ferrihydrite, montmorillonite et composite peut aussi être attribuée à la fraction trophique qui est éliminée plus rapidement par des processus d'excretion. Cela confirme l'hypothèse formulée après observation des chironomes au microscope.

Malheureusement, cette expérimentation ne permet pas d'estimer la fraction trophique présente dans le tube digestif des chironomes exposés pour ne conserver que la fraction bioaccumulée et potentiellement bioamplifiable le long du réseau trophique. Pour cela il faudrait procéder à une nouvelle expérimentation avec un traceur *in vivo* inclus dans la nourriture des chironomes.

7.6 La représentativité des DGT

Premièrement, le classement obtenu par l'accumulation DGT est le même que le classement des concentrations en U au sein de l'eau interstitielle. Une tendance similaire est observée entre les accumulations DGT et chironomes, à l'exception de l'expérience

ferrihydrite (F). Or, pour les expérimentations réalisées avec de la ferrihydrite, les chironomes sont susceptibles d'absorber le sédiment porteur d'Uranium, ce qui ajoute de l'Uranium par rapport à la simple contamination directe. En revanche, le DGT ne mesure que la fraction dissoute (et empêche le passage de colloïdes).

En conclusion, les DGT donnent une bonne indication pour le classement biodisponible par voie directe, mais ne donnent pas d'indication sur la voie trophique.

7.7 Les indicateurs au service de la biodisponibilité

La Figure 67 expose les mesures d'Uranium accumulé dans les DGT en fonction de l'accumulation par les chironomes aux différents instants de mesure. Ces deux grandeurs mesurent l'accumulation au cours du temps de l'Uranium au cours d'un processus de transfert et fixation : Uranium labile pour le DGT, Uranium biodisponible pour les chironomes. Il y a donc du sens à comparer les valeurs mesurées à des dates identiques. Les régressions linéaires sont portées pour chaque concentration (C1, C2) pour expérience (S, K, M, F, C). Trois points concentrations chironomes et concentrations DGT nulle ont été ajoutés plutôt que de forcer la régression à passer par l'origine.

Dans l'ensemble, les régressions sont bonnes avec des coefficients de détermination (R^2) supérieurs à 0,7. La régression est mauvaise pour K_C2, pour laquelle il a précédemment été noté un problème lié au développement d'algues.

Les pentes sont exprimées en mol d'Uranium/g de matière sèche par mol d'Uranium fixé sur le DGT. Pour l'ensemble des expérimentations S, K et M, les pentes des régressions sont du même ordre de grandeur entre 1,6 et 6,5. Les pentes sont différentes d'une expérimentation à l'autre, par contre elles sont identiques pour une même expérimentation entre les conditions C1 et C2 : la pente est indépendante de la concentration, au moins dans la gamme testée. L'expérimentation kaolinite présente une légère différence de pente (1,47 vs 4,28) pouvant être lié à la compétition avec les algues.

On peut en déduire que l'accumulation DGT est un bon indicateur de la bioaccumulation. Cependant, la pente des régressions étant spécifique à chaque minéral,

le passage de l'accumulation DGT à une bioaccumulation doit tenir compte de la minéralogie. Pour l'expérience F, les pentes sont comprises entre 600 et 1050. Par rapport aux autres expérimentations, l'accumulation DGT sous-estime donc très fortement la bioaccumulation. On rappelle que pour la ferrihydrite, l'accumulation se fait principalement par voie trophique, ce que le DGT ne peut pas mesurer. L'expérience composite avec une pente de 60 montre le même comportement.

Ces résultats feront l'objet d'une publication de rang A intitulée « *Influence of sediment composition on the geochemistry and bioaccumulation of Uranium to the benthic invertebrate Chironomus riparius* » écrite par Angélique Husson, Martine Leermakers, Michaël Descostes et Vincent Lagneau.

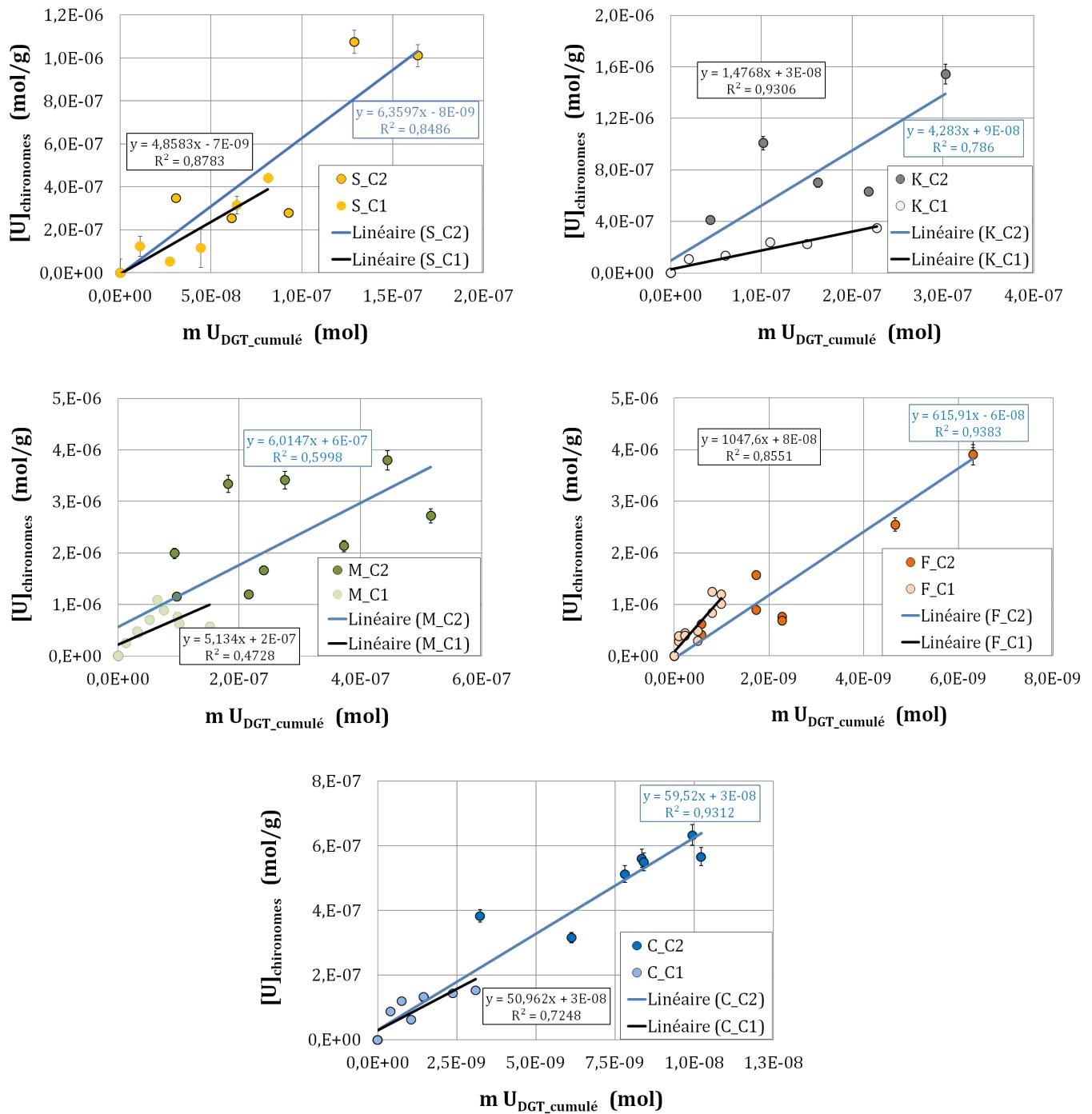


Figure 67 : Relation entre l'accumulation de l'Uranium dans les chironomes (mol/g de matière sèche) et des masses cumulées dans les capteurs passifs (mol) pour les cinq expérimentations (conditions C1 et C2).

7.8 Difficultés et recommandations expérimentales

De nombreuses recommandations peuvent être établies suite à cette expérimentation.

Tout d'abord, les difficultés d'homogénéisation de l'Uranium dans le sédiment ont été liées au faible rapport eau/sédiment lors de la préparation. Ce choix semblait légitime puisqu'il limitait la production d'eau excédentaire (sur de gros volumes préparés), et facilitait les bilans de masse. Avec le recul, l'incertitude générée par ce défaut d'homogénéité est pénalisante et nécessite probablement de revoir la procédure de préparation du sédiment spiqué.

Ensuite il faut être précautionneux avec l'utilisation de sable de Fontainebleau. En effet, les mesures montrent une rétention relativement faible mais significative, alors que la littérature est unanime sur très faible capacité de sorption du quartz (Gabriel, 1998 ; Huber et Lützenkirchen, 2009, Rusch *et al.*, 2010). Ce comportement peut être attribué à la présence d'impuretés : le point sera abordé de manière quantitative à la partie VI. 2.1.3.1. Cela a pour conséquence une complexification du modèle. Ce point pourrait être amélioré avec une autre source de quartz, ou à défaut par un lavage du sable de Fontainebleau.

De plus, les variabilités de pH entre les expérimentations sont liées d'une part au processus de respiration (diminution du pH) lequel fait partie de l'évolution normale du système en présence d'organismes. L'intégration de tampons pour limiter l'évolution du pH est théoriquement possible, mais risque d'introduire d'autres biais.

Pour l'expérience kaolinite, le fort développement algual a largement perturbé le système (modification du pH, terme puits d'Uranium) qui là aussi compliquent l'analyse des résultats. Ce développement algual ne s'est produit que pour l'expérience kaolinite, probablement parce que la présence naturelle d'Uranium au sein du sédiment peut entraîner un développement plus intense (via l'ajout de NO_3).

Cela confirme le propos de Péry *et al.* (2008) qui énonce que les expériences en laboratoire, et plus précisément les enrichissements artificiels, favorisent l'assimilation par rapport à une concentration naturelle.

8 Conclusion générale de l'expérimentation

Dans les expériences présentées ici, l'Uranium est majoritairement sorbé sur le sédiment. La répartition entre le sédiment et la phase minérale est liée à la phase minéralogique sous-jacente. Le sable de Fontainebleau a la capacité de sorption la plus faible, à l'inverse de la montmorillonite et du HFO.

L'accumulation dans les chironomes reflète la capacité de sorption sur les sédiments : les expériences avec les sédiments fixant le plus l'Uranium ont globalement les accumulations les plus faibles sur les chironomes. HFO s'inscrit en contrexemple, du fait de la contamination des organismes par voie trophique : du fait de la très petite taille du sédiment, les chironomes ingèrent des colloïdes HFO, y compris l'Uranium fixé sur ces petites particules.

D'après Schlekat *et al.* (2007) les indicateurs tels que le BCF et le BSAF ne donnent pas des informations assez précises sur l'origine de l'accumulation. En effet les résultats sont influencés par les distributions extrêmes dans l'eau ou dans le sédiment. Dans le cas présent, les concentrations faibles dans l'eau d'exposition des HFO expliquent le fort BCF pour cette exposition, à l'inverse le fort BSAF du sable de Fontainebleau est expliqué par de très faibles concentrations dans le sédiment. Ces informations doivent donc être utilisées avec précaution.

À l'inverse, l'association chironome et DGT permet d'obtenir une indication forte sur la possibilité d'une contamination par voie trophique.

Il a été démontré qu'en l'absence de contamination trophique importante, le DGT est un bon indicateur de la bioaccumulation. Cependant, la corrélation entre DGT et bioaccumulation doit bien tenir compte de l'effet de la composition minéralogique du sédiment.

La caractérisation des milieux d'exposition expérimentaux a permis de créer et d'ajuster une base de données de processus géochimiques associés à une cinétique d'accumulation. Ces informations vont permettre la conception d'un modèle de biodisponibilité prenant en considération le type minéralogique.

A retenir

- La minéralogie impacte la distribution des concentrations en Uranium dans le milieu.
- La gamme de sorption établit au sein de l'expérimentation est la suivante : **S_sable de Fontainebleau < S_kaolinite < S_montmorillonite < S_composite < S_ferrihydrite**. La surface minéralogique qui possède la plus grande capacité de sorption est la ferrihydrite ($K_D > 50 \times 10^3$ L/kg). Les K_D calculés dans cette étude (5 à $> 50 \times 10^3$ L/kg) sont cohérents avec la littérature.
- Le sable de Fontainebleau (S) lui présente des impuretés et donc une capacité de sorption liée à ces impuretés.
- La texture du sédiment peut entraîner un stress pour les organismes (e.g. Montmorillonite).
- La présence de colloïdes doit être prise en compte dans les possibilités d'accumulation (e.g. ferrihydrite).
- L'exposition kaolinite présente un développement algal impactant le milieu (hausse de pH, augmentation du taux d'oxygène).
- Les DGT sont un indicateur pertinent de l'accumulation par voie directe.
- Un accumulateur biologique est essentiel pour évaluer la fraction trophique.
- Les organismes exposés aux concentrations supérieures à 4 ppm U ne présentent pas de retard de croissance, ni de hausse du taux de mortalité.
- Au sein de l'expérimentation le BCF et le BSAF sont respectivement compris entre 10 et des valeurs $> 100 \times 10^3$ L/kg et entre 0,4 et 24,2. Toutefois, il est noté que L'utilisation de ces indicateurs peut être limitée comme remis en question par Schlekat *et al.* (2007).

Chapitre V – Modélisation géochimique

1 Conception

1.1 Objectif du modèle

À l'aide des quatre expériences « simples » présentées précédemment, il est possible de calibrer un modèle de spéciation sur la base des analyses de concentration en phase aqueuse ou dans les sédiments. La concentration dite « **biodisponible_B.S.** » (suivant Beaugelin-Seiller *et al.* (2009)) peut alors être estimée à l'aide de la spéciation. Ces calculs ont pour but de généraliser les informations obtenues au cours de l'expérimentation afin de pouvoir réutiliser ses données sur différents sites à travers le monde. Une vérification sur un sédiment composite (mélange des quatre phases) est effectuée.

1.2 Présentation du logiciel de spéciation

Le modèle est conçu à l'aide du logiciel de spéciation géochimique CHESS développé à MINES ParisTech (Van der Lee *et al.*, 1998; 2003; 2009). Ce logiciel représente différents processus observés dans le milieu naturel : spéciation aqueuse, dissolution et précipitation, sorption, solutions solides, le tout à l'équilibre thermodynamique ou sous contrainte cinétique. Les calculs s'appuient sur la base de données CHESS database version 2.5, release 3, issue d'EQ3/6 (Wolery, 1992). La base de données a été complétée par l'équipe *Envir@mines* d'Orano, pour intégrer certaines constantes de sorption. Ces données ont été intégrées de manière cohérente à l'aide des informations documentées par les études de Ly *et al.* (2012) pour la montmorillonite et Reinoso-maset et Ly (2014, 2016) pour la kaolinite. À cela, s'ajoutent des études de Dzombak, et Morel, (1987) pour les oxy-hydroxides de fer. La base de données, citée ici CHESS Orano est la même qui a été utilisée pour concevoir le modèle de sorption présenté dans l'article présenté dans le chapitre III.

NB : cette base (cf. CHESS Orano) ne comporte pas les complexes ternaires aqueux (uranyle calcium carbonates). Ces composés ont été testés mais engendrent des résultats aberrants, possiblement en relation avec une mauvaise connaissance de ces espèces.

Outre les données thermodynamiques, la construction du modèle s'appuie sur plusieurs informations : d'une part les paramètres physico-chimiques (pH, Eh,

composition de l'eau), et d'autre part la connaissance du sédiment (la composition minéralogique, la porosité, la concentration en Uranium). L'ajustement du modèle se fait essentiellement à travers la surface spécifique de chaque phase, information difficile à obtenir *a priori*. Ces modèles permettent d'obtenir une information importante pour l'estimation de la biodisponibilité : ils complètent les informations de l'analyse (totaux élémentaires par phase) par une estimation de la spéciation (répartition des éléments suivant différentes espèces). Cette dernière est utilisée par la suite pour répondre à la question sur la biodisponibilité de l'Uranium.

1.3 Caractéristiques des phases minérales

1.3.1 Sites de surfaces et affinités

Dans l'expérience sable de Fontainebleau, une quantité sensible d'Uranium est fixée sur le sédiment (résultats chapitre IV) : de l'ordre de $3,74 \times 10^{-5}$ mol/g de sédiment sec. Cependant, la phase minérale quartz n'a pas de capacité de sorption significative : cela est en adéquation avec la littérature qui stipule que le quartz possède une très faible surface spécifique ($0,69 \text{ m}^2/\text{g}$, *e.g.* Huber et Lützenkirchen, 2009) et ne sorbe quasiment pas l'Uranium (Gabriel, 1998 ; Davis *et al.*, 2004; Huber et Lützenkirchen, 2009; Rusch *et al.*, 2010; Nair *et al.*, 2014). Par ailleurs, les conditions ne sont pas réunies pour la précipitation de minéraux uranifères. L'hypothèse la plus plausible est que le sable utilisé présente une impureté (matière organique ou argile) qui permette la sorption. La précipitation d'un minéral uranifère n'est pas exclue également.

Les autres phases sont des mélanges intégrant du quartz, elles possèdent donc les propriétés du sable de Fontainebleau associées à leurs propres caractéristiques. Le modèle utilisé dans la base de données thermodynamiques repose sur deux principes : l'échange d'ions pour les argiles kaolinite et montmorillonite et la complexation de surface pour HFO. Tous les sites associés à la kaolinite, et à la montmorillonite possèdent des sites chargés en H^+ , qui peut s'échanger avec différents cations de l'environnement. Par exemple, la capacité de sorption de la kaolinite vis-à-vis du sodium, du magnésium, du potassium, du calcium et de l'Uranium est décrite par plusieurs sites d'échange d'ions: 6 sites Kaolinite-1-(H) à Kaolinite-6-(H), présentant une capacité d'échange cationique (CEC) respectivement entre 1,64 et $380 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. De la même manière, la sorption sur la montmorillonite est décrite par 5 sites Montmor-Ca-1(H) à

Montmor-Ca-5(H), avec des CEC plus basses comprises de $6,6 \times 10^{-4}$ et $1,03 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Les ions uranyle se complexent sur les sites 2 et 3. Pour finir, la sorption sur la ferrihydrite, décrite pour le colloïde >HFO, possède un site fort (s) et un site faible (w) avec des CEC respectives de $0,093$ et $3,745 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Tous ces paramètres sont donnés dans l'Annexe 1.

1.3.2 Densité de sédiment sec

Une recherche bibliographique associée à la base de données référencée webmineral permet d'obtenir les masses volumiques du sédiment sec (généralement, mais abusivement, nommée densité du sédiment sec) pour chaque sédiment utile aux calculs. Pour le quartz et la kaolinite la masse volumique du sédiment sec est $2,6 \text{ g}/\text{cm}^3$, celle de la montmorillonite est $2,5 \text{ g}/\text{cm}^3$, pour finir celle de la ferrihydrite est supérieure avec une valeur de $3,8 \text{ g}/\text{cm}^3$. Les mélanges effectués lors de l'expérimentation donnent lieu à des valeurs hybrides ont été présentés précédemment dans le Tableau 7. Ces valeurs de sédiment sec sont utilisées pour la comparaison avec les concentrations mesurées dans l'eau (mol U/L d'eau), et accessoirement pour convertir des données dans un langage lisible par le logiciel CHESS (concentrations en mol U/L de solution, y compris pour les éléments sorbés).

1.4 Conversion des données

1.4.1 Calcul des masses de sédiment sec

À l'aide de la composition du sédiment, de la masse totale de sédiment humide (eau+sédiment), et de l'estimation de la porosité du sédiment, il est possible d'obtenir la masse du sédiment sec.

La formule de calcul est la suivante (9) :

$$V_{\text{Tot}} (\text{L}) = \frac{m_{\text{Tot}}}{\omega \times d_{\text{eau}} + (1-\omega) \times d_{\text{séd}}} \quad (9).$$

Permet de calculer : $V_{\text{eau}} (\text{L}) = V_{\text{Tot}} \times \omega = m_{\text{eau}} / d_{\text{eau}}$

Afin d'obtenir : $m_{\text{sed_sec}} (\text{g}) = m_{\text{Tot}} - m_{\text{eau}}$

Où :

- m_{Tot} (g) est la masse du sédiment humide ;
- V_{eau} est le volume d'eau porale ;
- $d_{\text{séd}}$ est la masse volumique du sédiment sec (g/cm^3) ;
- d_{eau} est la masse volumique de l'eau (g/cm^3) ;
- ω est la porosité du sédiment.

1.4.2 Concentration en Uranium dans le sédiment

Les résultats de laboratoire sont préalablement transformés en unités de mesure utilisables par CHESS à l'aide de la formule suivante (10) :

$$[\text{U}]_{\text{sédiment}} \text{ (mol/L d'eau)} = \frac{[\text{U}]_{\text{sédiment_lab}} \times d_{\text{séd}} \times (1-\omega)}{\omega} \quad (10).$$

Où :

- $[\text{U}]_{\text{sédiment_lab}}$ est la concentration en Uranium fixé, exprimée en mol/g de sédiment sec.

Les concentrations dans les eaux en mol/L peuvent directement être imposées dans le modèle, pour l'Uranium ainsi que pour l'ensemble des autres éléments du système. Une attention particulière doit être apportée aux cations : la concentration aqueuse fournie par l'expérience doit être comparée au total dissous dans l'expérience, c'est-à-dire en prenant en compte la spéciation aqueuse.

2 Calibration du modèle

2.1 Réponse de base : Sable de Fontainebleau

2.1.1.1 Préparation du calculs

Les calculs préparatoires sont présentés pour le cas du quartz dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Conversion de données liée à l'utilisation du logiciel CHESS pour l'exposition quartz (condition C1, C2). Les deux colonnes surlignées en vert sont particulièrement utiles pour la mise au point du modèle CHESS.

			Choix expérimentaux				Mesures			Calculs		
Expérience	Densité sed (cm ³ /g)	Echantillon	m _{tot} (g)	V _{tot} (L)	masse séd sec (g)	masse quartz (g)	ω	U fixé (mol/g séd sec)	U solution (mol/L)	V _{eau} (ml)	1-ω	U fixé (mol/L d'eau)
Quartz	2,60	C1-T0	139	0,703	111,57	100,41	0,39	3,74E-05	3,98E-06	27,43	0,61	1,52E-4
		C1-T10	135	0,683	108,36	97,52	0,39	2,89E-05	3,15E-06	26,64	0,61	1,17E-4
		C2-T0	127	0,638	102,77	92,50	0,38	6,71E-05	1,11E-05	24,23	0,62	2,85E-4
		C2-T10	131	0,658	106,01	95,41	0,38	3,88E-05	7,93E-06	24,99	0,62	1,64E-4

2.1.2 Script

Les scripts CHESS présentent les paramètres à l'entrée du logiciel : composition de l'eau, type de sédiment. Le type de sédiment est choisi au travers des minéraux présents dans la base en fonction de l'expérimentation ; la concentration en Uranium fixé est déterminée par les données expérimentales. Dans ces modèles, la précipitation est désactivée tandis que la dissolution est autorisée. La présence de matière organique est exclue.

La surface spécifique des minéraux est ensuite ajustée afin de bien représenter la répartition entre Uranium dissous et fixé. La valeur de la surface spécifique obtenue, en comparaison de données de la littérature, donne une estimation de la qualité du modèle. Une valeur de surface spécifique aberrante sera la preuve que le modèle n'est pas adapté.

La Figure 68 décrit un exemple de script pour le quartz pour la condition C2 à T10.

- 4 Database
 - Analyse DB
 - Defined / Extended Species
 - Db Constants
 - Solutions #12
- 4 System : System
 - 4 Custom Database
 - Custom Species
 - Exclude / Include
 - Kinetic
 - Surface
 - Numerical Control
 - Gas
 - Redox state
 - Precipitation/Dissolution
 - Sorption
 - Activity
 - Fix/Free
- HYTEC script preview**

```

1 unit S_C1_T0a_pw
2   total-concentration UO2[2+] = 3.98e-06 mol/L
3   total-concentration Cl[-] = 0.000679 mol/L
4   total-concentration NO3[-] = 0.000207 mol/L
5   total-concentration SO4[2-] = 0.000514 mol/L
6   total-concentration Ca[2+] = 0.00181 mol/L
7   total-concentration Fe[2+] = 5.09e-05 mol/L
8   total-concentration K[+] = 7.9e-05 mol/L
9   total-concentration Mg[2+] = 0.000402 mol/L
10  total-concentration Na[+] = 0.00196 mol/L
11  total-concentration HCO3[-] = 0.00287 mol/L
12  colloid >Quartz = 111.57 g
13  pH = 8.16
14  Eh = 219 mV
15  # pe = 0
16  solution-volume = 27.43 mL
17  # density = 1 kg/dm3
18 }
19
20
21 precipitation is disabled
22
23
24 output = CHESS.out
25 report concentrations in molality, molarity, g/l, ppm
26
27 exclude minerals, organic-matter
28
29 database-repository {
30   core = X:/3-Modelling/1-Database/chess_Orano.tdb
31 }
32

```

Figure 68 : Exemple de script CHESS pour l'expérimentation sable de Fontainebleau (condition S_C1T10a_i).

2.1.3 Résultats

2.1.3.1 Calibration de la surface spécifique

Dans le cas sable de Fontainebleau, malgré l'absence notoire de capacité de sorption du quartz (Gabriel, 1998 ; Davis *et al.*, 2004; Huber et Lützenkirchen, 2009, Rusch *et al.*, 2010; Nair *et al.*, 2014), une partie de l'Uranium est tout de même fixée dans la phase minérale. Pour lever cette incohérence, il est supposé qu'une fraction minérale (avec une capacité de sorption importante) ait pu être introduite en plus du quartz avec le sable de Fontainebleau VWR®.

Pour tester cette hypothèse, un modèle de sable de Fontainebleau a été construit avec essentiellement du quartz et une fraction d'argile kaolinite, représentant 1 % en masse de la quantité totale de sédiment (Tableau 9). La surface spécifique de la kaolinite a été ajustée pour reproduire la répartition entre Uranium dissous et fixé mesuré dans l'expérience. Dans le test C1-T0, les résultats sont bien ajustés pour 1 % de kaolinite et une surface spécifique moyenne de 25,77 m²/g. Cela est cohérent avec la littérature (Sei *et al.*, 2006, Khawmee *et al.*, 2013) et avec la valeur de 21,38 m²/g renseignée dans la base de données. Une impureté de 1 % est en dessous des limites de détection pour la DRX. Il est n'est donc pas possible de confirmer cette hypothèse.

Tableau 9 : résultats du modèle de spéciation pour l'expérience Q-C1-t0a. Les sites d'échange d'ions sont fournis par 1 g de kaolinite, avec une surface spécifique ajustée à 25,77 m²/g.

pH	Expérience		Modèle	
	dissous (mmol/L eau)	fixé (mmol/L eau)	dissous (mmol/L eau)	fixé (mmol/L eau)
Ca ²⁺	1,81	n.m	1,81	138,7
Mg ²⁺	0,402	n.m	0,40	103,3
Na ⁺	1,93	n.m	1,94	128,7
K ⁺	0,079	n.m	0,079	13,6
UO ₂ ²⁺	3,98×10 ⁻³	0,155	3,95×10 ⁻³	0,156

Les résultats du modèle pour les conditions C1 et C2, à T0 et T10, sont donnés au Tableau 10. Une dispersion des surfaces spécifiques de la kaolinite est observée (entre 12,07 et 48,84 m²/g). Cette variabilité peut être attribuée à l'hétérogénéité des expositions argiles observées dans le chapitre IV, ou alternativement à une variabilité de la teneur en argile du sable.

Un test a également été effectué avec la montmorillonite comme impureté. Cependant, ces tests ne permettent pas de reproduire les résultats expérimentaux. En utilisant de la même manière 1 % de montmorillonite dans le sable, il est effectivement possible d'introduire une capacité de sorption pour l'uranyle, cependant, la forte compétition avec Ca²⁺ et Mg²⁺ limite fortement la sorption sur les sites. Pour obtenir une répartition satisfaisante entre Uranium sorbé et dissous, des très fortes quantités de montmorillonite devraient être envisagées (>50 %), incompatible avec la composition du sable de Fontainebleau.

Tableau 10 : résultats expérimentaux de l'exposition sable impure (1 % d'argile montmorillonite).

Échantillons	U solution (mol/L)	U fixé_CHESS (mol/L)	Surface Spécifique kaolinite (m ² /g)
Q_Q_C1-T0a	3,98E-06	1,52E-04	21,23
Q_C1-T0b	5,52E-06	1,59E-04	22,39
Q_C1-T0c	6,03E-06	1,20E-04	17,15
Q_C1-T10a	3,15E-06	1,17 E-04	16,35
Q_C1-T10b	3,80E-06	8,49E-05	12,07
Q_C1-T10c	5,68E-06	1,21E-04	17,24
Q_C2-T0a	1,11E-05	2,85 E-04	40,30
Q_C2-T0b	1,09E-05	3,04E-04	42,86
Q_C2-T0c	1,28E-05	3,46E-04	48,84
Q_C2-T10a	7,93E-06	1,64 E-04	23,40
Q_C2-T10b	7,84E-06	1,53E-04	21,89
Q_C2-T10c	8,34E-06	1,79E-04	25,50

2.1.3.2 Spéciation

Le logiciel CHESS donne la spéciation de l'Uranium : les espèces ainsi que leurs abondances. Dans les tableaux suivants la spéciation est divisée en deux catégories :

- les espèces biodisponibles_B.S., selon la définition présentée précédemment de Beaugelin-Seiller *et al.* (2009): UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{aq})}$, $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$;
- et les espèces non biodisponibles_B.S.

