



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT)

Présentée et soutenue par :

Alicia Cuvier

le 6 novembre 2015

Titre :

**Accumulations et sources de l'uranium, de ses descendants et des
éléments traces métalliques dans les zones humides autour des anciens
sites miniers uranifères**

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDU2E : Hydrologie, Hydrochimie, Sol, Environnement

Unité de recherche :

Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle (EcoLab) - UMR 5245

Directeurs de Thèse :

Gaël Le Roux, chargé de recherche CNRS (EcoLab), directeur

Laurent Pourcelot, ingénieur-chercheur IRSN, co-directeur

Jury :

M. B. Grambow, professeur, Université de Nantes, Rapporteur

M. J. Garcia-Orellana, maître de conférences, Université de Barcelone, Rapporteur

M. F.P. Carvalho, professeur, ITN, Portugal, Examineur

Mme A. Probst, Directrice de recherche CNRS, EcoLab, Examinatrice

Mme Maritxu Guiresse, professeur, INPT- ENSAT, Présidente du Jury

Remerciements

Et voici venue l'heure de conclure une aventure de trois ans...

Je souhaiterais tout d'abord remercier mes deux directeurs de thèse Gaël Le Roux et Laurent Pourcelot, pour m'avoir permis de réaliser ce projet, m'avoir écoutée, suivie et conseillée tout au long de ces trois années et pour avoir répondu à mes (nombreuses) questions plus ou moins pertinentes.

Le développement de la partie analytique de ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de nombreuses personnes. Je souhaiterais remercier en particulier :

Anne et Jean-Luc Probst pour m'avoir permis de réaliser un stage à l'unité ABTE de Caen afin d'acquérir la technique d'extraction séquentielle, ainsi que pour leur disponibilité vis-à-vis de mes fréquentes sollicitations et leurs nombreux conseils. Un grand merci à Anne Probst en particulier pour ses corrections et ses suggestions pertinentes.

Les membres actuels et passés de l'unité ABTE et plus particulièrement Lydia Leleyter, Fabienne Baraud, Mélanie Lemoine et Hakim Hamdoun, pour leur accueil chaleureux, leur soutien et leur investissement tout au long de ces trois ans.

Un énorme merci à Marie Jo Tavella qui m'a énormément aidée pour différentes choses y compris les attaques en salle blanche, et surtout pour la réalisation des protocoles d'extraction séquentielle. Merci également à Virginie Payre pour son aide occasionnelle mais efficace.

Les membres de l'équipe de la salle blanche du GET et de la plateforme analytique de l'OMP et en particulier Jonathan Prunier, pour ses conseils, sa disponibilité et son temps, pour les attaques acides, les séparations chimiques et les longues séquences d'analyses ICP-MS.

Les membres de l'équipe d'analyse minéralogique du GET et en particulier Damien Guillaume pour ses conseils sur l'analyse des profils minéralogiques et Thierry Aigouy pour les longues heures passées à traquer l'uranium invisible.

Les membres du LAFARA et plus spécifiquement Pieter van Beek et Marc Souhault pour l'analyse par spectrométrie gamma des solutions d'extraction séquentielle et leur aide pour le dépouillement et la compréhension des données.

Côté IRSN, je souhaiterais remercier tout d'abord l'équipe du SIAR et en particulier Fabien Panza, Benjamin Foissard, Stéphane Defour et Elise Crosland pour la découverte des bienfaits de MARCASSIN et accessoirement des joies de la ballade en quad. Un énorme merci à toi Fabien pour ton investissement dans le traitement des données et l'obtention de ces jolies cartes !!! Je remercie également toute l'équipe du LMRE et en particulier Xavier Cagnat pour l'ensemble des mesures d'activité effectuées sur les nombreux échantillons, ainsi que les conseils et les suggestions. Enfin un grand merci à l'équipe du LERCM de Cadarache pour leur accueil chaleureux et leur bonne humeur lors de mes (trop rares !) visites et surtout David Mourier, qui s'est occupé de la préparation des échantillons.

Parmi les doctorants et postdoctorants d'Ecolab je voudrais remercier plus spécifiquement Adrien Claustres, Maxime Enrico, Steve Pratt et Sophia Hansson pour leur aide sur le terrain et en manip, et leurs diverses suggestions.

Merci également à Annick pour son aide multiple et sa bonne humeur...

Un grand merci à Samuel pour ses post-it, ses gâteaux au chocolat plus ou moins fondants, ses fleurs et sa bonne humeur qui sont malheureusement partis trop vite à mon goût...

Un énorme merci à ma famille pour m'avoir soutenue et supportée au cours de ce loooooooooong parcours scolaire puis universitaire et plus particulièrement durant ces trois dernières années. Un grand merci à Guillaume pour avoir accepté de quitter le soleil de Provence pour la pluie orléanaise afin de me soutenir (mais qui s'est malheureusement arrêté en cours de route).

Enfin je souhaiterais remercier les rapporteurs et les examinateurs, qui ont accepté de juger ce travail de thèse.

Liste des tableaux

Chapitre 1:

Tableau 1-1: Composition géochimique et déséquilibre au sein de la chaîne de l'U-238 de différents minerais d'uranium.

Tableau 1-2: Composition géochimique des résidus solides d'extraction ou de traitement dynamique ou statique de différents pays (modifié d'après Abdelouas 2006).

Tableau 1-3: Activités massiques et déséquilibres des principaux radionucléides de la chaîne de décroissance de l'U-238 dans les résidus solides de traitement (statique et dynamique).

Tableau 1-4: Activités massiques et déséquilibres des principaux radionucléides de la chaîne de décroissance de l'U-238 dans les effluents miniers et les eaux d'exhaure.

Tableau 1-5: Activités massiques et déséquilibres des principaux radionucléides de la chaîne de décroissance de l'U-238 dans les boues de traitement (minerai et effluents miniers).

Tableau 1-6: Activités massiques et déséquilibres des principaux radionucléides de la chaîne de décroissance de l'U-238 dans des sédiments de surface (0-10 cm) de ruisseaux, de rivières, de lacs ou de barrages, potentiellement impactés par des activités minières.

Tableau 1-7: Activités massiques et déséquilibres des principaux radionucléides de la chaîne de décroissance de l'U-238 dans des sols de surface (0-10 cm) potentiellement impactés par des activités minières, la présence de gisements uranifères non exploités ou des sols naturellement enrichis.

Chapitre 2:

Tableau 2-1 : Concentration moyenne en uranium et en thorium du matériel de référence BCR 701 pour chaque étape, calculée à partir de 4 séries d'extractions réalisées à des périodes différentes. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux coefficients de variations (exprimés en %) des concentrations autour de la valeur moyenne calculée (nm = non mesuré).

Chapitre 3:

Tableau 3-1: Protocoles d'extraction séquentielle des éléments traces métalliques communément utilisés dans la littérature.

Article: Estimating the availability of metals: comparison of four popular chemical extraction procedures

Table 1: Chemical composition in mg.kg⁻¹ of dry soil of CRM 701 and recovery percentages calculated for both sequential extraction procedures.

Table 2: Comparison between the certified concentrations of the BCR-701 reference material for Cd, Cr, Cu, Ni Pb and Zn (mg.kg⁻¹) (Pueyo *et al.* 2001) and the concentrations measured in this study, from the modified sequential extraction procedure of Rauret *et al.* (1999). The labile fraction is the sum of the acido-soluble + reducible + oxidizable ones (n.a. = not available).

Table 3: Comparison between Pb-extraction of the four leaching procedures.

Table SI-1: Concentrations of major and trace elements extracted at each step of the sequential procedure of Leleyter and Probst (1999) and during both single leaches (HCl and EDTA). Values are expressed in mg.kg⁻¹ of dry soil. Uncertainties correspond to the standard deviation calculated from the triplicates and are given at 1 sigma.

Article: Comparaison de la répartition de l'uranium entre les sols contaminés et non contaminés de Bertholène

Table 1: Sequential extraction performed according to the procedures of Rauret *et al* (1999) and Leleyter and Probst (1999).

Table 2: Concentrations of uranium (expressed in mg.kg⁻¹ of dry soil) measured in the extracted fractions according to (a) the procedure of Leleyter and Probst (1999) and (b) the procedure of Rauret *et al* (1999).

Table SI-1: Concentrations of major elements extracted at each step of the sequential procedure of Rauret *et al* (1999) and in the corresponding step of the procedure of Leleyter and Probst (1999). Values are expressed in mg.kg⁻¹ of dry soil. Uncertainties correspond to the standard deviation calculated from the triplicates and are given at 1 sigma.

Chapitre 4:

Article: Uranium decay daughters from isolated mines: accumulation and sources

Table 1: Measured radionuclides and parameters of the measurements performed by MARCASSIN and fixed in situ HPGe gamma spectrometers. The higher accuracy of MARCASSIN and fixed in situ spectrometer is for P1 and the lowest one is for P4.

Table 2: Comparison between the total activities (expressed in Bq) measured in the solid sample, in the solution from the total attack and deduced from summing of all sequential

fractions. Activities were calculated for a mass of soil of 1g. Standard deviation corresponds to the uncertainty of measurement and refers to 2sigma standard deviation.

Table 3: Mass activities obtained from the different measuring instruments. Measurement points are presented in figure 2. When in situ measurement is associated with soil sampling in order to validate the activity, the name of the sample is indicated in brackets. Sample activities are expressed for fresh weight of soil. Uncertainties refer to 2sigma standard deviation (n.m. = not measured, MDA = minimal detected activity).

Table 4: Mass activities and activity ratios of radionuclides in samples taken around the mining site of Bertholène. All the activities are expressed in Bq.kg⁻¹ and uncertainties refer to 2sigma standard deviation.

Table A2-1: Main mineral phases encountered in soil and sediment samples using XRD (a) and SEM/EDS (b) techniques. Quartz is present in all samples and the main diffraction pic of quartz ($2\theta=30.947^\circ$) is used as reference to estimate in first approximation the abundance of the different mineral phases. The meaning of the used symbols is: _ = not encountered, + = encountered only as traces, X = 0-5% of abundance, XX = 5-10% of abundance and XXX = 10-25% of abundance

Table A3-1: Total digestion and sequential extraction protocols performed on the samples (modified from Rauret et al 1999 (LAF = LAFARA (Toulouse), ALS = ALS (Sevilla, Spain)). LBGS* = Low Background Gamma Spectrometry was performed on the contaminated soil only.

Table A3-2: Validation of the BCR sequential extraction procedure performed on the CRM BCR-701 reference material for Cd, Cr, Cu, Ni Pb and Zn (mg.kg⁻¹). Concentrations are means of six determinations.

Table A3-3: concentrations of Al, Fe, Ba and Ca (g.kg⁻¹) measured in bulk sample and distribution of those elements (%) between each sequential fraction. Values are reported for the contaminated soil Minav2-2 only.

Chapitre 5:

Article: Trace elements and lead isotopes in soils and sediments affected by uranium mining

Table 1: Analyses performed on soils, sediments and plants samples. The reagents used, the measuring devices, the measured elements and the location of measurements are also specified (OMP = GET (OMP, Toulouse); ALS = ALS (Sevilla, Spain)). Sequential extractions are performed following the protocol of Rauret et al. (1999).

Table 2: Concentration in major and trace elements measured in bulk samples (soils and sediments). Values are in % for Al, Ca, Mg, P, Fe, Ti, Mn, S and Ba and in mg.kg⁻¹ for the others elements. P3₂₅₋₃₅ is the deepest layer of the soil profile taken in P3 (see figure 1).

Table 3: Concentration in mg.kg⁻¹ (based on the weight of dry sample) and average distribution of each element (expressed in % of the total and normalized to 100) measured in each leachate. R% is the percentage of recovery calculated from total concentrations. Lead isotope ratios measured in each sequential leachate of the uncontaminated and the U-contaminated samples are also indicated. For the downstream sediment, values of the residual fraction of each replicates are given.

Table SI-1: Validation of the BCR sequential extraction procedure performed on the CRM BCR-701 reference material for Cd, Cr, Cu, Ni Pb and Zn (mg.kg⁻¹). Concentrations are means of six determinations.

Table SI-3: Pearson correlation coefficient values (r and R²) between Ti and different trace and rare earth elements calculated from all the layers of the U-contaminated soils profiles (n = 20) (P8, P13, P1, P2 and P10). Significant correlation coefficients (p < 0.05) are highlighted in red.

Tableau 4: Concentrations des éléments majeurs et traces et valeurs des rapports isotopiques du plomb de la fraction dissoute (<0.22 µm) de l'eau échantillonnée en amont et en aval du ruisseau des Balaures (voir la figure 2-9 pour la localisation). Les concentrations en carbone organique dissous (COD), SO₄, Na, Mg and Ca sont exprimées en mg.l⁻¹ et toutes les autres en µg.l⁻¹. La limite de détection ICP-MS (LD) est égale à 0.01 µg.l⁻¹. Les coefficients de distribution entre la fraction dissoute des eaux aval (fraction<0.22 µm) et les sédiments aval sont également calculés et comparés avec les données disponibles dans la littérature (n.a. = non disponible).

Chapitre 6:

Tableau 1: Suivi des émissions atmosphériques de radon et de particules radioactives dans l'environnement de la mine de Bertholène entre 1991 et 2013.

Tableau 2: Concentrations des éléments majeurs et des éléments traces métalliques et rapports isotopiques du plomb mesurés le long du profil de tourbe de la Source Captée.

Tableau A1 : Coefficients de corrélation des concentrations totales le long du profil de tourbe (0-100 cm).

Tableau A2 : Coefficients de corrélation des concentrations totales entre 21 et 100 cm de profondeur.

Tableau A3 : Coefficients de corrélation des facteurs d'enrichissement entre 0 et 100 cm de profondeur.

Tableau A4: Activités des radionucléides et âges C-14 et P-210 (crs) déterminés pour les profondeurs de tourbe analysées.

Conclusions générales:

Tableau 1: Synthèse des travaux de thèse.

Annexes :

Tableau A-2-1 : Certification de l'attaque totale des échantillons Minav2 (5-10 cm), Minav3 (5-10 cm), Minav11, Minav12, Minav13 (5-10 cm) < 2 mm et Minav13 (5-10 cm) < 0.05 mm par minéralisation micro-ondes puis attaque acide au GET.