Cela met en évidence une variabilité entre les expositions. Les tendances observées sont alors mises en relation avec l'accumulation au sein des larves de chironomes. Le Tableau 11 ci-dessous montre la spéciation de l'Uranium, d'après les résultats du modèle, pour l'ensemble des expériences sable de Fontainebleau : l'espèce uranifère majoritaire est $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ suivi par $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$. Elles totalisent à elles deux plus de 90 % de l'Uranium. Les espèces biodisponibles_B.S sont comprises entre 0,7 et 2 % ($<5 \times 10^{-8}$ mol/L), c'est-à-dire que les espèces non-biodisponibles_B.S représentent plus de 97 %. La variation de la composition de l'eau n'a pas d'impact direct sur la spéciation qui reste stable au cours de l'exposition : en effet, les conditions de pH et CO_2 dissous sont relativement stables, ainsi évidemment que les sites d'échange d'ions disponibles. L'espèce biodisponible_B.S. majoritaire $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ n'est présente qu'en faible concentration ($<10^{-8}$ mol/L).

Tableau 11 : Spéciation uranifère de l'expérimentation sable de fontainebleau. Les espèces sur fond rosés représentent les espèces indiquées comme biodisponibles_B.S.

	S_C1_T0a	S_C1_T0b	S_C1_T0c	S_C1_T10a	S_C1_T10b	S_C1_T10c	S_C2_T0a	S_C2_T0b	S_C2_T0c	S_C2_T10a	S_C2_T10b	S_C2_T10c
UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	2,89E-06	3,93E-06	4,01E-06	2,12E-06	2,78E-05	3,88E-06	7,48E-06	7,38E-06	8,11E-06	6,20E-06	5,62E-06	5,90E-06
UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	1,02E-06	1,41E-06	1,73E-06	9,76E-07	9,03E-06	1,69E-06	3,09E-06	3,03E-06	3,76E-06	1,64E-06	2,06E-06	2,26E-06
UO ₂ (OH) ₂ (aq)	4,02E-08	7,95E-08	1,13E-07	3,00E-08	2,29E-07	5,24E-08	1,64E-07	1,52E-07	2,39E-07	4,25E-08	7,02E-08	7,35E-08
(UO ₂) ₂ CO ₃ (OH) ₃ ⁻	1,12E-08	3,72E-08	6,99E-08	7,25E-09	4,59E-07	2,20E-08	1,63E-07	1,45E-07	3,16E-07	1,56E-08	3,77E-08	4,24E-08
UO ₂ (OH) ₃ ⁻	7,89E-09	1,87E-08	2,47E-08	3,80E-09	3,75E-08	7,11E-09	3,20E-08	2,97E-08	4,66E-08	8,75E-09	1,15E-08	1,12E-08
UO ₂ CO ₃ (aq)	2,77E-09	3,86E-09	5,49E-09	3,65E-09	2,37E-08	5,93E-09	9,83E-09	9,43E-09	1,31E-08	3,46E-09	6,28E-09	7,23E-09
UO ₂ OH ⁺	3,08E-11	4,98E-11	7,61E-11	3,43E-11	2,08E-10	5,62E-11	1,24E-10	1,15E-10	1,80E-10	3,08E-11	6,20E-11	6,96E-11
UO ₂ ²⁺	5,75E-14	7,71E-14	1,24E-13	1,02E-13	4,77E-13	1,56E-13	2,31E-13	2,13E-13	3,34E-13	5,56E-14	1,45E-13	1,75E-13
(UO ₂) ₃ (CO ₃) ₆ ⁶⁻	2,82E-14	6,97E-14	1,18E-13	2,67E-14	2,15E-11	1,36E-13	7,56E-13	6,80E-13	1,29E-12	1,25E-13	2,67E-13	3,53E-13
UO ₂ (OH) ₄ ²⁻	2,35E-14	6,57E-14	8,05E-14	7,26E-15	9,32E-14	1,46E-14	9,43E-14	8,70E-14	1,36E-13	2,73E-14	2,84E-14	2,59E-14
UO ₂ SO ₄ (aq)	1,29E-14	1,89E-14	3,00E-14	2,61E-14	1,26E-13	4,10E-14	5,65E-14	4,92E-14	7,63E-14	1,55E-14	3,98E-14	4,80E-14
UO ₂ F ⁺	0	1,02E-13	1,95E-13	0	4,15E-17	0	2,84E-13	5,54E-13	4,59E-13	0	0	0
UO ₂ F ₂ (aq)	0	4,45E-15	1,00E-14	0	1,21E-22	0	1,16E-14	4,74E-14	2,08E-14	0	0	0
UO ₂ F ₃ ⁻	0	1,31E-17	3,45E-17	0	2,38E-29	0	3,17E-17	2,73E-16	6,30E-17	0	0	0
UO ₂ F ₄ ²⁻	0	1,53E-21	4,71E-21	0	1,91E-37	0	3,49E-21	6,26E-20	7,65E-21	0	0	0
UO ₂ H ₂ PO ₄ ⁺	0	0	0	1,46E-15	0	0	0	0	0	0	0	0
UO ₂ H ₃ PO ₄ ²⁺	0	0	0	8,99E-24	0	0	0	0	0	0	0	0
UO ₂ HPO ₄ (aq)	0	0	0	7,30E-11	0	0	0	0	0	0	0	0
UO ₂ PO ₄ ⁻	0	0	0	3,26E-09	0	0	0	0	0	0	0	0
...												
Σ biodisponible_B.S.	4,30E-08	8,34E-08	1,19E-07	3,37E-08	2,53E-07	5,84E-08	1,74E-07	1,62E-07	2,52E-07	4,60E-08	7,66E-08	8,08E-08
%	1,1	1,5	2,0	1,1	0,7	1,0	1,6	1,5	2,0	0,6	1,0	1,0
[U]total_dissous	3,97E-06	5,48E-06	5,96E-06	3,14E-06	3,75E-05	5,66E-06	1,09E-05	1,08E-05	1,25E-05	7,91E-06	7,80E-06	8,30E-06

2.1.4 Études de sensibilité

Un modèle est maintenant calibré pour l'expérience sable de Fontainebleau. Dans le but de valider sa robustesse, une étude de sensibilité est effectuée. Cette étude traite plusieurs paramètres : une variation potentielle de la porosité, une erreur de mesure des paramètres physico-chimiques ou une variation des concentrations en éléments liée à l'erreur analytique. La variation de ces valeurs a-t-elle un impact sur la répartition entre la phase aqueuse et le sédiment ou en d'autres termes sur les valeurs de K_D calculées ?

2.1.4.1 Variation de la porosité

Dans ce premier cas, l'incertitude porte sur la présence potentielle d'un volume d'eau à la surface du sédiment non retiré avant le spike. Ce volume d'eau peut amener à surestimer la porosité calculée. Par exemple pour 1 mm de lame d'eau, selon les équations (11) et (12), la surface d'eau et le volume sont égaux à :

$$S = \frac{\pi \times d^2}{4} = 7,07 \text{ dm}^2 \quad (11).$$

$$V = S (\text{dm}^2) \times \text{épaisseur (dm)} = 0,07 \text{ L.} \quad (12).$$

Ce volume est retiré au volume précédemment pesé (Tableau 12) :

Tableau 12 : Données corrigées utilisées lors du calcul de la porosité (S_C1T0a_i).

Paramètres	Masse d'eau (kg)	Masse tot (kg)	Porosité	K_D (L/kg)
Valeur de base	0,992		0,38	40,0
Valeur Corrigée	0,921	4,008	0,374	39,9

Au regard des résultats, la prise en compte de cette erreur dans le calcul de la porosité n'entraîne pas de différence notable sur la distribution.

2.1.4.2 Variation de la température

La sensibilité du modèle est testée pour une variation de $\pm 0,5^\circ\text{C}$ représenté dans le Tableau 13. Le coefficient de distribution (K_D) varie légèrement entre ces valeurs d'environ $\pm 1\%$. La variation reste très modeste pour cette plage de température. Au regard de cette remarque, l'impact sur la biodisponibilité reste très limité. Les équilibres

chimiques sont peu dépendants de l'écart des températures entre 10 et 25°C. Les points les plus sensibles à la température sont l'étalonnage du pH et surtout le métabolisme des chironomes.

Tableau 13 : Résultats de l'évolution du K_D en fonction de la variation de la température (S_C1T0a_i).

Paramètres	T (°C)	Uranium fixé (mol/L)	Uranium dissous (mol/L)	K_D	Fraction biodisponible_B.S. (%)
Valeur de base	21	1,63E-04	3,98E-06	40,95	1,1
Valeur Corrigée_1	19,8	1,63E-04	4,03E-06	40,45	1,09
Valeur Corrigée_2	20,8	1,63E-04	3,95E-06	41,27	1,08

2.1.4.3 Variation du pH

La variabilité du pH peut influencer grandement la répartition des protons sur les sites et en retour la sorption de l'Uranium. Par ailleurs, la spéciation aqueuse de l'uranyle dépend aussi du pH. Afin de tester ce paramètre, le pH est modifié de $\pm 0,5$. Cette variation impacte fortement la distribution comme attendu. Pour des pH élevés, avec en conséquence une plus faible compétition avec les protons, l'Uranium aura tendance à se fixer plus sur la surface. Pour finir, une anticorrélation est observée entre le pH et la fraction biodisponible_B.S. (Tableau 14).

Tableau 14 : Résultats de l'évolution du K_D en fonction de la variation de pH (S_C1T0a_i).

Paramètres	pH	Uranium fixé (mol/L)	Uranium dissous (mol/L)	K_D	Fraction biodisponible_B.S. (%)
Valeur de base	8,16	1,63E-04	3,98E-06	40,95	1,1
Valeur Corrigée_1	7,66	4,96E-05	1,92 E-07	258,33	2,55
Valeur Corrigée_2	7,96	1,00E-04	1,16E-06	86,21	1,54
Valeur Corrigée_3	8,26	2,07E-04	7,40E-06	27,97	0,91
Valeur Corrigée_4	8,56	4,25E-04	4,50E-05	9,44	0,58

2.1.4.4 Variation des concentrations

Les mesures en laboratoire peuvent présenter une erreur d'analyse de 5 %. La simulation doit donc prendre en considération ce paramètre. En effet, l'augmentation ou la diminution de la concentration en contre-ions peut influencer la sorption de l'Uranium. Pour cela, les concentrations ont été modifiées selon l'amplitude de l'erreur

de mesure. Le Tableau 15 présente les résultats obtenus. Dans le cas présent, l'analyse de sensibilité a été réalisée sur le calcium, ion le plus concentré en solution.

Tableau 15 : Résultats de l'évolution du K_D en fonction de la variation des concentrations en ions majeurs (S_C1T0a_i).

Paramètres	Ca fixé (mol/L)	Ca dissous (mol/L)	Uranium fixé (mol/L)	Uranium dissous (mol/L)	K_D (L/kg)	Fraction biodisponible_B.S. (%)
Valeur de base	0,146	1,82E-03	1,63E-04	3,98E-06	40,95	1,1
-5%	0,146	1,91E-03	1,63E-04	3,99E-06	40,85	1,08
+5%	0,145	1,73E-03	1,63E-04	3,97E-06	41,06	1,09

La valeur du K_D reste constante au cours de l'évolution des concentrations en calcium. La variation des concentrations en calcium dans la limite d'erreur analytique n'impacte pas la distribution entre le sédiment et la phase aqueuse.

2.2 Comparaison des phases minéralogiques

Les autres systèmes ont été modélisés, toujours à l'aide du logiciel CHESS, selon le même modèle en prenant en compte les propriétés du quartz sur 90 % du sédiment. Dans ces expositions, seuls les résultats à T0 et 10 seront présentés. La quantité de sédiment est connue ; la surface spécifique, en m^2/g est ajustée sur chaque phase minéralogique grâce à la répartition de l'Uranium entre le sédiment et l'eau mesurée en laboratoire. Le modèle obtenu permet ensuite d'obtenir la spéciation de l'Uranium.

2.2.1 Kaolinite

La spéciation des eaux est présentée dans le Tableau 16. L'espèce majoritaire présente dans les expositions est $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Pour la condition C2 une seconde espèce s'ajoute : $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$. Ces espèces sont identiques à celles observées au sein de l'exposition sable de Fontainebeau.

Les eaux porales sont de composition équivalente aux eaux de surface. Dans ce cas la proportion d'espèces biodisponibles_B.S est d'environ 2 à 4 % au début de l'exposition et est inférieure à 1 à 2 % à la fin de celle-ci ($8,8 \times 10^{-8}$ à $6,1 \times 10^{-7}$ mol/L).

Une diminution de la fraction biodisponible_B.S. est observée pour les deux conditions au cours de l'exposition, plus précisément après T6. Cette différence peut être mise en relation avec la prolifération algale observée lors de l'expérimentation. En effet ce processus engendre une augmentation du pH, du niveau d'oxygène et donc une modification de la spéciation. En outre, elle engendre une compétition vis-à-vis de l'assimilation.

2.2.2 Montmorillonite

Le Tableau 17 présente la spéciation à T0 et T10 pour les eaux de surface et les eaux porales pour les expositions avec ou sans chironomes. L'expérience montmorillonite laisse s'exprimer une nouvelle espèce $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ en plus des espèces majoritaires précédemment observées. Dans cette expérience, le résidu de protons sur les sites (malgré le lavage pendant la phase de préparation) induit un pH légèrement inférieur à celui des autres expériences : 7,0 vs 8,0. Avec un pH plus bas, on peut s'attendre à limiter la formation d'un complexe d'hydroxyde d'uranyle $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$. Cependant, ce pH plus bas favorise également HCO_3^- au détriment de CO_3^{2-} ; la formation de complexes de carbonates d'uranyle ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{aq})$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) est ainsi défavorisée. La résultante dans ce cas est une augmentation des complexes de type hydroxyde d'uranyle.

La proportion d'espèce biodisponible_B.S. est supérieure au sein de l'exposition quartz, de 16 à plus de 70 %. Pour les deux conditions (C1 et C2) les eaux porales ont une fraction d'espèces biodisponibles_B.S plus importante. De fortes concentrations sont observées dans les eaux pour ce cas. Ceci entraîne des concentrations fortes en espèces biodisponibles comprises entre $1,37 \times 10^{-6}$ et $1,54 \times 10^{-5}$ mol/L. L'espèce $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ fait partie de la liste des espèces biodisponibles_B.S et peut représenter jusqu'à 56 % de l'Uranium total. C'est donc cette dernière qui influence le ratio entre les espèces biodisponibles_B.S et non biodisponibles_B.S. À l'image des autres phases la présence des chironomes n'a pas d'impact.

Tableau 16 : Spéciation uranifère de l'exposition kaolinite. Les espèces sur fond rosé représentent les espèces indiquées comme biodisponibles_B.S.

(mol/L)	K_C1_t0a	K_C1_t0b	K_C1_t0c	K_C1_t10a	K_C1_t10b	K_C1_t10c	K_C2_t0a	K_C2_t0b	K_C2_t0c	K_C2_t10a	K_C2_t10b	K_C2_t10c
UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	5,74E-06	4,45E-06	4,56E-06	2,04E-05	1,71E-05	1,77E-05	4,83E-06	4,16E-06	4,45E-06	1,81E-05	1,63E-05	1,65E-05
UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	2,79E-06	2,50E-06	2,66E-06	2,16E-06	1,85E-06	1,36E-06	4,67E-06	4,90E-06	5,20E-06	1,43E-06	1,10E-06	9,81E-07
UO ₂ (OH) ₂ (aq)	1,68E-07	1,52E-07	1,64E-07	1,31E-07	1,07E-07	8,73E-08	4,60E-07	4,65E-07	4,87E-07	6,05E-07	5,04E-07	4,89E-07
(UO ₂) ₂ CO ₃ (OH) ₃ ⁻	1,58E-07	1,30E-07	1,51E-07	9,42E-08	6,27E-08	4,06E-08	9,23E-07	9,42E-07	1,03E-06	7,70E-07	5,17E-07	4,56E-07
UO ₂ (OH) ₃ ⁻	3,57E-08	2,75E-08	2,83E-08	1,25E-07	1,04E-07	1,18E-07	6,57E-08	5,65E-08	6,05E-08	2,32E-06	2,32E-06	2,84E-06
UO ₂ CO ₃ (aq)	8,77E-09	9,30E-09	1,04E-08	1,51E-09	1,22E-09	6,91E-10	2,80E-08	3,37E-08	3,47E-08	6,65E-10	4,43E-10	3,26E-10
UO ₂ OH ⁺	1,21E-10	1,27E-10	1,42E-10	2,16E-11	1,80E-11	1,02E-11	4,89E-10	6,02E-10	6,24E-10	2,41E-11	1,65E-11	1,33E-11
UO ₂ F ⁺	8,55E-13	1,07E-12	1,26E-12	2,84E-14	2,21E-14	9,45E-15	4,67E-12	6,52E-12	6,53E-12	8,94E-15	5,15E-15	3,16E-15
(UO ₂) ₃ (OH) ₇ ⁻	6,42E-13	4,06E-13	4,85E-13	1,37E-12	7,60E-13	5,68E-13	8,81E-12	7,74E-12	9,10E-12	5,38E-10	3,75E-10	4,31E-10
(UO ₂) ₃ (CO ₃) ₆ ⁶⁻	3,71E-13	2,77E-13	3,44E-13	1,88E-13	1,05E-13	4,70E-14	1,54E-12	1,62E-12	1,86E-12	3,90E-14	1,82E-14	1,15E-14
UO ₂ ²⁺	1,89E-13	2,36E-13	2,79E-13	7,57E-15	5,89E-15	2,52E-15	1,11E-12	1,55E-12	1,55E-12	1,98E-15	1,14E-15	7,01E-16
UO ₂ F ₂ (aq)	1,25E-13	1,56E-13	1,84E-13	3,48E-15	2,71E-15	1,16E-15	6,30E-13	8,80E-13	8,80E-13	1,28E-15	7,38E-16	4,53E-16
UO ₂ (OH) ₄ ²⁻	1,12E-13	7,32E-14	7,19E-14	1,78E-12	1,52E-12	2,36E-12	1,37E-13	1,00E-13	1,10E-13	1,28E-10	1,55E-10	2,38E-10
UO ₂ SO ₄ (aq)	6,07E-14	7,55E-14	8,87E-14	2,69E-15	2,13E-15	8,99E-16	3,46E-13	4,90E-13	4,93E-13	6,30E-16	3,62E-16	2,26E-16
...												
Σ biodisponible_B.S.	1,77E-07	1,62E-07	1,75E-07	1,33E-07	1,08E-07	8,80E-08	4,88E-07	4,99E-07	5,22E-07	6,06E-07	5,05E-07	4,90E-07
%	2,0	2,2	2,3	0,6	0,6	0,5	4,4	4,7	4,6	2,6	2,4	2,3
[U]total_dissous	8,90E-06	7,27E-06	7,58E-06	2,29E-05	1,92E-05	1,93E-05	1,10E-05	1,06E-05	1,13E-05	2,32E-05	2,08E-05	2,12E-05

Cependant, l'hétérogénéité observée lors de l'exposition smectite peut expliquer cette différence. Dans ce cas, seule une partie de la smectite aurait été effectivement exposée à l'uranyl, ce qui diminuerait mécaniquement la surface moyenne exposée. Deux facteurs peuvent expliquer cette sous-exposition :

- la difficulté pour mélanger efficacement eau, sable et montmorillonite pendant la phase d'humectation (avec un rapport eau/solide d'environ 1), puis avec le spike (avec un rapport encore plus faible) ;
- le faible temps d'équilibrage puis de contact avec les chironomes qui ne permettent pas d'homogénéiser les fractions fixées (on a vu que ce temps d'équilibrage ne permettait pas non plus d'équilibrer complètement eau de pore et eau de surface).

Exprimée autrement, la surface spécifique de la smectite pourrait effectivement être égale à $600 \text{ m}^2/\text{g}$, mais seuls 13 % de la smectite aurait été exposée.

2.2.3 Ferrihydrite

Les teneurs en espèces biodisponibles_B.S (Tableau 18) sont comprises entre $1,18 \times 10^{-9}$ et $1,11 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$. Cela représente jusqu'à 70 % de la concentration en Uranium total dissous pour les eaux porales. Le taux d'espèces biodisponibles_B.S n'évolue pas au cours de l'exposition. Les espèces majoritaires sont identiques à celle de l'exposition montmorillonite avec l'abondance majoritaire de $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{aq})}$. La surface spécifique calculée pour la ferrihydrite est bien supérieure aux autres expositions, avec une moyenne de $\sim 1250 \text{ m}^2/\text{g}$ conformément aux attentes. Cette speciation est différente, cela est basée sur le même principe observé pour la montmorillonite à savoir une légère baisse du pH dans un contexte carbonaté.

Tableau 17 : Spéciation uranifère (en mol/L) de l'exposition montmorillonite. Les espèces sur fond rosé représentent les espèces indiquées comme biodisponibles_B.S.

(mol/L)	M_C1_t0a	M_C1_t0b	M_C1_t0c	M_C1_t10a	M_C1_t10b	M_C1_t10c	M_C2_t0a	M_C2_t0b	M_C2_t0c	M_C2_t10a	M_C2_t10b	M_C2_t10c
UO₂(OH)₂(aq)	1,08E-06	1,15E-06	1,24E-06	7,56E-07	7,40E-07	6,79E-07	3,58E-06	3,22E-06	3,09E-06	4,33E-06	4,98E-06	3,94E-06
(UO₂)₂CO₃(OH)₃⁻	6,27E-07	6,27E-07	1,02E-06	2,89E-07	2,79E-07	2,55E-07	5,61E-06	5,16E-06	5,10E-06	3,25E-06	4,21E-06	2,62E-06
UO₂(CO₃)₂²⁻	1,56E-07	1,56E-07	2,79E-07	9,91E-08	9,47E-08	1,02E-07	3,49E-07	4,19E-07	4,58E-07	6,70E-08	7,03E-08	5,68E-08
UO₂(OH)₃⁻	7,91E-08	7,91E-08	4,62E-08	6,12E-09	6,24E-09	8,21E-09	9,75E-08	1,23E-07	1,22E-07	1,59E-08	1,80E-08	1,35E-08
UO₂CO₃(aq)	1,56E-08	1,56E-08	4,37E-08	9,30E-08	8,66E-08	6,02E-08	1,14E-07	8,43E-08	8,37E-08	4,06E-07	4,53E-07	3,81E-07
UO₂(CO₃)₃⁴⁻	9,25E-09	9,25E-09	1,01E-08	6,45E-10	6,72E-10	1,12E-09	6,06E-09	1,11E-08	1,36E-08	6,21E-11	6,63E-11	4,90E-11
UO₂OH⁺	2,14E-09	2,14E-09	4,98E-09	1,37E-08	1,24E-08	7,95E-09	1,90E-08	1,27E-08	1,17E-08	1,74E-07	1,93E-07	1,66E-07
(UO₂)₃(OH)₇⁻	5,90E-11	5,90E-11	4,54E-11	2,23E-12	2,17E-12	2,41E-12	7,92E-10	8,10E-10	7,40E-10	1,89E-10	2,84E-10	1,33E-10
(UO₂)₃(OH)₅⁺	3,41E-11	3,41E-11	1,08E-10	1,07E-10	8,84E-11	4,79E-11	3,35E-09	1,91E-09	1,59E-09	4,56E-08	6,27E-08	3,51E-08
UO₂F⁺	1,40E-11	1,40E-11	6,22E-11	7,44E-10	6,69E-10	3,00E-10	3,81E-10	1,76E-10	1,59E-10	2,29E-08	2,69E-08	2,37E-08
UO₂²⁺	9,39E-12	9,39E-12	4,16E-11	5,48E-10	4,93E-10	2,21E-10	2,17E-10	1,00E-10	9,04E-11	1,47E-08	1,73E-08	1,52E-08
UO₂SO₄(aq)	3,63E-12	3,63E-12	1,63E-11	2,58E-10	2,29E-10	1,02E-10	7,73E-11	3,63E-11	3,25E-11	5,44E-09	6,26E-09	5,58E-09
UO₂F₂(aq)	6,59E-13	6,59E-13	2,92E-12	3,20E-11	2,87E-11	1,29E-11	2,09E-11	9,65E-12	8,68E-12	1,11E-09	1,31E-09	1,15E-09
...												
Σ biodisponible_B.S.	1,10E-06	1,17E-06	1,29E-06	8,64E-07	8,39E-07	7,48E-07	3,71E-06	3,32E-06	3,19E-06	4,93E-06	5,64E-06	4,50E-06
%	42,4	37,6	35,3	55,7	55,9	54,5	24,1	23,3	22,7	42,2	39,2	45,2
[U]_{total_dissous}	2,60E-06	3,10E-06	3,66E-06	1,55E-06	1,50E-06	1,37E-06	1,54E-05	1,42E-05	1,40E-05	1,17E-05	1,44E-05	9,96E-06

Tableau 18 : Spéciation uranifère (en mol/L) de la phase ferrihydrite. Les espèces sur fond rosés représentent les espèces indiquées comme biodisponibles_B.S.

(mol/L)	F_C1_t0a	F_C1_t0b	F_C1_t0c	F_C1_t10a	F_C1_t10b	F_C1_t10c	F_C2_t0a	F_C2_t0b	F_C2_t0c	F_C2_t10a	F_C2_t10b	F_C2_t10c
UO ₂ (OH) ₂ (aq)	1,66E-09	1,16E-09	1,44E-09	1,40E-09	2,12E-09	1,09E-09	3,49E-09	7,37E-09	7,56E-09	4,60E-09	4,59E-09	6,63E-09
UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	1,10E-09	7,81E-10	9,30E-10	5,25E-10	7,98E-10	4,13E-10	1,05E-09	2,26E-09	2,25E-09	2,14E-09	2,17E-09	3,05E-09
UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	2,17E-10	1,85E-10	1,51E-10	4,09E-11	5,59E-11	2,95E-11	1,29E-10	2,36E-10	2,66E-10	2,78E-10	5,30E-10	3,63E-10
UO ₂ (OH) ₃ ⁻	1,86E-10	1,57E-10	1,31E-10	8,76E-11	1,21E-10	6,34E-11	3,96E-10	7,29E-10	8,20E-10	4,75E-10	8,84E-10	6,25E-10
UO ₂ CO ₃ (aq)	3,35E-11	1,96E-11	3,54E-11	3,84E-11	6,38E-11	3,21E-11	4,71E-11	1,15E-10	1,06E-10	8,48E-11	4,58E-11	1,33E-10
(UO ₂) ₂ CO ₃ (OH) ₃ ⁻	3,19E-12	1,58E-12	2,41E-12	1,73E-12	3,95E-12	1,04E-12	9,56E-12	4,25E-11	4,49E-11	2,03E-11	2,04E-11	4,22E-11
UO ₂ OH ⁺	2,09E-12	1,23E-12	2,20E-12	3,10E-12	5,20E-12	2,62E-12	4,28E-12	1,06E-11	9,66E-12	6,40E-12	3,44E-12	1,01E-11
UO ₂ ²⁺	6,02E-15	2,92E-15	7,94E-15	1,56E-14	2,84E-14	1,39E-14	1,17E-14	3,25E-14	2,77E-14	1,84E-14	5,29E-15	3,18E-14
UO ₂ SO ₄ (aq)	3,22E-16	1,57E-16	4,21E-16	9,40E-16	1,72E-15	8,44E-16	4,67E-16	1,31E-15	1,11E-15	1,10E-15	3,17E-16	1,90E-15
UO ₂ (OH) ₄ ²⁻	2,95E-16	3,00E-16	1,70E-16	7,66E-17	9,63E-17	5,18E-17	6,28E-16	1,01E-15	1,24E-15	6,83E-16	2,37E-15	8,20E-16
UO ₂ ⁺	2,52E-17	8,63E-18	4,32E-17	4,15E-17	1,27E-16	8,57E-17	3,27E-17	7,93E-17	8,04E-17	3,25E-16	1,23E-16	8,33E-16
U(OH) ₄ (aq)	5,21E-18	1,25E-18	1,19E-17	5,40E-18	2,75E-17	2,53E-17	4,41E-18	9,05E-18	1,13E-17	2,64E-16	1,32E-16	1,01E-15
UO ₂ Cl ⁺	3,20E-18	1,56E-18	4,21E-18	1,12E-17	2,04E-17	1,00E-17	5,19E-18	1,45E-17	1,23E-17	1,06E-17	3,06E-18	1,84E-17
(UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺	3,88E-19	1,33E-19	4,39E-19	8,47E-19	2,35E-18	5,95E-19	1,59E-18	9,58E-18	8,17E-18	3,41E-18	9,83E-19	8,49E-18
(UO ₂) ₃ (OH) ₇ ⁻	3,24E-19	1,35E-19	1,74E-19	1,09E-19	3,44E-19	4,76E-20	3,06E-18	2,51E-17	2,98E-17	6,37E-18	1,19E-17	1,75E-17
UO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻	1,98E-19	9,68E-20	2,58E-19	6,15E-19	1,13E-18	5,55E-19	2,00E-19	5,68E-19	4,74E-19	6,93E-19	2,00E-19	1,20E-18
...												
Σ biodisponible_B.S.	1,69E-09	1,18E-09	1,48E-09	1,44E-09	2,19E-09	1,12E-09	3,54E-09	7,49E-09	7,68E-09	4,69E-09	4,64E-09	6,77E-09
%	53,0	51,3	54,9	68,8	69,1	68,9	69,0	69,7	69,4	64,6	56,1	62,4
[U] _{total_dissous}	3,20E-09	2,31E-09	2,70E-09	2,10E-09	3,17E-09	1,63E-09	5,13E-09	1,08E-08	1,11E-08	7,26E-09	8,27E-09	1,09E-08

3 Vérification du modèle

L'expérimentation composite permet de valider le modèle. Le composite doit adopter un comportement intermédiaire vis-à-vis des 4 autres expérimentations. C'est le cas pour les analyses géochimiques, eau et sédiment, cependant une différence est observée au niveau biologique au sein de larves de chironomes qui montrent une accumulation d'Uranium forte dans les bio-indicateurs de l'exposition ferrihydrite alors qu'il présente les concentrations dans l'eau les plus faibles (10^{-9} mol U/L). Cela peut-il être expliqué par modélisation ?

Dans un premier temps, des surfaces spécifiques ont été obtenues grâce à la modélisation sur chaque phase de manière indépendante. Pour être validé, le modèle doit prédire la concentration fixée en prenant en compte chaque surface spécifique préalablement ajustée sur les quatre expérimentations pour le sable, la kaolinite, la montmorillonite et la ferrihydrite, c'est-à-dire avec de valeurs respectives de 0, 21-25, 80 et 1250 m^2/g .