Tableau A-2-2: Pourcentage de recouvrement de l'attaque réalisée en salle blanche du GET sur les bulks des échantillons Minav2 (5-10 cm), Minav3 (5-10 cm), Minav11, Minav12, Minav13 (5-10 cm) < 2 mm et Minav13 (5-10 cm) < 0.05 mm, en utilisant les concentrations fournies par ALS comme référence.

Table A-2-3 : Certification des attaques totales réalisées sur les tourbes, via l'analyse des matériaux de référence NJV 94-1, 94-2 et NIMT (les déviations standards sont données à 2 sigma et correspondent aux incertitudes de mesure).

Table A-2-4 : Certification des extractions séquentielles réalisée sur le matériau de référence BCR-701 pour Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn pour n = 12 répliqués (3 répliqués par série d'extraction). Les déviations standards correspondent aux écarts types calculés sur l'ensemble des extractions.

Table A-2-5 : Certification de l'attaque totale des résidus, indiquée par le matériau de référence SRM 2709a, pour n = 8 répliqués (2 répliqués par série d'attaque). Les déviations standards correspondent aux écarts types calculés sur l'ensemble des attaques.

Liste des figures

Introduction générale:

Figure 1 : Identification des principaux objectifs de la thèse

Chapitre 1:

Figure 1-1: les trois chaînes de décroissance naturelles

Figure 1-2: Localisation des mines d'uranium et des sites de traitement du minerai en France (modifiée d'après IRSN 2009).

Figure 1-3: Bilan du déséquilibre radioactif U-238/Ra-226 observé dans le minerai, les émissions atmosphériques et les différents résidus d'une mine d'uranium.

Figure 1-4: Compilation non exhaustive du rapport d'activité Ra-226 / U-238 mesuré dans des sédiments de ruisseaux, de rivières, de lacs ou de barrages impactés par des rejets de déchets des mines d'uranium (d'après le tableau 1-6) et des différents types de résidus (tableaux 1-3, 1-4, 1-5).

Figure 1-5: Compilation non exhaustive du rapport d'activité Ra-226 / U-238 mesuré dans des sols de surface (0-10 cm) potentiellement impactés par l'activité minière. Les données des différents types de résidus sont celles fournies dans les tableaux 1-3, 1-4, celles des sols dans le tableau 1-7.

Chapitre 2:

Figure 2-1: Contexte géologique et hydrologique simplifiée de la zone d'étude (source InfoTerre <http://infoterre.brgm.fr/viewer/MainTileForward.do#>).

Figure 2-2: Rose des vents enregistrée à la station météorologique de Millau pour la période 1964-1993.

Figure 2-3: Coupe décrivant le contexte géologique de la minéralisation de Bertholène (Cadoret, 2010).

Figure 2-4: Schéma présentant les étapes de pré-concentration de l'uranium par lixiviation statique sur le site de Bertholène (modifié d'après Cadoret 2010).

Figure 2-5: Schéma du traitement des effluents et des eaux d'exhaure à Bertholène (modifié d'après Humbert, 1986).

Figure 2-6: Schéma montrant le devenir des boues issues du traitement des eaux d'exhaure du site de Bertholène entre 1995 et 2001 (modifié d'après Cadoret (2010)).

Figure 2-7: Présentation du site minier à la fin de l'exploitation (1994) et à la fin des travaux de réaménagement (1996) (source : photos AREVA NC – Bessines / DAM Cadoret, 2010).

Figure 2-7: Présentation de l'outil MARCASSIN (modifiée d'après Panza 2012).

Figure 2-8: Présentation du dispositif de mesure par spectrométrie gamma *in situ* fixe.

Figure 2-9: Localisation et nature des échantillons prélevés en amont et en aval du site minier (modifié d'après Cuvier *et al*, submitted).

Figure 2-10: Localisation des deux carottes de tourbes (Mas Berthier et Source Captée), prélevées en amont du site minier.

Figure 2-11: Répartition de la taille de grain déterminée par granulométrie laser dans la fraction] 0.2 mm – 0.05 mm] du profil de sol Minav13 (profondeur 5-10 cm).

Figure 2-12: Graphique présentant la comparaison entre les concentrations des sols et des sédiments mesurées par ALS en fonction des concentrations calculées à partir de l'activité massique de l'U-235 mesurée par spectrométrie gamma.

Figure 2-13: Graphique présentant la comparaison entre les masses en U-238 calculées à partir de l'activité massique de U-235 mesurée par spectrométrie gamma et celles calculées à partir des concentrations en uranium total mesurées par ICP-MS, pour $m = 0.49$ g d'échantillon de sol contaminé.

Figure 2-14: Protocole de séparation et de purification de l'uranium (modifié d'après Prunier 2008).

Figure 2-15: comparaison des concentrations en U-238 (U-total) mesurées par ICP-MS et par MC-ICP-MS (Neptune), après séparation chromatographique.

Chapitre 3:

Article: Estimating the availability of metals: comparison of four popular chemical extraction procedures

Figure 1: Comparison between 1a) the total labile fractions from single and sequential extractions, 1b) the acido-soluble + reducible fractions of both sequential procedures and the Flab-HCl, 1c) the reducible + oxidizable fractions of both sequential procedures and the Flab-EDTA and 1d) the acido-soluble + oxidizable fractions of both sequential procedures) and the Flab-EDTA, (R = Rauret and L = Leleyter and Probst. Uncertainties are calculated from the triplicates and are given to 1 sigma.

Figure 2: Comparison between a) the extracted percentages of the acido-soluble fraction of the procedure of Rauret (R) and the water-soluble (L1) + exchangeable (L2) + acido-soluble (L3) fractions of the procedure of Leleyter and Probst (L), b) the total reducible fraction of the procedure of Rauret (SEP-R) and the Mn-oxides (L4a) + amorphous Fe-oxides (L4b) + crystalline Fe-oxides (L4c) fractions of the procedure of Leleyter and Probst (SEP-L) and c) the oxidizable fractions of both procedures. Uncertainties are calculated from the triplicates and are given to 1 sigma.

Figure 3-1: Comparaison du partitionnement des éléments traces métalliques (en % du poids sec) entre les deux procédures d'extraction séquentielle (R = Rauret et L = Leleyter et Probst), pour a) le sol de référence et b) le sol contaminé (les écarts types correspondent à une déviation standard de 1 sigma).

Figure 3-2: Comparaison de la distribution des éléments traces métalliques entre le sol de référence (R) et le sol contaminé (C) suivant le protocole de Leleyter et Probst.

Article: Comparaison de la répartition de l'uranium entre les sols contaminés et non contaminés de Bertholène

Figure 1: Comparison of the distribution of major elements (expressed in %) determined from both procedures (L = Leleyter and Probst 1999 and R = Rauret et al 1999), a) for the uncontaminated soil and b) for the U-contaminated soil. See text for the correspondence between the procedures.

Figure 2: Comparison of the distribution of uranium determined from both procedures a) for the uncontaminated and b) for the U-contaminated soil.

Figure 3: U-234/U-238 isotopic ratios of the four sequential leachates of the contaminated and the uncontaminated soil, from the procedure of Rauret. Uranium isotope ratios of total sample of the uncontaminated soil (UNC-tot), the U-contaminated soil (U-C-tot) and the downstream sediment are also given.

Chapitre 4:

Article: Uranium decay daughters from isolated mines: accumulation and sources

Figure 1: Location of the former uranium mine of Bertholène, the screening zone and the main downstream studied area. Colored circles show the dose rate values (nSv.h⁻¹) recorded during the first acquisition with MARCASSIN. Locations of sampling points P1 and P4

associated with in situ gamma spectrometry measurements, of sampled sediments (Minav-9, -11 and -12) and sampling soil profiles (Minav-1, -2, -8 and -13) are also reported.

Figure 2: Maps of mass activity (Bq.kg^{-1}) from mobile gamma spectrometry (MARCASSIN tool) for K-40, Pa-234m, U-235 and Bi-214 for the Bertholène site. First maps were reprocessed during data treatment phase using circles of 5 m edge. Green squares localize the in situ measurement points.

Figure 3: Distribution of the grain size in function of depth and distribution of the activity of different radionuclides in function of the grain size and the depth for the contaminated soil profile Minav-13.

Figure 4: Activity ratios of Bertholène topsoil (0-10cm) and surface sediments samples. Literature data are from the studies of Carvalho *et al.* (2007, 2014). Note the logarithmic scales for x and y axis. The variation range of the Th-230/Ra-226 ratio of downstream waters of the Balaures stream is not known.

Figure A1-1: Comparison of the measurements of Rn-222 activity in the contained enclosure with and without airtight aluminum packet (modified from Barker *et al.* 2015).

Figure A2-1: Particle of barium sulfate with clay cover found in the contaminated sample (shown by the white arrow) and EDS-spectrum associated.

Figure A3-1: Total uranium (a), thorium (b) and others radionuclides (c) distribution in function of different phases of soil and sediment obtained from sequential extraction. Total concentrations (a and b) are measured by ICP-MS and activities (c) are obtained by gamma spectrometry measurement directly on the sequential leachates.

Chapitre 5:

Article: Trace elements and lead isotopes in soils and sediments affected by uranium mining

Figure 1: Location of the former uranium mine of Bertholène, the downstream U-contaminated area and the main sampling points (soils, plants and sediment). Map of the distribution of the activity of Pa-234m (U-238) is from the study of Cuvier *et al.* 2015).

Figure 2: Distribution of trace elements in uncontaminated and U-contaminated samples given by sequential extraction.

Figure 3: Lead isotope ratios measured in bulk samples of the uncontaminated and the U-contaminated soils and sediments. Lead isotope ratios of plant samples and of the residual fraction (F4) from the sequential extraction are also reported. Data of industrial emission,

pre/early industrial sediment and gasoline are from Monna *et al.* (1997) and Véron *et al.* (1999). Data of galena and pyrite are from Lévêque (1990).

Figure 4: Enrichment Factor calculated for the U-contaminated soils (0-10cm, n = 8) using P3₍₂₅₋₃₅₎ as reference material and Ti as reference element.

Figure 5: Calculation of the Transfer Factor for both uncontaminated and U-contaminated plant sample.

Figure SI-2: Plot of the bulk concentration in Ti (mg.kg⁻¹) against the log₁₀ of the bulk concentrations of Al showing the different behavior between the two kinds of soils with respect to aluminum. On the contrary, the concentrations of Ti are in the same range between the U-impacted and the reference soils.

Figure SI-4: Plot of the 1/Pb vs the ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ratios

Figure SI-5: calculation of the enrichment factor using Ti as reference element and P3 (25-35 cm) or UCC as reference material for a) U-contaminated soils and b) downstream sediments.

Figure 5-1: Détermination du facteur de transfert des échantillons contaminés et non contaminés à partir du protocole Leleyter et Probst (1999) (les écarts types correspondent à une déviation standard de 1 sigma).

Figure 5-2: Présentation des profils de terre rares normalisés au sédiment amont des sols contaminés et non contaminés et du sédiment aval (la localisation des échantillons est donnée à la figure 1).

Chapitre 6 :

Figure 1 : Localisation des zones humides du massif des Palanges et du profil de tourbe prélevé.

Figure 2: Densité, teneur en cendres et concentration en titane mesurées le long de la carotte de tourbe de la Source Captée.

Figure 3: Variations des concentrations totales (mg.kg⁻¹) des éléments des groupes A, B, C, du nickel et du baryum avec la profondeur.

Figure 4: Variations des activités (Bq.kg⁻¹) et des rapports d'activités des radionucléides de la chaîne de l'U-238 et du Th-232 avec la profondeur.

Figure 5: Modèle d'âge radiocarbone et bomb pulse de la tourbière de la source Captée. L'encart A présente les activités du Cs-137 en fonction du temps dans la tranche 0-10 cm et le pic d'activité associé à l'accident de Tchernobyl, situé entre 7 et 9 cm de profondeur.

Figure 6: Variation du Facteur d'Enrichissement des éléments du groupe A, du groupe B, du groupe C, du calcium et du baryum le long de la carotte de tourbe de la Source Captée.

Figure 7: 7a) : Comparaison des rapports Pb-206/Pb-207 et Pb-208/Pb-206 de la tourbière et des sédiments préindustriels (Elbaz-Poulichet *et al.* 1986), de l'essence plombée (Chow *et al.* 1975, Alleman 1997, Monna *et al.* 1997, Bollhöfer and Rosman 2001), des émissions industrielles (Monna *et al.* 1997, Véron *et al.* 1999), et de la combustion du charbon (Walraven *et al.* 1997, Weiss *et al.* 1999, Díaz-Somoano *et al.* 2009);

7b) Identification du rapport Pb-206/Pb-207 de la source anthropique de plomb pour la tranche 3-10 cm de profondeur de la tourbière

7c) Chronologie de la contamination en plomb

7d) Comparaison des rapports Pb-206/Pb-207 et Pb-208/Pb-206 de la tourbière et des valeurs mesurées dans les sols contaminés de Bertholène ou dans les aérosols issus de l'exploitation minière de l'uranium (Bollhöfer *et al.* 2006).

Figure 8 : Variations des rapports d'activités Ra-226/U-238, Pb-210/U-238 et Pb-210/Ra-226 de la tourbière en fonction du temps.

Figure 9 : Comparaison entre le modèle d'âge CRS Pb-210 calculé à partir de l'inventaire total et les âges radiocarbones pour la période post 1950 dans la tourbière W 1652 A (Pyrénées Ariégeoises, substratum granitique) et dans la tourbière de la Source Captée.

Figure 10: Variations du flux de Pb-210 en excès, potentiellement généré par l'activité minière, en fonction du temps et de la profondeur, dans la tourbière de la Source Captée et comparaison avec les périodes d'activités minières.

Conclusions générales:

Figure 7-1: Modèle conceptuel du transfert et de l'accumulation des radionucléides et des ETM à partir des sources potentielles, à l'issue du travail de thèse mené dans l'environnement de l'ancien site minier de Bertholène.

Figure 7-2: Zoom sur les mécanismes d'accumulation et de transfert des radionucléides et des éléments traces métalliques en aval du site minier de Bertholène. N.B. : la taille des flèches pleines est proportionnelle à l'importance estimée arbitrairement de chaque source.

Figure 7-3: Comparaison des activités et des déséquilibres des sédiments de Bertholène avec la littérature.