Le Tableau 19 présente ces résultats. L'Uranium fixé est similaire dans pour expérience et simulation : en effet, l'essentiel de la masse est concentrée dans la partie fixée, soit de faibles écarts relatifs au final. Pour la partie dissoute, un écart de 3 à 13 % est observé entre les valeurs de laboratoires et la modélisation, qui reste tout à fait cohérent par rapport à l'erreur analytique. Par ailleurs, cette erreur est pertinente dans une logique d'estimation de l'impact de l'Uranium : en effet il a été démontré que la contamination passait principalement par la phase dissoute (en lien avec les BCF forts : cf. chap III 3 pour le terrain et Figure 64 pour l'expérimentation).

Tableau 19 : Application du modèle pour l'exposition composite. L'erreur (en %) permet de présenter l'écart entre les concentrations en Uranium dissous (laboratoire vs modèle).

Exposition	Expérience	Modèle	% erreur
	U fixé	U dissous	
C_C1T0	2,28E-04	1,81E-08	2,28E-04
C_C1T10	2,49E-04	1,45E-08	1,75E-08
C_C2T0	6,42E-04	2,52E-07	2,5E-04
C_C2T10	6,21E-04	2,50E-07	1,65E-08
			-3
			11
			13
			-3,2

Le modèle étant qualifié, il est possible dans un second temps de l'utiliser pour analyser la spéciation : résultats présentés au Tableau 20. Les espèces majoritaires sont identiques à celles déjà observées pour les expériences élémentaires des quatre phases qui composent ce mélange : $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_2^{2-}$. Pour confirmer cela une analyse de la spéciation pourrait être réalisée à l'aide spectroscopie optique comme montré dans Morris *et al.* (1996) et Nockemann *et al.* (2007)

Le ratio entre la part biodisponible_B.S. et la part non-biodisponible_B.S. dans l'eau de surface est stable sur l'ensemble de l'exposition. Les fractions biodisponibles_B.S dans les eaux porales sont équivalentes à $\sim 40\%$ ($<10^{-8}$ mol/L).

Tableau 20 : Spéciation uranifère (en mol/L) de la phase composite. Les espèces sur fond rosés représentent les espèces indiquées comme biodisponibles_B.S.

(mol/L)	C_C1_t0a	C_C1_t0b	C_C1_t0c	C_C1_t10a	C_C1_t10b	C_C1_t10c	C_C2_t0a	C_C2_t0b	C_C2_t0c	C_C2_t10a	C_C2_t10b	C_C2_t10c
UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	7,63E-09	1,20E-08	2,13E-08	7,82E-09	7,56E-09	1,46E-08	9,83E-08	1,56E-07	3,07E-07	7,73E-08	3,47E-08	5,57E-08
UO ₂ (OH) ₂ (aq)	7,47E-09	1,17E-08	2,06E-08	4,73E-09	4,95E-09	1,01E-08	9,57E-08	1,48E-07	2,93E-07	7,82E-08	3,61E-08	5,49E-08
UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	1,90E-09	2,27E-09	5,24E-09	1,30E-09	8,46E-10	1,86E-09	2,07E-08	3,46E-08	7,00E-08	5,17E-08	6,93E-08	5,15E-08
UO ₂ (OH) ₃ ⁻	7,23E-10	8,82E-10	1,99E-09	2,48E-10	1,75E-10	3,83E-10	8,08E-09	1,34E-08	2,71E-08	2,53E-08	3,12E-08	2,12E-08
UO ₂ CO ₃ (aq)	2,13E-10	4,31E-10	5,90E-10	3,13E-10	4,68E-10	8,71E-10	3,13E-09	4,57E-09	8,83E-09	6,62E-10	1,11E-10	3,89E-10
(UO ₂) ₂ CO ₃ (OH) ₃ ⁻	7,96E-11	1,95E-10	6,04E-10	3,89E-11	4,17E-11	1,74E-10	1,29E-08	3,11E-08	1,21E-07	8,45E-09	1,75E-09	4,15E-09
UO ₂ OH ⁺	1,11E-11	2,27E-11	3,09E-11	1,41E-11	2,12E-11	3,81E-11	1,67E-10	2,46E-10	4,76E-10	3,57E-11	6,41E-12	2,17E-11
UO ₂ ²⁺	3,99E-14	1,04E-13	1,10E-13	9,02E-14	2,06E-13	3,66E-13	6,75E-13	9,11E-13	1,72E-12	3,45E-14	2,45E-15	1,86E-14
UO ₂ SO ₄ (aq)	1,86E-15	4,88E-15	5,16E-15	1,28E-14	2,35E-14	4,07E-14	3,57E-14	4,86E-14	9,16E-14	3,49E-15	2,18E-16	1,65E-15
UO ₂ (OH) ₄ ²⁻	1,03E-15	9,72E-16	2,83E-15	1,93E-16	9,22E-17	2,16E-16	1,00E-14	1,78E-14	3,68E-14	1,17E-13	3,98E-13	1,21E-13
UO ₂ ⁺	1,71E-16	5,69E-16	3,60E-16	4,30E-16	1,13E-15	1,84E-15	3,18E-15	1,98E-15	3,74E-15	4,64E-16	3,16E-17	2,39E-16
U(OH) ₄ (aq)	3,78E-17	1,59E-16	6,02E-17	9,93E-17	3,09E-16	4,98E-16	7,54E-16	2,12E-16	3,99E-16	2,94E-16	1,97E-17	1,49E-16
(UO ₂) ₃ (OH) ₇ ⁻	2,56E-17	7,70E-17	5,35E-16	3,52E-18	2,73E-18	2,47E-17	4,70E-14	1,87E-13	1,47E-12	9,83E-14	2,59E-14	4,05E-14
UO ₂ Cl ⁺	2,25E-17	5,86E-17	6,20E-17	7,68E-17	1,75E-16	3,08E-16	5,14E-16	6,95E-16	1,31E-15	2,61E-17	1,75E-18	1,33E-17
(UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺	1,15E-17	4,75E-17	8,80E-17	1,74E-17	4,06E-17	1,40E-16	2,54E-15	5,40E-15	2,01E-14	1,09E-16	3,60E-18	4,13E-17
(UO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺	8,07E-18	4,14E-17	1,73E-16	4,47E-18	7,08E-18	4,94E-17	2,06E-14	7,45E-14	5,61E-13	3,05E-15	1,18E-16	9,12E-16
UO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻	1,14E-18	3,01E-18	3,18E-18	2,52E-17	3,69E-17	6,29E-17	2,48E-17	3,40E-17	6,41E-17	4,14E-18	2,57E-19	1,94E-18
...												
Σ biodisponible_B.S.	7,69E-09	1,22E-08	2,12E-08	5,05E-09	5,44E-09	1,10E-08	9,90E-08	1,53E-07	3,02E-07	7,89E-08	3,63E-08	5,53E-08
%	42,6	44,0	41,6	34,9	38,7	39,0	39,3	36,5	31,8	31,5	20,7	28,8
[U]_{total_dissous}	1,81E-08	2,77E-08	5,09E-08	1,45E-08	1,41E-08	2,82E-08	2,52E-07	4,19E-07	9,49E-07	2,50E-07	1,75E-07	1,92E-07

4 Discussion

4.1 Impact de la respiration de chironomes

Pour évaluer l'impact sur le milieu du CO_2 produit, un calcul de spéciation a été réalisé avec le logiciel CHESS : à partir d'un modèle du bécher à T0, il s'agit d'augmenter progressivement la quantité de CO_2 jusqu'à 1,7 mmol (titrage).

Le modèle réalisé donne une variation du pH équivalente à celle observée au sein de l'expérimentation de 8,15 à 7,7 (Figure 69), ce qui valide quantitativement notre explication.

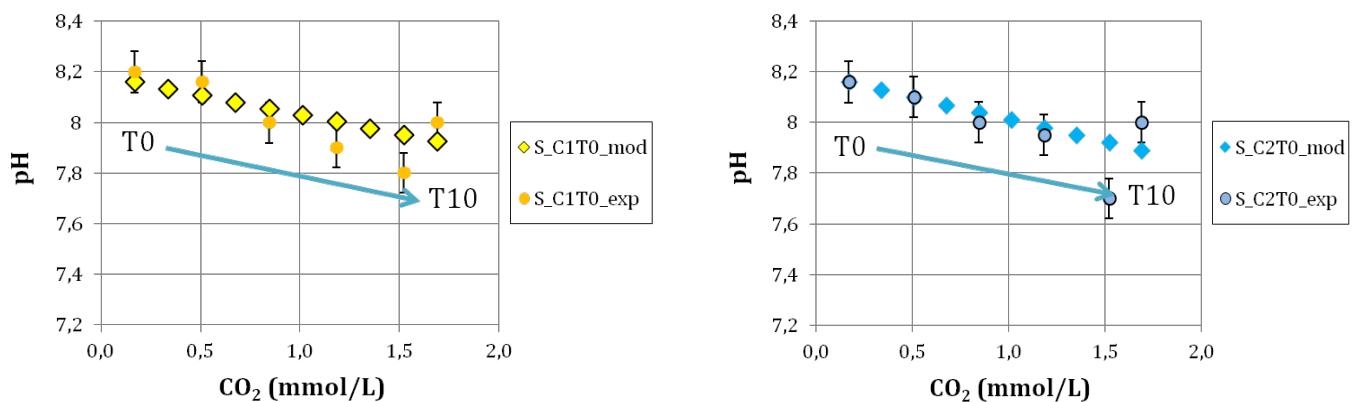


Figure 69 : Simulation de l'évolution du pH au sein des expérimentations sous l'effet d'un apport de CO_2 par respiration (ajout progressif de 0 à 1,7 mmol/L).

4.2 Validation

Les surfaces spécifiques calculées à l'aide du modèle pour la kaolinite sont similaires à celles observées dans la littérature (Sei *et al.*, 2006 ; Korichi et Bensmaili, 2009 ; Huber et Lützenkirchen, 2009). Le sable de Fontainebleau montre une capacité de sorption réelle, bien supérieure à celle du quartz seul, et potentiellement liée à la présence d'impuretés du type kaolinite avec une surface spécifique de $22,5 \text{ m}^2/\text{g}$ sur 1 % du sédiment. La montmorillonite présente une surface spécifique calculée de $80 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette valeur est bien inférieure avec la valeur de $600 \text{ m}^2/\text{g}$ référencée dans la base de données peut être attribuée soit au type d'argile soit à une hétérogénéité du sédiment. La ferrihydrite synthétisée en laboratoire semble présenter une surface spécifique légèrement supérieure à celle de la littérature ($1250 \text{ vs } 200-600 \text{ m}^2/\text{g}$: Waychunas *et al.*, 1993).

Les surfaces spécifiques calculées lors de la calibration ont été combinées pour représenter le modèle composite. Les valeurs de l'expérimentation composite obtenues en laboratoire et par modélisation sont semblables. Cela permet de valider notre modèle. Cependant, l'impact prédominant de la phase minéralogique ferrihydrite domine dans le cas composite. Il faut donc garder cela à l'esprit pour une application terrain.

4.3 Débat sur l'impact du substrat

Il est observé que la composition minéralogique a un impact sur les concentrations en Uranium présentes dans les eaux, au travers des réactions de surface. Cependant, ce sont les paramètres physico-chimiques tels que le pH ou la présence de ligands qui ont un impact sur la spéciation. Notons, que ces paramètres physico-chimiques dépendent d'une part de contraintes externes (encaissant géologique, ou dans le cas de l'expérience composition de l'eau de FOS), mais aussi de l'interaction entre ces eaux et les minéraux présents.

4.4 Vers la mine

Le modèle développé ici a pour but une application plus générale sur le terrain. Dans cette partie il est appliqué au cas de BNL.

Le sédiment de BNL est composé de ferrihydrite. En reportant les valeurs exactes mesurées sur le terrain, le modèle donne la répartition de l'Uranium entre la fraction sorbée et la phase dissoute. Les surfaces spécifiques utilisées sont celles calculées lors le développement du modèle (Husson *et al.*, soumis dans *Chemosphere*). Avec une surface spécifique de l'ordre de $3000 \text{ m}^2/\text{g}$, la concentration en Uranium fixé modélisée est supérieure à la concentration mesurée. Comme montré dans l'article pour obtenir la bonne répartition, la surface spécifique doit être abaissée de l'ordre d'un facteur dix sur le terrain et d'un facteur deux dans le cadre de l'expérimentation. Cela confirme la présence d'une phase supplémentaire (*e.g.* matière organique) au sein des sédiments de la mine de Bois-Noirs Limouzat entraînant ainsi une augmentation de la capacité de sorption du sédiment.

5 Conclusion générale sur l'approche modélisation

Le modèle présenté dans ce chapitre est conçu à l'aide d'une base de données issue d'expérimentation en laboratoire. Le modèle est calibré sur chaque phase minéralogique et permet d'obtenir les surfaces spécifiques pour chacune d'entre elles. La kaolinite propose une valeur très proche de la littérature. Cependant les valeurs obtenues sont parfois différentes de celles obtenues par la littérature. Pour la montmorillonite la différence de surface entre le modèle et la littérature peut être attribuée soit au type d'argile soit à une hétérogénéité du sédiment. La ferrihydrite présente une surface spécifique modélisée de $1250 \text{ m}^2/\text{g}$ contre $200\text{-}600 \text{ m}^2/\text{g}$ dans la littéraure. Cette différence peut être liée au protocole expérimental de synthèse.

Il a été montré que la phase minéralogique a un impact sur la répartition de l'Uranium entre la fraction sorbée et la phase dissoute. L'impact sur la spéciation reste faible, car il est dominé dans l'expérience par une composition d'eau (eau de FOS) identique. La faible réactivité chimique des phases minérales (au-delà de leur capacité de sorption) ne permet pas d'en modifier significativement les propriétés physico-chimiques. Ce sont ces paramètres physico-chimiques qui ont un impact sur la spéciation. Le modèle de spéciation ainsi conçu peut alors être utilisé pour tester l'influence d'autres compositions des eaux. À l'image des expériences de Crawford *et al.* (2017), il est possible par la modélisation de faire varier le pH ou la teneur en carbonates comme dans l'étude de sensibilité. Ce modèle doit cependant être approfondi plus précisément vis-à-vis de la matière organique avant d'envisager une réelle application sur le terrain même si cette matière organique va piéger l'Uranium préférentiellement de manière irréversible.

L'espèce $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ est présente pour les deux cas de forte accumulation (montmorillonite et ferrihydrite). Cette espèce est liée à la baisse du pH dans un environnement carbonaté comme précisé précédemment. Cette espèce n'est pas présente dans le cas composite qui présente une accumulation modérée malgré la présence de montmorillonite et de ferrihydrite. Elle semble être intéressante en vue de la proposition U biodisponible_B.S. Cependant elle n'explique pas la totalité du processus car dans le cas ferrihydrite la fraction Uranium biodisponible_B.S reste très faible en terme de quantité ($\sim 10^{-9} \text{ mol U/L}$) et ne peut donc expliquer toute l'accumulation au sein du chironome. La bioaccumulation semble mieux sondée au travers des chironomes.

A retenir

- Les modèles ont été réalisés à l'aide du code CHESS développé à MINES ParisTech.
- Ces modèles ont permis de calculer la spéciation des eaux et la surface spécifique de chaque phase. Les espèces les plus représentées dans nos milieux d'exposition sont $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ et UO_2OH_2 .
- Les surfaces spécifiques modélisées lors de la calibration du modèle sont 0, 22,5, 80, 1250 m^2/g respectivement pour le sable de Fontainebleau, la kaolinite, la montmorillonite, et la ferrihydrite.
- L'application des surfaces spécifiques obtenues par la modélisation sur le cas composite permet la vérification du modèle avec une dominance importante de l'impact ferrihydrite.
- La variation de la température est un paramètre négligeable dans une gamme si restreinte (entre 19 et 21°C).
- La baisse de pH, ainsi que la baisse du niveau d'oxygène mesuré au sein des expérimentations S, M, F et C sont liées à un phénomène de respiration.
- La fraction biodisponible définie selon Beaugelin-Seiller *et al.* (2009) peut varier au cours de l'expérience sur 10 jours d'exposition en fonction de l'évolution des paramètres, plus précisément au contact des carbonates et le pH.
- L'espèce $\text{UO}_2(\text{OH})_2^{(\text{aq})}$, semble avoir un impact dans la proposition testée pour des bas pH en présence de carbonates.

Chapitre VI – Conclusions et perspectives

1 Conclusions

1.1 Effet de la composition minéralogique du substrat

La composition minéralogique a un impact sur les concentrations en Uranium présentes dans les eaux.

Premièrement l'étude terrain montre la forte atténuation entre le signal Uranium porté par le sédiment et la réponse du marqueur biologique. Ainsi, de fortes concentrations en U ($> 1 \text{ g/kg}$) ont été mesurées au sein du sédiment ainsi qu'une accumulation en profondeur (2-3 g/kg) bien supérieure à la proposition de valeur guide de 4 ppm U faite pour le sédiment. Les concentrations dans les eaux de pore sont limitées à 80 $\mu\text{g/L}$, en raison de la forte capacité de sorption des oxy-hydroxydes de fer (HFO) qui composent le sédiment. La concentration en Uranium au sein des chironomes, quant à elle, s'élève à 89 mg/kg d'organisme sec, avec des organismes ne présentant pas de retard de croissance. Il serait intéressant de mener une étude plus approfondie sur ces organismes. Des calculs de biota-sediment accumulation factor (BSAF) montrent une très faible contamination d'origine sédimentaire. À l'inverse, le calcul du bioconcentration factor (BCF) démontre la prépondérance de la contamination d'origine aquatique. Ainsi, malgré les fortes teneurs du sédiment, la contamination, dominée par la fraction dissoute, reste limitée. Ces premières observations, spécifiques au site, ne sont pas généralisables car les conditions de transfert ne sont pas contrôlables. C'est pourquoi l'expérimentation a été mise au point afin de comprendre ces processus de manière plus générale.

Les phases minéralogiques utilisées dans cette étude en laboratoire, classiques en contexte post-mine, présentent une gamme de sorption étendue : du quartz avec une faible capacité de sorption (Huber et Lützenkirchen, 2009) aux argiles et HFO qui présentent la plus forte rétention. Ce premier processus a pour conséquence une variation du coefficient de distribution K_D . La concentration en phase dissoute est faible pour les argiles et les HFO et limite l'assimilation par voie directe. À l'inverse, les fortes concentrations mesurées au sein du sédiment peuvent faciliter la contamination par voie trophique dans la zone d'accumulation sédimentaire, d'autant plus si une partie du sédiment est de taille colloïdale (HFO).

Les mesures réalisées au sein de l'eau porale et de l'eau de surface montrent une très forte affinité de l'Uranium pour les HFO, puis une affinité décroissante dans l'ordre pour le composite, la smectite, le kaolin et le quartz, parfaitement attendus. En première analyse, la contamination par voie aquatique est prépondérante, montrant ainsi un effet atténuateur du sédiment sur le marquage des organismes accumulateurs d'Uranium. Plus en détail, le BSAF calculé vis-à-vis des organismes n'est pas directement proportionnel à cette tendance. Ceci met donc en évidence un potentiel impact de contamination trophique qui ne peut pas être négligé dans la conception d'un modèle prenant en considération le compartiment biologique. La modélisation et les calculs de spéciation ont par la suite permis de regarder la spéciation des eaux.

L'accumulation au sein des larves de chironomes a été mesurée dans les différentes expositions. Les expositions présentent toutes des concentrations en Uranium dans le sédiment supérieur à la proposition de 4 ppm U. Cependant ces concentrations en Uranium n'entraînent ni retard de croissance ni augmentation du taux de mortalité directement imputé à l'Uranium. Les retards de croissance observés ne sont pas liés à l'Uranium mais en relation avec la nature du substrat lui-même qui est trop fin pour constituer le fourreau du chironome.

1.2 Débat autour des espèces biodisponibles_B.S

Il a été montré que la contamination se faisait essentiellement par voie directe. La spéciation de la phase aqueuse est donc prépondérante, puisqu'elle fractionne l'Uranium dissous en une partie biodisponible_B.S. et une partie non-biodisponible_B.S. La spéciation en phase aqueuse est contrôlée par les paramètres physico-chimiques de la solution ; ces paramètres (pH, CO₂ dissous, complexants) ont également un rôle sur le fractionnement entre phase aqueuse et sorbée (compétition pour l'accès aux sites de sorption).

La réflexion autour des espèces biodisponibles_B.S présentée ici est basée sur la proposition de Beaugelin-Seiller *et al.* (2009). Elle intègre les quatre espèces décrites précédemment.

Le modèle permet de reproduire les expérimentations en faisant varier les paramètres et la minéralogie.

Dans l'ensemble des expériences, la composition des eaux de pore est surtout marquée par le choix de l'eau de FOS : pH et composition en majeurs varient peu d'une expérience à l'autre. Il est noté toutefois l'impact du pH et de la teneur en carbonates dissous. La respiration des chironomes relâche du CO₂ dissous dans l'eau de pore, avec une baisse associée du pH.

L'analyse du modèle montre une quasi-dominance de grands complexes carbonates tels que UO₂(CO₃)₃⁴⁻ et UO₂(CO₃)₂²⁻ dans les systèmes naturels et dans l'expérience en laboratoire. La répartition des complexes d'uranyle entre UO₂(OH)₂(aq) et UO₂(CO₃)₂²⁻ ou UO₂(CO₃)₃⁴⁻ varie significativement dans les gammes de pH étudiées, et influence la concentration en Uranium biodisponible_B.S. selon la définition de Beaugelin-Seiller *et al.* (2009). Les accumulations semblent être plus fortes en présence de l'espèce UO₂OH₂ dans les expériences montmorillonite et ferrihydrite, mais cette forte accumulation peut aussi être liée à l'accumulation d'Uranium par voie trophique. Il est donc difficile d'apporter une conclusion basée uniquement sur la speciation.

La Figure 70 met en regard les concentrations en Uranium biodisponible_B.S. avec les concentrations accumulées au sein des chironomes rapportées au nombre de jour.

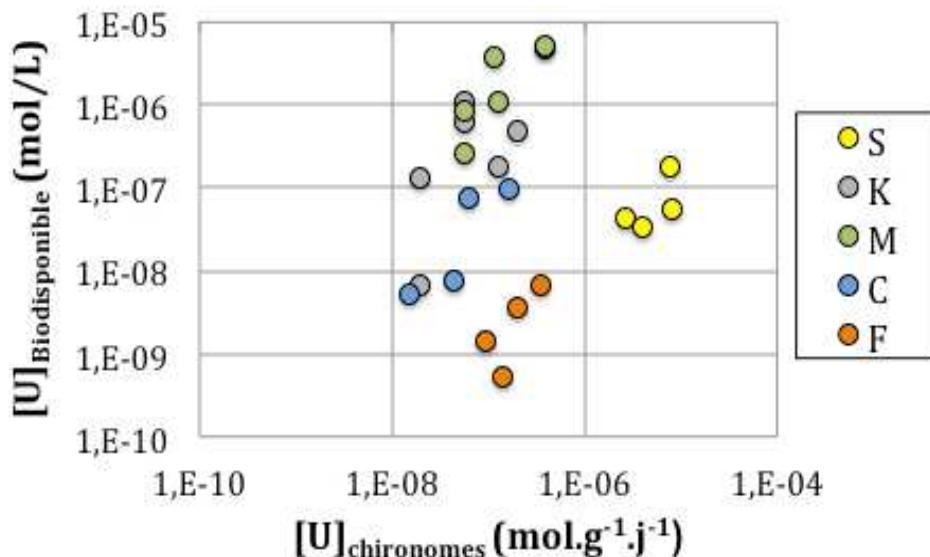


Figure 70 : Graphique de la concentration en Uranium biodisponible_B.S. selon Beaugelin-Seiller *et al.* (2009) en fonction de la concentration en Uranium accumulée au sein des chironomes par jour.

Aucune corrélation n'est observée entre ces deux paramètres avec une base de données exempte de complexes ternaires. Ceci indique que les espèces sélectionnées

selon la définition de Beaugelin-Seiller *et al.* (2009) ne sont pas suffisante pour estimer l'accumulation au sein des larves de chironomes. Il serait donc intéressant de tester d'autres espèces carbonates ou phosphates ou d'intégrer la matière organique.

Pour en finir avec la spéciation, la présence de complexes ternaires calcium-carbonates dans les eaux peut être une perspective importante. Bien que décrites régulièrement dans la bibliographie, leurs constantes de formation restent incertaines : les essais de simulation avec les constantes trouvées dans la littérature donnent des résultats incohérents avec les observations. Il serait pertinent de reprendre ces modélisations lorsque des données fiables seront disponibles.

1.3 L'utilisation des DGT dans le cadre de la biodisponibilité

La membrane Chelex® a été choisie dans les expériences pour sa capacité à mesurer à la fois les faibles et autres teneurs en Uranium. Ce comportement a été vérifié sur le terrain. L'utilisation des DGT comme capteur passif pour mesurer des concentrations en métaux dans l'environnement se développe. Elles sont aussi réputées simuler la biodisponibilité (ou la bioaccumulation) grâce à leur capacité à séparer la fraction labile des solutions. Cependant, la validité de la correspondance entre DGT-disponibilité et bio-disponibilité n'est pas établie avec certitude.

Dans l'étude présentée ici, l'existence d'une corrélation est démontrée entre la masse obtenue par le système de capteur passif et l'accumulation au sein des larves de *Chironomus riparius*. En ce sens, le DGT est bien un marqueur de la biodisponibilité (plus exactement de l'assimilation par voie directe). Attention cependant, la corrélation dépend du sédiment utilisé. Ainsi, l'utilisation du DGT comme marqueur de la biodisponibilité devrait faire l'objet d'une calibration spécifique au sédiment considéré.

Autre limitation du DGT : par construction, le DGT ne peut pas représenter la contamination par voie trophique.

1.4 Utilisation du modèle pour prédire la biodisponibilité

Les expériences ont permis de mettre au point un modèle de spéciation eau/sédiment permettant de représenter de manière satisfaisante la biodisponibilité. La vérification du modèle a été faite en plusieurs étapes : estimation de la biodisponibilité

via la mesure de la bioaccumulation, confrontation du modèle sédiment unique avec l'expérience composite et enfin dans une certaine mesure application sur le cas terrain de BNL.

Le modèle doit maintenant pouvoir être utilisé dans un contexte plus global, notamment sur des sites réels. Cependant certaines limites d'application du modèle existent. En effet le modèle a été calibré sur une gamme bien précise de pH et de teneurs en carbonate, il sera donc difficile d'appliquer ce modèle « biodisponibilité » sur une gamme de bas pH pouvant mettre en évidence la présence potentielle d'autres espèces biodisponibles.

1.5 Stratégies envisageables dans le secteur minier

Le but de cette étude était d'apporter les fondements scientifiques afin d'alimenter le débat autour de l'évolution des futures valeurs guides environnementale. Un premier résultat est de démontrer (ou rappeler) que la minéralogie et les paramètres physico-chimiques ont tous deux un impact sur la bioaccumulation. Il semble donc que l'établissement d'une norme doit prendre ces conditions spécifiques locales en fonction d'un objectif d'absence d'impact à fixer (par exemple, la qualité d'un organisme accumulateur).

À la suite de ce travail, trois stratégies d'analyse sont envisagées. La première est basée sur la mesure de l'Uranium total fixé, la seconde sur la composition des eaux (paramètres physico-chimiques, ions majeurs, Uranium dissous), la dernière proposition fait appel aux capteurs passifs de type DGT. Elles présentent chacune des avantages et des inconvénients mais surtout permettent d'obtenir des informations complémentaires.

1.5.1 Stratégie 1 : Mesure de l'Uranium dans le sédiment

Cette première méthode utilise la concentration en Uranium fixé dans le sédiment. En effet à l'aide du logiciel CHESS et du modèle présenté dans cette thèse il est possible d'obtenir la répartition de l'Uranium entre la phase minérale et la phase dissoute. Cette fraction peut alors par la suite être subdivisée en Uranium dissous biodisponible et Uranium dissous non biodisponible, en ayant préalablement identifié les espèces biodisponibles.

L'avantage de cette technique est la facilité de prélèvements et d'analyses pour mesurer la concentration au sein du sédiment. À l'inverse la principale difficulté de cette stratégie est la nécessité de connaître la minéralogie, capacité d'échange cationique (CEC) ainsi que la composition en ions majeurs des eaux afin de réaliser le modèle. Malgré ces difficultés les informations obtenues dans ce cas seront en adéquation avec une étude de sensibilité, des prélèvements ponctuels quand les sites uranifères n'ont pas déjà été caractérisés. Pour finir cette méthode permet d'établir un planning de priorité au site représentant un impact de bioaccumulation plus fort.

1.5.2 Stratégie 2 : Analyses complètes des eaux

Cette deuxième méthode est basée sur une mesure approfondie de la fraction dissoute. Il est donc nécessaire de mesurer les paramètres physico-chimiques (pH, Eh), l'Uranium dans l'eau (à l'inverse de la première technique) ainsi que la composition en ions majeurs. Avec ces informations il est facile de réaliser un modèle de spéciation avec les espèces biodisponibles préalablement identifiées. Cependant les mesures de la composition des eaux sont plus complexes que les mesures sédimentaires. De plus la mesure ainsi effectuée représente le site à un instant précis, en lien avec la variabilité des eaux. De plus en décidant de ne pas mesurer la fraction d'Uranium fixée, l'opérateur s'abstient totalement de la fraction accumulée par voie trophique.

1.5.3 Stratégie 3 : Biomonitoring à l'aide des DGT

La corrélation entre l'Uranium accumulé au sein des DGT et la bioaccumulation au sein des chironomes a été montrée dans cette étude. Ce point essentiel met en évidence une dernière stratégie. Cependant bien que novatrice est facile à mettre en pratique cette méthode nécessite la qualification de la relation entre DGT et bioaccumulation. Dans ce contexte aussi la fraction trophique n'est pas prise en compte. Cependant cette dernière solution peut être envisagée pour un suivi annuel en lien avec la capacité intégrative des DGT. De plus, les DGT sont peu coûteux en comparaison d'une campagne de terrain.