Figure 7-4: Comparaison des activités et des déséquilibres des sols de surface de Bertholène avec la littérature

Figure 7-5: Objectifs menés et méthodologies proposées d'identification des accumulations en radionucléides autour des anciens sites miniers, en fonction de l'échelle d'observation.

Annexes :

Figure A1: Localisation des parcelles 113, 112 et 677 (chapitre 2, § 1.2.1) (modifié d'après Gibeaux 2012).

Table des matières

Remerciements	2
Liste des tableaux	4
Liste des figures	9
Table des matières	16
Glossaire.....	21
Introduction générale	24
1 Contexte et thématique de la thèse.....	24
2 Objectifs de la thèse	25
3 Structure de la thèse	28
Chapitre 1 : Etat des connaissances	32
1 Les chaînes de décroissance radioactives dans l'environnement	33
1.1 Généralités sur les chaînes de décroissance	33
1.1.1 Notion d'équilibre radioactif ou équilibre séculaire	33
1.1.2 Notion de déséquilibre au sein d'une chaîne de décroissance	33
a) L'effet de recul α	33
b) Le fractionnement élémentaire	33
1.2 Les chaînes de décroissance naturelles.....	34
1.2.1 Présentation des chaînes de décroissance.....	34
1.2.2 Retour à l'équilibre.....	34
1.2.3 Propriétés physico-chimiques des principaux éléments des chaînes de décroissance	36
a) L'uranium	36
b) Le radium	36
c) Le thorium.....	37
d) Le plomb	37
1.2.4 Concentrations et activité des radionucléides naturels dans la croûte continentale supérieure et dans les sols	38
2 Généralités sur l'exploitation minière de l'uranium	40
2.1 Extraction minière et traitement du minerai	40
2.1.1 Extraction de l'uranium en France	40
2.1.2 Extraction et traitement du minerai d'uranium	42
2.1.3 Les résidus solides de traitement.....	45
2.1.4 Les effluents miniers et les eaux d'exhaure	49
a) Les effluents miniers.....	49

b)	Les eaux d'exhaure	49
2.1.5	Les boues issues du traitement des effluents miniers et des eaux d'exhaure	52
2.2	Bilan de l'activité et des déséquilibres de la chaîne de l'U-238 dans les stériles et les résidus des mines d'uranium	53
3	Impacts environnementaux de l'exploitation minière de l'uranium	56
3.1	Conséquences environnementales de l'exploitation minière de l'uranium	56
3.1.1	Voies de transfert dans l'environnement	56
3.1.2	Transfert des contaminants dans l'environnement	56
3.2	Les zones de contamination dans l'environnement des mines d'uranium	58
3.3	Etudes des rapports d'activités Ra-226/U-238 et Th-230/Ra-226 dans l'environnement des sites miniers	58
3.3.1	Dans les sédiments	58
a)	Compilation des activités et calcul des déséquilibres de la chaîne de l'U-238	58
b)	Bilan	60
3.3.2	Dans les sols	63
a)	Compilation des activités et calcul des déséquilibres de la chaîne de l'U-238	63
b)	Bilan	65
3.4	Contamination en éléments traces métalliques associés à l'activité minière	68
3.5	Identification des phases porteuses des radionucléides provenant de l'activité minière dans les sols et les sédiments	69
3.6	Autres outils géochimiques de caractérisation de la contamination des sols et des sédiments autour des mines d'uranium	69
3.6.1	Le rapport isotopique U-234 / U-238	69
3.6.2	Les rapports isotopiques du plomb	70
4	Bilan de l'étude bibliographique	71
5	Bibliographie du chapitre	73
	Chapitre 2: Site et Méthodes	81
1	Caractérisation du site d'étude	82
1.1.	Choix du site	82
1.2.	Le site de Bertholène	83
1.2.1.	Contexte géographique et géologique de la zone d'étude	83
a)	Caractéristiques géographiques et hydrographiques	83
b)	Contexte géologique	87
1.2.2.	Exploitation minière de l'uranium à Bertholène : historique, processus et réhabilitation	88
a)	Historique de l'exploitation minière du gisement	88
b)	Extraction et traitement du minerai d'uranium	89
c)	Réaménagement du site	92

2	Méthodes.....	95
2.1.	Localisation des zones d'accumulation.....	95
2.1.1.	Choix de la méthode de mesure.....	95
2.1.2.	Description du principe de mesure, des hypothèses et des outils utilisés.....	96
a)	Principe de la spectrométrie gamma.....	96
b)	Description des caractéristiques de MARCASSIN et des hypothèses de mesure.....	96
c)	Description de la mesure in situ par spectrométrie gamma fixe.....	98
2.2.	Echantillonnage.....	100
2.2.1.	Localisation et prélèvements des échantillons.....	100
2.2.2.	Préparation des échantillons.....	102
a)	Préparation des échantillons.....	102
b)	Séparation granulométrique.....	105
2.3.	Analyse des échantillons.....	106
2.3.1.	Analyse des propriétés physico-chimiques.....	106
a)	Sols et sédiments.....	106
b)	Eaux.....	107
2.3.2.	Analyse de la composition chimique et de la mobilité des éléments.....	108
a)	Analyse des concentrations totales.....	108
b)	Lessivage des éléments.....	109
2.3.3.	Analyse par spectrométrie gamma en laboratoire.....	113
a)	Mesure des activités sur les échantillons totaux (sols, sédiments, végétaux et tourbes).....	113
b)	Mesure des activités sur les solutions issues de l'extraction séquentielle.....	115
2.3.4.	Analyses minéralogiques.....	118
a)	Choix des méthodes.....	118
b)	Diffraction des rayons X.....	118
c)	Microscopie électronique à balayage et spectrométrie à dispersion d'énergie....	118
2.3.5.	Techniques complémentaires appliquées aux échantillons.....	119
a)	Isotopie du plomb.....	119
b)	Isotopie de l'uranium.....	119
c)	Datation des échantillons de tourbes par radiocarbone.....	122
3	Bibliographie du chapitre.....	123
	Chapitre 3 : Comparaison des protocoles d'extraction séquentielle.....	125
1	Objectif du chapitre.....	126
2	Principe des extractions chimiques et choix des procédures utilisées.....	128
2.1	Présentation des procédures d'extractions chimiques.....	128
2.2	Choix des procédures d'extraction.....	132

3	Références bibliographiques	134
4	Comparaison de la mobilité des éléments traces métalliques dans le sédiment de référence CRM-701	136
5	Comparaison de la mobilité des éléments traces métalliques dans les sols contaminés et non contaminés de Bertholène	167
6	Comparaison de la répartition de l'uranium dans les sols contaminés et non contaminés de Bertholène.....	171
7	Conclusion générale de la comparaison des procédures d'extraction séquentielle appliquées à des échantillons contaminés	206
	Chapitre 4 : Accumulation des radionucléides autour des anciens sites miniers.....	207
1	Etude de la répartition des accumulations des radionucléides autour des anciens sites miniers par spectrométrie gamma	208
2	Bilan général de l'étude des accumulations en radionucléides autour du site de Bertholène	249
2.1	Utilisation de l'outil MARCASSIN	249
2.2	Bilan de l'étude multi échelle.....	249
2.3	Bilan de la recherche des sources	250
	Chapitre 5 : Identification des contaminations en éléments trace métalliques associées à l'exploitation minière de l'uranium.....	251
1	Etude de la contamination en éléments traces métalliques autour de l'ancienne mine de Bertholène	252
2	Informations complémentaires concernant l'étude de la contamination en éléments traces métalliques en aval du site minier de Bertholène.....	289
2.1	Choix du matériau normalisateur pour le calcul du facteur d'enrichissement	289
2.2	Calcul du facteur de transfert sol/plante.....	289
2.3	Transfert des éléments traces métalliques en aval du site minier.....	291
3	Conclusion générale de l'étude de l'accumulation en éléments traces métalliques autour des anciens sites miniers uranifères	293
4	Références bibliographiques complémentaires.....	296
	Chapitre 6 : Contamination atmosphérique associée à l'extraction minière de l'uranium	298
	Conclusions générales	348
1	Synthèse de l'ensemble des résultats acquis au cours des travaux de thèse	348
2	Modèle conceptuel de la contamination de l'environnement par l'ancien site minier uranifère de Bertholène	350
2.1	Bilan des sources potentielles et des transferts à l'environnement	350
2.2	Bilan de l'utilisation des déséquilibres radioactifs comme traceurs des sources: comparaison avec la littérature	355
2.2.1	Comparaison des données de sédiments	355
2.2.2	Comparaison des données de sols de surface (0-10 cm).....	356

3	Bilan de la démarche méthodologique concernant la localisation des accumulations des contaminants : proposition d'un protocole, pertinence des méthodes de mesure et améliorations envisagées.....	358
3.1.1	Echelle du kilomètre au mètre.....	358
3.1.2	Echelle du centimètre au nanomètre	361
a)	Identification des phases portant les radionucléides.....	361
b)	Identification de la mobilité des radionucléides	361
4	Perspectives.....	363
	Annexes	366
1	Annexe 1 : Localisation des parcelles présentant une modification du lit du ruisseau des Balaures.....	366
2	Annexe 2 : Validation des attaques par les matériaux de référence.....	367
2.1	Attaque totale des sols et sédiments	367
2.2	Comparaison de l'attaque totale réalisée au GET et les valeurs fournies par ALS.	368
2.3	Attaque des échantillons de tourbes	368
2.4	Extraction séquentielle	370
2.4.1	Validation de la méthode d'extraction	370
2.4.2	Validation de l'attaque des résidus.....	371
2.4.3	Calcul du recouvrement du matériau de référence.....	371
3	Annexe 3: calcul des coefficients de transferts sol/végétaux et comparaison avec la littérature	373
	Résumé.....	374
	Abstract	375

Glossaire

Activité (*activity*): nombre de désintégration par unité de temps

Adsorption (*adsorption*): processus à l'origine d'une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases contiguës, selon un arrangement en deux dimensions (Sposito, 1989).

Aérosol (*aerosol*): particule colloïdale solide ou liquide suspendue dans un milieu gazeux.

Agent complexant (*complexing agent*): entité moléculaire ionique ou neutre s'associant à une autre entité moléculaire pour former un complexe.

Anoxique/oxique (*anoxic/oxic*): milieu exempt d'oxygène dissous mais pouvant comporter d'autres espèces oxydantes (nitrates, sulfates). A contrario un milieu oxique possède de l'oxygène dissous.

Anthropique (*anthropogenic*): généré par l'activité humaine

Biodisponibilité (*bioavailability*): capacité d'une espèce chimique ou d'un élément présent dans le sol à être absorbé par les organismes du sol via la solution de sol (Baize, 1997).

Complexe (*complex*): molécule issue de l'association d'un élément métallique avec une entité moléculaire ionique ou neutre.

Contaminant (*contaminant*): agent chimique, physique ou biologique indésirable.

Contamination (*contamination*): introduction d'un contaminant dans un milieu donné.

Corrélation (*correlation*): rapport réciproque entre deux paramètres.

Cycle biogéochimique (*biogeochemical cycling*): ensemble des processus cycliques de transfert des éléments chimiques entre les différents compartiments naturels.

Demi-vie (*half-life*): durée nécessaire à la diminution de la moitié de l'activité d'un radionucléide.

Dépôt atmosphérique (*atmospheric deposition*): transfert sec ou humide de matière de l'atmosphère vers la surface (continentale ou océanique).

Disponibilité (*availability*): libération potentielle ou maximale pouvant survenir dans l'environnement. Ce terme dépend directement de la spéciation.

Effluent (*effluent*): rejet d'eau industrielle ou minière, polluée ou non, dans l'environnement.

Élément trace (*trace element*): élément chimique dont la concentration dans la croûte terrestre est inférieure à 1‰.

Équilibre séculaire (*secular equilibrium*): situation où la quantité d'un radio isotope reste constante du fait d'un taux de production égal au taux de désintégration.

Filiation radioactive (ou chaîne de désintégration) (*radioactiv decay chain*): suite de désintégrations issues de la transformation spontanée d'un radioisotope instable et permettant d'aboutir à un élément chimique de noyau atomique stable. Le plomb est généralement le point

stable auquel les chaînes de désintégration s'arrêtent.

Fond géochimique (*geochemical background*): composition chimique moyenne naturelle et initiale d'un substrat géologique (sols, sédiments, roches).

Granulométrie (*grain size fractionation*): mesure des dimensions, des formes et de la répartition des grains constituant un mélange.

Isotopes (*isotope*): nucléides d'un élément partageant le même nombre de protons mais un nombre de neutrons différent.

Labile (*labile*): composé particulaire pouvant facilement passer en solution.

Ligand (*ligand*): molécule ou ion uni à l'atome central d'un complexe par une liaison de coordination.

Lithogénique (*lithogenic*): d'origine minérale.

Lithophile (*lithophile*): qui présente une affinité avec la phase minérale

Lixiviation (*leaching*): infiltration et percolation d'une solution à travers un matériau, entraînant la dissolution de la fraction solide. Le **lixiviat** est la solution issue de cette percolation.

Métal (*metal*): élément chimique facilement déformable et présentant des conductivités thermiques et électriques fortes, favorisant la formation de cations. Un métal est lourd lorsque sa densité est supérieure à 5 g.cm^{-3} .

Métalloïde (*metalloid*): élément chimique aux propriétés intermédiaires entre métal et non-métal.

MIMAUSA (Mémoire et Impact des Mines d'urAniUm : Synthèse et Archive) : programme de l'**IRSN** (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire) basé sur la compilation et la synthèse des données disponibles sur les anciennes mines d'uranium et ayant abouti à la création d'une base de données publique éponyme, recensant l'ensemble des sites miniers uranifères français (<http://mimausabdd.irsn.fr/>).

Minerotrophe (*minerotrophic*): se dit d'une tourbière alimentée principalement par des eaux de ruissellement et par une connexion à la nappe.

Mobilité (*mobility*): aptitude d'un élément à passer d'un compartiment où il est retenu avec une certaine énergie, à un autre où il est retenu avec une énergie moindre (source :

http://www.afes.fr/afes/docs/POITIERS_C_hap1_Generalites.pdf).

Ombrotrophe (*ombrotrophic*): se dit d'une tourbière alimentée uniquement par des apports atmosphériques.

Polluant (*pollutant*): agent chimique, physique ou biologique indésirable provoquant une perturbation du milieu.