1.6 Retour à la Directive cadre européenne sur l'eau

Voulvoulis *et al.* (2017) affirment que la DCE est l'effort de politique environnementale le plus vaste et le plus ambitieux à ce jour. Elle vise à améliorer globalement le système plutôt que de traiter des éléments individuels - elle doit ainsi faciliter la transition entre des politiques fragmentaires et une approche globale intégrant tous les composants d'un système environnemental plus large. Les auteurs pointent cependant plusieurs décalages systémiques dans la l'application de la DCE au niveau local.

La directive cadre s'appuie sur l'état écologique. La définition de l'état écologique est une difficulté en soi. Il doit être général par écorégion sur l'ensemble du territoire européen. On le définit en référence à un statut dans un milieu non impacté par la pression anthropique. L'état chimique participe à la définition plus globale de l'état écologique ; il donne en particulier des indicateurs. Or, la majorité des États membres tendent à réduire l'ambition de la DCE au seul statut chimique des eaux - plus facile à mesurer.

Ensuite, la directive cadre s'appuie sur une vision intégrée du système ; les mesures de certains paramètres sont des outils qui doivent permettre d'identifier les pressions exercées sur le milieu afin d'y remédier de manière globale. La plupart des États membres se focalisent sur la mesure de ces paramètres, dans une vision de seuil par élément, avec pour ambition d'abaisser les valeurs mesurées au lieu de traiter des pressions sur le milieu.

Le bon état biologique des chironomes sur le site peut participer à la définition de l'état écologique du système. La présente étude apporte des éléments quantitatifs qui mettent en évidence l'aspect intégré du système en relation avec son impact sur un bioindicateur, les différentes composantes (eau, sédiment), et les valeurs quantitatives des paramètres associés, sont couplées. La recherche d'une définition de l'état écologique du système devrait ainsi reposer sur une approche intégrée (et non paramètre par paramètre), conformément à l'esprit de la DCE.

2 Perspectives

2.1 Présence de matière organique

Le modèle proposé garde certaines limites. Outre sa validation en-dehors des plages de pH intermédiaires, la matière organique n'est pas prise en compte dans le modèle présenté. Cela peut donc constituer un biais dans l'application. Il est pertinent de constituer une base de données similaire sur différents types de matière organique. La matière organique présente des caractéristiques très diverses, et le travail représente probablement une thèse à part entière. Il est clair que le parti pris de ne pas prendre en compte la matière organique introduit un biais dans l'applicabilité totale du modèle sur des terrains réels : la présence de matière organique sur le terrain complique la procédure d'ajustement du modèle.

Pour la matière organique, la réflexion peut être basée sur le set de données obtenues dans l'expérience de Crawford *et al.* (2016) et Croteau *et al.* (2016). De plus les tests écotoxicologiques prenats en compte la matière organique dans les sédiments synthétiques peuvent être une source de données.

L'utilisation d'une base de données intégrant la matière organique (MO) tel que WHAM permettrait de calculer la surface spécifique de plusieurs types de MO afin d'approfondir le modèle présenté dans cette étude. Cependant il faut garder à l'esprit que l'impact de la MO semble limité dans le milieu naturel en lien avec ces processus de sorption considérés comme non-réversibles comme montré sur les nanoparticules par Wu *et al.* (2016).

2.2 Implémentation de modèle biodynamique

Le modèle calibré dans cette étude est un modèle géochimique qui veut faciliter la compréhension de l'impact sur le vivant par l'estimation de la spéciation chimique. Il peut être amélioré aussi d'un point de vue écotoxicologique. Pour cela un modèle biodynamique peut être envisagé (Luoma et Rainbow, 2005 ; Casado-Martinez *et al.*, 2010). Ces modèles se basent sur des paramètres écotoxicologiques très précis propres à chaque espèce. La mesure de ces paramètres pour l'espèce *Chironomus riparius* permettrait de compléter le modèle.

2.3 Recherche des espèces biodisponibles

En utilisant le protocole décrit dans cette étude il est possible de partir en quête des espèces réellement biodisponibles. Pour cela il serait possible d'utiliser la concentration absorbée au sein du DGT pour estimer la speciation. En effet le DGT permet de s'affranchir de cette fraction assimilée par voie trophique comme montré dans cette étude et pourrait donc mimer la membrane cellulaire. Il faut donc tester plusieurs hypothèses afin d'affiner le périmètre des espèces DGT-disponibles.

2.4 Effet de résistance des organismes

Il est nécessaire de rappeler que seuls des organismes non préalablement exposés à l'Uranium ont été utilisés pour l'expérimentation. Or il est possible que les organismes présents en milieu naturel développent une résistance vis-à-vis de l'Uranium. Il existe plusieurs solutions afin d'estimer l'écart entre l'expérimentation et le contexte naturel d'un ancien site minier. Deux possibilités sont alors envisagées. La première est l'encagement *in situ* où des chironomes, non soumis à contamination, sont exposés sur le terrain et contenus à l'aide de cages. La seconde possibilité est d'exposer des chironomes directement récoltés sur le terrain dans des expérimentations en laboratoire. Les résultats ainsi obtenus permettront d'estimer si ce phénomène de résistance est négligeable ou non.

Références

- AIEA. (2016). In situ leach Uranium mining: An overview of operations: IAEA Nuclear Energy Series No.NF-T-1.4. http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/P1741_web.pdf.
- Amato, Elvio D., Stuart L. Simpson, Timothy M. Remaili, David A. Spadaro, Chad V. Jarolimek, et Dianne F. Jolley. (2016). Assessing the Effects of Bioturbation on Metal Bioavailability in Contaminated Sediments by Diffusive Gradients in Thin Films (DGT). *Environmental Science & Technology* 50 (6): 3055-64. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04995>.
- Andersson, K., Dahlqvist, R., Turner, D., Stolpe, B., Larsson, T., Ingri, J., and Andersson, P. (2006). Colloidal rare earth elements in a boreal river: Changing sources and distributions during the spring flood. *Geochimica & Cosmochimica Acta* 70 (13): 3261-74. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.021>.
- Arambourou, H., Beisel, J. N., Branchu, P., & Debat, V. (2012). Patterns of fluctuating asymmetry and shape variation in *Chironomus riparius* (Diptera, Chironomidae) exposed to nonylphenol or lead. *PloS one*, 7(11), e48844.
- Arnold, T., Zorn, T., Zänker, H., Bernhard, G., & Nitsche, H. (2001). Sorption behavior of U (VI) on phyllite: experiments and modeling. *Journal of contaminant hydrology*, 47(2-4), 219-231.
- Aronson, S., Roof Jr, R. B., & Belle, J. (1957). Kinetic study of the oxidation of Uranium dioxide. *The Journal of Chemical Physics*, 27(1), 137-144.
- Artignan D., Cottard F. (2003). Éléments à prendre en compte pour l'évaluation des impacts environnementaux dans l'élaboration d'un Plan de Prévention des Risques Miniers (PPRM). *Rapport BRGM/RP-52049-FR*, 46 p.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1999). Toxicological Profile for Uranium, Health Effects (Rapport).
- Augustine, S., Gagnaire, B., Adam-Guillermin, C., & Kooijman, S. A. (2012). Effects of Uranium on the metabolism of zebrafish, *Danio rerio*. *Aquatic toxicology*, 118, 9-26.
- Babich, H., Stotzky, G. (1980). Environmental factors that influence the toxicity of heavy metal and gaseous pollutants to microorganisms. Critical reviews in microbiology. *Boca Raton*, 8, 99-145.
- Bachmaf, S., Planer-Friedrich, B., & Merkel, B. J. (2008). Effect of sulfate, carbonate, and phosphate on the Uranium (VI) sorption behavior onto bentonite. *Radiochimica Acta*, 96(6), 359-366.
- Bade ,R., Oh, R.S., Shin W. S. (2012). Diffusive gradients in thin films (DGT) for the prediction of bioavailability of heavy metals in contaminated soils to earthworm (*Eisenia foetida*) and oral bioavailable concentrations. *Science of The Total Environment*. Volume 416, 1 February 2012, Pages 127-136
- Baik, M., Hyun, S., & Hahn, P. (2003). Surface and bulk sorption of Uranium (VI) onto granite rock. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 256(1), 11-18
- Beaugelin-Seiller, K., Garnier-Laplace, J., Gilbin, R., & Fevrier, L. (2009). Influence of Uranium chemical speciation taken into consideration in the analysis of its eco-toxic effects in fresh water. Methodological development and application to the Ritord case. IRSN, rapport DEI/SECRe/2009-038, 52p.
- Beauvais, S. L., Atchison, G. J., Stenback, J. Z., & Crumpton, W. G. (1999). Use of cholinesterase activity to monitor exposure of *Chironomus riparius* (Diptera: Chironomidae) to a pesticide mixture in hypoxic wetland mesocosms. *Hydrobiologia*, 416, 163-170. <https://doi.org/10.1023/A:1003819621659>.
- Bennett, W. W., Teasdale, P. R., Panther, J. G., Welsh, D. T., & Jolley, D. F. (2010). New diffusive gradients in a thin film technique for measuring inorganic arsenic and selenium (IV) using a titanium dioxide based adsorbent. *Analytical Chemistry*, 82(17), 7401-7407.
- Bernhard, G., Geipel, G., Brendler, V., & Nitsche, H. (1998). Uranium speciation in waters of different Uranium mining areas. *Journal of Alloys and Compounds*, 271, 201-205.
- Bervoets, L., Meregalli, G., De Cooman, W., Goddeeris, B., & Blust, R. (2009). Caged midge larvae (*Chironomus riparius*) for the assessment of metal bioaccumulation from sediments in

- situ. *Environmental toxicology and chemistry*, 23(2), 443-454. <https://doi.org/10.1897/03-1>.
- Bethke, C. M. (2007). Geochemical and biogeochemical reaction modeling. *Cambridge University Press*.
- Bleise, A., Danesi, P. R., & Burkart, W. (2003). Properties use and health effects of depleted Uranium (DU): a general overview. *Journal of environmental radioactivity*, 64(2-3), 93-112. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(02\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(02)00041-3).
- Bonin B, Blanc PL (2001). L'Uranium dans le milieu naturel, des origines jusqu'à la mine. In : Métivier H, L'Uranium, de l'environnement à l'homme, (EDP Sciences Ed,) IRSN Collection.
- Bordelet, G., Beaucaire, C., Descostes, M., Phommavanh, V. (2018). Chemical reactivity of natural peat towards U and Ra. *Chemosphere* 202, 651-660.
- Borgmann, U. (2000). Methods for assessing the toxicological significance of metals in aquatic ecosystems: bio-accumulation-toxicity relationships, water concentrations and sediment spiking approaches. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 3(3), 277-289.
- Bots, E., Behrends, T. (2008). Uranium mobility in subsurface aqueous systems: The influence of redoxconditions. *Mineralogical Magazine*, February 2008, 72(1), pp. 381-384
- Boulad, A. P. (1975). Thèse de doctorat : Comportement géochimique de l'Uranium et du thorium dans les sédiments récents : *Université de Paris VII*. 205p.
- Burns, P.C., Finch, R. (1999). Uranium: mineralogy, geochemistry and the environnement. *Review in mineralogy* 38. 660p.
- Cao, R., Liu, Y., Wang, Q., Dong, Z., Yang, D., Liu, H., ... & Zhao, J. (2018). Seawater acidification aggravated cadmium toxicity in the oyster *Crassostrea gigas*: Metal bioaccumulation, subcellular distribution and multiple physiological responses. *Science of The Total Environment*, 642, 809-823.
- Carte géologique à Le mayet-de-montagne XXVII-30 (1/50000). BRGM. Feuille Roanne (N°158). *Bureau de recherches géologiques et minières*.
- Capponi, F., Sartori, M., Souza, M. L., & Rubio, J. (2006). Modified column flotation of adsorbing iron hydroxide colloidal precipitates. *International Journal of Mineral Processing*, 79(3), 167-173. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.02.002>.
- Casado-Martinez, M. C., Smith, B. D., Luoma, S. N., & Rainbow, P. S. (2010). Bioaccumulation of arsenic from water and sediment by a deposit-feeding polychaete (*Arenicola marina*): a biodynamic modelling approach. *Aquatic Toxicology*, 98(1), 34-43.
- CCME. Canadian Water Quality Guidelines: Uranium. Scientific Criteria Document Canadian Council of ministers of the environment, Winnipeg, MB, Canada (2011), pp.1-121. Report no. PN 1451
- Charles, A.L., Markich, S.J., Stauber, J.L., De Filippis, L.F. (2002). The effect of water hardness on the toxicity of Uranium to a tropical freshwater alga (*Chlorella* sp.). *Aquatic Toxicology*; 60:61-73.
- Chautard, C., Beaucaire, C., Gérard, M., Phommavanh, V., Nos, J., Galoisy, L., Calas, G., Roy R., & Descostes, M. (2017). Geochemical Characterization of U Tailings (Bois Noirs Limouzat, France). *Procedia Earth and Planetary Science*, 17, 308-311. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.067>.
- Cheng, T., Barnett, M. O., Roden, E. E., Zhuang, J. (2004). Effects of phosphate on Uranium(VI) adsorption to goethite-coated sand. *Environment. Science. Technologies* 38, 6059.
- Circulaire du 07/05/07 définissant les " normes de qualité environnementale provisoires (NQE_p) " des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau. Cette circulaire fixe également les objectifs nationaux de réduction des émissions de ces substances et modifie la circulaire DCE 2005/12 du 28 juillet 2005 relative à la définition du " bon état "(BO du MEDAD n° 2007-15 du 15 août 2007.

- Collon, P., Fabriol, R., et Buès, M. (2005). Evolution of water quality in the abandoned iron mines of Lorraine: towards a semi-distributed modelling approach. *Comptes Rendus Geoscience*, 337(16), 1492-1499. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2005.09.004>.
- Cornell, R. M., et Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons.
- Cotoras, D., Millar, M., Viedma, P., Pimentel, J., Mestre, A. (1992). Biosorption of metal ions by *Azotobacter vinelandii*. *World Journal of Microbiology & Biotechnology* 8 (3), 319-323.
- Crawford, S. E., et Liber, K. (2015). Effects of clay minerals and organic matter in formulated sediments on the bioavailability of sediment-associated Uranium to the freshwater midge, *Chironomus dilutus*. *Science of The Total Environment* 532 821-30. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.116>.
- Crawford, S. E., & Liber, K. (2016). Sediment properties influencing the bioavailability of Uranium to *Chironomus dilutus* larvae in spiked field sediments. *Chemosphere*, 148, 77-85.
- Crawford, S. E., Loftis, S., & Liber, K. (2017). The role of sediment properties and solution pH in the adsorption of Uranium (VI) to freshwater sediments. *Environmental pollution*, 220, 873-881.
- Crawford, S. E., Loftis, S., & Liber, K. (2018). Predicting the bioavailability of sediment-bound Uranium to the freshwater midge (*Chironomus dilutus*) using physicochemical properties. *Environmental toxicology and chemistry*, 37(4), 1146-1157. <https://doi.org/10.1002/etc.4057>.
- Croteau, M. N., Fuller, C. C., Cain, D. J., Campbell, K. M., & Aiken, G. (2016). Biogeochemical controls of Uranium bioavailability from the dissolved phase in natural freshwaters. *Environmental science & technology*, 50(15), 8120-8127.
- Cuney, M. (1978). Geologic environment, mineralogy, and fluid inclusions of the Bois Noirs-Limouzat Uranium vein, Forez, France. *Economic Geology*, 73(8), 1567-1610.
- Cuney, M. (2009). The extreme diversity of Uranium deposits. *Mineralium Deposita*, 44(1), 3.
- Cuney, M. (2012). Uranium and thorium: The extreme diversity of the resources of the world's energy minerals. In *Non-Renewable Resource Issues* 91-129. Springer, Dordrecht.
- Cumberland, S. A., Douglas, G., Grice, K., et Moreau, J. W. (2016). Uranium mobility in organic matter-rich sediments: a review of geological and geochemical processes. *Earth-Science Reviews*, 159, 160-185.
- Dabrin, A., Durand, C. L., Garric, J., Geffard, O., Ferrari, B. J., et Coquery, M. (2012). Coupling geochemical and biological approaches to assess the availability of cadmium in freshwater sediment. *Science of the Total Environment*, 424, 308-315.
- Dangelmayr, M. A., Reimus, P. W., Johnson, R. H., Clay, J. T., et Stone, J. J. (2018). Uncertainty and variability in laboratory derived sorption parameters of sediments from a Uranium in situ recovery site. *Journal of contaminant hydrology*, 213, 28-39.
- Davis, A., & Runnells, D. D. (1987). Geochemical interactions between acidic tailings fluid and bedrock: use of the computer model MINTEQ. *Applied geochemistry*, 2(2), 231-241. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(87\)90038-2](https://doi.org/10.1016/0883-2927(87)90038-2).
- Davis, J. A., Meece, D. E., Kohler, M., et Curtis, G. P. (2004). Approaches to surface complexation modeling of Uranium (VI) adsorption on aquifer sediments1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(18), 3621-3641.
- Davison, W., Grime, G. W., Morgan, J. A. W., et Clarke, K. (1991). Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution. *Nature*, 352(6333), 323.
- Davison, W., Zhang, H. (1994). In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 367, 546-548.
- Davison, W., Fones, G. R., et Grime, G. W. (1997). Dissolved metals in surface sediment and a microbial mat at 100-µm resolution. *Nature*, 387(6636), 885.
- Davison, W., Hooda, P.S., Zhang, H., Edwards, A.C., (2000). DGT measured fluxes as surrogates for uptake of metals by plants. *Advances in Environmental Research* 3 (4), 550-555.

- De Bisthoven, L. J., Vermeulen, A., & Ollevier, F. (1998). Experimental induction of morphological deformities in *Chironomus riparius* larvae by chronic exposure to copper and lead. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 35(2), 249-256.
- De Carvalho Filho, C. A., Moreira, R. M., Branco, O. E., Dutra, P. H., Dos Santos, E. A., Moura, I. F., ... & Palmieri, H. E. (2017). Combined hydrochemical, isotopic, and multivariate statistics techniques to assess the effects of discharges from a Uranium mine on water quality in neighboring streams. *Environmental earth sciences*, 76(24), 830. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-7165-9>.
- De Endredy, A. S. (1963). Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method. *Clay Miner. Bull.*, 29(5), 209-217
- Degueldre, C. (2017). Uranium as a renewable for nuclear energy. *Progress in Nuclear Energy*, 94, 174-186.
- De Vos W et Tarvainen T (2006). Geochemical Atlas of Europe. Part 2 – Interpretation of Geochemical Maps, Additional tables, Figures, Maps and Related Publications (accessible en ligne <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/>, page consultée le 9 mars 2001).Diamond, G. L., & Zalups, R. K. (1998). Understanding renal toxicity of heavy metals. *Toxicologic pathology*, 26(1), 92-103.
- Di Veroli, A., Goretti, E., Paumen, M. L., Kraak, M. H., & Admiraal, W. (2012). Induction of mouthpart deformities in chironomid larvae exposed to contaminated sediments. *Environmental Pollution*, 166, 212-217.
- Di Veroli, A., Santoro, F., Pallottini, M., Selvaggi, R., Scardazza, F., Cappelletti, D., & Goretti, E. (2014). Deformities of chironomid larvae and heavy metal pollution: from laboratory to field studies. *Chemosphere*, 112, 9-17.
- Diamond, G. L., & Zalups, R. K. (1998). Understanding renal toxicity of heavy metals. *Toxicologic pathology*, 26(1), 92-103.
- Dias, V., Vasseur, C., & Bonzom, J. M. (2008). Exposure of *Chironomus riparius* larvae to Uranium: Effects on survival, development time, growth, and mouthpart deformities. *Chemosphere*, 71(3), 574-581. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.09.029>.
- Dill, H. G. (2016). Kaolin: soil, rock and ore: from the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments. *Earth-Science Reviews*, 161, 16-129.
- Douglas, B., Mercer, S., Wright, S., & Barclay, D. (2009). Pit water management in a mine planning cycle, olympic dam case study. *Mining Technology*, 118(3-4), 115-130.
- Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. OJ L 327, 22.12.2000, pp 1- 51
- Drozdzak, J., Leermakers, M., Gao, Y., Phrommavanh, V., & Descostes, M. (2015). Evaluation and application of Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) technique using Chelex®-100, Metsorb™ and Diphonix® binding phases in Uranium mining environments. *Analytica chimica acta*, 889, 71-81. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.07.057>.
- Drozdzak, J., Leermakers, M., Gao, Y., Phrommavanh, V., & Descostes, M. (2016a). Novel speciation method based on Diffusive Gradients in Thin Films for in situ measurement of Uranium in the vicinity of the former Uranium mining sites. *Environmental Pollution*, 214, 114-123.
- Drozdzak, J., Leermakers, M., Gao, Y., Elskens, M., Phrommavanh, V., & Descostes, M. (2016b). Uranium aqueous speciation in the vicinity of the former Uranium mining sites using the diffusive gradients in thin films and ultrafiltration techniques. *Analytica chimica acta*, 913, 94-103. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.01.052>.
- Duffus, J.H., Nordberg, M., Templeton, D.M. (2007). Glossary of terms used in toxicology, 2nd edition (IUPAC Recommendations 2007). *Pure and Applied Chemistry* 79, 1153-1344.
- Dzombak, D. A., et Morel, F. M. (1986). Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios: equilibrium, kinetics, and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 112(2), 588-598. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(86\)90130-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90130-X).

- Dzombak, D. A., & Morel, F. M. (1987). Development of a data base for modelling adsorption of inorganics on iron and aluminum oxides. *Environmental Progress*, 6(2), 133-137. <https://doi.org/10.1002/ep.670060216>.
- Ebbs, S. D., Brady, D. J., Kochian, L. (1998). Role of Uranium speciation in the uptake and translocation of Uranium by plants. *Journal of Experimental Botany* 49(324). DOI: 10.1093/jxb/49.324.1183
- Environment Canada, (1997). Biological test method: test for survival and growth in sediment using the larvae of freshwater midges (*Chironomus tentans* or *Chironomus riparius*). Report EPS1/RM/32.Method Development and Application Section, Environment Canada, Ottawa, ON, Canada.
- Falck, W. E. (2015). Radioactive and other environmental contamination from Uranium mining and milling. In *Environmental Remediation and Restoration of Contaminated Nuclear and Normal Sites* (pp. 3-34).
- Février L., Coppin, F. (2012) Prise en compte de la matière organique dissoute pour la détermination de PNEC Uranium conditionnelles aux domaines physico-chimiques des eaux douces, analyse de sensibilité. *IRSN/PRP-ENV/SERIS/2012-035* - 48 p.
- Février, L., Gilbin, R. (2014). Proposition de valeurs de PNEC_{eau} de l'Uranium conditionnelles à des domaines physico-chimiques représentatifs des eaux douces françaises, *IRSN/PRP-ENV/SERIS/2014-028*- 104 p.
- Fordham, A. W. (1993). Porewater quality of Uranium tailings during laboratory aging and its relation to the solid phase. *Soil Research*, 31(3), 365-390. <https://doi.org/10.1071/sr9930365>.
- Fortin, C., Dutels, L., & Garnier-Laplace, J. (2004). Uranium complexation and uptake by a green alga in relation to chemical speciation: the importance of the free uranyl ion. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(4), 974-981.
- Fortin, C., Denison, F. H., & Garnier-Laplace, J. (2007). Metal-phytoplankton interactions: Modeling the effect of competing ions (H⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺) on Uranium uptake. *Environmental toxicology and chemistry*, 26(2), 242-248.
- Fox, L. E. (1988). Solubility of colloidal ferric hydroxide. *Nature*, 333(6172), 442.
- Fox, P. M., Davis, J. A., & Zachara, J. M. (2006). The effect of calcium on aqueous Uranium (VI) speciation and adsorption to ferrihydrite and quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(6), 1379-1387.
- Franz, E. D., Wiramanaden, C. I., Gallego-Gallegos, M., Tse, J. J., Phibbs, J., Janz, D. M., & Liber, K. (2013). An in situ assessment of selenium bioaccumulation from water-, sediment-, and dietary-exposure pathways using caged *Chironomus dilutus* larvae. *Environmental toxicology and chemistry*, 32(12), 2836-2848. <https://doi.org/10.1002/etc.2382>.
- Gabriel, U. (1998). *Transport réactif de l'uranylique: mode de fixation sur la silice et la goethite; expériences en colonne et réacteur fermé; simulations* (Doctoral dissertation, Grenoble 1).
- Gadd, G. M., & Griffiths, A. J. (1977). Microorganisms and heavy metal toxicity. *Microbial Ecology*. December, 4, 4, 303-317.
- Galle, P. (1998). Uranium. In: Galle P, ed. Toxiques nucléaires. Paris : Masson, 186- 205.
- Galun, M., Galun, E., Siegel, B.Z., Lehr, H., Siegel, S.M. (1987). Removal of metal ions from aqueous solutions by Penicillium biomass: Kinetic and uptake parameters. *Water, Air, and Soil Pollution* 33 (3-4), pp. 359-371.
- Galuskin, E. V., Armbruster, T., Galuskina, I. O., Lazic, B., Winiarski, A., Gazeev, V. M., et Gurbanov, A. G. (2011). Vorlanite (CaU₆⁺)O₄—A new mineral from the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia. *American Mineralogist*, 96(1), 188-196.
- Gao, Y., Leermakers, M., Elskens, M., Billon, G., Ouddane, B., Fischer, J. C., & Baeyens, W. (2007). High resolution profiles of thallium, manganese and iron assessed by DET and DGT techniques in riverine sediment pore waters. *Science of the total environment*, 373(2-3), 526-533. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.11.047>.
- Gao, Y., Lesven, L., Gillan, D., Sabbe, K., Billon, G., De Galan, S., Elskens, M., Baeyens, W., Leermakers, M. (2009). Geochemical behavior of trace elements in sub-tidal marine sediments of the Belgian coast. *Marine chemistry*, 117(1-4), 88-96.

- Gao, Y., Baeyens, W., De Galan, S., Poffijn, A., & Leermakers, M. (2010). Mobility of radium and trace metals in sediments of the Winterbeek: application of sequential extraction and DGT techniques. *Environmental Pollution*, 158(7), 2439-2445.
- Gao, Y., Leermakers, M., Pede, A., Magnier, A., Sabbe, K., Cabana, B. L., Billon, G., Baeyens, W. & Gillan, D. C. (2012). Response of diffusive equilibrium in thin films (DET) and diffusive gradients in thin films (DGT) trace metal profiles in sediments to phytodetritus mineralisation. *Environmental chemistry*, 9(1), 41-47. <https://doi.org/10.1071/EN11075>.
- Gerzhmansky, B. (1980). Ecological problems of nuclear power development. *Atomnaya Ehnergiya*, 49(6), 352-357.
- Gimbert, F., Petitjean, Q., Al-Ashoor, A., Cretenet, C., & Aleya, L. (2018). Encaged *Chironomus riparius* larvae in assessment of trace metal bioavailability and transfer in a landfill leachate collection pond. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(12), 11303-11312. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8261-1>.
- Goldstein, M. K., Bozzo, S. R., Malone, R., Galdos, F., Sevian, W., & Goellner, D. (1979). Health effects from the nuclear fuel cycle and other sources in perspective. *Environmental Management*, 3(5), 447-460.
- Gomez-Gonzalez, M. A., Villalobos, M., Marco, J. F., Garcia-Guinea, J., Bolea, E., Laborda, F., & Garrido, F. (2018). Iron oxide-clay composite vectors on long-distance transport of arsenic and toxic metals in mining-affected areas. *Chemosphere*, 197, 759-767.
- Goulet, R. R., Fortin, C., & Spry, D. J. (2011). Uranium. In *Fish Physiology* 31, 391-428). Academic Press.
- Gregusova, M., & Docekal, B. (2013). High resolution characterization of Uranium in sediments by DGT and DET techniques ACA-S-12-2197. *Analytica chimica acta*, 763, 50-56.
- Guo, X., Tiferet, E., Qi, L., Solomon, J. M., Lanzirotti, A., Newville, M., Engelhard, M. H., Kukkadapu, R. K., Wu, D., Ilton, E. S., Sutton, S. R., Xu, H., Navrotsky, A. & Asta, M. (2016). U (V) in metal uranates: a combined experimental and theoretical study of MgUO₄, CrUO₄, and FeUO₄. *Dalton Transactions*, 45(11), 4622-4632.
- Haas, S., Boschi, V., & Grannas, A. (2019). Metal sorption studies biased by filtration of insoluble metal oxides and hydroxides. *Science of The Total Environment*, 646, 1433-1439.
- Harper, M. P., Davison, W. & Tych, W. (2000). DIFS – A modelling and simulation tool for DGT induced trace metal remobilisation in sediments and soils, *Environ. Modell. Softw.* 15 55–66.
- He, Y., Guo, C., Lv, J., Hou, S., Zhang, Y., Zhang, Y., & Xu, J. (2018). Predicting trace metal bioavailability to chironomids in sediments by diffusive gradients in thin films. *Science of the Total Environment*, 636, 134-141.
- Helmholtz, H.V. (1879). Studien über electrische Grenzschichten. *Annalen der Physik*, 243, 7, p.337-382.
- Henmi, T., Wells, N., Childs, C. W., & Parfitt, R. L. (1980). Poorly-ordered iron-rich precipitates from springs and streams on andesitic volcanoes. *Geochimica et cosmochimica acta*, 44(2), 365-372. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90144-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90144-1).
- Herbert Jr, R. B., & Schippers, A. (2008). Iron isotope fractionation by biogeochemical processes in mine tailings. *Environmental science & technology*, 42(4), 1117-1122.
- Herndon, E. M., Havig, J. R., Singer, D. M., McCormick, M. L., & Kump, L. R. (2018). Manganese and iron geochemistry in sediments underlying the redox-stratified Fayetteville Green Lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 231, 50-63.
- Hsi, C. K. D., & Langmuir, D. (1985). Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: application of the surface complexation site-binding model. *Geochimia. Cosmochimical. Acta*, 49(9), 1931-1941.
- Huber, F., & Lützenkirchen, J. (2009). Uranyl retention on quartz—new experimental data and blind prediction using an existing surface complexation model. *Aquatic geochemistry*, 15(3), 443-456.