Pollution (*pollution*): introduction d'un polluant dans un milieu donné induisant une perturbation de celui-ci.

Radioactivité (*radioactivity*): phénomène physique naturel au cours duquel des noyaux instables – du fait d'un excès ou d'un défaut de neutrons – se désintègrent en dégageant de l'énergie sous forme de rayonnement, pour se transformer en noyaux atomiques plus stables.

Radioélément (*radioelement*): élément chimique dont tous les isotopes sont radioactifs.

Radionucléides (*radionuclide*): atomes d'éléments radioactifs naturels ou artificiels.

Résidus solides de traitement (*uranium mill tailings (UMT)*): résidus solides broyés issus du traitement chimique acide ou alcalin du minerai (Landa and Gray 1995)

Site orphelin (*orphan site*): Site (potentiellement) pollué dont le responsable n'est pas connu ou insolvable (notamment du fait du montant des travaux à engager pour réduire ou supprimer les risques constatés). Un site est reconnu «orphelin» ou «à responsable défaillant» par décision du ministre chargé de l'Environnement, qui saisit le comité » visé à l'article 22. 3 de la loi n° 75-663 du 15 juillet 1975. (Source : http://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_enviroment/definition/site_orphelin).

Spéciation chimique (*chemical speciation*): ensemble des espèces chimiques sous lesquelles un élément se présente dans un environnement donné (Sigg *et al.*, 2001).

Spéciation minéralogique (*mineralogical speciation*): distribution d'un élément donné dans les différentes fractions minéralogiques constituant un sol ou un sédiment.

Stériles (*barren material*) : gangue (**stérile franc**) ou minerai dont la teneur est inférieure à celle considérée comme économiquement exploitable (**stérile de sélectivité**).

Terres rares (*rare earth elements*): éléments chimiques appartenant à la famille des lanthanides et constituant des traceurs environnementaux potentiels.

Tourbière (*peat bog*): zone humide possédant une végétation productrice et accumulatrice de tourbe.

Introduction générale

1 Contexte et thématique de la thèse

Les zones humides et les berges de rivières – situées dans l’environnement aval proximal d’anciennes mines d’uranium – présentent des accumulations en radionucléides (uranium, thorium et radium) (Vera Tomé *et al.* 2002, Pereira *et al.* 2008) et en éléments traces métalliques associés (Michel *et al.* 2005, Moulin 2008, Wang *et al.* 2013, Bister *et al.* 2015). La dynamique hydrologique, la teneur en matière organique et/ou les propriétés anoxiques de ces zones tendent à favoriser le piégeage d’un grand nombre d’éléments traces (ETM) (As, Cr, Pb ou V) (González *et al.* 2006, Schöner *et al.* 2009) et de radionucléides (Regenspurg *et al.* 2010). Les sols situés en aval des sites présentent des activités variables selon les radionucléides : U>Th-230>>Ra. Des déséquilibres au sein de la chaîne de désintégration de l’U-238 sont observés, indiquant des apports récents (Blanco Rodríguez *et al.* 2008). Les zones humides comme les marécages et les tourbières peuvent être considérées comme des dépôts uranifères « secondaires » présentant des concentrations variant entre 500 (Le Roux, données non publiées) et 4000 mg.kg⁻¹ (Äikäs 1994, Regenspurg *et al.* 2010). Elles sont également envisagées comme outils de remédiation potentiels, avec notamment la création de zones humides artificielles en aval de sites miniers, permettant la filtration des eaux provenant de la mine et le piégeage des radionucléides transportés (Groudev *et al.* 1999, Stephen and Macnaughton 1999, Kalin *et al.* 2004, Schöner *et al.* 2009).

Récemment, le groupe pluridisciplinaire français (GEP), regroupant différents experts à propos des problématiques environnementales connexes à l’exploitation minière passée de l’uranium dans le Limousin, a souligné la nécessité d’une meilleure caractérisation des sites pour (1) une meilleure compréhension des sources de pollution potentielles et des mécanismes de piégeage et (2) la prédiction du relargage des contaminants en cas de changements environnementaux liés à des causes naturelles ou anthropiques (drainage et assèchement, exploitation à des fins agricoles ou forestières) (GEP 2010). Cette constatation rejoint les conseils de l’AIEA qui rappelle la nécessité de connaître précisément la nature et l’intensité de la contamination, mais également les processus pouvant augmenter les risques d’exposition pour l’environnement et le public (IAEA 2005). De nombreux sites uranifères français sont cependant considérés comme « orphelins » (base de données MIMAUSA-IRSN, <http://mimausabdd.irsn.fr/>) et peu d’informations sur les tonnages, les teneurs et les méthodes

d'exploitation sont disponibles, ce qui constitue un handicap dans la recherche des mécanismes de contamination et des zones d'accumulation.

Les voies de transfert des contaminants inorganiques depuis les sites miniers dépendent des procédés d'extraction et de traitement du minerai mis en œuvre sur le site et des particularités géologiques et hydrodynamiques du milieu (GEP 2010). Même si des grandes lignes peuvent se dessiner, à travers notamment les propriétés de rétention de certains constituants du sol (oxy-hydroxydes de fer, matière organique) (Shotyk 1988), une approche de terrain est nécessaire pour appréhender les vecteurs et les pièges potentiels. Toutefois, il n'existe pas de procédure standardisée de localisation des accumulations de radionucléides dans l'environnement des sites miniers. Les recherches restent spécifiques à chaque site et sont essentiellement basées sur l'échantillonnage, le plus souvent précédé – dans l'environnement terrestre – d'une mesure du débit de dose ou du nombre de coups pour localiser les accumulations. Ces méthodes sont cependant critiquables puisque la mesure du débit de dose inclue d'autres radioéléments comme le K-40, et ne permettent pas systématiquement d'identifier les accumulations d'uranium, ce qui peut conduire à négliger des zones d'accumulation à fort déséquilibre ($U-238/Ra-226 \gg 1$). De plus, la part des éléments provenant du fond géochimique reste souvent difficile à évaluer dans la mesure où ces milieux peuvent présenter des activités en éléments traces métalliques et en radionucléides naturellement élevées, du fait de la proximité d'un gisement uranifère.

2 Objectifs de la thèse

Ce travail de thèse s'est focalisé sur la description et la compréhension de l'accumulation préférentielle des radionucléides des chaînes U-Th et des éléments traces métalliques afférents dans des zones hydrogéologiques particulières : zones d'inondations et tourbières à proximité de sites miniers de petite à moyenne envergure. Au-delà des conséquences sur l'environnement de l'activité minière puis de la remise en l'état des sites miniers, les zones humides situées généralement en tête de bassin versant sont des zones sensibles aux changements globaux. Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des problématiques soulevées par les rapports du GEP et de l'AIEA concernant la caractérisation des sites miniers uranifères. Il s'inscrit également parmi les travaux menés à Ecolab pour améliorer la compréhension des zones humides dans le fonctionnement biogéochimique des bassins versants.

Il a été choisi de se baser sur des sites miniers de petite à moyenne envergure, car ceux-ci sont souvent mal connus et leurs impacts environnementaux peu étudiés. Le volet accumulation a été ciblé, sans étude directe des mécanismes de transport qui seront déterminés si possible à partir des analyses réalisées et de la littérature. Les mines étant closes – et pouvant faire l’objet d’un traitement des eaux – les concentrations circulantes des radionucléides et des ETM ne sont pas représentatives des flux générés pendant les périodes d’activité des mines. Ainsi, de ce point de vue, ce travail repose sur la volonté d’une meilleure compréhension des sites d’accumulation, d’une identification des récepteurs du sol capables de piéger les radionucléides et les ETM associés et de l’évaluation de la durabilité de cette immobilisation.

L’originalité de ce travail repose sur trois aspects :

- (1) La mise au point d’une démarche méthodologique de caractérisation des accumulations pouvant être appliquée sur un grand nombre de sites miniers, indépendamment de leur histoire ou de leurs paramètres géomorphologiques, géologiques et géochimiques.
- (2) La caractérisation des accumulations et des contaminations associées à l’extraction minière de l’uranium est réalisée a posteriori et de l’extérieur, c’est à dire à partir de données de l’environnement du site – dans la mesure où relativement peu de connaissances est disponible concernant le site minier (caractérisation géochimique et minéralogique des principales sources potentielles de contamination et suivi des transferts à l’environnement pendant la période d’activité de la mine, etc...).
- (3) L’évaluation du stockage et du relargage des contaminants radioactifs et des ETM associés à partir des zones humides est réalisée via l’utilisation de procédures d’extraction séquentielle. Il s’agit de comprendre dans quelle mesure ces zones peuvent devenir des sources secondaires de polluants des milieux terrestres et aquatiques situés en aval, en cas de forçages hydrologiques et/ou climatiques. Le bilan des lessivages séquentiels est une première étape pour distinguer les radioéléments et les éléments traces métalliques les plus mobiles de ceux qui présentent de fortes affinités pour le sol.

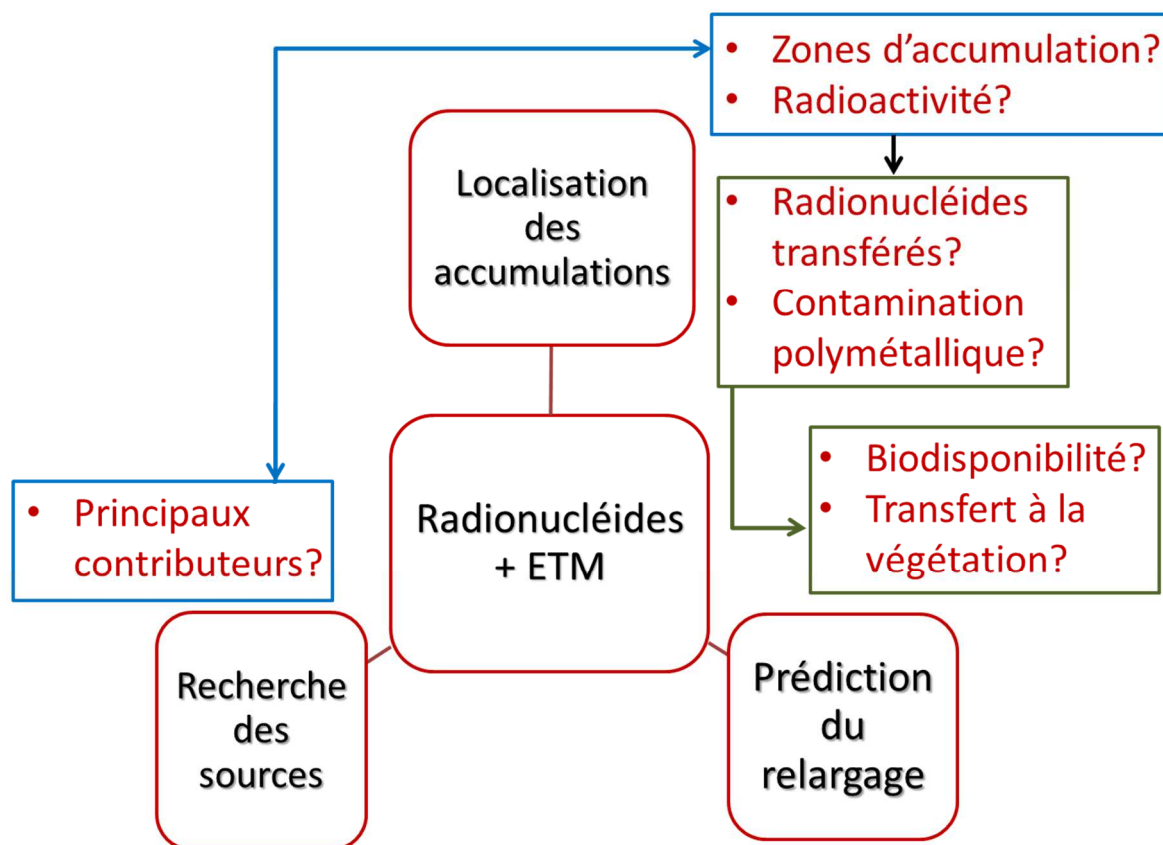


Figure 1 : Identification des principaux objectifs de la thèse

Figure 1: Identification of the key objectives of the thesis

Les principales questions scientifiques, les objectifs de la thèse et les différents chapitres de ce manuscrit sont détaillés dans le tableau ci-dessous :

Questions scientifiques	Objectif de la thèse	Chapitres associés
⇒ Où sont localisées les accumulations de radionucléides en aval des sites miniers ?	✓ Mise au point d'une méthodologie permettant la localisation rapide et précise des accumulations, applicable à tous les sites miniers.	chapitre 4 : Accumulation des radionucléides autour des anciens sites miniers
⇒ Quelles sont les contaminations en ETM associées ? ⇒ Quelles sont leurs intensités ?	✓ Identification et quantification des contaminations en éléments traces métalliques associées à l'extraction minière de l'uranium.	chapitre 5 : Identification des contaminations en éléments trace métalliques associées à l'exploitation minière de l'uranium
⇒ Quelles sont les sources des contaminants dans l'environnement des sites miniers ?	✓ Identification des sources de contaminants par l'utilisation des traceurs radiologiques et géochimiques adaptés.	chapitre 4 et chapitre 5
⇒ Quelles est la mobilité et la	✓ Caractérisation minéralogique	chapitre 3 : comparaison de deux

biodisponibilité des contaminants ? ⇒ Quels sont les risques de relargage et de transfert potentiels dans la biosphère ?	et géochimique des contaminants. ✓ Estimation de leur mobilité à travers des protocoles d'extraction chimique. Caractérisation des transferts à la végétation.	protocoles d'extraction séquentielle chapitre 4 et chapitre 5
⇒ Quels sont les conséquences de l'extraction minière de l'uranium dans l'atmosphère? Sur l'émission de poussières ? Sur l'émission de radon ?	✓ Identification et analyse des émissions atmosphériques en provenance de la mine dans une tourbière.	chapitre 6 : Contamination atmosphérique associée à l'extraction minière de l'uranium

3 Structure de la thèse

Le manuscrit de thèse est articulé en six chapitres.