- Husson, A., Leermakers, M., Descostes, M., Lagneau, V. (2018). Environmental Geochemistry and Bioaccumulation/Bioavailability of Uranium in a Post-Mining Context – the Bois-Noirs Limouzat Mine (France). *Submitted in Chemosphere*.
- Imoto, Y., Yasutaka, T., Someya, M., & Higashino, K. (2018). Influence of solid-liquid separation method parameters employed in soil leaching tests on apparent metal concentration. *Science of The Total Environment*, 624, 96-105. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.048>.
- Ingersoll, C.G., G.T. Ankley, D.A. Benoit, E.L. Brunson, G.A. Burton, F.J. Dwyer, R.A. Hoke, P.F. Landrum, T. J. Norberg-King, & P.V. Winger. (1995). Toxicity and bioaccumulation of sediment-associated contaminants using freshwater invertebrates: A review of methods and applications. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14 (11): 10. <https://doi.org/10.1002/etc.5620141110>.
- IRSN (2015). IRSN/PRP-ENV/SERIS/2015-004. Valeur Guide Environnementale (VGE) et valeurs de référence spécifiques (QS) pour l'Uranium Synthèse et éléments pour l'application aux eaux douces françaises. 28p.
- Jambor, J. L., & Dutrizac, J. E. (1998). Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chemical Reviews*, 98(7), 2549-2586. <https://doi.org/10.1021/cr970105t>.
- Jefferson, C.W., Thomas, D.J., Gandhi, S.S., Ramaekers, P., Delaney, G., Brisbin, D., Cutts, C., Portella, P., & Olson, R.A. (2007). Unconformity-associated Uranium deposits of the Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta, in Jefferson, C.W., and Delaney, G., eds., EXTECH IV: Geology and Uranium EXploration TECHnology of the Proterozoic Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta: Geological Survey of Canada, Bulletin 588, p. 23-68.
- Jovanovic, S. V., Pan, P., & Wong, L. (2012). Bioaccessibility of Uranium in soil samples from Port Hope, Ontario, Canada. *Environmental science & technology*, 46(16), 9012-9018.
- Justin, J. T., Gallego-Gallegos, M., Franz, E. D., Liber, K., & Pickering, I. J. (2012). Selenium speciation and localization in chironomids from lakes receiving treated metal mine effluent. *Chemosphere*, 89(3), 274-279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.036>.
- Kalmykov, S. N., & Choppin, G.R. (2000). $\text{Ca}^{2+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ Complex formation at different ionic strengths. *Radiochimica Acta*, 88(9-11), 603-608.
- Kanematsu, M., Perdrial, N., Um, W., Chorover, J., & O'Day, P. A. (2014). Influence of phosphate and silica on U (VI) precipitation from acidic and neutralized wastewaters. *Environmental science & technology*, 48(11), 6097-6106.
- Katz, J. J. et Rabinowitch, E. (1951). *The Chemistry of Uranium* (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1951), Chap. 11.
- Keith, L. S., Faroone, O. M., & Fowler, B. A. (2015). Uranium. In *Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition)* (pp. 1307-1345).
- Khawmee, K., Suddhiprakarn, A., Kheoruenromne, I., & Singh, B. (2013). Surface charge properties of kaolinite from Thai soils. *Geoderma*, 192, 120-131.
- Koch-Steindl, H. & Pröhl, G. (2001). Considerations on the behaviour of long-lived radionuclides in the soil. *Radiation and Environmental Biophysics*. 40 (2), 93-104
- Koretsky, C. (2000). The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. *Journal of Hydrology*, 230(3-4), 127-171.
- Korichi, S., & Bensmaili, A. (2009). Sorption of Uranium (VI) on homoionic sodium smectite experimental study and surface complexation modeling. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3), 780-793.
- Krestou, A., & Panias, D. (2004). Uranium (VI) speciation diagrams in the $\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ system at 25° C. *European Journal of Mineral Processing & Environmental Protection*, 4(2).
- Kumar, A., Rout, S., Ghosh, M., Singhal, R. K., et Ravi, P. M. (2013). Thermodynamic parameters of U (VI) sorption onto soils in aquatic systems. *SpringerPlus*, 2(1), 530.
- Lagauzère, S., Pischedda, L., Cuny, P., Gilbert, F., Stora, G., & Bonzom, J. M. (2009). Influence of *Chironomus riparius* (Diptera, Chironomidae) and *Tubifex tubifex* (Annelida, Oligochaeta)

- on oxygen uptake by sediments. Consequences of Uranium contamination. *Environmental Pollution*, 157(4), 1234-1242.
- Langmuir, D. (1978). Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(6), 547-569. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90001-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90001-7).
- Langmuir, D (1997). Use of laboratory adsorption data and models to predict radionuclide releases from a geological repository: A brief history. *Materials Research Society Symposium - Proceedings* 465, 769-780.
- Leavitt, J. J., Howe, K. J., & Cabaniss, S. E. (2011). Equilibrium modeling of U (VI) speciation in high carbonate groundwaters: Model error and propagation of uncertainty. *Applied geochemistry*, 26(12), 2019-2026. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.031>.
- Lenhart, J. J., Figueroa, L. A., Honeyman, B. D., & Kaneko, D. (1997). Modeling the adsorption of U (VI) onto animal chitin using coupled mass transfer and surface complexation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 120(1-3), 243-254.
- Lenhart, J. J., & Honeyman, B. D. (1999). Uranium (VI) sorption to hematite in the presence of humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20), 2891-2901.
- Leermakers, M., Gao, Y., Gabelle, C., Lojen, S., Ouddane, B., Wartel, M., & Baeyens, W. (2005). Determination of high resolution pore water profiles of trace metals in sediments of the Rupel River (Belgium) using DET (diffusive equilibrium in thin films) and DGT (diffusive gradients in thin films) techniques. *Water, Air, and Soil Pollution*, 166(1-4), 265-286.
- Leermakers, M., Phrommavanh, V., Drozdzak, J., Gao, Y., Nos, J., & Descotes, M. (2016). DGT as a useful monitoring tool for radionuclides and trace metals in environments impacted by Uranium mining: Case study of the Sagnes wetland in France. *Chemosphere*, 155, 142-151. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.138>.
- Leermakers Martine, Bao Elvis Mbachou, Angelique Husson, Vincent Lagneau, Michael Descotes. (2019). An alternative sequential extraction technique for the determination of trace elements in ferrihydrite rich deposits. *Talanta*, 199, 80-88. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.053>
- Leggett, R. W. (1994). Basis for the ICRP's age-specific biokinetic model for Uranium. *Health physics*, 67(6), 589-610.
- Li, W., Zhao, J., Li, C., Kiser, S., & Cornett, R. J. (2006). Speciation measurements of Uranium in alkaline waters using diffusive gradients in thin films technique. *Analytica chimica acta*, 575(2), 274-280.
- Li, W., Li, C., Zhao, J., & Cornett, R. J. (2007). Diffusive gradients in thin films technique for Uranium measurements in river water. *Analytica chimica acta*, 592(1), 106-113. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.04.012>.
- Li, D., & Kaplan, D. I. (2012). Sorption coefficients and molecular mechanisms of Pu, U, Np, Am and Tc to Fe (hydr) oxides: A review. *Journal of hazardous materials*, 243, 1-18.
- Liber, K., Doig, L. E., & White-Sobey, S. L. (2011). Toxicity of Uranium, molybdenum, nickel, and arsenic to *Hyalella azteca* and *Chironomus dilutus* in water-only and spiked-sediment toxicity tests. *Ecotoxicology and environmental safety*, 74(5), 1171-1179. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.02.014>.
- Lide, D. R. (1999). *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. CRC press.
- Lieser, K.H., Quandt-Klenk, S., Thybusch, B. (1992). Sorption of Uranyl Ions on Hydrous Silicon Dioxide. *Radiochimica Acta* 57 (1), 45-50.
- Lind, O. C., Salbu, B., Skipperud, L., Janssens, K., Jaroszewicz, J., & De Nolf, W. (2009). Solid state speciation and potential bioavailability of depleted Uranium particles from Kosovo and Kuwait. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100(4), 301-307
- Liu, H., Pourret, O., Guo, H., & Bonhoure, J. (2017). Rare earth elements sorption to iron oxyhydroxide: Model development and application to groundwater. *Applied Geochemistry*, 87, 158-166. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.10.020>.

- Liu, J., Zhao, C., Yuan, G., Dong, Y., Yang, J., Li, F., & Liu, N. (2018). Adsorption of U (VI) on a chitosan/polyaniline composite in the presence of Ca/Mg-U (VI)-CO₃ complexes. *Hydrometallurgy*, 175, 300-311.
- Loft, S., & Tipping, E. (2011). Assessing WHAM/Model VII against field measurements of free metal ion concentrations: model performance and the role of uncertainty in parameters and inputs. *Environmental Chemistry*, 8(5), 501-516.
- Loft, S., Fevrier, L., Horemans, N., Gilbin, R., Bruggeman, C., & Vandenhove, H. (2015). Assessment of co-contaminant effects on Uranium and thorium speciation in freshwater using geochemical modelling. *Journal of environmental radioactivity*, 149, 99-109.
- Luoma, S.N. (1983). Bioavailability of trace metals to aquatic organisms — A review. *Science of The Total Environment* 28, 1-22.
- Luoma, S. N., & Rainbow, P. S. (2005). Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept. *Environmental Science & Technology*, 39(7), 1921-1931.
- Ly, J., Reinoso-maset, E., Hainos, D., & Page J. (2012). Adsorption sur la kaolinite, la montmorillonite et l'illite : concentration des sites d'adsorption et coefficients de sélectivité corrigés. Document interne CEA.
- Ma, J., Guo, H., Weng, L., Li, Y., Lei, M., & Chen, Y. (2018). Distinct effect of humic acid on ferrihydrite colloid-facilitated transport of arsenic in saturated media at different pH. *Chemosphere*, 212, 794-801.
- Maher, K., Bargar, J. R., & Brown Jr, G. E. (2012). Environmental speciation of actinides. *Inorganic Chemistry*, 52(7), 3510-3532.
- Manoj, S., Parimalarenganayaki, S., & Elango, L. (2017). Estimation of distribution coefficient of Uranium in soil by batch tests. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 263, No. 3, p. 032016). IOP Publishing.
- Markich, S.J., Brown, P.L., & Jeffree, R.A. (1996). The use of geochemical speciation modelling to predict the impact of Uranium to freshwater biota. *Radiochimical Acta* 74, 321-326.
- Markich, S.J. (2002). Uranium speciation and bioavailability in aquatic systems: an overview. *The Scientific World Journal [electronic resource]* 2, 707-729.
- Markich, S. J. (2013). Water hardness reduces the accumulation and toxicity of Uranium in a freshwater macrophyte (*Ceratophyllum demersum*). *Science of the total environment*, 443, 582-589.
- Martinez, E. A., Moore, B. C., Schaumloffel, J., & Dasgupta, N. (2001). Induction of morphological deformities in *Chironomus tentans* exposed to zinc-and lead-spiked sediments. *Environmental toxicology and chemistry*, 20(11), 2475-2481.
- Martinez, E. A., Moore, B. C., Schaumloffel, J., & Dasgupta, N. (2003). Morphological abnormalities in *Chironomus tentans* exposed to cadmium—and copper-spiked sediments. *Ecotoxicology and environmental safety*, 55(2), 204-212.
- Menegário, A. A., Yabuki, L. N. M., Luko, K. S., Williams, P. N., & Blackburn, D. M. (2017). Use of diffusive gradient in thin films for in situ measurements: a review on the progress in chemical fractionation, speciation and bioavailability of metals in waters. *Analytica chimica acta*, 983, 54-66. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.06.041>.
- Meregalli, G., Vermeulen, A. C., & Ollevier, F. (2000). The use of chironomid deformation in an in situ test for sediment toxicity. *Ecotoxicology and environmental safety*, 47(3), 231-238. <https://doi.org/10.1006/eesa.2000.1981>.
- Millard, L. (2001). Déformations des larves de chironomes et qualité des sédiments premières observations d'un indice basé sur l'observation des déformations du mentum en artois-picardie. Diplôme d'études supérieures spécialisée gestions de ressources naturelles renouvelables thèse de doctorat Institut Lille Pasteur.
- Mirto, H., Barrouillet, M. P., Henge-Napoli, M. H., Ansoborlo, E., Fournier, M., & Cambar, J. (1999). Influence of Uranium (VI) speciation for the evaluation of in vitro Uranium cytotoxicity on LLC-PK1 cells. *Human & experimental toxicology*, 18(3), 180-187.
- Michard, A., Beaucaire, C., & Michard, G. (1987). Uranium and rare earth elements in CO₂-rich waters from Vals-les-Bains (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(4): 901-909.

- Michard, P., Guibal, E., Vincent, T., & Le Cloirec, P. (1996). Sorption and desorption of uranyl ions by silica gel: pH, particle size and porosity effects. *Microporous materials*, 5(5), 309-324. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(95\)00067-4](https://doi.org/10.1016/0927-6513(95)00067-4).
- Mkandawire, M., Vogel, K., Taubert, B., & Dudel, E. G. (2007). Phosphate regulates Uranium (VI) toxicity to *Lemna gibba* L. G3. *Environmental Toxicology: An International Journal*, 22(1), 9-16.
- Morin, K. A., Cherry, J. A., Dave, N. K., Lim, T. P., & Vivyurka, A. J. (1988). Migration of acidic groundwater seepage from Uranium-tailings impoundments, 1. Field study and conceptual hydrogeochemical model. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2(4), 271-303. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(88\)90008-3](https://doi.org/10.1016/0169-7722(88)90008-3).
- Morris, D. E., Allen, P. G., Berg, J. M., Chisholm-Brause, C. J., Conradson, S. D., Donohoe, R. J., Hess, N.J., Musgrave, J.A. & Tait, C. D. (1996). Speciation of Uranium in Fernald soils by molecular spectroscopic methods: Characterization of untreated soils. *Environmental science & technology*, 30(7), 2322-2331.
- Muller, D. (2002). In vitro study of the Uranium proximal tubule pathways of reabsorption: functional consequences. Institut de Radioprotection et de Surete Nucleaire, IRSN, 92 - Clamart (France); Bordeaux-2 Univ., 33 (France). Nov 2002; 239 p; PhD thesis. Reference Number36115221 36 50.
- Muscatello, J. R., & Liber, K. (2010). Uranium uptake and depuration in the aquatic invertebrate *Chironomus tentans*. *Environmental Pollution*, 158(5), 1696-1701. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.11.032>.
- Nair, S., Karimzadeh, L., & Merkel, B. J. (2014). Surface complexation modeling of Uranium (VI) sorption on quartz in the presence and absence of alkaline earth metals. *Environmental earth sciences*, 71(4), 1737-1745.
- Nakajima, A., Horikoshi, T., Sakaguchi, T. (1979). Ion effects on the uptake of Uranium by *Chlorella regularis*. *Agricultural and Biological Chemistry*, 43(3), 625-629
- Neiva, A. M. R., Antunes, I. M. H. R., Carvalho, P. C. S., & Santos, A. C. T. (2016). Uranium and arsenic contamination in the former Mondego Sul Uranium mine area, Central Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, 162, 1-15.
- Nekhununi, P. M., Tavengwa, N. T., & Tutu, H. (2017). Sorption of Uranium (VI) onto hydrous ferric oxide-modified zeolite: Assessment of the effect of pH, contact time, temperature, selected cations and anions on sorbent interactions. *Journal of environmental management*, 204, 571-582. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.034>.
- Nockemann, P., Servaes, K., Van Deun, R., Van Hecke, K., Van Meervelt, L., Binnemans, K., & Görller-Walrand, C. (2007). Speciation of uranyl complexes in ionic liquids by optical spectroscopy. *Inorganic chemistry*, 46(26), 11335-11344.
- OCDE (2004), *Essai n° 218: Essai de toxicité sur les chironomes dans un système eau-sédiment chargé*, Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, Section 2, Éditions OCDE, Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264070271-fr>.
- OCDE (2010), *Essai n° 233 : Essai de toxicité sur le cycle de vie des chironomes dans un système eau-sédiment chargé ou eau chargée-sédiment*, Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, Section 2, Éditions OCDE, Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264090927-fr>.
- Oshita, K., Sabarudin, A., Takayanagi, T., Oshima, M., & Motomizu, S. (2009). Adsorption behavior of Uranium (VI) and other ionic species on cross-linked chitosan resins modified with chelating moieties. *Talanta*, 79(4), 1031-1035.
- Ouyang, S. L., Li, S. Z., Zhou, S. K., Li, H., Jiang, H. H., & Deng, W. J. (2014). Numerical Simulation on U (VI) in Uranium Tailing Impoundment Affected by Acid Rain. In *Advanced Materials Research* 986, 713-718). Trans Tech Publications. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.986-987.713>.
- Pabalan, R. T., & Turner, D. R. (1997). Uranium(VI) sorption on montmorillonite: Experimental and surface complexation modeling study. *Aquatic Geochemistry*. 2, 203.

- Pabalan, R.T., Turner, D.R., Bertetti, F.P., & Prikryl, J.D. (1998). Uranium(VI) sorption onto selected mineral surfaces: Key geochemical parameters, Chapter 3. E. Jenne, ed. *Adsorption of Metals by Geomedia*. San Diego, California: Academic Press. 99–130.
- Paquet, F., Houpert, P., Blanchardon, E., Delissen, O., Maubert, C., Dhieux, B., & Gourmelon, P. (2006). Accumulation and distribution of Uranium in rats after chronic exposure by ingestion. *Health physics*, 90(2), 139-147.
- Paquin, P. R., Gorsuch, J. W., Apte, S., Batley, G. E., Bowles, K. C., Campbell, P. G., & Gensemer, R. W. (2002). The biotic ligand model: a historical overview. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 133(1-2), 3-35.
- Parkhurst, D. L. (1995). User's guide to PHREEQC: A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations.
- Payne, T.E., Davis, J.A., (1996). Uranium Adsorption on Ferrihydrite - Effects of Phosphate and Humic Acid. *Radiochimica Acta*. 74, 239-243.
- Payne, T. E. (1999). Uranium (VI) Interactions with Mineral Surfaces: Controlling Factors and Surface Complexation Modelinng. Ph.D. Thesis, New South Wales University, 390.
- Peck, M. R., Klessa, D. A., & Baird, D. J. (2002). A tropical sediment toxicity test using the dipteran *Chironomus crassiforceps* to test metal bioavailability with sediment pH change in tropical acid-sulfate sediments. *Environmental Toxicology Chemistry*, 21(4), 720–728.
- Pedrobom, J. H., Eismann, C. E., Menegário, A. A., Galhardi, J. A., Luko, K. S., de Araujo Dourado, T., & Kiang, C. H. (2017). In situ speciation of Uranium in treated acid mine drainage using the diffusion gradients in thin films technique (DGT). *Chemosphere*, 169, 249-256.
- Pelizza, M. S., & Bartels, C. S. (2016). Introduction to Uranium in situ recovery technology. In *Uranium for Nuclear Power* 157-213.
- Pelletier, É., Campbell, P.G.C., & Denizeau, F. (2004). Ecotoxicologie moléculaire, principes fondamentaux et perspectives de développement. Les presses de l'univeristé du Quebec. 500.
- Peng, B., Tang, X., Yu, C., Xie, S., Xiao, M., Song, Z., & Tu, X. (2009). Heavy metal geochemistry of the acid mine drainage discharged from the Hejiacun Uranium mine in central Hunan, China. *Environmental geology*, 57(2), 421-434. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1313-1>.
- Péry, A. R., Ducrot, V., Mons, R., & Garric, J. (2003). Modelling toxicity and mode of action of chemicals to analyse growth and emergence tests with the midge *Chironomus riparius*. *Aquatic Toxicology*, 65(3), 281-292.
- Péry, A. R., Geffard, A., Conrad, A., Mons, R., & Garric, J. (2008). Assessing the risk of metal mixtures in contaminated sediments on *Chironomus riparius* based on cytosolic accumulation. *Ecotoxicology and environmental safety*, 71(3), 869-873.
- Phillips, D. H., Gu, B., Watson, D. B., & Parmele, C. S. (2008). Uranium removal from contaminated groundwater by synthetic resins. *Water research*, 42(1-2), 260-268.
- Phrommavanh, V. (2008). Etude de la migration de l'Uranium en milieu naturel: approche expérimentale et modélisation géochimique (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I).
- Phrommavanh V., Leermakers M., de Boissezon H., Nos J., Koko M.B., Descostes M. (2013). Characterizing the transport of natural Uranium and its decay product ^{226}Ra , downstream from former mines in France. *Procedia Earth and Planetary Science* 7, 693-696.
- Piron, E., & Domard, A. (1997). Interaction between chitosan and uranyl ions: Part 1. Role of physicochemical parameters. *International journal of biological macromolecules*, 21(4), 327-335.
- Poty, B. P., Leroy, J., & Cuney, M. (1974). Fluid inclusions in Uranium ores from intragrantic deposits in Limousin and Forez (Massif Central, France). Centre de Recherches Petrographiques et Geochimiques, Nancy.
- Pokrovsky, O. S., Schott, J., & Dupré, B. (2006). Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central

- Siberia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(13), 3239-3260. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.008>.
- Priest, N.D., Howells, G.R., Green, D., Haines, J.W. (1982). Uranium in bone: metabolic and autoradiographic studies in the rat. *Human Toxicology* 1 : 97-114.
- Rainbow, P.S. (2007). Trace metal bioaccumulation: Models, metabolic availability and toxicity. *Environment International* 33, 576-582.
- Raj, K., Kaushik, C. P., & Mishra, R. K. (2013). Radioactive Waste Management in U/Th Fuel Cycles. In *Thorium-based Nuclear Fuels* 335-405. Springer, London.
- Ramaekers, P., Jefferson, C. W., Yeo, G. M., Collier, B., Long, D. G. F., Drever, G., McHardy, S., Jiricka, D., Cutts, C., Whatley, K., Bernier, S., Post, R.T. & Catuneanu, O. (2007). Revised geological map and stratigraphy of the Athabasca Group, Saskatchewan and Alberta. *Bulletin-Geological Survey of Canada*, 588, 155.
- Reinoso-Maset, E., & Ly, J. (2014). Study of major ions sorption equilibria to characterize the ion exchange properties of kaolinite. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(12), 4000-4009.
- Reinoso-Maset, E., & Ly, J. (2016). Study of Uranium (VI) and radium (II) sorption at trace level on kaolinite using a multisite ion exchange model. *Journal of environmental radioactivity*, 157, 136-148.
- RGIE, Règlement Général des Industries Extractives, (1990). Droit minier. Décret n°90-222 du 9 mars 1990 complétant le règlement général des industries extractives institué par le décret n° 80-331 du 7 mai 1980 NOR: INDD8901050D. [Source Legifrance.gouv.fr](http://www.legifrance.gouv.fr).
- Ribera, D., Labrot, F., Tisnerat, G., & Narbonne, J. F. (1996). Uranium in the environment: occurrence, transfer, and biological effects. Springer, New York, NY. In *Reviews of environmental contamination and toxicology* 53-89.
- Richard, A. (2009). Thèse de doctorat : Circulation de saumures à la discordance socle / couverture sédimentaire et formation des concentrations uranifères protérozoïques (Bassin de l'Athabasca, Canada). Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français.
- Riethmuller, N., Markich, S. J., Van Dam, R. A., & Parry, D. (2001). Effects of water hardness and alkalinity on the toxicity of Uranium to a tropical freshwater hydra (*Hydra viridissima*). *Biomarkers*, 6(1), 45-51.
- Ristola, T., Kukkonen, J. V. K., & Pellinen, J. (1999). Body residues and responses of the midge *Chironomus riparius* to sediment-associated 2, 4, 5-trichlorophenol in subchronic and chronic exposures. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 37(1), 42-49.
- Robin, V. (2015) Thèse de doctorat : Effet de la cristallochimie des minéraux argileux gonflants sur les propriétés d'échange cationique et de dissolution. Implications dans un contexte de réhabilitation de sites miniers acidifiés. Université de Poitiers Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées Sciences de la Terre et de l'Univers. 193 p.
- Roulier, J. L., Tusseau-Vuillemin, M. H., Coquery, M., Geffard, O., & Garric, J. (2008). Measurement of dynamic mobilization of trace metals in sediments using DGT and comparison with bioaccumulation in *Chironomus riparius*: First results of an experimental study. *Chemosphere*, 70(5), 925-932.
- Rusch, B., Hanna, K., & Humbert, B. (2010). Coating of quartz silica with iron oxides: Characterization and surface reactivity of iron coating phases. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 353(2-3), 172-180.
- Saleh, A. S., & Yun, J. I. (2017). Equilibrium and kinetics of calcium-uranyl-carbonate adsorption on silica nanoparticles. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 314(1), 93-103.
- Schaller, J., Nassour, M., & Brackhage, C. (2014a). Remediation of Radionuclide-Contaminated Sites Using Plant Litter Decomposition. Springer, Cham. In *Radionuclide Contamination and Remediation Through Plants*. 161-176.
- Schaller, J. (2014b). Bioturbation/bioirrigation by *Chironomus plumosus* as main factor controlling elemental remobilization from aquatic sediments? *Chemosphere*, 107, 336-343. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.086>.

- Schippers, A. (2004). Biogeochemistry of metal sulfide oxidation in mining environments, sediments, and soils. *Special Papers-Geological Society Of America*, 49-62.
- Schlekat, C.E, McGeer, J.C., Blust, R., Borgmann, U., Brix, K.V., Bury, N., Couillard, Y., Dwyer, R.L., Luoma, S.N., Robertson, S., Sappington, K.G., Schoeters, I., Sijm, DTHM. (2007). Bioaccumulation; hazard identification of metals and inorganic metal substances. In: Adams WJ, Chapman PM, editors. Assessing the hazard of metals and inorganic metal substances in aquatic and terrestrial systems. Pensacola (FL): *SETAC Publications, CRC Press*. 55-87.
- Ségalen, P. (1968). Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. *Cahiers ORSTOM Serie Pedologie*, VI, 1, 105-126.
- Ségalen, P. (1970). Extraction du fer libre des sols à sesquioxides par la méthode de De Endredy par irradiation à l'ultraviolet de solutions oxaliques. *Cahiers ORSTOM, Série Pédologie*, 8, 483-496.
- Ségalen, P. (1971). Metallic oxides and hydroxides in soils of the warm and humid areas of the world: formation, identification, evolution. *Soils and Tropical Weathering. UNESCO, Paris*.
- Sei, J., Morato, F., Kra, G., Staunton, S., Quiquampoix, H., Jumas, J. C., & Olivier-Fourcade, J. (2006). Mineralogical, crystallographic and morphological characteristics of natural kaolins from the Ivory Coast (West Africa). *Journal of African Earth Sciences*, 46(3), 245-252.
- Servia, M. J., Cobo, F., & Gonzalez, M. A. (1998). Deformities in larval *Prodiamesa olivacea* (Meigen, 1818) (Diptera, Chironomidae) and their use as bioindicators of toxic sediment stress. *Hydrobiologia*, 385(1-3), 153.
- Servia, M. J., Cobo, F., & González, M. A. (2000). Incidence and causes of deformities in recently hatched larvae of *Chironomus riparius* Meigen, 1804 (Diptera, Chironomidae). *Archiv fur Hydrobiologie*, 149(3), 387-401.
- Sheppard, S. C., & Evenden, W. G. (1992). Bioavailability indices for Uranium: effect of concentration in eleven soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 23(1), 117-124.
- Sheppard, S.C., Sheppard, M.I., Gallerand, M.O., & Sanipelli, B. (2005). Derivation of ecotoxicity thresholds for Uranium. *Journal of Environmental Radioactivity* 79, 55-83.
- Shira, J. M., Williams, B. C., Flury, M., Czigány, S., & Tuller, M. (2006). Sampling silica and ferrihydrite colloids with fiberglass wicks under unsaturated conditions. *Journal of environmental quality*, 35(4), 1127-1134. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0136>.
- Simon, O. (2012). Écotoxicité de l'Uranium associé au sédiment pour les écosystèmes d'eau douce : état de l'art et premiers éléments pour la détermination de la norme de qualité spécifique (QS_{sédiment}). *IRSN/PRP-ENV/SERIS/2012-029* -23p.
- Simon, O., Gilbin, R. (2013). Acquisition de nouvelles valeurs d'écotoxicité chronique en support de la détermination d'une norme de qualité spécifique du sédiment (QS_{sédiment}) pour l'Uranium. *IRSN/PRP-ENV/SERIS/2013-040* - 81 p.
- Simon, O., Floc'h, E., Geffroy, B., & Frelon, S. (2014). Exploring ecotoxicological fish bioassay for the evaluation of Uranium reprotoxicity. *Environmental toxicology and chemistry*, 33(8), 1817-1824.
- Simpson, S. L., Yverneau, H., Cremazy, A., Jarolimek, C. V., Price, H. L., & Jolley, D. F. (2012). DGT-induced copper flux predicts bioaccumulation and toxicity to bivalves in sediments with varying properties. *Environmental science & technology*, 46(16), 9038-9046.
- Sowder, A.G., Bertsch, P.M., & Morris, P.J. (2003). Partitioning and availability of Uranium and nickel in contaminated riparian sediments. *Journal Environmental Quality*. 32, 885-898.
- Stauber, J. L., Apte, S. C., & Rogers, N. J. (2008). Speciation, bioavailability and toxicity of copper in the Fly River System. *Developments in Earth and Environmental Sciences*, 9, 375-408. [https://doi.org/10.1016/S1571-9197\(08\)00410-2](https://doi.org/10.1016/S1571-9197(08)00410-2).
- Strandberg, G.W., S.E. Shumate & J.R. Parrott. (1981). Microbial cells as biosorbents for heavy metals: accumulation of Uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 41: 237-245.