Le chapitre 1 est un état de l'art exposant une synthèse des connaissances actuelles ayant servi de base à ce travail de thèse. La première partie du chapitre présente les chaînes des décroissances de l'uranium et du thorium, les principales propriétés physico-chimiques de ces éléments et leur répartition dans la croûte continentale supérieure et dans les sols. La seconde partie est focalisée sur l'extraction minière de l'uranium et la caractérisation des activités et des déséquilibres de la chaîne de l'U-238 dans les principaux résidus (les stériles, les résidus solides de traitement, les résidus et les rejets liquides et les boues). La troisième partie recense l'ensemble des conséquences environnementales de l'activité d'une mine d'uranium et présente une compilation de données bibliographiques d'activités et de déséquilibres entre les principaux radionucléides de la chaîne de l'U-238 (U-238, Th-230, Ra-226 et Pb-210) dans les sols et les sédiments impactés par l'extraction minière de l'uranium, à travers le monde.

Le chapitre 2 débute par une description du site d'étude sélectionné pour ce travail de thèse – l'ancienne mine d'uranium de Bertholène (Aveyron, 12) – en justifiant les raisons de ce choix. Une description de l'ensemble des méthodes de cartographie, de prélèvement, de traitement et d'analyse réalisés sur les différents types d'échantillons (sols, sédiments, eaux, végétaux et tourbes) est ensuite présentée. A noter toutefois que, du fait de la structure du manuscrit, certaines méthodes sont décrites dans les chapitres suivants et le lecteur sera renvoyé aux chapitres correspondants pour les méthodes concernées.

Le chapitre 3 est essentiellement méthodologique et présente une comparaison entre les deux protocoles d'extraction séquentielle utilisés au cours de cette thèse, à savoir la procédure modifiée standardisée du programme de mesure et de test des standards (SMTP) (Rauret *et al.* 1999) et la procédure de Leleyter et Probst (1999), couramment employée au sein du laboratoire Ecolab. Ce chapitre débute par un rappel du principe des extractions chimiques simples et séquentielles, des principales procédures utilisées et des critiques formulées à leur rencontre. Dans une deuxième partie, une comparaison entre les deux protocoles d'extraction séquentielle et deux lessivages simples, appliqué au sédiment lacustre contaminé de référence CRM BCR-701 – un standard de validation de la procédure de Rauret *et al.* (1999) – est présentée sous la forme d'un article actuellement en rédaction avec l'unité ABTE de l'université de Caen, en vue d'une soumission dans la revue Geostandards and Geoanalytical research. La troisième partie du chapitre présente la comparaison entre les deux procédures d'extraction séquentielle appliquées à un sol contaminé en uranium et un sol de référence de Bertholène, pour les éléments traces métalliques et les terres rares. Enfin, la quatrième partie du chapitre traite du cas particulier de l'uranium et est présentée sous la forme d'un article en préparation, dont les rapports isotopiques U-234/U-238 sont cependant en cours d'acquisition.

Le chapitre 4 présente les principaux résultats de l'étude multi-échelle de la répartition des accumulations des radionucléides autour des anciens sites miniers sous la forme d'une publication dans Journal of Environmental Radioactivity, intitulée « Uranium decay daughters from isolated mines : accumulations and sources ». Après la présentation d'une méthodologie – basée sur le couplage de mesure des activités par spectrométrie gamma mobile et fixe – visant à identifier rapidement et précisément les accumulations de radionucléides autour des anciens sites miniers, cet article traite de la répartition des activités et des déséquilibres des radionucléides de la chaîne de l'U-238 à l'échelle du profil de sol et de la phase porteuse et utilise les déséquilibres Ra-226/U-238 et Th-230/Ra-226 des différents résidus miniers, comme traceurs des sources de contamination potentielles.

Le chapitre 5 traite des contaminations métalliques associées à l'activité minière, sous la forme d'un article soumis à Science of the Total Environment, sous l'intitulé « Trace elements and lead isotopes in soils and sediments affected by uranium mining ». Cette étude est basée sur le couplage de différentes techniques géochimiques, telles que l'extraction séquentielle, les facteurs d'enrichissement, les rapports isotopiques du plomb et le calcul des facteurs de transfert aux végétaux, permettant l'identification et la quantification des contaminations associées à l'extraction minière de l'uranium. Dans une deuxième partie, ce

chapitre présente des données complémentaires concernant le choix du matériau de référence utilisé dans le calcul des facteurs d'enrichissement, le calcul des facteurs de transfert sol/végétaux et le calcul des coefficients de répartition eau/sédiment en aval du site minier.

Le chapitre 6 est présenté sous la forme d'un article en français, actuellement en préparation. L'étude géochimique, isotopique et radiologique d'un profil de tourbe prélevé en amont du site minier de Bertholène y est réalisée. Cette tourbière comporte une partie supérieure ombrotrophe ayant potentiellement enregistré les émissions atmosphériques de poussières, de radon et de Pb-210 générées par l'activité minière.

Enfin, le chapitre de Conclusion permet (1) d'établir le bilan de contamination en radionucléides et en éléments traces métalliques dans l'environnement de Bertholène, (2) de replacer ce site dans le contexte général des conséquences environnementales de l'exploitation minière de l'uranium, via notamment la comparaison avec des exemples issus de la littérature et (3) de proposer des perspectives pour améliorer les connaissances de la contamination provenant des mines d'uranium.

Références bibliographiques

- Äikäs, O. 1994. "Young Uranium Deposits in Peat, Finland: An Orientation Study." In *Geologian Tutkimuskeskus*. Vol. 124.
- Blanco Rodríguez, P., F. Vera Tomé, J.C. Lozano, and M.A. Pérez-Fernández. 2008. "Influence of Soil Texture on the Distribution and Availability of ²³⁸U, ²³⁰Th, and ²²⁶Ra in Soils." *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (8): 1247–54. doi:10.1016/j.jenvrad.2008.03.004.
- GEP. 2010. "Recommandations Pour La Gestion Des Anciens Sites Miniers D'uranium En France: Des Sites Du Limousin Aux Autres Sites; Du Court Aux Moyen ET Long Termes."
- González A, Zayre I, Michael Krachler, Andriy K. Cheburkin, and William Shotyk. 2006. "Spatial Distribution of Natural Enrichments of Arsenic, Selenium, and Uranium in a Minerotrophic Peatland, Gola Di Lago, Canton Ticino, Switzerland." *Environmental Science & Technology* 40 (21): 6568–74. doi:10.1021/es061080v.
- Groudev, S. N., S. G. Bratcova, and K. Komnitsas. 1999. "Treatment of Waters Polluted with Radioactive Elements and Heavy Metals by Means of a Laboratory Passive System." *Minerals Engineering* 12 (3): 261–70. doi:10.1016/S0892-6875(99)00004-7.
- International Workshop on Environmental Contamination from Uranium Production Facilities and Their Remediation, and International Atomic Energy Agency, eds. 2005. *Environmental Contamination from Uranium Production Facilities and Their Remediation: Proceedings of an International Workshop on Environmental Contamination from Uranium Production Facilities and Their Remediation Organized by the International Atomic Energy Agency and Held in Lisbon, 11 - 13 February 2004. Proceedings Series / International Atomic Energy Agency. Vienna.*
- Kalin, Margarete, W. N. Wheeler, and G. Meinrath. 2004. "The Removal of Uranium from Mining Waste Water Using Algal/microbial Biomass." *Journal of Environmental Radioactivity* 78 (2): 151–77. doi:10.1016/j.jenvrad.2004.05.002.
- Michel, Rolf, Joachim Feuerborn, Arndt Knöchel, Frank Miller, Stefan Ritzel, Hanns-Christian Treutler, Wolf von Tümpling, and Carsten Wanke. 2005. "Radionuclides in the Mulde River

- System after the August-2002 Flood.” *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 33 (5): 492–506. doi:10.1002/ahch.200400593.
- Moulin, J. 2008. “Comportement Des Radionucléides Des Familles de L’uranium Dans Les Eaux Superficielles Du Site de La Crouzille (Limousin). Implications Géochimiques.” *Chimie de l’environnement*, Paris: Ecole Centrale Paris.
- Pereira, R., S. C. Antunes, S. M. Marques, and F. Gonçalves. 2008. “Contribution for Tier 1 of the Ecological Risk Assessment of Cunha Baixa Uranium Mine (Central Portugal): I Soil Chemical Characterization.” *Science of The Total Environment* 390 (2–3): 377–86. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.08.051.
- Regenspurg, Simona, Camille Margot-Roquier, Messaoud Harfouche, Pascal Froidevaux, Philipp Steinmann, Pilar Junier, and Rizlan Bernier-Latmani. 2010. “Speciation of Naturally-Accumulated Uranium in an Organic-Rich Soil of an Alpine Region (Switzerland).” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (7): 2082–98. doi:10.1016/j.gca.2010.01.007.
- Schöner, Angelika, Chicgoua Noubactep, Georg Büchel, and Martin Sauter. 2009. “Geochemistry of Natural Wetlands in Former Uranium Milling Sites (eastern Germany) and Implications for Uranium Retention.” *Chemie Der Erde - Geochemistry* 69 (February): 91–107. doi:10.1016/j.chemer.2007.12.003.
- Shotyk, William. 1988. “Review of the Inorganic Geochemistry of Peats and Peatland Waters.” *Earth-Science Reviews* 25 (2): 95–176. doi:10.1016/0012-8252(88)90067-0.
- Stephen, John R, and Sarah J Macnaughton. 1999. “Developments in Terrestrial Bacterial Remediation of Metals.” *Current Opinion in Biotechnology* 10 (3): 230–33. doi:10.1016/S0958-1669(99)80040-8.
- Vera Tomé, F., P. Blanco Rodriguez, and J. C. Lozano. 2002. “Distribution and Mobilization of U, Th And²²⁶Ra in the Plant–soil Compartments of a Mineralized Uranium Area in South-West Spain.” *Journal of Environmental Radioactivity* 59 (1): 41–60.
- Wang, Yuheng, Manon Fruttschi, Elena Suvorova, Vannapha Phrommavanh, Michael Descostes, Alfatih A. A. Osman, Gerhard Geipel, and Rizlan Bernier-Latmani. 2013. “Mobile uranium(IV)-Bearing Colloids in a Mining-Impacted Wetland.” *Nature Communications* 4. doi:10.1038/ncomms3942.

Chapitre 1 : Etat des connaissances

Après une brève revue du comportement et de la répartition des radionucléides des chaînes de l'U-238 et du Th-232 dans la croûte continentale supérieure et dans les sols, ce chapitre compile :

- ⇒ les caractéristiques radiologiques, minéralogiques et physico-chimiques des résidus solides et liquides issus de l'extraction minière de l'uranium et du traitement du minerai.
- ⇒ Les activités et les déséquilibres de la chaîne de l'U-238 dans les sols et les sédiments impactés par l'activité minière, à partir d'une revue bibliographique.
- ⇒ Les conséquences environnementales de l'exploitation minière de l'uranium.

After a review of the main physico-chemical properties of the radionuclides from the U-Th decay chain and their distribution in the continental crust and in the soils, this chapter introduces (1) the radiological and the mineralogical properties of the wastes from uranium mining and processing, (2) the activities and the disequilibria of the uranium mining impacted soils and sediments and (3) the environmental impact of uranium mining and processing.

1 Les chaînes de décroissance radioactives dans l'environnement

1.1 Généralités sur les chaînes de décroissance

Une chaîne de désintégration radioactive correspond à la désintégration spontanée d'un radioélément instable (ou élément père) en une succession d'éléments fils jusqu'à l'obtention d'un fils ultime stable. Une caractéristique importante de ces chaînes de désintégration est que l'élément père possède une période plus longue que tous les radionucléides intermédiaires.

1.1.1 Notion d'équilibre radioactif ou équilibre séculaire

Dans les filiations radioactives évoluant en système clos, il s'établit au cours du temps un état stationnaire tel que tous les descendants possèdent la même activité. Cet état est appelé équilibre séculaire et est atteint après un temps égal à environ 6 fois la période la plus longue de la chaîne de décroissance. Cet équilibre séculaire implique que le rapport d'activité entre un père et son fils direct est constant et égal à 1 le long de la filiation radioactive.

1.1.2 Notion de déséquilibre au sein d'une chaîne de décroissance

Différents processus naturels peuvent rompre l'équilibre établi au sein d'une chaîne de décroissance radioactive. Ces processus peuvent être regroupés en deux grandes familles : l'effet de recul α et le fractionnement élémentaire.

a) L'effet de recul α

Le fractionnement isotopique correspond à l'effet de recul (Cherdyntsev 1955) qui provoque un déplacement de l'élément fils émis lors de la désintégration radioactive, la distance de déplacement pouvant atteindre 40 nm (Harvey 1962).

b) Le fractionnement élémentaire

Le fractionnement élémentaire des descendants radioactifs est fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Ainsi les radionucléides d'une même chaîne vont se comporter différemment en fonction des processus de transport, d'immobilisation (complexation, adsorption,...) et de remobilisation, dépendamment de leurs propriétés thermodynamiques et des paramètres physico-chimiques du milieu (Langmuir and Herman 1980; Langmuir and Riese 1985; Grenthe *et al.* 1992; Shock *et al.* 1997). Ainsi les différences d'état physique, de solubilité (dépendantes du pH et/ou de l'état redox du système) ou encore d'affinité pour les

ligands présents peuvent favoriser un départ préférentiel de certains radionucléides de la filiation.

1.2 Les chaînes de décroissance naturelles

1.2.1 Présentation des chaînes de décroissance

Trois chaînes de désintégration existent à l'état naturel : la chaîne de l'U-238 ($T = 4.469 \times 10^9$ ans), la chaîne de l'U-235 ($T = 7.038 \times 10^8$ ans) et la chaîne du Th-232 ($T = 14.05 \times 10^9$ ans) (figure 1-1). Les produits de décroissance stables de ces chaînes sont constitués par des isotopes du plomb, (Pb-206, Pb-207 et Pb-208 respectivement).

1.2.2 Retour à l'équilibre

Après un fractionnement, la durée du retour à l'équilibre séculaire va dépendre de la période du radionucléide fils. Ainsi, il faudra environ 6 demi-vies de l'élément fils de plus longue période pour retourner à l'équilibre. En pratique, on considère cependant que le déséquilibre n'est plus détectable par les techniques de mesure actuelles après seulement 5 demi-vies.