- Stumm, W. (1992). Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. John Wiley & Son Inc Wiley-Interscience, New-York.
- Su, S., Liu, Q., Liu, J., Zhang, H., Li, R., Jing, X., & Wang, J. (2018). Functionalized Sugarcane Bagasse for U (VI) Adsorption from Acid and Alkaline Conditions. *Scientific reports*, 8(1), 793. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18698-9>.
- Templeton, D. M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L. G., Muntau, H., van Leeuwen, H. P., & Lobinski, R. (2000). Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and applied chemistry*, 72(8), 1453-1470.
- Thamdrup B. (2000) Bacterial Manganese and Iron Reduction in Aquatic Sediments. In *Advances in Microbial Ecology* (ed. B. Schink). Luwer Academic/Plenum Publishers, New York. pp. 41-84.
- Thiry, M., Carrillo, N., Franke, C., & Martineau, N. (2013). Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes. Rapport technique MINES ParisTech 34p.
- Thomann, R. V., Mahony, J. D., & Mueller, R. (1995). Steady-state model of biota sediment accumulation factor for metals in two marine bivalves. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14(11), 1989-1998. <https://doi.org/10.1002/etc.5620141121>.
- Thomann, R. V., Mahony, J. D., & Mueller, R. (2009). « Steady-state model of biota sediment accumulation factor for metals in two marine bivalves ». *Environmental Toxicology and Chemistry* 14 (11): 1989-98. <https://doi.org/10.1002/etc.5620141121>.
- Thorslund, J., Jarsjö, J., Wällstedt, T., Mörth, C. M., Lychagin, M. Y., & Chalov, S. R. (2017). Speciation and hydrological transport of metals in non-acidic river systems of the Lake Baikal basin: field data and model predictions. *Regional Environmental Change*, 17(7), 2007-2021.
- Tipping, E. (1994). WHAMC—a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers & Geosciences*, 20(6), 973-1023.
- Tran, D., Massabuau, J. C., & Garnier-Laplace, J. (2004). Effect of carbon dioxide on Uranium bioaccumulation in the freshwater clam *Corbicula fluminea*. *Environmental toxicology and chemistry*, 23(3), 739-747.
- Trenfield, M. A., McDonald, S., Kovacs, K., Lesher, E. K., Pringle, J. M., Markich, S. J. & van Dam, R. A. (2011a). Dissolved organic carbon reduces Uranium bioavailability and toxicity. 1. Characterization of an aquatic fulvic acid and its complexation with Uranium [VI]. *Environmental science & technology*, 45(7), 3075-3081.
- Trenfield, M. A., Ng, J. C., Noller, B. N., Markich, S. J., & Dam, R. A. V. (2011b). Dissolved organic carbon reduces Uranium bioavailability and toxicity. 2. Uranium [VI] speciation and toxicity to three tropical freshwater organisms. *Environmental science & technology*, 45(7), 3082-3089.
- Trenfield, M. A., Ng, J. C., Noller, B., Markich, S. J., & van Dam, R. A. (2012). Dissolved organic carbon reduces Uranium toxicity to the unicellular eukaryote *Euglena gracilis*. *Ecotoxicology*, 21(4), 1013-1023.
- Tripathi, V.S. (1983). Uranium (VI) Transport Modeling. Geochemical Data and Submodels. Ph.D. Thesis, Stanford University, Stanford, CA, p. 319.
- Tsezos, M. (1983). The role of chitin in Uranium adsorption by *R. arrhizus*. *Biotechnology and Bioengineering*, 25(8), 2025-2040.
- Turner, G. S., Mills, G. A., Teasdale, P. R., Burnett, J. L., Amos, S., & Fones, G. R. (2012). Evaluation of DGT techniques for measuring inorganic Uranium species in natural waters: Interferences, deployment time and speciation. *Analytica chimica acta*, 739, 37-46. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.06.011>.
- US EPA. (1999). Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , Values: Volume I - K_d Model, Measurement Methods, and Application of Chemical Reaction Codes. Volume II - Geochemistry and Available K_d Values for Selected Inorganic Contaminants U. S.

- Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA. (1999), pp. 1-341 Report no. EPA 402-R-99-004
- Uyuşur, B., Li, C., Baveye, P. C., & Darnault, C. J. (2015). pH-dependent reactive transport of Uranium (VI) in unsaturated sand. *Journal of soils and sediments*, 15(3), 634.
- Van Dam, R. A., Trenfield, M. A., Markich, S. J., Harford, A. J., Humphrey, C. L., Hogan, A. C., & Stauber, J. L. (2012). Reanalysis of Uranium toxicity data for selected freshwater organisms and the influence of dissolved organic carbon. *Environmental toxicology and chemistry*, 31(11), 2606-2614.
- Van der Lee, J. (1998). Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. Rapport technique MINES ParisTech. France.
- Van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., et Goblet, P. (2003). Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. Computers & Geosciences, *Reactive Transport Modeling in the Geosciences*, 29 (3): 265-75. [https://doi.org/10.1016/S0098-3004\(03\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S0098-3004(03)00004-9)
- Van der Lee, J. (2009). Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. technical report MINES ParisTech RT-20093103-JVDL. *Technical report MINES ParisTech*.
- Van Hattum B, de Voogt P, van den Bosch L, van Straalen NM, Joosse ENG, Govers HAJ (1989) Bioaccumulation of cadmium by the freshwater isopod *Asellus aquaticus* (L) from aqueous and dietary sources. *Environ Pollut* 62:129-151
- Van Hattum B, Timmermans KR, Govers HAJ (1991) Abiotic and biotic factors influencing bioavailability of trace metals to aquatic invertebrates in freshwater ecosystems. *Environ Toxicol Chem* 10:275-292
- Vannuci-Silva, M., de Souza, J. M., de Oliveira, F. F., de Araújo, M. A., Francioni, E., Eismann, C. E., ... & Menegário, A. A. (2017). Bioavailability of Metals at a Southeastern Brazilian Coastal Area of High Environmental Concern Under Anthropic Influence: Evaluation Using Transplanted Bivalves (*Nodipecten nodosus*) and the DGT Technique. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(6), 222. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3387-4>.
- Vercouter, T., Reiller, P. E., Ansoborlo, E., Février, L., Gilbin, R., Lomenech, C., & Philippini, V. (2015). A modelling exercise on the importance of ternary alkaline earth carbonate species of Uranium (VI) in the inorganic speciation of natural waters. *Applied Geochemistry*, 55, 192-198.
- Vidal, A., Beaudouin, R., Espinat, L., Daniele, G. & Lafay, F. (2017). Implementing a physiologically based toxicokinetic (PBTK) model describing the bioaccumulation of three perfluorinated substances in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) 27. SETAC Europe annual meeting, May 2017, Bruxelles, France. SETAC, Abstract book of SETAC Europe 27th annual meeting, 2017.
- Vigneron, A., Geffard, O., Coquery, M., François, A., Quéau, H., & Chaumot, A. (2015). Evolution of cadmium tolerance and associated costs in a *Gammarus fossarum* population inhabiting a low-level contaminated stream. *Ecotoxicology*, 24(6), 1239-1249.
- Voulvoulis, N., Arpon, K.D., Giakoumis, T. (2017). The EU Water Framework Directive: From great expectations to problems with implementation. *Sci Total Environ. 2017 Jan 1*;575:358-366. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.09.228.
- Waite, T.D.. Davis, J.A., Payne, E Waychunas, G.A. (1994). Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Volume 58, Issue 24, December 1994, Pages 5465-5478. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90243-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90243-7).
- Wang, G., Liu, J., Wang, X., Xie, Z., & Deng, N. (2009). Adsorption of Uranium (VI) from aqueous solution onto cross-linked chitosan. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3), 1053-1058.
- Wang, W., & Dudel, E. G. (2017). Fe plaque-related aquatic Uranium retention via rhizofiltration along a redox-state gradient in a natural *Phragmites australis* Trin ex Steud. wetland. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(13), 12185-12194.
- Wang Xinyu, ZemingShi, David G.Kinniburgh, Laishi Zhao ShijunNi RuilinWang YunHou KeCheng Bocheng Zhu (2019). Effect of thermodynamic database selection on the estimated aqueous Uranium speciation. *Journal of Geochemical Exploration*, 204, 33-42. DOI: 10.1016/j.gexplo.2019.05.001

- Wang, Z., Zachara, J. M., Yantasee, W., Gassman, P. L., Liu, C., & Joly, A. G. (2004). Cryogenic laser induced fluorescence characterization of U (VI) in Hanford vadose zone pore waters. *Environmental science & technology*, 38(21), 5591-5597.
- Warwick, W. F. (1980). Chironomidae (Diptera) responses to 2800 years of cultural influence; a palaeolimnological study with special reference to sedimentation, eutrophication, and contamination processes. *The Canadian Entomologist*, 112(11), 1193-1238.
- Warwick, W. F. (1990). Morphological deformities in chironomidae (Diptera) larvae from the Lac St. Louis and Laprairie basins of the St. Lawrence River. *Journal of Great Lakes Research*, 16(2), 185-208.
- Waychunas, G. A., Rea, B. A., Fuller, C. C., & Davis, J. A. (1993). Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(10), 2251-2269. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90567-G](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90567-G).
- WHO-World Health Organization. (2003). *The world health report 2003: shaping the future*. World Health Organization.
- Wiederholm, T. (1984). Incidence of deformed chironomid larvae (Diptera: Chironomidae) in Swedish lakes. *Hydrobiologia*, 109(3), 243-249.
- Wissocq, A. (2017). *Etude du transport réactif de Sr et Cs dans un sédiment gréso-argileux carbonaté du site de Cadarache* (Doctoral dissertation, Paris Saclay) 180p.
- Wolery, T. J. (1992). EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems: package overview and installation guide (version 7.0). http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:24046895.
- Wu, H., Li, P., Pan, D., Yin, Z., Fan, Q., & Wu, W. (2016). Interactions between silicon oxide nanoparticles (SONPs) and U (VI) contaminations: effects of pH, temperature and natural organic matters. *PloS one*, 11(3), e0149632.
- Yuan, Y., Ding, S., Wang, Y., Zhang, L., Ren, M., & Zhang, C. (2018). Simultaneous measurement of fifteen rare earth elements using diffusive gradients in thin films. *Analytica Chimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.067>.
- Zhang, H., et. Davison W. (1995). Performance Characteristics of DiffusionGradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Analytical Chemistry* 67 (19): 3391-3400. <https://doi.org/10.1021/ac00115a005>.
- Zhang, H., Davison, W., Miller, S., & Tych, W. (1995). In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(20), 4181-4192. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00293-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00293-9).
- Zhang, H., & Davison, W. (1999). Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta*, 398(2-3), 329-340.
- Zhang, H., & Davison, W. (2000). Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. *Analytical chemistry*, 72(18), 4447-4457.
- Zhou, C., van de Velde, S., Baeyens, W., et Gao, Y. (2018). Comparison of Chelex based resins in diffusive gradients in thin-film for high resolution assessment of metals. *Talanta* 186 :397-405. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.04.085>.

Annexes

Article BNL Supplementary Information 1: chemical speciation and sorption modelling

Speciation calculations were performed on all measurement points. These calculations were performed with CHESS software (Van der Lee, 2009) and are used to obtain the spectrum of aqueous species as well as sorbed or mineral for a given chemical configuration.

The calculation is based on the information available in the system, such as the pH, Eh, concentration of certain species or dissolved total of other elements, and presence of minerals or surface sites. It also uses extensive databases of thermodynamic reactions: stoichiometry and equilibrium constants reactions (here EQ3/6, (Wolery 1992). The software tackles the system globally to ensure the conservation of each element's mass and the reaction constants for each species. In our case, every reaction was considered at thermodynamic equilibrium. The complexing reactions in aqueous phase and ion exchange with iron hydroxides are sufficiently fast compared to the observation scale that the reaction kinetics can be neglected. An example of a calculation result is given in Table SI 1. It should be noted that Uranium in solution was predominantly in the form of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ and $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, which represented 98.6% of the inventory.

Table SI 1: Part of the speciation calculation results for the pw9 sampling (Conduit: BNL2). The columns on the left give the composition of the main aqueous complexes as well as the main uranyl complexes. The columns on the right show the speciation on ion exchange sites (weak sites and strong sites on iron hydroxides, according to data from Dzombak and Morel, 1987).

pH	7,62				
Eh	5	mV/SHE			
Aqueous species			sorbed species		
HCO_3^-	4,43	mmol/L	total HFO(w)	3,28	mol/L
Ca^{2+}	0.80	mmol/L	$>\text{HFO(w)-OH}$	2.50	mol/L
$\text{CO}_2(\text{aq})$	0.27	mmol/L	$>\text{HFO(w)-O[-]}$	0.43	mol/L
K^+	0.19	mmol/L	$>\text{HFO(w)-OH}_2[+]$	0.33	mol/L
Na^+	0.19	mmol/L	$>\text{HFO(w)-OCa}[+]$	0.03	mol/L
Mg^{2+}	0.16	mmol/L	$>\text{HFO(w)-OUO}_2^+$	8.7E-04	mol/L
$\text{SiO}_2(\text{aq})$	0.16	mmol/L	$>\text{HFO(w)-OHSO}_4^{2-}$	2.3E-05	mol/L
Cl^-	0.06	mmol/L	$>\text{HFO(w)-SO}_4^-$	1.5E-06	mol/L
...					
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	2.6E-07	mol/L	total HFO(s)	8.2E-02	mol/L
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	1.4E-07	mol/L	$>\text{HFO(s)-OHCa}^{2+}$	6.3E-02	mol/L
$\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$	4.0E-09	mol/L	$>\text{HFO(s)-OH}$	1.4E-02	mol/L
$\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	1.2E-09	mol/L	$>\text{HFO(s)-O}^-$	2.5E-03	mol/L
$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	2.2E-10	mol/L	$>\text{HFO(s)-OH}_2^+$	1.9E-03	mol/L
$(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$	1.8E-10	mol/L	$>\text{HFO(s)-OHUO}_2^{2+}$	8.4E-12	mol/L
UO_2OH^+	5.9E-12	mol/L			
...					

Supplementary Information 2: chemical composition of sediment and water BNL1 and BNL2.

Table SI 2: Sediment composition in major (mol/g dry weight) and trace metals (mol/g dry weight) in April 2016 (BNL1).

Samples	Depth (cm)	Major Ions (mol/g)												
		Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Sr	Ti
BNL1-Conduit 1a	-0.5	3.66E-04	1.82E-06	1.51E-04	5.38E-03	9.22E-05	2.88E-05	7.58E-07	9.15E-05	1.43E-04	6.27E-05	1.82E-03	9.33E-07	1.05E-05
BNL1- Conduit 2a	-1.5	9.79E-04	2.78E-06	1.63E-04	5.59E-03	3.48E-04	6.81E-05	5.21E-07	1.67E-04	1.42E-04	5.88E-05	4.74E-03	1.01E-06	2.28E-05
BNL1- Conduit 3a	-3.5	6.88E-04	2.47E-06	1.71E-04	5.78E-03	2.22E-04	5.01E-05	5.50E-07	1.12E-04	1.79E-04	8.09E-05	3.39E-03	9.57E-07	1.86E-05
BNL1- Conduit 4a	-5.5	7.18E-04	2.84E-06	1.95E-04	6.35E-03	2.10E-04	5.99E-05	9.17E-07	1.09E-04	2.41E-04	1.04E-04	3.30E-03	1.05E-06	2.02E-05
BNL1-Conduit 5a	-7.5	1.08E-03	3.14E-06	1.76E-04	5.20E-03	4.02E-04	9.05E-05	1.03E-06	1.51E-04	2.13E-04	7.70E-05	5.22E-03	1.10E-06	3.00E-05
BNL1- Conduit 6a	-9.5	8.39E-04	2.96E-06	1.65E-04	5.62E-03	2.89E-04	6.60E-05	9.10E-07	1.22E-04	2.21E-04	7.35E-05	3.90E-03	9.27E-07	2.22E-05
BNL1-Conduit 7a	-11.5	1.46E-03	2.85E-06	1.08E-04	3.57E-03	5.07E-04	1.21E-04	1.13E-06	1.74E-04	1.44E-04	1.31E-04	6.64E-03	9.30E-07	3.55E-05
BNL1-Conduit 8a	-13.5	7.84E-04	2.04E-06	1.13E-04	5.56E-03	2.40E-04	6.74E-05	1.42E-06	1.03E-04	2.38E-04	1.55E-04	4.88E-03	5.97E-07	2.10E-05
BNL1-Conduit 9a	-15.5	4.31E-04	1.95E-06	1.06E-04	7.14E-03	9.76E-05	2.90E-05	1.35E-06	8.70E-05	2.76E-04	7.94E-05	3.16E-03	5.64E-07	1.03E-05

Samples	Dept h (cm)	Trace metal (mol/g)																		
		Sr	Mo	Ag	Sn	Cs	Ba	Pb	Bi	U	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As
BNL1-Conduit 1a	-0.5	8.86E-07	1.83E-07	7.45E-07	2.78E-08	2.98E-08	1.96E-06	1.38E-07	4.27E-09	6.42E-06	4.14E-04	4.14E-07	1.41E-07	3.16E-06	5.09E-03	4.46E-08	5.95E-08	9.66E-07	1.01E-06	2.13E-05
BNL1-Conduit 2a	-1.5	1.08E-06	1.97E-07	7.18E-07	5.01E-08	6.50E-08	2.95E-06	1.61E-07	4.64E-09	6.61E-06	1.08E-03	5.33E-07	3.27E-07	2.92E-06	5.25E-03	5.48E-08	9.24E-08	9.21E-07	1.42E-06	2.55E-05
BNL1-Conduit 3a	-3.5	1.09E-06	2.20E-07	7.93E-07	4.02E-08	5.68E-08	2.80E-06	2.71E-07	5.72E-09	7.02E-06	8.13E-04	5.99E-07	2.34E-07	3.10E-06	5.68E-03	5.36E-08	8.03E-08	1.30E-06	1.19E-06	2.64E-05
BNL1-Conduit 4a	-5.5	1.21E-06	2.59E-07	9.23E-07	4.35E-08	5.88E-08	3.21E-06	2.16E-07	6.84E-09	7.84E-06	8.07E-04	7.60E-07	3.06E-07	3.69E-06	6.04E-03	5.56E-08	1.16E-07	1.68E-06	1.36E-06	3.10E-05
BNL1-Conduit 5a	-7.5	1.18E-06	2.01E-07	8.13E-07	5.39E-08	7.62E-08	3.31E-06	1.75E-07	5.32E-09	5.41E-06	1.19E-03	7.45E-07	3.90E-07	3.37E-06	4.95E-03	6.46E-08	3.36E-07	1.27E-06	1.71E-06	2.83E-05
BNL1-Conduit 6a	-9.5	1.07E-06	2.07E-07	6.35E-07	4.62E-08	6.70E-08	3.19E-06	1.38E-07	4.67E-09	7.57E-06	9.16E-04	6.21E-07	2.46E-07	3.37E-06	5.38E-03	6.62E-08	8.68E-08	9.96E-07	1.53E-06	4.07E-05
BNL1-Conduit 7a	-11.5	8.31E-07	1.25E-07	7.80E-07	7.79E-08	1.06E-07	3.09E-06	1.81E-07	5.61E-09	1.04E-05	1.55E-03	6.83E-07	3.40E-07	2.84E-06	3.46E-03	6.83E-08	1.13E-07	9.71E-07	1.69E-06	2.33E-05
BNL1-Conduit 8a	-13.5	6.43E-07	1.34E-07	6.71E-07	4.58E-08	6.90E-08	2.23E-06	1.92E-07	6.55E-09	1.39E-05	8.85E-04	6.99E-07	2.65E-07	4.02E-06	5.33E-03	5.45E-08	9.43E-08	1.22E-06	1.47E-06	3.24E-05
BNL1-Conduit 9a	-15.5	5.92E-07	1.70E-07	6.59E-07	2.54E-08	3.70E-08	2.08E-06	1.92E-07	6.00E-09	6.33E-06	4.66E-04	5.81E-07	1.86E-07	4.39E-06	6.41E-03	4.17E-08	6.86E-08	1.13E-06	1.14E-06	4.36E-05

Table SI 3: Surface water composition of major ions (mol/L) and trace metals (mol/L) in April 2016 (BNL1).

Samples	Date	pH	O ₂ (mg/L)	Température (°C)	EC (µS/cm)	Majors ions (mol/L)												
						Fluoride	Chloride	Nitrite	Bromide	Sulfate	NO ₂ +NO ₃	NH ₄	PO ₄	Si	Ca	K	Mg	Na
BNL1-Upstream	11/04/2016	7	11.1	8	46.6	<QL	6.0E-05	<QL	<QL	2.1E-05	2.4E-05	2.3E-07	1.4E-07	4.7E-05	3.7E-05	2.0E-05	1.6E-05	9.7E-05
BNL1-Conduit	11/04/2016	6.94	n.m	12.3	215	1.2E-05	6.2E-05	<QL	<QL	3.4E-05	6.3E-06	3.0E-06	7.0E-08	2.2E-04	7.6E-04	5.4E-05	1.7E-04	2.6E-04

Samples	Date	pH	O ₂ (mg/ L)	Températu re (°C)	EC (µS/c m)	Trace metals (mol/L)																				
						Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Cs	Ba	Pb	Bi	U	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se
BNL1-Upstream	11/04/2016	7	11.1	8	46.6	1.6E-07	7.0E-10	1.1E-09	1.9E-10	5.3E-11	4.2E-10	4.7E-08	3.3E-10	6.0E-12	5.1E-10	1.7E-06	2.3E-09	1.9E-09	2.3E-08	8.3E-07	3.2E-10	1.3E-09	2.4E-09	1.2E-08	6.7E-09	8.3E-10
BNL1-Conduit	11/04/2016	6.94	n.m	12.3	215	1.9E-06	6.0E-09	7.7E-09	4.3E-10	6.8E-10	2.8E-09	2.7E-07	7.7E-10	1.8E-11	3.8E-07	4.0E-07	3.6E-09	1.7E-08	4.0E-06	3.1E-05	1.9E-09	1.4E-08	2.1E-08	0.0E+00	1.5E-07	1.0E-08

Table SI 4: Sediment composition in major (mol/g dry weight) and trace metals (mol/g dry weight) in May 2016 (BNL2).

Samples	pH	Eh (mV/SHE)	Depth (cm)	COP (%)	Water Content (%)	Major ions (mol/g)												
						Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Sr	Ti
BNL2- Upstream OM	n.m	n.m	0	10.77		2.0E-03	2.8E-06	9.4E-05	3.2E-04	6.4E-04	1.1E-04	1.2E-05	2.7E-04	2.5E-05	5.9E-05	6.8E-03	1.2E-06	4.8E-05
BNL2-Upstream 1a	n.m	n.m	-0.5	12.89	81.78	2.2E-03	2.9E-06	1.1E-04	3.9E-04	6.5E-04	1.4E-04	2.0E-05	3.0E-04	2.7E-05	4.4E-05	6.7E-03	1.1E-06	5.4E-05
BNL2- Upstream 2a	n.m	n.m	-1.5	6.39	58.86	2.1E-03	3.5E-06	4.1E-05	2.1E-04	1.1E-03	8.1E-05	4.4E-06	3.4E-04	1.0E-05	2.0E-05	1.1E-02	1.1E-06	2.9E-05
BNL2- Upstream 3a	n.m	n.m	-3.5	0.50	26.04	2.0E-03	3.7E-06	2.1E-05	1.3E-04	1.3E-03	7.3E-05	1.9E-06	3.2E-04	4.6E-06	4.9E-06	1.1E-02	1.1E-06	2.2E-05
BNL2- Upstream 4a	n.m	n.m	-5.5	0.22	21.90	2.0E-03	3.8E-06	2.2E-05	1.3E-04	1.4E-03	7.1E-05	1.9E-06	3.2E-04	4.4E-06	<QL	1.2E-02	1.0E-06	2.1E-05
BNL2- Upstream 5a	n.m	n.m	-7.5	0.17	19.98	1.9E-03	3.9E-06	2.2E-05	1.3E-04	1.3E-03	7.0E-05	2.0E-06	3.1E-04	<QL	4.8E-06	1.2E-02	1.0E-06	2.1E-05
BNL2-Upstream 6a	n.m	n.m	-9.5	0.16	17.07	2.0E-03	3.8E-06	2.1E-05	1.3E-04	1.4E-03	7.3E-05	1.9E-06	3.1E-04	3.9E-06	<QL	1.2E-02	9.9E-07	2.0E-05
BNL2-Conduit 1a	6.66	174	-0.5	3.69	91.78	4.8E-04	2.4E-06	2.0E-04	7.5E-03	9.2E-05	2.8E-05	1.3E-06	8.8E-05	1.8E-04	7.4E-05	2.4E-03	1.3E-06	1.2E-05
BNL2- Conduit 2a	6.74	151	-1.5	3.56	87.17	6.1E-04	2.5E-06	1.8E-04	7.0E-03	1.7E-04	3.7E-05	5.9E-07	1.1E-04	1.7E-04	5.9E-05	3.1E-03	1.1E-06	1.5E-05
BNL2- Conduit 3a	6.77	114	-3.5	4.09	88.93	5.5E-04	2.3E-06	1.7E-04	6.7E-03	1.3E-04	3.5E-05	<QL	9.5E-05	1.8E-04	7.4E-05	2.7E-03	1.0E-06	1.4E-05
BNL2- Conduit 4a	6.85	112	-5.5	4.78	86.24	8.0E-04	2.7E-06	1.7E-04	6.1E-03	2.6E-04	5.8E-05	7.2E-07	1.2E-04	2.1E-04	9.9E-05	3.7E-03	9.9E-07	2.0E-05
BNL2- Conduit 5a	6.96	107	-7.5	4.43	86.08	8.9E-04	3.0E-06	1.8E-04	5.8E-03	2.5E-04	7.2E-05	1.1E-06	1.2E-04	2.4E-04	1.2E-04	3.8E-03	1.1E-06	2.3E-05
BNL2- Conduit 6a	7.53	-31	-9.5	3.22	79.92	1.3E-03	3.1E-06	1.6E-04	4.5E-03	4.1E-04	1.1E-04	1.6E-06	1.6E-04	2.3E-04	1.2E-04	5.3E-03	9.9E-07	3.5E-05
BNL2- Conduit 7a	7.63	-37	-11.5	2.98	78.01	1.5E-03	3.3E-06	1.3E-04	4.0E-03	5.4E-04	1.2E-04	1.5E-06	1.8E-04	2.1E-04	8.0E-05	6.4E-03	7.8E-07	4.0E-05
BNL2- Conduit 8a	7.67	-50	-13.5	3.17	80.10	1.4E-03	3.1E-06	1.1E-04	4.0E-03	4.9E-04	1.1E-04	1.7E-06	1.5E-04	2.2E-04	1.1E-04	6.3E-03	8.0E-07	3.8E-05
BNL2- Conduit 9a	7.62	5	-15.5	3.67	83.23	1.4E-03	2.8E-06	1.1E-04	4.1E-03	4.3E-04	1.1E-04	1.9E-06	1.5E-04	2.4E-04	1.5E-04	6.0E-03	8.4E-07	3.3E-05

Samples	pH	Eh (mV/SH E)	Dept h (cm)	Trace metals (mol/g)																		
				Sr	Mo	Ag	Sn	Cs	Ba	Pb	Bi	U	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As
BNL2-Upstream OM	n.m	n.m	0	1.1E-06	2.3E-09	6.2E-07	4.6E-08	7.6E-08	2.9E-06	2.8E-07	2.9E-09	4.6E-08	2.2E-03	5.7E-07	5.1E-07	1.2E-05	3.1E-04	1.1E-07	1.6E-07	1.2E-07	9.0E-07	2.8E-07
BNL2-Upstream 1a	n.m	n.m	-0.5	1.2E-06	4.0E-09	4.9E-07	5.8E-08	8.1E-08	2.8E-06	2.7E-07	3.0E-09	4.9E-08	2.5E-03	6.7E-07	6.3E-07	2.1E-05	4.1E-04	1.5E-07	4.0E-07	1.5E-07	1.1E-06	4.7E-07
BNL2-Upstream 2a	n.m	n.m	-1.5	1.1E-06	7.8E-10	4.1E-08	3.9E-08	6.4E-08	3.3E-06	2.1E-07	1.7E-09	2.7E-08	2.4E-03	3.4E-07	3.1E-07	4.6E-06	2.2E-04	5.7E-08	9.6E-08	6.5E-08	5.2E-07	1.6E-07
BNL2-Upstream 3a	n.m	n.m	-3.5	1.1E-06	2.7E-10	7.4E-09	3.7E-08	5.9E-08	3.8E-06	2.1E-07	1.2E-09	1.4E-08	2.3E-03	2.3E-07	2.0E-07	2.0E-06	1.4E-04	3.1E-04	7.9E-08	4.5E-08	3.5E-07	5.4E-08
BNL2-Upstream 4a	n.m	n.m	-5.5	1.1E-06	3.8E-10	1.8E-08	3.6E-08	6.0E-08	3.9E-06	2.1E-07	1.4E-09	1.5E-08	2.4E-03	2.2E-07	1.9E-07	1.9E-06	1.4E-04	3.0E-08	7.0E-08	4.5E-08	3.5E-07	5.7E-08
BNL2-Upstream 5a	n.m	n.m	-7.5	1.1E-06	1.2E-10	4.6E-09	3.5E-08	5.9E-08	3.9E-06	2.1E-07	2.3E-09	1.4E-08	2.4E-03	2.3E-07	2.0E-07	2.1E-06	1.4E-04	3.2E-08	6.8E-08	4.3E-08	3.5E-07	4.6E-08
BNL2-Upstream 6a	n.m	n.m	-9.5	1.1E-06	2.0E-10	2.4E-08	3.6E-08	5.8E-08	4.0E-06	2.1E-07	9.9E-10	1.5E-08	2.3E-03	2.2E-07	2.3E-07	2.0E-06	1.4E-04	3.0E-08	8.1E-08	5.0E-08	3.5E-07	6.0E-08
BNL2-Conduit 1a	6.6 6	174	-0.5	1.1E-06	2.1E-07	1.2E-06	3.8E-08	3.5E-08	2.6E-06	1.6E-07	2.7E-09	9.3E-06	5.3E-04	4.8E-07	1.8E-07	4.5E-06	7.1E-03	4.7E-08	5.8E-08	1.3E-06	1.2E-06	2.9E-05
BNL2-Conduit 2a	6.7 4	151	-1.5	1.1E-06	2.2E-07	9.0E-07	3.7E-08	4.3E-08	2.7E-06	1.7E-07	3.1E-09	9.0E-06	6.8E-04	4.9E-07	1.9E-07	3.5E-06	6.7E-03	5.0E-08	8.2E-08	1.1E-06	9.9E-07	2.7E-05
BNL2-Conduit 3a	6.7 7	114	-3.5	1.0E-06	2.3E-07	8.9E-07	3.3E-08	4.3E-08	2.5E-06	1.9E-07	3.6E-09	8.5E-06	6.2E-04	5.3E-07	2.0E-07	2.9E-06	6.5E-03	5.5E-08	7.4E-08	1.5E-06	1.1E-06	2.8E-05
BNL2-Conduit 4a	6.8 5	112	-5.5	1.1E-06	2.3E-07	9.2E-07	1.2E-08	5.9E-08	2.9E-06	2.1E-07	4.7E-09	7.2E-06	8.9E-04	6.4E-07	2.7E-07	3.4E-06	5.9E-03	6.2E-08	9.7E-08	1.7E-06	1.4E-06	3.0E-05
BNL2-Conduit 5a	6.9 6	107	-7.5	1.1E-06	2.4E-07	1.1E-06	4.8E-08	6.9E-08	3.2E-06	2.6E-07	6.0E-09	7.1E-06	1.0E-03	8.0E-07	3.1E-07	3.6E-06	5.7E-03	7.7E-08	2.5E-07	2.1E-06	1.5E-06	2.9E-05
BNL2-Conduit 6a	7.5 3	-31	-9.5	1.1E-06	2.1E-07	1.3E-06	6.8E-08	9.8E-08	3.4E-06	2.8E-07	9.8E-09	5.6E-06	1.4E-03	8.5E-07	3.9E-07	3.7E-06	4.4E-03	9.3E-08	1.4E-07	2.2E-06	2.5E-06	3.2E-05
BNL2-Conduit 7a	7.6 3	-37	-11.5	9.9E-07	1.5E-07	1.2E-06	7.3E-08	1.1E-07	3.6E-06	2.7E-07	7.0E-09	4.9E-06	1.6E-03	7.5E-07	3.7E-07	3.3E-06	4.0E-03	7.0E-08	1.1E-07	1.7E-06	1.8E-06	3.4E-05
BNL2-Conduit 8a	7.6 7	-50	-13.5	8.7E-07	1.6E-07	1.1E-06	7.7E-08	1.1E-07	3.6E-06	2.7E-07	8.5E-09	1.0E-05	1.7E-03	8.5E-07	4.1E-07	3.6E-06	3.9E-03	7.3E-08	1.3E-07	2.2E-06	1.8E-06	2.8E-05
BNL2-Conduit 9a	7.6 2	5	-15.5	7.8E-07	1.5E-07	1.1E-06	6.7E-08	1.0E-07	3.1E-06	2.8E-07	8.1E-09	1.3E-05	1.5E-03	8.4E-07	3.8E-07	3.7E-06	4.0E-03	7.2E-08	1.3E-07	2.1E-06	1.8E-06	3.1E-05

Table SI 5: Poral water composition in major ions (mol/L) and trace metals (mol/L) in BNL Conduit TBO core in May 2016 (BNL2).