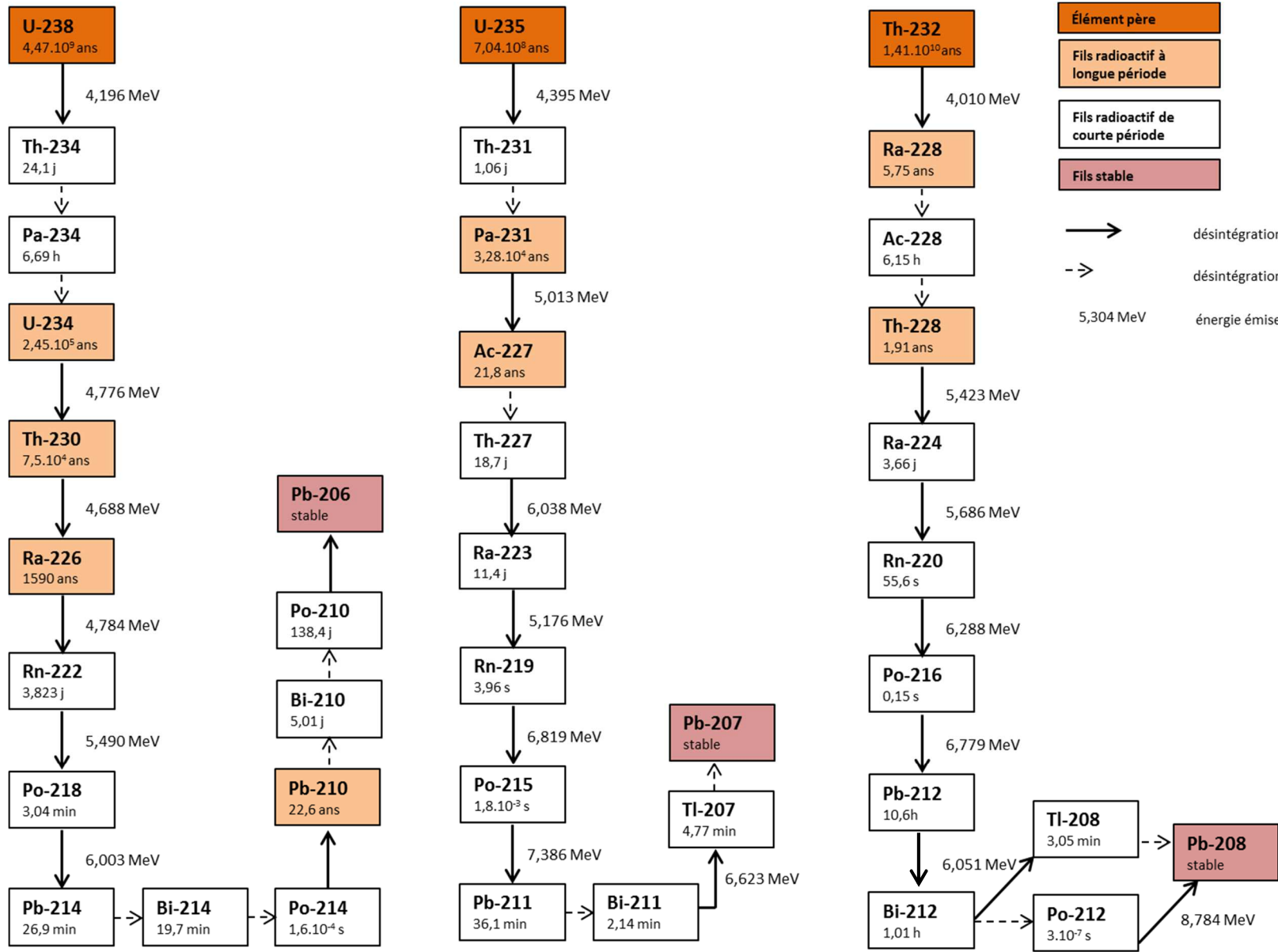


Figure 1-1 : les trois chaînes de décroissance naturelles

Figure 1-1: Presentation of the natural decay chains of uranium and thorium

1.2.3 Propriétés physico-chimiques des principaux éléments des chaînes de décroissance

Dans la partie ci-dessous, seuls les éléments majeurs des chaînes de décroissance utilisés au cours de ce travail, à savoir l'uranium, le radium, le thorium et le plomb seront considérés. Le radon n'a pas été étudié directement au cours de la thèse et ne sera donc pas développé ici¹.

a) L'uranium

Il existe au total 26 isotopes naturels et artificiels de l'uranium. Cependant, trois isotopes naturels possèdent des périodes suffisamment longues pour être encore actuellement détectables dans l'environnement terrestre : U-234, U-235 et U-238 (figure 1-1). Les isotopes 234 et 235 de l'uranium représentent respectivement 0.0057% et 0.71% de l'uranium naturel, dont la masse molaire moyenne est de 238.03 g.mol⁻¹. Les 3 principaux isotopes de l'uranium se désintègrent essentiellement suivant des émissions de rayonnement α .

En solution aqueuse, la spéciation de l'uranium dépend du pH et du potentiel d'oxydo-réduction du milieu d'étude mais également de la présence et de l'abondance de ligands organiques ou inorganique – tels que les sulfates, les carbonates, les phosphates, les nitrates, les fluorures ou les chlorures – permettant la complexation de cet élément, de l'adsorption sur des surfaces minérales ou des colloïdes ou encore de l'échange d'ions avec certaines argiles (Choppin and Wong 1998). L'uranium possède quatre valences distinctes, en fonction des conditions d'oxydoréduction du milieu : U (+III), U (+IV), U (+V) et U (+VI). Les valences (+IV) et (+VI) sont majoritaires dans l'environnement, respectivement en fonction des conditions réductrices ou oxydantes du milieu et la valence (+VI) est considérée comme la forme la plus stable et la plus mobile (Gascoyne 1992).

b) Le radium

¹ Une brève revue bibliographique des émissions de radon (Ra-222) en conditions d'extraction minière de l'uranium est cependant présentée au chapitre 6.

A short review of the radon (Ra-222) behavior in uranium mining context is described in the chapter 6.

Le radium est l'élément le plus lourd du groupe des alcalino-terreux (groupe II) ($Z=88$), qui possède 25 isotopes, tous radioactifs, dont certains appartiennent aux chaînes de désintégration de l'uranium ((Ra-226 $T=1600$ ans) pour la chaîne de l'U-238) et du thorium (Ra-228 ($T=5,75$ ans) pour la chaîne du Th-232) (figure 1-1). Dans l'environnement, le radium est principalement représenté par l'isotope 226, qui possède la période la plus longue.

Comme les autres éléments du groupe II, le radium est présent uniquement à l'état d'oxydation +II dans l'environnement terrestre. En présence d'ions sulfates, le baryum contenu dans une solution peut précipiter et immobiliser une partie du radium présent sous la forme $(Ba, Ra)SO_4$ relativement insoluble, ce qui limite la solubilité du radium dans les eaux naturelles (Langmuir and Melchior 1985; Dickson 1990; Baraniak *et al.* 1999). Les processus d'adsorption et de désorption sont également des facteurs limitant de la concentration et de la mobilité du radium en solution. L'adsorption dépend du pH et est négligeable pour des pH acides, tandis qu'elle augmente pour des pH de plus en plus élevés. Toutefois une compétition va s'installer entre les différents ions alcalino-terreux pour l'occupation des sites d'adsorption et l'affinité relative est $Ra^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ (Carroll 1959). L'adsorption du radium dépend également de la concentration en ions compétiteurs de la solution et tend à décroître quand la force ionique augmente.

c) Le thorium

Le thorium ($Z=90$; $A=212-236$) est un élément radioactif primordial appartenant à la famille des actinides et possède 25 isotopes. Parmi ces isotopes, seulement 6 sont d'origine naturelle, dont les isotopes Th-230 ($T=75.38$ ans), Th-232 et Th-234 ($T=24.1$ jours). Le Th-232 est le seul isotope relativement stable puisque sa période radioactive a été estimée à 14.1×10^{10} ans (figure 1-1). C'est un élément lithophile et oxiphile de faible mobilité.

Sa géochimie est proche de celle de l'uranium, du zirconium et des REE. Il possède un seul état d'oxydation stable +IV, quelles que soient les conditions redox considérées. En solution, il se présente sous la forme d'un ion tétravalent Th^{4+} , qui existe seulement pour des pH 2-3. Le thorium est rapidement adsorbé ou précipité du fait de son potentiel ionique élevé (Adams, *et al.* 1959). Cependant, la présence en solution, de composés organiques ou d'ions fluorures, phosphates, chlorures, nitrates ou encore carbonates peut augmenter sa solubilité et faciliter sa migration (Langmuir and Herman 1980).

d) Le plomb

Le plomb ($Z=82$) possède 38 isotopes naturels et artificiels et 46 isomères nucléaires, pour des masses atomiques variant entre 178 et 215. La masse atomique standard du plomb a été estimée à 207.2 uma. Parmi les isotopes naturels, on trouve quatre isotopes stables. Le Pb-204 (1%) est un élément primordial dont l'abondance dans le milieu terrestre reste constante au cours du temps (Long 1999). Les isotopes Pb-206 (24%), Pb-207 (23%) et Pb-208 (52.4%) sont à la fois issus de la nucléosynthèse primordiale et sont les éléments fils stables des chaînes de désintégration de l'U-238, de l'U-235 et du Th-232. Le plomb possède également des isotopes radioactifs, appartenant aux chaînes de désintégration de l'uranium (Pb-214 et Pb-210 pour la chaîne de l'U-238 et Pb-211 pour la chaîne de l'U-235) et du thorium (Pb-212).

Le plomb possède trois états d'oxydation : +IV, +II et 0. A la surface de la terre, il est fréquemment observé sous l'état d'oxydation +II. La mobilité du plomb est plus importante en milieu acide. La forme inorganique Pb^{2+} tend à être prédominante pour une gamme de pH et de potentiel redox variée, mais des complexes mettant en jeu des ions sulfates, carbonates, chlorures ou phosphates sont également rencontrés en solution, et dépendent de la concentration en ligands et du pH. En conditions anoxiques, la sulfato-réduction bactérienne peut conduire à la formation de sulfures de plomb, ce qui se traduit par exemple par la formation de pyrite framboïdale lors de la diagenèse précoce des sédiments. La présence de matière organique dissoute (DOM) augmente la mobilité du plomb en solution et celui-ci présente une complexation préférentielle avec les acides humiques par rapport aux acides fulviques (Jordan *et al.* 1997).

1.2.4 Concentrations et activité des radionucléides naturels dans la croûte continentale supérieure et dans les sols

L'uranium et le thorium sont présents à l'état de trace dans la croûte terrestre – 2-4 $mg.kg^{-1}$ et 8-15 $mg.kg^{-1}$ respectivement – et essentiellement concentrés dans les granites (2.2-6.1 $mg.kg^{-1}$ et ~ 48 $mg.kg^{-1}$) de la croûte continentale, pour un rapport de masse Th/U de 3 à 4 (Adams *et al.* 1959) . Ils constituent les composants des minéraux uranifères (uraninite, uranothorianite) et entrent dans la composition de minéraux accessoires (monazite, zircon), par substitution au sein de la maille cristalline ou adsorption dans les défauts cristallins ou en limite de grains (Finch and Murakami 1999). Le radium est présent dans tous les minéraux contenant de l'uranium et du thorium, souvent au niveau des sites interstitiels des cristaux et sa concentration est étroitement dépendante de celle de l'uranium et du thorium. Le plomb est un élément chalcophile dont la principale forme minéralogique observée dans l'environnement

terrestre est la galène (PbS). La concentration moyenne en plomb de la croûte terrestre a été estimée à 16 mg.kg^{-1} (Kabata-Pendias 2010).

Dans les granites, l'uranium est souvent concentré au sein des micas et des amphiboles alors que le thorium est majoritairement situé dans les minéraux accessoires plus ou moins courants (zircon apatite, sphène, monazite, allanite ou xénotime). Toutefois une partie du thorium des roches granitiques est contenu dans les minéraux majeurs tels que le quartz et les feldspaths. Le rayon ionique du plomb (124 pm) favorise sa substitution avec le potassium (133 pm) dans les défauts cristallins des silicates, les feldspaths potassiques et les micas.

Dans les roches sédimentaires, l'uranium est moyennement représenté dans les sédiments clastiques ($0.5\text{-}4 \text{ mg.kg}^{-1}$) et les calcaires (2 mg.kg^{-1}), alors qu'il peut être concentré dans les roches phosphatées et les « black shales » océaniques ($3\text{-}1200 \text{ mg.kg}^{-1}$) (Gascoyne 1992). Ainsi, les plus hautes teneurs en radium sont observées dans les shales et les schistes bitumineux ($50\text{-}2000 \text{ Bq.kg}^{-1}$), qui présentent également des concentrations en plomb pouvant atteindre 30 mg.kg^{-1} . Les roches sédimentaires formées par précipitation (carbonates, halites, phosphates...) présentent une tendance à l'enrichissement préférentiel en uranium par rapport au thorium (Adams *et al.* 1959) et les roches phosphatées sont également enrichies en radium ($148\text{-}1480 \text{ Bq.kg}^{-1}$) (IAEA 2014). Les concentrations en thorium des roches sédimentaires dépendent du type de roche. Dans les roches argileuses, les concentrations mesurées sont comprises entre 2 et 47 mg.kg^{-1} , pour des rapports Th/U entre 1 et 12, alors que dans les roches sédimentaires résiduelles (bauxite, bentonite) les gammes sont plus variées ($6\text{-}132 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Les concentrations – ou les activités – des radionucléides dans les sols dépendent directement de la composition de la roche mère. En Europe, la concentration médiane de l'uranium dans les sols est d'environ 2 mg.kg^{-1} pour un intervalle de variation entre 0.1 et 50 mg.kg^{-1} (De Vos *et al.* 2006). En France, la concentration moyenne a été estimée à 3 mg.kg^{-1} , tous types de sol confondus (Le Roux 2007). Les plus fortes concentrations sont observées dans les sols du Massif-Central, du fait de son origine hercynienne. Dans des sols développés au-dessus de gisements uranifères, les concentrations peuvent atteindre quelques centaines de mg.kg^{-1} , ce qui a notamment été utilisé en prospection minière (Bradshaw and Lett 1980). Le coefficient de distribution (Kd) défini comme le rapport entre l'activité volumique dans la solution du sol et l'activité massique dans le sol (en L.kg^{-1}), couramment utilisé comme indicateur de la mobilité d'un élément, semble indiquer une mobilité moyenne de l'uranium, principalement influencée par le pH et la matière organique (AIEA 2010).

Les teneurs en radium mesurées dans les sols dérivent au premier ordre de la nature géologique de la roche mère et des processus de pédogénèse. Les valeurs du coefficient de distribution K_d dans les différents types de sols indiquent une forte affinité de cet élément pour la phase solide, puisque les valeurs varient entre 12 et 950000, tous types de sols confondus (AIEA 2010). De manière générale, la teneur naturelle en radium d'un sol dépend directement de sa nature (autrement dit de la granulométrie et du contenu en matière organique de celui-ci) (Nathwani and Phillips 1979; Greeman *et al.* 1999), pour une gamme totale d'activité pouvant varier entre 20 et 300 Bq.kg⁻¹. Par exemple, la gamme de valeurs naturelles rencontrée en Europe de l'Ouest s'échelonne entre 5 et 900 Bq.kg⁻¹ (IAEA 2014). Du fait de sa faible mobilité, le thorium présente une forte affinité pour la fraction solide du sol et les valeurs de K_d rencontrées, tous types de sol confondus, varient entre 18 et 250 000 (AIEA 2010). Nishita *et al.* (1978), reportent une gamme de concentration en thorium des sols s'échelonnant entre 2.3 et 1000 mg.kg⁻¹.

La concentration moyenne du plomb dans les sols a été estimée à 27 mg.kg⁻¹. Cette valeur varie cependant en fonction du pays considéré (de 18 mg.kg⁻¹ (Suède) à 27 mg.kg⁻¹ (Chine)) et du type de sol (3-90 mg.kg⁻¹) (Kabata-Pendias 2010). Toutefois, les estimations de la concentration moyenne du plomb dans les sols sont en général biaisées, du fait de la prise en compte de sols faiblement contaminés. Les différences de concentrations recensées résultent de la roche mère et de l'histoire industrielle de la zone d'étude (Hooda 2010). Melo *et al.* (2006) établissent des niveaux de référence du plomb de 2.6 et 9.5 mg.kg⁻¹ dans des sols respectivement sableux et calcaires d'une région semi-aride isolée du Brésil, soulignant que la concentration en plomb naturel des sols ne doit pas dépasser 20 mg.kg⁻¹ (Kabata-Pendias 2010). Les valeurs de K_d varient entre 25 et 130000 L.kg⁻¹ soulignant la faible solubilité du plomb dans les sols (AIEA 2010).

2 Généralités sur l'exploitation minière de l'uranium

2.1 Extraction minière et traitement du minerai

2.1.1 Extraction de l'uranium en France

En France, l'extraction de l'uranium s'est déroulée entre 1945 et 2001. L'IRSN recense un total de 210 sites d'exploitation, répartis sur 25 départements (figure 1-2), ayant fait l'objet d'activités minières et/ou industrielles allant de l'exploration à l'exploitation et au traitement du minerai (8 sites), voire au stockage des résidus de traitement (15 sites). Les teneurs étaient

relativement faibles (de l'ordre de 1000 mg.kg^{-1}) et un total de 76 000 tonnes d'uranium a été produit à partir de 52×10^6 tonnes de minerai extrait. Les réserves mondiales (prouvées et estimées) ont été évaluées à 5 902 900 tonnes d'uranium métal au 1^{er} janvier 2013 et la production mondiale était de 59 500 tonnes d'uranium métal pour l'année 2013. Par comparaison, la production mondiale d'or, de fer ou de cuivre a été estimée à 2 700 tonnes en 2012, $1 588 \times 10^6$ tonnes en 2010 et 4.3×10^6 tonnes en 2011 respectivement (<http://www.planetoscope.com/matieres-premieres>). La quantité mondiale de résidus d'extraction produits à partir du traitement du minerai d'uranium a été évaluée à plus $938 \times 10^6 \text{ m}^3$ en 2006 (Abdelouas 2006). La production de l'uranium en France a nécessité l'extraction d'environ 200×10^6 tonnes de stériles, qui sont encore entreposés sur les sites (IRSN 2009). La plupart des sites sont localisés dans le Massif-Central, en Vendée, en Bretagne, en Alsace et en Aquitaine.

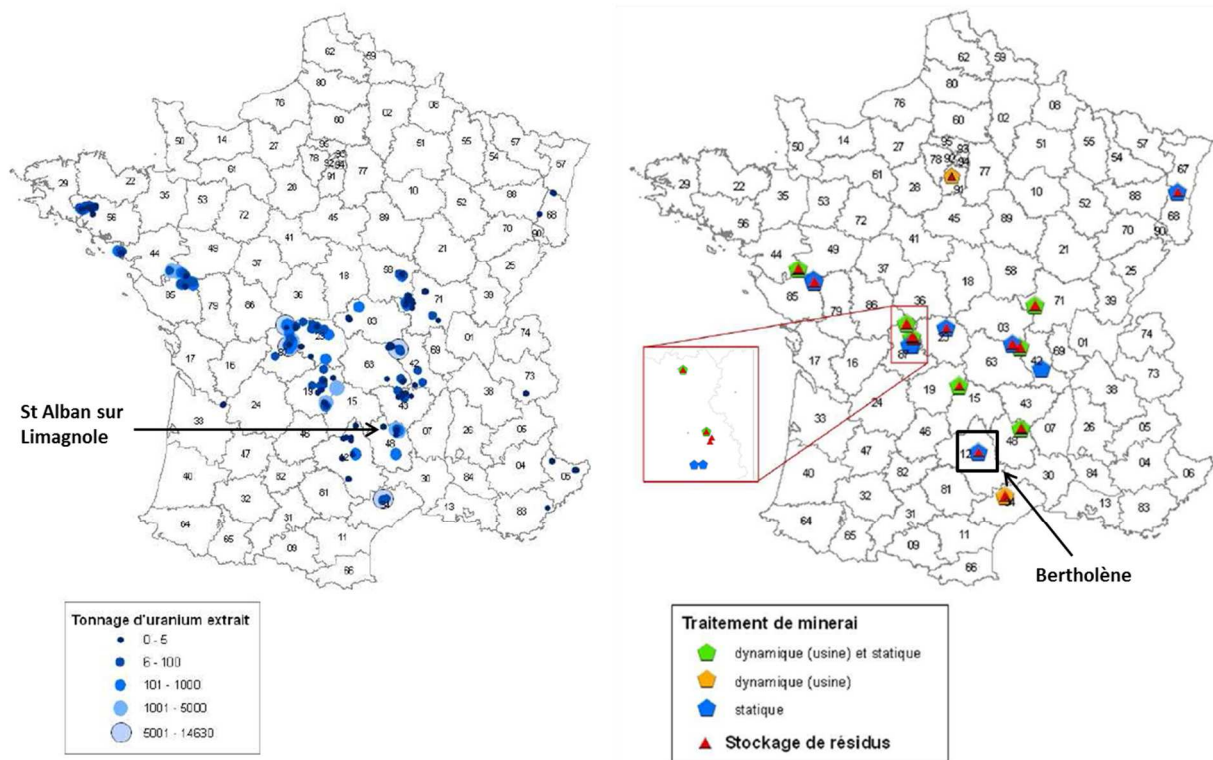


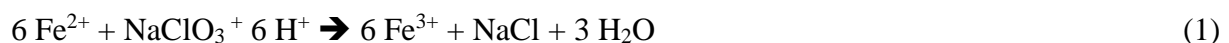
Figure 1-2 : Localisation des mines d'uranium et des sites de traitement du minerai en France (modifiée d'après IRSN 2009).

Figure 1-2: Location of uranium mines and uranium processing plants in France (modified from IRSN 2009).

2.1.2 Extraction et traitement du minerai d'uranium

En fonction de leur géomorphologie et de leur accessibilité, les gisements uranifères peuvent être exploités de manière conventionnelle – c'est à dire en mine à ciel ouvert (MCO) et/ou en travaux souterrains (TMS) – ou via une lixiviation in situ (injection d'une solution acide dans le sol permettant la dissolution du minerai dont les produits sont ensuite récoltés par pompage). Dans les méthodes d'extraction conventionnelles, le minerai extrait est concassé ou non et peut être pré-concentré sur place par lixiviation en tas sur des aires aménagées (traitement statique) (cas d'un minerai à faible teneur 300-600 mg.kg⁻¹)¹ et/ou transporté vers des usines de traitement, où il sera traité chimiquement (traitement dynamique) (minerai à forte teneur 1000-10000 mg.kg⁻¹). Dans les deux cas le traitement fait intervenir des lessivages acides (acide sulfurique H₂SO₄ ou acide nitrique HNO₃) ou alcalins (Na₂CO₃) (dans le cas d'un minerai riche en carbonates uniquement), associés à du chlorure de sodium, permettant l'oxydation de U(IV) en U (VI) et la dissolution des minéraux primaires d'uranium, selon les réactions chimiques (1) à (5) (cas d'une lixiviation par H₂SO₄, van Huyssteen 1986, Donahue *et al.* 2000). Ces réactions permettent la solubilisation de l'uranium à partir du minerai primaire et la complexation avec les sulfates favorise la mobilité de cet élément, ce qui peut impacter son transfert à l'environnement. Par ailleurs, des sels secondaires (gypse, sulfate d'aluminium) précipitent dans les solides lessivés et vont contrôler le relargage postérieur des radionucléides et des éléments traces métalliques depuis les zones de stockage des résidus, dépendamment des réactions physico-chimiques qui s'y produisent.

➤ Oxydation de U (IV) en U (VI) :



➤ Dissolution d'U (VI) par l'acide sulfurique et formation des ions uranyle sulfates



¹ Un exemple de traitement in situ du minerai d'uranium par lixiviation statique est développé en détail au chapitre 2

Les réactions d'oxydation et dissolution aboutissent à la production d'une « liqueur féconde » contenant un certain nombre d'éléments chimiques comme l'uranium mais également des terres rares (REE) (Lottermoser 1995). La fraction solide est ensuite séparée par filtration ou décantation et la solution est purifiée par des résines échangeuses d'ions ou des techniques d'extraction par solvant pour donner, après ajout d'ammoniac, le « yellow cake ». Au sein du minerai en place, les radionucléides des chaînes de l'uranium et du thorium sont plus ou moins proches de l'équilibre – c'est-à-dire présentant des rapports d'activités père / fils proches de 1 – (tableau 1-1), même si des déséquilibres faibles peuvent apparaître du fait des processus d'altération supergènes (Schmitt and Thiry 1987) ou de la migration de fluides. Les réactions induites par les processus d'altération météorique et les acides ajoutés lors de la lixiviation en tas conduisent à un fractionnement de la chaîne de l'U-238, qui se traduit par des rapports d'activité Ra-226 / U-238 inférieurs ou supérieurs à 1 dans le résidu solide (table 1-1) impliquant respectivement un départ préférentiel du radium ou de l'uranium (Lottermoser 2007).

L'extraction et le traitement du minerai sont à l'origine de la production de résidus, classés comme matériaux naturellement radioactifs dont la radioactivité a été artificiellement augmentée (TENORM) (Landa 2007). Somot (1997) en distingue ainsi plusieurs types, dépendamment de leur nature, de leur état physique, de leur origine et de leur niveau de radioactivité. Le terme résidu regroupe ceux générés par l'extraction et ceux issus du traitement. Parmi les résidus d'extraction, sont distingués :

- 1- les stériles, qui correspondent à la gangue (stérile franc) ou au minerai dont la teneur est inférieure à celle considérée comme économiquement exploitable (stérile de sélectivité). Toutefois, du fait de la technique imprécise de tri entre stériles et minerai (mesure de la radioactivité des chargements), des blocs de minerai peuvent être trouvés dans les stériles. Ce type de résidu est considéré comme non radioactif.
- 2- Les matériaux et le matériel hors service
- 3- Les eaux d'exhaure de la mine et les eaux d'infiltration. Ce type de résidu est considéré comme faiblement radioactif.
- 4- L'air ayant servi à l'aération de la mine, contaminé par des poussières radioactives et les exhalaisons de radon.

uranium ore with or without leaching or weathering				
study	Krizman <i>et al</i> (1995)	Fernandes <i>et al</i> (2006)		Carvalho <i>et al</i> (2007)
country	Slovenia	Brasil		Portugal
nature	ore (1)*	ore (1)	leached ore (1)	ore (weathered stock pile) (1)
grain size	n.a.**	n.a.	n.a.	n.a.
measurement technique	gamma spectrometry	ICP-MS / liquid scintillation		alpha spectrometry
Th-232 (Bq.kg ⁻¹)	n.a.	n.a.	n.a.	426 ± 21
U-238 (Bq.kg ⁻¹)	8780 ± 700	53080 ± 11975	7582 ± 3290	38313 ± 1154
Th-230 (Bq.kg ⁻¹)	8780 ± 700	n.a.	n.a.	30115 ± 1123
Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)	8780 ± 700	33280 ± 9549	34520 ± 9512	15569 ± 707
Pb-210 (Bq.kg ⁻¹)	n.a.	n.a.	n.a.	30824 ± 1147
Ra-226 / U-238	1	0.63 ± 0.23	4.55 ± 2.34	0.4 ± 0.0
Th-230 / Ra-226	1	n.a.	n.a.	1.9 ± 0.1
Th-232 / U-238	n.a.	n.a.	n.a.	0.011 ± 0.001

* Value in bold is the number of data used to calculate the average activity and activity ratio for each ore.

**not available

Tableau 1-1 : Composition géochimique et déséquilibre au sein de la chaîne de l'U-238 de différents minerais d'uranium.

Table 1-1: Geochemical composition and disequilibrium in the U-238 decay chain for uranium ore before or after leaching or weathering.