Samples	Dept h (cm)	pH	Eh (mV/SHE)	Major ions (mol/L)															
				Fluoride	Chloride	Nitrite	Bromide	Sulfate	NO ₂ +NO ₃	a	PO ₄	Si	DOC	Ca	K	Mg	Na	CIT	
BNL2-upstream ow	0	n.m	n.m	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	3.5E-05	1.8E-07	9.9E-08	1.5E-05	<QL	4.4E-05	<QL	1.6E-05	8.5E-05	2.1E-03	
BNL2- upstream pw1	-0.5	n.m	n.m	<QL	<QL			<QL	1.3E-05	1.9E-05	5.1E-07	1.1E-05	<QL	6.6E-05	<QL	2.3E-05	<QL	<QL	
BNL2- upstream pw2	-1.5	n.m	n.m	<QL	<QL			<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	6.3E-05	<QL	1.8E-05	<QL	<QL	
BNL2-conduit pw 1	-0.5	6.6 6	162.5	1.3E-05	7.4E-05			5.2E-05	9.1E-07	3.2E-05	2.0E-07	1.6E-04	0.0E+00	6.7E-04		1.5E-04	1.8E-04	2.6E-03	
BNL2- conduit pw 2	-1.5	6.7 4	132.5	1.2E-05	7.3E-05			3.4E-05	4.2E-06	3.1E-05	5.3E-07	2.0E-04	0.0E+00	7.8E-04	5.6E-05	1.7E-04	2.1E-04	3.2E-03	
BNL2- conduit pw 3	-3.5	6.7 7	113	1.2E-05	7.5E-05			3.6E-05	4.1E-06	2.1E-05	4.5E-07	1.8E-04	0.0E+00	8.0E-04	5.7E-05	1.7E-04	2.1E-04	3.0E-03	
BNL2- conduit pw 4	-5.5	6.8 5	109.5	1.1E-05	7.2E-05			3.8E-05	3.7E-06	2.6E-05	4.2E-07	1.9E-04	0.0E+00	7.4E-04	5.6E-05	1.5E-04	2.0E-04	6.3E-04	
BNL2- conduit pw 5	-7.5	6.9 6	38	1.0E-05	7.9E-05			4.1E-05	4.5E-06	3.2E-05	3.4E-07	1.7E-04	0.0E+00	7.1E-04	4.8E-05	1.4E-04	2.1E-04	2.5E-03	
BNL2- conduit pw 6	-9.5	7.5 3	-34	1.2E-05	6.9E-05			3.6E-05	3.6E-06	3.2E-05	2.6E-07	2.0E-04	0.0E+00	7.5E-04	4.4E-05	1.5E-04	1.8E-04	2.4E-03	
BNL2- conduit pw 7	-11.5	7.6 3	-43.5	1.2E-05	7.4E-05			3.5E-05	2.8E-06	4.4E-05	3.2E-07	1.9E-04	0.0E+00	7.8E-04	4.8E-05	1.6E-04	1.8E-04	2.1E-03	
BNL2- conduit pw 8	-13.5	7.6 7	-22.5	1.1E-05	7.0E-05			2.9E-05	6.6E-06	5.3E-05	2.0E-07	2.0E-04	0.0E+00	7.9E-04	3.9E-05	1.6E-04	1.6E-04	2.1E-03	
BNL2- conduit pw 9	-15.5	7.6 2	-25.5	1.2E-05	6.4E-05			2.5E-05	3.9E-06	2.9E-05	2.0E-07	1.6E-04	0.0E+00	8.0E-04	1.9E-04	1.7E-04	1.9E-04	2.3E-03	

Samples	Depth (cm)	Trace Metals (mol/L)																				
		Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Cs	Ba	Pb	Bi	U	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se
BNL2-upstream ow	0	1.8E-07	2.8E-10	7.1E-10	5.1E-10	6.8E-10	4.6E-10	5.3E-08	8.4E-10	1.1E-11	7.5E-10	1.7E-06	3.2E-09	2.0E-09	1.8E-06	2.0E-06	3.2E-09	3.2E-09	8.5E-09	6.0E-07	1.2E-08	1.0E-09
BNL2-upstream pw1	-0.5	3.2E-07	1.0E-09	3.4E-09	3.0E-09	1.6E-09	1.5E-09	1.1E-07	7.1E-09	1.1E-10	9.1E-10	5.6E-06	7.0E-09	5.7E-09	6.4E-06	1.8E-05	1.6E-08	9.1E-09	2.7E-08	1.6E-07	1.2E-07	4.8E-09
BNL2-upstream pw2	-1.5	2.6E-07	1.5E-09	3.9E-09	1.6E-09	1.2E-09	1.7E-09	1.2E-07	1.8E-08	1.7E-10	1.3E-09	1.1E-05	1.4E-08	8.1E-09	7.0E-06	9.8E-05	2.5E-08	1.0E-08	2.2E-08	6.5E-08	3.6E-07	5.3E-09
BNL2-conduit pw 1	-0.5	1.8E-06	1.5E-08	6.0E-09	2.5E-10	2.1E-09	5.5E-09	3.1E-07	6.3E-10	3.2E-11	2.7E-07	3.7E-07	5.4E-10	1.8E-09	3.2E-06	9.9E-06	1.3E-09	5.6E-09	1.4E-08	7.2E-08	5.2E-08	2.2E-08
BNL2-conduit pw 2	-1.5	2.0E-06	1.2E-08	6.1E-09	2.0E-10	1.8E-09	5.0E-09	3.3E-07	3.1E-10	1.5E-11	2.6E-07	2.0E-07	4.7E-10	8.0E-10	3.9E-06	2.6E-05	1.5E-09	3.3E-09	7.8E-09	4.1E-08	7.0E-08	1.2E-08
BNL2-conduit pw 3	-3.5	1.9E-06	1.5E-08	6.4E-09	2.7E-10	1.6E-09	4.8E-09	3.3E-07	3.8E-10	1.9E-11	3.2E-07	2.8E-07	5.0E-10	2.5E-09	3.5E-06	8.1E-05	1.8E-09	6.2E-09	8.7E-09	5.5E-08	6.8E-08	1.3E-08
BNL2-conduit pw 4	-5.5	2.0E-06	1.7E-08	5.3E-09	2.4E-10	2.1E-09	5.0E-09	3.6E-07	1.1E-09	2.0E-11	3.9E-07	8.0E-07	1.4E-09	3.2E-09	4.1E-06	1.3E-04	2.1E-09	5.5E-09	4.4E-08	9.8E-08	1.7E-07	1.9E-08
BNL2-conduit pw 5	-7.5	2.0E-06	1.7E-08	6.3E-09	2.1E-10	1.7E-09	5.3E-09	3.5E-07	6.5E-10	2.1E-11	2.6E-07	2.7E-07	8.0E-10	1.4E-09	3.5E-06	1.2E-04	1.8E-09	4.4E-09	1.5E-08	4.8E-08	3.0E-07	5.1E-08
BNL2-conduit pw 6	-9.5	2.0E-06	2.5E-08	4.8E-09	3.5E-10	1.7E-09	5.3E-09	3.8E-07	1.8E-09	4.4E-11	4.6E-07	5.7E-07	6.3E-09	2.4E-09	4.0E-06	2.2E-04	2.0E-09	5.9E-09	3.4E-08	7.3E-08	8.8E-07	8.7E-09
BNL2-conduit pw 7	-11.5	2.3E-06	2.8E-08	6.5E-09	3.1E-09	1.7E-09	5.4E-09	3.8E-07	9.4E-10	1.6E-11	4.3E-07	3.6E-07	1.0E-09	1.6E-09	4.1E-06	2.3E-04	2.3E-09	5.7E-08	1.7E-08	2.9E-07	7.6E-07	9.9E-09
BNL2-conduit pw 8	-13.5	2.2E-06	3.3E-08	7.5E-09	9.4E-10	1.9E-09	5.5E-09	5.0E-07	5.5E-09	1.4E-10	7.5E-07	1.7E-06	2.2E-08	5.3E-09	4.4E-06	4.2E-04	2.6E-09	1.2E-08	8.5E-08	4.0E-07	2.2E-06	1.3E-08
BNL2-conduit pw 9	-15.5	2.1E-06	3.4E-08	5.7E-09	4.5E-10	2.3E-09	7.5E-09	4.6E-07	1.6E-09	3.5E-11	4.0E-07	5.4E-07	4.8E-09	1.1E-08	4.3E-06	3.7E-04	3.1E-09	1.2E-08	3.3E-08	1.1E-07	1.6E-06	1.3E-08

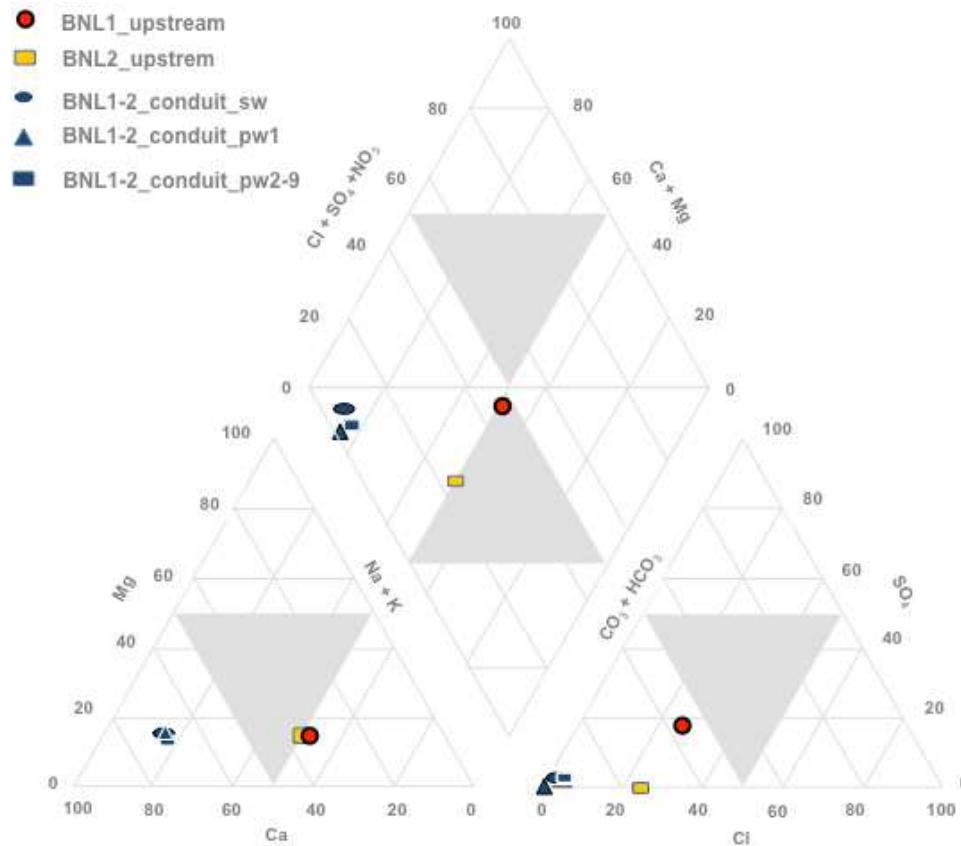


Fig SI 1: Piper diagram of the upstream-conduit mine system water (BNL1: April 2016, BNL2: May 2016).

Table SI 6: Speciation calculation (mol/L) in April (BNL1) and May 2016 (BNL2) obtained by Chess.

(mol/L)	BNL1_Uptream	BNL1_OW1	BNL1_OW2	BNL1_PW1	BNL1_PW2	BNL1_PW3	BNL1_PW4	BNL1_PW5	BNL1_PW6	BNL1_PW7	BNL1_PW8	BNL1_PW9	BNL_Uptream	BNL2_PW1	BNL2_PW2	BNL2_PW3	BNL2_PW4	BNL2_PW5	BNL2_PW6	BNL2_PW7	BNL2_PW8	BNL2_PW9
UO2(CO3)2[2-]	8.86E-12	2.66E-07	2.77E-07	1.15E-07	1.77E-07	1.82E-07	1.59E-07	1.46E-07	3.09E-07	1.91E-07	1.13E-07	2.11E-08	1.20E-11	1.75E-07	1.80E-07	2.24E-07	2.69E-07	1.80E-07	3.06E-07	1.21E-07	1.89E-07	1.60E-07
UO2(OH)2(aq)	4.72E-10	3.49E-08	3.73E-08	3.23E-08	2.56E-08	2.58E-08	2.47E-08	2.37E-08	3.74E-08	2.49E-08	1.40E-08	2.48E-10	3.85E-10	3.51E-08	2.45E-08	2.72E-08	3.57E-08	2.67E-08	3.59E-08	1.36E-08	1.69E-08	1.45E-08
UO2CO3(aq)	1.63E-11	4.30E-08	4.54E-08	2.81E-08	3.30E-08	2.79E-08	2.39E-08	1.86E-08	2.63E-08	4.54E-09	2.08E-09	1.01E-10	1.71E-11	3.61E-08	3.26E-08	3.17E-08	3.73E-08	2.20E-08	2.56E-08	2.67E-09	2.93E-09	2.28E-09
UO2OH[+]	2.12E-12	4.34E-10	4.64E-10	4.08E-10	3.48E-10	2.93E-10	2.61E-10	2.08E-10	2.56E-10	4.57E-11	2.05E-11	3.44E-13	1.73E-12	4.36E-10	3.27E-10	3.03E-10	3.70E-10	2.30E-10	2.41E-10	2.45E-11	2.43E-11	1.90E-11
UO2[2+]	1.05E-13	3.66E-11	3.91E-11	3.46E-11	3.21E-11	2.25E-11	1.86E-11	1.24E-11	1.19E-11	5.71E-13	2.03E-13	3.50E-15	8.57E-14	3.79E-11	3.09E-11	2.39E-11	2.72E-11	1.40E-11	1.15E-11	3.15E-13	2.50E-13	1.78E-13
UO2(OH)3[-]	5.96E-12	2.30E-10	2.46E-10	2.07E-10	1.54E-10	1.87E-10	1.91E-10	2.20E-10	4.49E-10	1.11E-10	7.87E-10	1.59E-11	4.86E-12	2.25E-10	1.47E-10	1.97E-10	2.77E-10	2.49E-10	4.32E-10	6.07E-10	9.53E-10	8.95E-10
UO2PO4[-]	5.54E-12	2.33E-10	1.43E-10	6.32E-10	7.33E-10	7.23E-10	9.03E-10	7.93E-10	1.25E-09	3.36E-10	1.32E-10	1.39E-12	4.84E-12	6.80E-10	1.27E-09	1.13E-09	1.35E-09	7.72E-10	7.04E-10	1.38E-10	8.38E-11	6.66E-11
UO2HPO4(aq)	1.24E-12	1.00E-10	6.13E-11	2.80E-10	3.46E-10	2.84E-10	3.31E-10	2.42E-10	2.94E-10	2.14E-10	6.66E-12	6.16E-14	1.09E-12	3.00E-10	5.99E-10	4.41E-10	4.95E-10	2.35E-10	1.66E-10	8.78E-12	4.21E-12	3.05E-12
UO2(CO3)3[4-]	7.98E-14	2.40E-08	2.46E-08	6.50E-09	1.36E-08	1.71E-08	1.53E-08	1.63E-08	5.34E-08	1.17E-07	8.94E-08	8.78E-08	1.38E-13	1.24E-08	1.50E-08	2.41E-08	2.94E-08	2.19E-08	5.57E-08	8.49E-08	1.91E-07	1.76E-07
(UO2)2CO3(OH)3[-]	7.05E-14	6.43E-09	7.26E-09	3.78E-09	3.29E-09	3.39E-09	2.96E-09	2.67E-09	7.66E-09	3.27E-09	1.06E-09	1.04E-12	6.06E-14	5.33E-09	3.14E-09	4.08E-09	6.75E-09	3.58E-09	7.25E-09	1.06E-09	1.83E-09	1.34E-09
UO2SO4(aq)	1.44E-15	5.99E-13	6.32E-13	9.18E-13	5.33E-13	3.90E-13	3.48E-13	2.50E-13	2.05E-13	9.73E-15	2.86E-15	2.85E-17	1.07E-18	9.75E-13	5.01E-13	4.01E-13	4.92E-13	2.76E-13	1.94E-13	5.19E-15	3.31E-15	2.02E-15
UO2H2PO4[+]	2.16E-16	3.63E-14	2.22E-14	1.03E-13	1.37E-13	9.36E-14	1.02E-13	6.18E-14	5.86E-14	1.14E-15	2.84E-18	2.49E-18	1.89E-16	1.11E-13	2.38E-13	1.46E-13	1.53E-13	6.02E-13	3.31E-14	4.72E-16	1.80E-16	1.19E-16
UO2Cl[+]	7.11E-18	2.27E-15	2.43E-15	6.66E-15	2.39E-15	2.00E-15	1.65E-15	1.20E-15	9.59E-16	4.29E-17	1.30E-17	1.70E-19	4.64E-18	2.84E-15	2.24E-15	1.77E-15	1.93E-15	1.10E-15	7.81E-16	2.27E-17	1.69E-17	1.10E-17
UO2(OH)4[2-]	9.86E-19	2.16E-17	2.31E-17	1.86E-17	1.31E-17	1.92E-17	2.09E-17	2.90E-17	7.70E-17	7.04E-17	6.30E-17	1.57E-17	8.01E-19	2.04E-17	1.26E-17	2.04E-17	3.05E-17	3.29E-17	7.42E-17	3.88E-16	7.74E-16	7.96E-16
(UO2)2(OH)2[2+]	9.14E-19	3.05E-14	3.48E-14	2.66E-14	1.96E-14	1.39E-14	1.10E-14	6.99E-15	1.06E-14	3.39E-16	6.79E-17	2.08E-20	6.06E-19	3.12E-14	1.77E-14	1.52E-14	2.27E-14	8.77E-15	9.66E-15	1.00E-15	9.88E-17	6.03E-17
UO2(SO4)2[2-]	1.78E-19	1.20E-16	1.25E-16	2.85E-16	1.07E-16	8.28E-17	7.86E-16	6.08E-17	4.37E-17	2.04E-18	4.95E-19	3.90E-21	1.20E-25	2.99E-16	9.99E-17	8.40E-17	1.10E-16	6.67E-17	4.11E-18	1.08E-19	5.66E-19	2.95E-19
UO2(H2PO4)2(aq)	1.16E-20	3.57E-18	8.61E-19	1.66E-18	1.10E-17	1.57E-17	8.74E-18	8.22E-18	6.50E-20	1.12E-20	5.42E-23	1.09E-20	9.10E-18	5.19E-17	2.53E-17	2.44E-17	7.34E-18	2.72E-20	2.01E-21	3.72E-21	2.28E-21	
(UO2)3(OH)5[+]	2.09E-21	3.43E-15	4.19E-15	2.76E-15	1.48E-15	1.27E-15	1.03E-15	7.59E-16	2.32E-15	1.83E-16	2.60E-22	1.38E-22	1.14E-21	3.39E-15	1.24E-15	1.41E-15	2.98E-15	1.04E-15	1.97E-15	2.86E-17	4.37E-17	2.51E-17
(UO2)3(OH)7[-]	8.42E-22	1.78E-16	2.18E-16	1.37E-16	6.40E-17	7.92E-17	7.39E-17	7.86E-17	3.99E-16	4.35E-16	9.79E-17	6.22E-22	4.57E-22	1.76E-16	5.61E-17	9.22E-17	2.24E-16	1.13E-16	3.54E-17	7.09E-17	1.72E-16	1.19E-16
(UO2)2OH[3+]	2.23E-22	1.41E-17	1.61E-17	1.22E-17	9.87E-18	5.81E-18	4.27E-18	2.26E-18	2.71E-18	2.32E-18	3.69E-21	1.25E-24	1.47E-22	1.47E-17	9.14E-18	6.56E-18	9.10E-18	2.90E-18	2.52E-18	7.06E-21	5.61E-21	3.11E-21
UO2Cl2(aq)	1.76E-23	5.70E-21	6.12E-21	5.13E-20	7.19E-21	5.88E-21	4.70E-21	3.14E-21	1.31E-22	3.38E-23	3.64E-25	9.20E-24	8.53E-21	6.56E-21	5.31E-21	5.57E-21	3.47E-21	2.16E-21	6.69E-23	4.69E-23	2.80E-23	
(UO2)3(OH)4[2+]	1.18E-23	2.25E-17	2.75E-17	1.82E-17	1.06E-17	7.57E-18	5.72E-18	3.50E-18	8.39E-18	1.78E-19	2.01E-20	1.09E-25	6.41E-24	2.35E-17	9.35E-18	8.89E-18	1.74E-17	5.04E-18	7.46E-20	3.59E-20	1.88E-20	
UO2H3PO4[2+]	1.00E-23	3.80E-21	2.32E-21	1.08E-20	1.57E-21	8.91E-21	9.02E-21	4.55E-21	3.39E-21	1.77E-23	3.49E-24	8.75E-24	1.17E-20	2.73E-20	1.40E-20	1.36E-21	4.45E-21	1.91E-21	7.36E-24	2.25E-24	1.36E-24	
(UO2)3(OH)5CO2[+]	2.76E-25	7.41E-18	8.96E-18	4.22E-18	3.35E-18	2.41E-18	1.75E-18	1.05E-18	2.86E-18	5.88E-20	6.78E-21	9.83E-26	1.94E-25	6.47E-18	3.06E-20	3.05E-20	5.77E-20	1.58E-20	2.60E-20	1.04E-20	1.41E-20	7.33E-21
(UO2)3O(OH)2(HCO3)[+]	2.23E-25	5.98E-18	7.22E-18	3.41E-18	2.70E-18	1.94E-18	1.41E-18	8.45E-19	2.31E-18	4.74E-20	5.47E-21	7.93E-26	1.56E-25	5.22E-18	2.46E-20	4.65E-18	1.28E-18	2.10E-18	8.39E-21	1.14E-20	5.91E-21	

(UO2)4(OH)7[+]	1.03E-25	6.44E-18	8.43E-18	4.79E-18	2.04E-18	1.77E-18	1.37E-18	9.69E-19	4.67E-18	2.46E-19	1.96E-20	1.84E-27	4.59E-26	6.70E-18	1.71E-18	2.16E-18	5.99E-18	1.56E-18	3.98E-18	2.18E-20	4.16E-20	2.05E-20
UO2(H2PO4)(H3PO4)[+]	1.21E-26	2.22E-24	7.75E-25	1.90E-23	3.94E-23	2.18E-23	2.90E-23	1.34E-23	9.82E-24	2.09E-26	2.87E-27	1.31E-29	1.14E-26	2.01E-23	1.23E-22	5.02E-23	4.50E-23	1.13E-23	3.25E-24	6.49E-27	9.54E-28	5.34E-28
(UO2)3(CO3)6[6-]	3.28E-29	1.09E-15	1.22E-15	7.51E-17	3.07E-16	3.39E-16	2.23E-16	1.68E-16	1.75E-15	4.00E-16	8.36E-17	1.39E-18	7.96E-29	2.97E-16	3.57E-16	7.08E-16	1.20E-15	3.45E-16	1.82E-15	1.16E-15	4.69E-16	2.81E-16
(UO2)11(CO3)6(OH)[2-]	4.93E-67	5.56E-38	1.08E-37	2.77E-39	1.99E-39	1.12E-39	3.99E-40	1.06E-40	1.36E-38	6.48E-43	5.37E-46	1.74E-62	2.44E-67	1.99E-38	1.56E-39	3.24E-39	3.83E-38	5.43E-40	1.01E-45	1.37E-45	1.15E-44	1.41E-45
U(CO3)4[4-]	0	1.31E-26	2.75E-26	6.01E-26	5.98E-24	5.00E-23	1.70E-22	1.35E-22	7.98E-20	1.14E-18	9.72E-19	3.95E-19	0	1.40E-25	7.11E-24	7.94E-23	3.70E-22	2.00E-22	8.92E-20	9.51E-19	2.59E-18	3.25E-19
U(CO3)5[6-]	0	5.73E-34	1.18E-33	1.57E-33	2.22E-31	2.27E-30	7.78E-30	7.18E-30	6.78E-27	3.41E-25	3.76E-25	1.10E-24	0	4.47E-33	2.76E-31	4.03E-30	1.88E-29	1.13E-29	7.68E-27	3.16E-25	1.28E-24	1.73E-25
U(NO3)2[2+]	0	4.36E-133	4.32E-134	1.71E-137	2.93E-143	3.18E-148	3.49E-150	3.58E-150	1.60E-159	1.95E-167	2.52E-167	9.01E-166	0	9.94E-138	7.26E-144	9.61E-148	4.05E-150	3.63E-150	1.76E-159	1.58E-166	4.31E-167	3.29E-164
U(OH)4(aq)	0	4.18E-15	9.30E-15	9.26E-14	2.36E-12	1.89E-11	7.68E-11	6.78E-11	2.15E-08	3.61E-07	2.78E-07	7.43E-10	0	1.00E-13	2.26E-12	1.99E-11	1.11E-11	7.68E-11	2.09E-08	2.01E-07	3.41E-07	4.40E-08
U(SCN)2[2+]	0	3.37E-233	3.84E-229	2.11E-215	5.56E-197	5.43E-188	4.72E-180	4.65E-181	3.30E-154	3.71E-143	1.27E-141	7.73E-153	0	2.36E-215	2.15E-197	2.89E-187	9.94E-180	8.15E-181	6.58E-154	6.61E-142	5.54E-141	1.24E-151
U(SO4)2(aq)	0	7.84E-36	1.70E-35	4.77E-34	6.52E-33	2.75E-32	9.70E-32	4.78E-32	4.11E-30	3.52E-31	7.36E-32	6.22E-35	0	5.12E-34	6.24E-33	2.87E-32	1.40E-31	5.43E-32	4.04E-30	1.93E-31	8.68E-32	5.68E-33
U[3+]	0	4.55E-51	1.46E-50	5.00E-49	9.31E-47	1.21E-45	8.17E-45	3.96E-45	8.63E-42	1.40E-41	6.35E-42	7.10E-41	0	5.37E-49	8.77E-47	1.27E-45	1.18E-44	4.43E-45	8.24E-42	7.82E-42	7.99E-43	
U[4+]	0	2.61E-36	5.78E-36	5.73E-35	2.09E-33	8.07E-33	2.44E-32	1.02E-32	1.25E-30	1.08E-31	3.34E-32	1.15E-34	0	6.67E-35	2.11E-33	9.14E-33	3.80E-32	1.23E-32	1.27E-30	6.47E-32	4.58E-32	4.07E-33
UCl[3+]	0	7.31E-39	1.62E-38	5.11E-37	7.06E-36	3.25E-35	9.83E-35	4.53E-35	4.53E-33	3.67E-34	9.62E-35	2.16E-37	0	2.32E-37	6.99E-36	3.07E-35	1.23E-34	4.40E-35	3.92E-33	2.11E-34	1.39E-34	1.13E-35
UF[3+]	0	3.51E-32	8.59E-32	8.11E-31	3.00E-29	1.09E-28	3.08E-28	1.24E-28	1.65E-26	1.50E-27	4.01E-28	1.12E-30	0	1.01E-30	3.04E-29	1.23E-28	4.73E-28	1.47E-28	1.59E-26	8.74E-28	4.60E-28	5.04E-29
UF2[2+]	0	2.17E-30	5.87E-30	5.22E-29	1.98E-27	6.79E-27	1.79E-26	6.85E-27	1.01E-24	9.55E-26	2.22E-26	5.44E-29	0	7.03E-29	2.00E-27	7.67E-27	2.70E-26	8.04E-27	9.22E-25	5.45E-26	2.15E-26	2.89E-27
UF3[+]	0	3.87E-30	1.15E-29	9.53E-29	3.75E-27	1.21E-26	2.96E-26	1.09E-26	1.78E-24	1.75E-25	3.55E-26	8.21E-29	0	1.39E-28	3.80E-27	1.37E-26	4.45E-26	1.26E-26	1.54E-24	9.80E-26	2.91E-26	4.83E-27
UF4(aq)	0	3.93E-31	1.29E-30	9.80E-30	4.04E-28	1.23E-28	2.79E-27	9.76E-28	1.79E-25	1.83E-26	3.23E-27	7.64E-30	0	1.56E-29	4.12E-28	1.42E-27	4.19E-27	1.13E-27	1.48E-25	1.02E-26	2.28E-27	4.66E-28
UF5[-]	0	8.87E-35	3.21E-34	2.21E-33	9.65E-32	2.78E-31	5.83E-31	1.94E-31	4.01E-29	4.26E-31	6.55E-31	1.71E-33	0	3.82E-33	9.86E-32	3.22E-31	8.70E-31	2.24E-31	3.13E-29	2.33E-31	3.99E-31	1.00E-31
UF6[2-]	0	1.21E-37	4.81E-37	2.97E-36	1.39E-34	3.78E-34	7.32E-34	2.32E-34	5.43E-32	5.97E-33	8.03E-34	2.51E-33	0	5.63E-36	1.43E-34	4.46E-34	1.10E-34	2.68E-34	4.04E-32	3.27E-33	4.28E-34	1.32E-34
UNO3[3+]	0	2.10E-84	9.83E-85	6.19E-86	4.87E-88	3.15E-90	5.75E-91	3.77E-91	8.79E-95	2.85E-99	1.80E-100	6.09E-100	0	5.08E-86	2.43E-88	5.82E-90	7.71E-91	4.15E-91	9.27E-95	6.26E-99	2.75E-99	2.26E-98
UO2(CO3)3[5-]	0	3.74E-25	5.52E-25	4.58E-25	5.32E-24	2.27E-23	4.44E-23	5.42E-23	3.36E-21	1.36E-19	1.54E-19	9.12E-20	0	8.78E-25	5.87E-24	3.23E-23	8.64E-23	7.34E-23	3.51E-21	1.01E-19	3.43E-19	1.34E-19
UO2(N3)2(aq)	0	2.86E-150	3.31E-149	1.60E-145	3.16E-143	5.78E-146	1.90E-143	2.27E-141	5.81E-143	9.08E-140	3.01E-142	0	6.10E-146	1.27E-144	3.57E-143	3.59E-143	4.76E-143	1.29E-140	3.06E-139	9.07E-139	1.97E-140	
UO2(N3)3[-]	0	1.69E-220	6.42E-219	2.26E-213	6.59E-210	6.17E-214	4.02E-210	6.44E-210	1.12E-206	1.24E-208	1.28E-203	2.10E-206	0	5.11E-214	5.42E-212	2.93E-211	8.72E-210	1.85E-209	9.15E-206	6.42E-203	3.71E-202	1.41E-204
UO2(N3)4[2-]	0	6.64E-293	8.29E-291	2.10E-283	9.12E-279	4.38E-284	5.65E-279	1.21E-278	2.61E-274	1.76E-276	1.21E-269	1.05E-272	0	2.82E-284	1.54E-281	1.61E-280	1.41E-278	4.77E-278	4.35E-273	9.01E-269	1.02E-267	6.76E-271
UO2(SCN)2(aq)	0	4.39E-211	2.41E-207	1.13E-194	7.87E-178	1.40E-169	3.30E-163	5.12E-163	2.96E-138	1.82E-127	7.21E-126	3.00E-136	0	1.19E-194	2.89E-178	7.03E-169	6.54E-162	8.47E-138	5.54E-138	3.02E-126	2.90E-125	5.18E-135
UO2(SCN)3[-]	0	1.06E-300	1.06E-300	4.80E-286	9.32E-261	2.64E-248	3.31E-237	2.49E-238	3.55E-201	2.48E-184	1.03E-181	2.38E-196	0	5.05E-286	2.14E-261	2.92E-247	7.75E-237	5.01E-238	9.34E-201	2.27E-182	7.66E-181	2.16E-195

U02(SO3)2[2-]	0	5.11E-64	2.30E-63	6.93E-61	2.71E-58	1.31E-56	2.25E-55	1.47E-55	4.28E-51	1.27E-49	5.76E-50	1.03E-53	0	6.95E-61	2.42E-58	1.29E-56	3.05E-55	1.57E-55	3.96E-51	6.67E-50	6.56E-50	7.75E-52
U02[+]	0	3.93E-14	6.05E-14	1.81E-13	8.76E-13	2.07E-12	3.80E-12	2.91E-12	5.07E-11	4.56E-11	2.38E-11	1.56E-13	0	1.94E-13	8.28E-13	2.16E-12	5.45E-12	3.25E-12	4.84E-11	2.48E-11	2.87E-11	8.72E-12
UO2ClO3[+]	0	1.18E-101	1.41E-102	2.52E-105	2.72E-110	4.56E-113	4.90E-115	4.59E-115	4.49E-122	1.25E-127	1.49E-128	5.68E-128	0	7.95E-106	1.86E-110	2.93E-113	4.16E-115	3.03E-115	2.60E-122	4.63E-128	1.35E-128	2.57E-126
UO2F[+]	0	3.57E-11	4.21E-11	3.46E-11	3.33E-11	2.20E-11	1.69E-11	1.07E-11	1.15E-11	5.73E-13	1.78E-13	2.89E-15	0	4.10E-11	3.21E-11	2.34E-11	2.45E-11	1.21E-11	1.05E-11	3.11E-13	1.86E-13	1.63E-13
UO2F2(aq)	0	1.10E-12	1.43E-12	1.08E-12	6.79E-13	4.84E-13	2.93E-13	3.50E-13	1.82E-14	4.91E-15	8.19E-17	0	1.40E-12	1.06E-12	7.31E-13	6.98E-13	3.28E-13	3.05E-13	9.75E-15	4.41E-15	4.75E-15	
UO2F3[-]	0	2.13E-15	3.05E-15	2.09E-15	2.23E-15	1.31E-15	8.67E-16	4.99E-16	6.73E-16	3.63E-16	8.54E-17	1.57E-19	0	2.95E-15	2.18E-15	1.43E-15	1.25E-15	5.58E-15	5.56E-15	1.93E-16	6.64E-17	8.79E-18
UO2F4[2-]	0	1.65E-19	2.60E-19	1.60E-19	1.82E-19	1.01E-19	6.18E-20	3.39E-20	5.19E-20	2.89E-21	5.94E-22	1.31E-23	0	2.48E-19	1.80E-19	1.13E-19	8.98E-20	3.80E-20	4.09E-20	1.54E-21	4.05E-22	6.59E-22
UO2N3[+]	0	2.50E-80	8.80E-80	5.79E-78	7.80E-77	2.79E-78	4.60E-77	4.10E-77	4.78E-76	1.41E-77	3.32E-76	2.41E-78	0	3.73E-78	1.53E-78	2.25E-77	7.63E-77	6.32E-77	9.37E-76	7.57E-76	1.16E-75	1.44E-76
UO2NO3[+]	0	2.54E-60	5.74E-61	3.14E-63	6.44E-67	7.56E-70	3.76E-71	3.89E-71	7.26E-71	1.30E-71	9.51E-81	1.87E-82	0	2.46E-63	3.08E-67	1.32E-69	4.77E-71	4.08E-71	7.29E-71	2.66E-81	1.32E-81	8.73E-80
UO2S2O3(aq)	0	1.23E-77	2.39E-76	1.03E-71	4.67E-66	9.81E-63	2.66E-60	1.02E-60	7.16E-52	9.85E-49	5.24E-49	1.52E-54	0	1.22E-71	5.00E-66	1.15E-62	4.34E-60	1.31E-60	8.12E-52	6.36E-49	7.28E-49	1.63E-52
UO2SCN[+]	0	2.36E-110	1.81E-108	3.70E-102	9.38E-94	1.05E-89	4.62E-86	1.48E-86	3.49E-86	1.90E-74	7.12E-69	5.80E-75	0	3.98E-102	5.58E-94	2.41E-89	7.86E-86	2.03E-86	4.69E-74	5.74E-69	1.58E-68	1.78E-73
UO2S03(aq)	0	6.73E-35	1.48E-34	2.47E-33	4.61E-32	2.68E-31	1.01E-31	6.69E-31	1.10E-28	1.33E-28	5.31E-29	7.98E-32	0	2.57E-33	4.25E-33	2.71E-31	1.41E-31	7.31E-32	1.04E-28	7.05E-29	6.16E-29	5.66E-30
UOH[3+]	0	1.03E-30	2.29E-30	2.31E-29	7.60E-28	3.51E-27	1.15E-26	5.81E-27	8.92E-25	2.89E-25	1.12E-25	3.22E-28	0	2.59E-29	7.45E-28	3.83E-27	1.72E-27	6.75E-27	8.82E-26	1.66E-25	1.45E-25	1.42E-26
USCN[3+]	0	8.44E-134	1.34E-131	3.15E-124	3.07E-114	1.88E-109	3.06E-105	6.23E-106	1.83E-91	1.80E-86	5.85E-86	8.16E-93	0	3.61E-124	1.94E-114	4.66E-109	5.57E-105	9.08E-106	2.62E-91	5.92E-86	1.44E-85	2.02E-91
USO4[2+]	0	8.82E-35	1.93E-34	3.30E-33	7.23E-32	2.91E-31	9.56E-31	4.35E-31	4.40E-29	3.80E-30	9.63E-31	1.41E-33	0	3.67E-33	7.10E-32	3.15E-31	1.42E-30	5.07E-31	4.40E-29	2.17E-30	1.21E-30	9.21E-32
Bioavailable	4.90E-10	7.83E-08	8.32E-08	6.09E-08	5.89E-08	5.41E-08	4.89E-08	4.26E-08	6.39E-08	2.94E-08	1.61E-08	3.50E-10	4.04E-10	7.17E-08	5.74E-08	5.92E-08	7.33E-08	4.89E-08	6.18E-08	1.63E-08	1.98E-08	1.68E-08
%	95.75	20.86	21.19	32.51	23.23	20.99	21.42	20.43	13.97	4.19	3.23	0.32	94.62	26.98	22.26	18.91	19.24	19.15	13.65	3.83	2.66	4.20
Not Bioavailable	2.18E-11	2.97E-07	3.10E-07	1.26E-07	1.95E-07	2.04E-07	1.79E-07	1.66E-07	3.93E-07	6.73E-07	4.82E-07	1.10E-07	2.30E-11	1.94E-07	2.00E-07	2.54E-07	3.08E-07	2.07E-07	3.91E-07	4.09E-07	7.24E-07	3.82E-07
%	4.25	79.14	78.81	67.49	76.77	79.01	78.58	79.57	86.03	95.81	96.77	99.68	5.38	73.02	77.74	81.09	80.76	80.85	86.35	96.17	97.34	95.80
ToT U	5.12E-10	3.76E-07	3.93E-07	1.87E-07	2.54E-07	2.58E-07	2.28E-07	2.08E-07	4.57E-07	7.03E-07	4.98E-07	1.10E-07	4.27E-10	2.66E-07	2.58E-07	3.13E-07	3.81E-07	2.55E-07	4.53E-07	4.25E-07	7.44E-07	3.99E-07

Table SI 7: BSAF and BCF for trace metals in May 2016 (BNL2).

pw	Sr	Mo	Cd	Cs	Ba	Pb	U	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As
BSAF																	
Upstream	0,188	0,733	3,017	0,034	0,189	0,105	0,065	0,015	0,044	0,04	0,101	0,092	0,173	0,064	2,82	3,268	0,281
Conduit	0,087	0,1	0,717	0,028	0,065	0,044	0,072	0,009	0,067	0,047	0,099	0,09	0,096	0,088	0,616	1,094	0,056
BCF (L/Kg)																	
Upstream	739	1947	10020	1524	4981	1962	2190	4747	2341	3734	188	518	858	1173	17303	20633	368
Conduit	49	160	11905	204	520	10523	2423	19990	64647	4889	106	15517	2684	1098	69098	19701	24168

Annexe 1 : Tableau des caractéristiques (capacité d'échange : CEC et sites de sorption) pour les quatre phases minérales (base de données Orano).

Phases minérales	Sites	Capacité d'échange ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Sites de surfaces
Quartz (Q)	>Silica-OH	12	>Silica-OUO2[+] >Silica-ONA >Silica-OUO2OH >Silica-O[-] >Silica-O(UO2)3(OH)5 >(Silica-O)2UO2
Kaolinite	Kaolinite-1(H) Kaolinite-2(H) Kaolinite-3(H) Kaolinite-4(H) Kaolinite-5(H) Kaolinite-6(H)	216 380 138 214 178 1.64	Kaolinite-1(Mg) Kaolinite-1(K) Kaolinite-1(Ca) Kaolinite-1(H) Kaolinite-1(UO2) Kaolinite-1(Na) Kaolinite-2(Ca) Kaolinite-2(K) Kaolinite-2(H) Kaolinite-2(UO2) Kaolinite-2(Na) Kaolinite-2(Mg) Kaolinite-3(H) Kaolinite-3(CaOH) Kaolinite-3(Na) Kaolinite-3(Mg) Kaolinite-3(UO2OH) Kaolinite-3(K) Kaolinite-4(H) Kaolinite-4(Na) Kaolinite-4(UO2) Kaolinite-4(CaOH) Kaolinite-5(CaOH) Kaolinite-5(H) Kaolinite-5(Na) Kaolinite-5(K) Kaolinite-6(Na) Kaolinite-4(K) Kaolinite-6(K) Kaolinite-6(H) Kaolinite-6(UO2)

			Montmor-Ca-1(H)
			Montmor-Ca-1-(Na)
			Montmor-Ca-1-(Ca)
			Montmor-Ca-1-(Mg)
			Montmor-Ca-1-(K)
			Montmor-Ca-2-(Ca)
			Montmor-Ca-2-(Na)
			Montmor-Ca-2-(Mg)
			Montmor-Ca-2-(K)
			Montmor-Ca-2(H)
		Montmor-Ca-1(H)	Montmor-Ca-2-(UO ₂)
		Montmor-Ca-2(H)	Montmor-Ca-3-(K)
Montmorillonite	Montmor-Ca-3(H)	0,23	Montmor-Ca-3-(UO ₂)
	Montmor-Ca-4(H)	0,25	Montmor-Ca-3-(Na)
	Montmor-Ca-5(H)	6,6 × 10 ⁻⁴	Montmor-Ca-3(H)
			Montmor-Ca-3-(Ca)
			Montmor-Ca-3-(Mg)
			Montmor-Ca-4-(K)
			Montmor-Ca-4-(Ca)
			Montmor-Ca-4-(Mg)
			Montmor-Ca-4-(Na)
			Montmor-Ca-4(H)
			Montmor-Ca-5(H)
			Montmor-Ca-5(K)

			>HFO(w)-OH
			>HFO(w)-O[-]
			>HFO(w)-OH ₂ [+]
			>HFO(s)-OH ₂ [2+]
			>HFO(w)-OCa[+]
			>HFO(s)-OH
HFO	>HFO(s)-OH	0,093	>HFO(w)-OHSO ₄ [2-]
	>HFO(w)-OH	3,745	>HFO(w)-OUO ₂ [+]
			>HFO(s)-O[-]
			>HFO(s)-OH ₂ [+]
			>HFO(w)-SO ₄ [-]
			>HFO(s)-OHUO ₂ [2+]

Annexe 2: *Poster presentation- Gold Coast – DGTconference 2017*

Bioavailability and bioaccumulation of Uranium in mining environments: a geochemical and biological approach

Husson A¹, Leermakers M², Descostes M³, Lagneau V¹

¹Geosciences and Geoengineering Research Department (HR), MINES ParisTech,
Fontainebleau, France

²Vrije Universiteit Brussel VUB, Department Analytical, Environmental and Geochemistry
(AMGC), Brussels, Belgium

³AREVA Mines - R&D Dpt., Tour AREVA, 1 Place Jean Millier, 92084 Paris La Défense,
France

Current environmental regulation is becoming more ecosystems-oriented. In this respect, the target for the given standards is the habitat's faunal biodiversity, meaning that the contaminant's bioavailability is taken into account. As the bioavailable fraction depends on the chemical speciation, it also varies with the geochemical conditions of the aquatic system (water composition and nature of sediments). For several elements EQS standards have been proposed for different environmental conditions. Sediment Quality Standard (SQS) have been proposed and are being evaluated for a number of elements. However, the bioavailable fraction in sediments is also dependant on geochemical factors and sediment mineralogy.

The objectives of the present study are to evaluate the mobility and potential bioavailability of Uranium using both a geochemical approach (total metals concentrations, sequential extraction techniques, pore water concentrations, Diffusive Gradients in Thin Films (DGT), speciation modelling) and a biological approach (accumulation of trace elements in the larvae of the nonbiting midge *Chironomus riparius*). This midge is widespread and can be found in almost all freshwater and brackish water environments, even at very low oxygen levels. Both field studies as well as laboratory experiments using specific mineral phases spiked with Uranium are conducted.

A field study was performed in the former Uranium mining site Bois Noir Limouzat in Loire, France. Sediments and *Chironomus riparius* were collected in river sediments upstream and downstream of the mining site as well as in iron oxide rich sediments of mine waters prior to treatment. The relationship between sediment characteristics and bioaccumulation of U was investigated.

Laboratory experiments are currently being performed on the bioaccumulation of Uranium in *Chironomus riparius* exposed to specific mineralogical phases (quartz, kaolinite, smectite, ferrihydrite) spiked with Uranium. During a ten days' exposure experiment, the uptake of Uranium in the chironomid larvae in function of time is investigated and DGT devices are deployed simultaneously. The relationship between uptake of U in the chironomid larvae, concentrations in sediment, overlying water, porewater and DGT will be presented.

Bioavailability and bioaccumulation of Uranium: From lab to modelling

Husson A.¹, Leermakers M.², Descostes M.³, Lagneau V.¹

¹Geosciences and Geoengineering Research Department (HR), MINES ParisTech,
Fontainebleau, France

²Vrije Universiteit Brussel VUB, Department Analytical, Environmental and Geochemistry
(AMGC), Brussels, Belgium

³AREVA Mines - R&D Dpt., Tour AREVA, 1 Place Jean Millier, 92084 Paris La Défense,
France

Introduction

Environmental regulations are becoming more and more ecosystems-oriented. In this respect, the habitat's faunal biodiversity is targeted, meaning that the contaminant's bioavailability is taken into account. As the bioavailable fraction depends on the chemical speciation, it also varies with the geochemical conditions of the aquatic system (water composition and nature of sediments). For several elements, Environmental Quality Standards (EQS) and Sediment Quality Standards (SQS) have been proposed for different environmental conditions in Water Framework Directive (WFD) context. For non-priority elements such as Uranium, EQS and SQS should be supplemented with national standards [1]. As the bioavailable fraction in sediments is dependent on geochemical factors and sediment mineralogy, it is important to investigate the role of sediment composition on the bioaccumulation of Uranium in benthic organisms.

In the present study, laboratory experiments were performed on the bioaccumulation of Uranium in the larvae of the nonbiting midge *Chironomus riparius* exposed to specific mineralogical phases. This widespread midge is often used in biomonitoring programs and can be found in almost all freshwater and brackish water environments, even at very low oxygen levels. A geochemical approach will focus on the chemical speciation by means of different techniques: total metal concentrations, pore water concentrations, Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) and speciation modelling. Using the geochemical model (CHESS [2] developed at MINES ParisTech) chemical speciation and sorption capacity are obtained and this allows us to estimate the bioavailable fraction based on IRSN proposition [3] for bioavailable Uranium species.

Materials and methods

A Uranium spike on synthetic sediment was performed using uranyl nitrate hexahydrate (IBI labs®). 100 ml of this wet sediment was exposed in 600 ml beakers with 400 ml of FOS water [4, 5]. Labile Uranium concentration are measured using passive sensors (DGT in thin films), whereas the biological uptake of Uranium is measured using a bioindicator, namely *Chironomus riparius*.

Chironomus riparius exposed at four kinds of mix mineralogy (Quartz (Q) pure, 10% Kaolin/ 90% Q, Smectite/ 90% Q, 10% Ferrihydrite (FOH)/ 90% Q) and a mixture of the 4 mineral phases (3.3% Kaolin/ 3.3% Smectite/3.3% (FOH) and 90% Q) spiked with Uranium at two different concentration levels with one control (C0 for control, C1 = 100 ppm and C2 = 300 ppm). Experimental design is represented in Fig 6. Biological and DGT exposures are performed respectively in triplicate and duplicate.

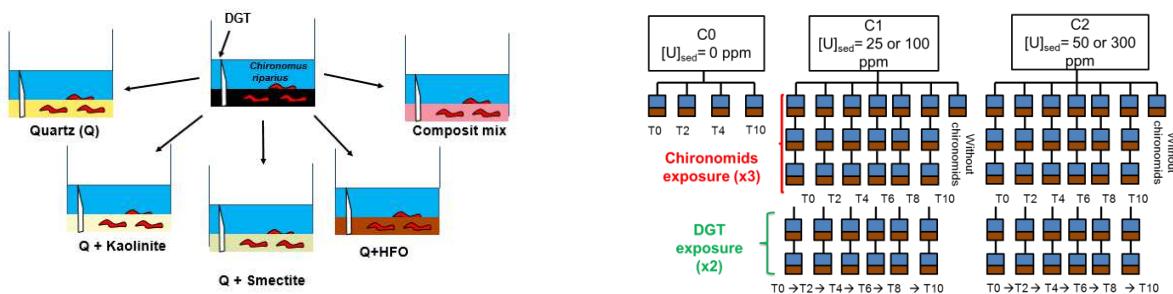


Fig 6: Exposure set-up and distribution for the 5 mineral phases.

Results and discussion

Adsorption of Uranium on mineral phases and bioaccumulation

Fig 7 shows the porewater concentrations in the spiked sediments and demonstrate the large differences in sorption behaviour of the different mineral phases. Sediment to porewater partition coefficients (K_D) range from 10 L/Kg for quartz to 60000 L/Kg for FOH. After a 10 days exposure, the highest Biota Sediment Accumulation Factor (BSAF) is found for quartz (11), followed by Ferrihydrite (9) and Smectite (8) and is the lowest for the mixed composite sediment (1) (Fig 8). Bioconcentration factors (BCF) vary from 50-80 L/kg for quartz, kaolin and smectite, but increase to 300000 L/Kg for FOH. Possible ingestion of highly enriched FOH particles need to be considered. DGT labile Uranium porewater concentrations account for 70-

100 % of the Uranium in porewater for all mineral phases except the quartz, where C_{DGT} only accounts for 10% of U in porewater. Uranium accumulation on the DGT units is correlated with the accumulation in the chironomids.

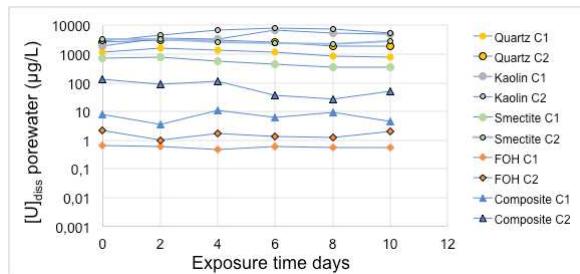


Fig 7: Concentrations of Uranium in the porewater of spiked mineral phases: aimed spike levels: C1= 25 µg/g for quartz and 100 µg/g for other minerals; C2= 50 µg/g for quartz and 300 µg/g for other minerals.

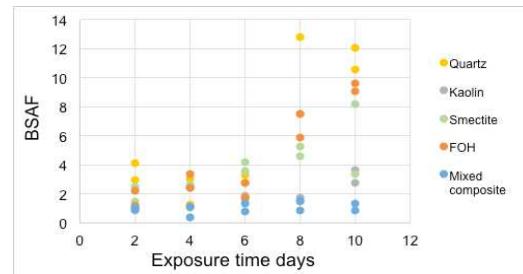


Fig 8: Biota Sediment Accumulation factors for the accumulation of U in chironomid larvae exposed to mineral phases spiked with Uranium.

Sorption mechanisms and chemical speciation

A chemical speciation code (CHESS) was used to model the experiments and quantify the geochemical speciation. Given the physico-chemical composition of water and sediments, CHESS computes the chemical speciation of Uranium in each case individually. The impact of sorption is particularly observed, with sorption capacities ranked as follow: HFO > Composite > Smectite > Kaolinite > Quartz. These results can be treated using the IRSN proposition [3] for the Uranium, with four bioavailable Uranium species: UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , $UO_2CO_3(aq)$ and $UO_2(OH)_2(aq)$.

Conclusions

Mineralogy was shown to have an impact on Uranium concentration in water and therefore on bioavailability. A correlation between DGT and chironomids mass accumulation during 10 days exposure was observed. Using the results of the laboratory experiments, modeling of the speciation of U in water, distribution between dissolved and solid phase and uptake by biota is performed by CHESS and relationship between sediment mineralogy and bioavailability will be assessed. The resulting geochemical models could be a useful tool to apply to the management of U mining sites, in particular, former mining sites.

References

- [1] EC 2008. Directive 2008/105/CE du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau. Journal officiel de l'Union européenne. L 348/85.
- [2] De Windt L., van der Lee J., Schmitt J.-M. 10 juil. 2005. Modélisation en géochimie des eaux - Concepts et applications en environnement. France. Techniques de l'ingénieur AF6530. 18 p.
- [3] Beaugelin-Seiller, K., Garnier-Laplace, J., Gilbin, R. et Février, L. 2009. Prise en compte de l'influence de la spéciation chimique de l'Uranium dans l'analyse de ses effets écotoxiques. Développement méthodologique et application au cas du Ritord. France. IRSN, rapport DEI/SECRe/2009-038, 52p.
- [4] Dabrin A., Durand C. L., Garric J., Geffard O., Ferrari B. J. D. et Coquery M. 2012. Coupling geochemical and biological approaches to assess the availability of cadmium in freshwater sediment. France. *Science of the Total Environment*. 424: 308-315.
- [5] Crawford, S.E., Liber, K. 2015. Effects of clay minerals and organic matter in formulated sediments on the bioavailability of sediment-associated Uranium to the freshwater midge, *Chironomus dilutus*. Canada. *Science of the Total Environment* 532 821-830.

Acknowledgement – The authors thank to IRSTEA Lyon (Nicolas Delorme, Laura Garnero and Marc Babut) for scientific discussions and implication in *Chironomus* farming.

RÉSUMÉ

La directive cadre européenne sur l'eau initiée en 2000 a permis d'établir de nombreuses normes de qualité environnement au cours des 18 dernières années pour les composés issus de l'activité anthropique. Cependant la présence naturelle de l'uranium dans l'environnement ainsi que sa réactivité complique la construction des normes. Le transfert de l'uranium entre le sédiment, l'eau et le compartiment biologique est un sujet complexe. En effet, le passage de l'uranium au travers de la membrane cellulaire peut être lié à la composition minéralogique ainsi qu'aux paramètres physico-chimiques. L'objectif de cette étude est d'apporter des fondements scientifiques autour de ces différents paramètres et de déterminer ainsi leur impact sur l'accumulation. De cette façon, la future définition de ces nouvelles normes (NQE) prend en compte la notion de biodisponibilité des contaminants. L'impact fort de phases minéralogiques telles que la ferrihydrite est démontré tant en contexte post-mines qu'au sein d'expérimentations en laboratoire par opposition au quartz dont la capacité de sorption est faible. Une corrélation est notée entre l'accumulation obtenue par un bioindicateur. «*Chironomus riparius*» et celle mesurée par un système de capteurs passifs intégratifs nommés DGT. Cette corrélation est liée à la présence d'espèces potentiellement biodisponibles telles que $\text{UO}_2\text{OH}_2(\text{aq})$, dont l'abondance est obtenue par des calculs de spéciation. Ces premières conclusions permettent de donner les fondements scientifiques afin d'alimenter le débat autour de la construction des normes de qualité environnement.

MOTS CLÉS

Uranium, Biodisponibilité, Bioaccumulation, Chironomus, DGT, Modélisation

ABSTRACT

The European Water Framework Directive introduced in 2000 has allowed to establish numerous quality environment standards for the last 18 years for compounds stemming from anthropic activity. However, the natural presence of uranium in the environment as well as its reactivity complicates the construction of standards. The transfer of uranium between sediment, water and the biological compartment is complex. Indeed, the passage of uranium through the cellular membrane can depend on the mineralogical composition as well as on the physico-chemical parameters. The objective of this study is to bring scientific foundations around these various parameters and hence to determine their impact on the accumulation. This way, the future definition of these new standards (NQE) takes into account the notion of bioavailability of contaminants. The strong impact of mineralogical phases such as ferrihydrite is both demonstrated in a post-mining context as well as within experiments in laboratory, as opposed to the quartz whose sorption capacity is low. A correlation is noted between the accumulation obtained by bioindicator «*Chironomus riparius*» and the one measured by a system of integrative passive sensors called DGT. This correlation is linked to the presence of potentially bioavailable species such as $\text{UO}_2\text{OH}_2(\text{aq})$, whose abundance is obtained by speciation calculations. These first conclusions give scientific foundations to feed the debate around the construction of the environment quality standards.

KEYWORDS

Uranium, Bioavailability, Bioaccumulation, Chironomus, DGT, Modelling