2.1.3 Les résidus solides de traitement

Ils sont constitués par les résidus solides broyés (UMT), issus du traitement chimique acide ou alcalin du minerai (Landa and Gray 1995). Ce type de résidu est également considéré comme faiblement radioactif, même s'il contient jusqu'à 85 % de la radioactivité initiale du minerai (Lottermoser 2007). Les compositions chimiques des UMT ont été caractérisées dans différents pays (tableaux 1-2 et 1-3). Les éléments traces piégés dans les résidus peuvent être relativement mobiles – en particulier s'ils sont situés dans des minéraux secondaires formés par précipitation – et donc transférés à l'environnement. Ainsi Dreesen *et al.* (1982) reportent une augmentation de la mobilité du Co et du Ni, dépendamment de la composition initiale du minerai, après lixiviation à l'eau des résidus de traitement. La lixiviation au tampon oxalique – supposée dissoudre les éléments liés aux oxydes amorphes de Fe, Mn, Al ou encore associés à la chlorite ou la biotite – réalisé par AREVA sur les résidus de traitement dynamique de l'Ecarpière, du Bernardan ou de Lodève montre un relargage du plomb (4-12 % du Pb total) et de l'arsenic (27 à 82 % de l'arsenic total) (AREVA NC 2009). Des phénomènes d'altération météorique ou encore d'oxydation des sulfures par respiration bactérienne, se produisant à l'intérieur des stocks de résidus, peuvent donc conduire au relargage potentiel des éléments traces et à la contamination des aquifères (Lottermoser and Ashley 2005), des sédiments et des sols.

La caractérisation minéralogique montre que les résidus solides de traitement sont constitués de minéraux primaires et secondaires de granulométrie variant entre les sables fins (450 - 75 μm) et les fractions silto-argileuses (< 75 μm) (Goldschmidt *et al* 2001, Lottermoser 2007), les matériaux fins étant plus radioactifs que les plus grossiers (Lottermoser and Ashley 2006). Les minéraux primaires correspondent à des phases initialement présentes dans le minerai et la gangue (quartz, feldspath, micas argiles, sulfures et minéraux accessoires (rutile, ilménite, zircon, apatite ou monazite), n'ayant été que peu ou pas affectées par le broyage et la lixiviation acide, alors que les minéraux secondaires correspondent à des espèces issues de la précipitation entre des éléments issus du minerai et les réactants ajoutés lors des processus de traitement (Abdelouas 2006). La masse de minéraux néoformés représente 1.5 à 8% du résidu total et est principalement localisée dans la fraction < 150 μm (Goldschmidt *et al* 2001). La néoformation débute dès le traitement (attaque acide puis minéralisation à la chaux) et se poursuit lors du stockage, en fonction des conditions physico-chimiques du site (Eh, pH, pluviométrie,...) (Somot *et al* 1997)

Element	Canada	France	Utah^a	Utah^b	Australia	China	Portugal
study	Donahue <i>et al</i> (2000)	Somot <i>et al</i> (1997)	Morrison and Cahn (1991)		Lottermoser and Ashley (2005)	Liu <i>et al.</i> (2015)	Santos Oliveira <i>et al.</i> (2005)
S-SO₄ (µg.g ⁻¹)	101 000	110 522	61 100	6760	20 067	n.a.	n.a.
Ca (µg.g ⁻¹)	51 800	52 500	63 100	17 700	119 800	6500	n.a.
Al (µg.g ⁻¹)	34 100	69 527	n.a.*	n.a.	n.a.	69300	n.a.
Fe (µg.g ⁻¹)	19 200	27 000	18 200	7640	113 533	20300	24000
As (µg.g ⁻¹)	5640	120.6	74	48	118	n.a.	<20
Pb (µg.g ⁻¹)	749	150.5	158	72	197	n.a.	n.a.
V (µg.g ⁻¹)	205	n.a.	517	2820	97	n.a.	18
U (µg.g ⁻¹)	152	126	531	350	37	547	318
Mo (µg.g ⁻¹)	91	n.a.	35	10	n.a.	n.a.	n.a.
Ba (µg.g ⁻¹)	77	195.4	1010	777	495	n.a.	n.a.
Cr (µg.g ⁻¹)	25	48.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	186

*not available

^a acid-leach ore et ^b Na₂CO₃-leach ore (for carbonate-rich ore only).

Tableau 1-2 : Composition géochimique des résidus solides d'extraction ou de traitement dynamique ou statique de différents pays (modifié d'après Abdelouas 2006).

Table 1-2: Geochemical composition of world uranium tailings (modified from Abdelouas 2006).

Les minéraux néoformés forment un ciment inter-granulaire entre les minéraux hérités (Somot *et al* 1997) et constituent des pièges à radionucléides. Ainsi, Goldschmidt *et al* (2001) reportent que 30 à 90% de l'uranium résiduel est situé dans les phases néoformées, principalement adsorbé sur les hydroxydes de fer, les carbonates, les phosphates et les argiles (Hakanen and Hoelttae 1992, Somot *et al* 1997, Landa 2004, Abdelouas 2006). Le Ra-226 est essentiellement concentré dans la fraction fine et associé aux hydroxydes de fer-manganèse et à la barytine (Goulden *et al.* 1998). Le Th-230 est majoritairement piégé par les hydroxydes de fer, qui présentent une activité largement supérieure ($\sim 25.1 \text{ kBq.kg}^{-1}$) à l'UMT dans son ensemble (3.93 kBq.kg^{-1}) ou au minerai d'origine (8.78 kBq.kg^{-1}) (Krizman *et al* 1995). Les oxyhydroxydes de fer jouent également un rôle majeur dans le piégeage des éléments traces comme l'arsenic, en fonction des conditions physico-chimiques régnant dans le milieu (Abdelouas 2006).

La compilation non exhaustive des activités et des déséquilibres de la chaîne de l'U-238 montre que les résidus de traitement solides tendent à être enrichis en Th-230 et ses descendants et appauvris en isotopes de l'uranium (tableau 1-3). Cela se traduit par un rapport d'activité Ra-226 / U-238 systématiquement supérieur à 1, et ce, indépendamment du pays et du résidu considéré. Le rapport d'activité Th-230 / Ra-226 semble quant à lui plus variable. Les rapports Th-232 /U-238 sont probablement contrôlés à la fois par la minéralogie initiale du minerai et par la lixiviation préférentielle de l'uranium au cours du traitement. L'extraction minière et le traitement du minerai ont généré des quantités considérables de résidus à travers le monde ($> 500 \text{ Mt}$, Waggitt 1994). Actuellement ces résidus peuvent être (1) stockés sous eau en environnement aquatique (zones humides, lac ou océan), (2) utilisés pour combler l'ancienne mine à ciel ouvert si le site a été fermé ou (3) déversés dans des étangs de décantation et de stockage durant l'activité de la mine, qui seront par la suite réhabilités par la mise en place d'une couverture d'argiles et de roches recouvertes de végétation. Les modes de stockage (2) et (3) sont les plus couramment utilisés (Lottermoser 2007) mais nécessitent un suivi géochimique, des études de stabilité à long terme et une surveillance de l'environnement.

tailings								
study	Morrison and Cahn (1991)	Donahue <i>et al</i> (2000)	Xu <i>et al.</i> (2002)	Chen <i>et al</i> (2005)	Lottermoser and (Ashley 2005)	Vandenhove <i>et al.</i> (2006)	Carvalho <i>et al</i> (2007)	Carvalho <i>et al</i> (2007)
country	U.S.A	Canada	China	China	Australia	Kyrgystan	Portugal	Portugal
nature	tailings (2)	tailings (1)	tailings (1)	tailings (1)	tailings (3)	tailings	mill tailings (5)	mining waste heap (8)
grain size	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	<63 µm	sand or < 63µm
measuring technique	n.a.	n.a.	gamma spectrometry	gamma spectrometry	gamma spectrometry	alpha spectrometry	alpha spectrometry	gamma spectrometry
Th-232 (Bq.kg ⁻¹)	n.a.	n.a.	86.1	1428 ± 162	1600 ± 781	n.a.	50 ± 17	n.a.**
U-238 (Bq.kg ⁻¹)	5442	1879 ± 4695	4940	10246 ± 894	683 ± 299	3240	3630 ± 3620	8459 ± 10669
Th-230 (Bq.kg ⁻¹)	58400	19500 ± 46300	n.a.	n.a.	29767 ± 32063	n.a.	10917 ± 10240	n.a.
Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)	47500	74000 ± 72900	15000	46457 ± 2239	23400 ± 4080	153000	21 643 ± 16982	16288 ± 12419
Pb-210 (Bq.kg ⁻¹)	n.a.	18000 ± 35800	n.a.	n.a.	35900 ± 3819	n.a.	20354 (1)	20663 ± 8751
Ra-226 / U-238	9	39	3	4.5 ± 0.5	34 ± 16	47.2	6 ± 3	16 ± 37
Th-230 / Ra-226	1.22	0.26	n.a.	n.a.	0.78 ± 0.85	n.a.	0.5 ± 0.1	n.a.
Th-232 / U-238	n.a.	n.a.	0.02	0.14 ± 0.02	2.34 ± 1.53	n.a.	0.3 ± 0.1	n.a.

* Value in bold is the number of data used to calculate the average activity and activity ratio for each tailing.

**not available

Tableau 1-3 : Activités massiques et déséquilibres des principaux radionucléides de la chaîne de décroissance de l'U-238 dans les résidus solides de traitement (statique et dynamique).

Table 1-3: Activities and disequilibria in uranium mill tailings

2.1.4 Les effluents miniers et les eaux d'exhaure

a) Les effluents miniers

La mesure des activités de l'uranium et du radium et le calcul du rapport U-238 / Ra-226, dans la liqueur réactionnelle et dans les eaux de lavage du minerai utilisées lors de l'extraction chimique de l'uranium par Fernandes *et al* (2006), souligne bien l'extraction préférentielle de l'uranium par rapport à la fin de la chaîne de l'U-238 - rapport Ra-226 / U-238 $\ll 1$ - (tableau 1-4). La quantité extraite d'uranium décroît au cours du processus de lavage, tandis que celle du radium reste identique, ce qui entraîne une augmentation du rapport d'activité Ra-226 / U-238. Les liqueurs réactionnelles et les eaux de lavages sont souvent réutilisées plusieurs fois de manière à diminuer la quantité de réactifs utilisée et à enrichir les solutions d'extraction, avant leur passage final sur des résines échangeuses d'ions permettant la séparation de l'uranium.¹ Ces solutions sont ensuite transférées dans des bassins de décantation pour être précipitées et donner des boues radioactives. Ces solutions peuvent contenir des concentrations élevées en métaux et métalloïdes ainsi qu'en sulfates, carbonates, chlorures, calcium, magnésium, sodium et composés azotés, dépendamment des réactifs utilisés.

b) Les eaux d'exhaure

Les eaux d'exhaure des mines correspondent aux eaux d'infiltration enrichies en éléments traces métalliques du fait des interactions avec le minerai et les résidus. Dans les mines d'uranium, les eaux d'exhaure possèdent des compositions variables en fonction des sites mais sont en général caractérisées par des activités élevées des radionucléides des chaînes de l'uranium voire du thorium, en fonction de la composition initiale du minerai. Des éléments traces métalliques tels que As, Cr, Fe, Ni, Se, Cd, Cu, Mn, Zn et les REE sont également trouvés en concentrations importantes (Beverly *et al.* 1983, Fernandes *et al.* 1998, Merten *et al.* 2004, Pinto *et al.* 2004, Zielinski *et al.* 2008). Le comportement chimique des radionucléides et des éléments traces métalliques dans ces eaux est fortement dépendant des paramètres physico-chimiques tels que le pH et les conditions d'oxydoréduction. L'acidité des eaux minières peut être due à la mise en place de drainages miniers acides (DMA) à partir de l'oxydation des sulfures (comme la pyrite) présents dans le tout-venant et/ou à l'utilisation d'acide sulfurique comme réactant. Ainsi, une dissolution préférentielle des radionucléides et des métaux lourds intervient dans des eaux acides et oxygénées (tableau 1-4). Ces eaux sont

¹ Voir chapitre 2

en général collectées dans des bassins de décantation, et traitées via des ajouts de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou de carbonates, permettant la précipitation de l'uranium et des éléments traces métalliques présents sous forme dissoute, ainsi que l'augmentation du pH, avant rejet dans l'environnement.

La compilation non-exhaustive des activités disponibles dans la littérature et le calcul des déséquilibres de la chaîne de l'U-238 montrent que les eaux d'exhaure sont enrichies en U-238 par rapport au Ra-226 et à ses descendants, ce qui se traduit par un rapport d'activité Ra-226 / U-238 < 1. Le Th-230 n'est pas systématiquement mesuré dans les différentes études référencées ici, toutefois les eaux de drainage issues des résidus solides de traitement semblent présenter une tendance à l'enrichissement en Th-230 par rapport au Ra-226, se traduisant par des rapports d'activités Th-230 / Ra-226 > 1 (Ward *et al.* 1984, Lottermoser and Ashley 2005, Carvalho *et al.* 2007).

Les zones humides, et en particulier les tourbières, peuvent être utilisées pour la décontamination des eaux d'exhaure relativement peu chargées en radionucléides et ne nécessitant pas un traitement chimique lourd (Sheoran and Sheoran 2006, Černe *et al.* 2010). Ces milieux contiennent des argiles, de la matière organique, des algues, des bactéries, des champignons et des lichens qui piègent efficacement les radionucléides, depuis la fraction dissoute des eaux (Noller *et al.* 1997, Haas *et al.* 1998). Owen and Otton (1995), MacKenzie *et al.* (1997) et O'Dea and Dowdall (1999) reportent des concentrations en uranium dans des tourbières naturelles pouvant atteindre $37\,000\text{ Bq.kg}^{-1}$ sec. Porcelli *et al.* (2001) mesure 6 fois plus d'uranium que de thorium dans une tourbière suédoise. O'Dea and Dowdall (1999) et El-Reefy *et al.* (2006) montrent que le radium peut être fortement adsorbé par la matière organique tandis que Porcelli *et al.* (2001) observent que le radium est moins retenu par les tourbières que l'uranium ou le thorium. La rétention de l'uranium par la matière organique se fait par des échange de cations entre les ions UO_2^{2+} et les groupes carboxyliques des acides humiques à pH = 4 à 6. La matière organique peut également réduire l'uranium (VI) en uranium (IV), en particulier pour des enrichissements importants, toutefois Schöner *et al.* (2009) mettent en évidence une labilité élevée de l'uranium dans ce type de milieu. Pour ne pas polluer les zones humides naturelles et pour mieux maîtriser la rétention des radionucléides, des zones humides artificielles – constituées d'algues, de plantes, de Carex et de bactéries – peuvent être construites en aval du site (Groudev *et al.* 1999, Stephen and Macnaughton 1999, Kalin *et al.* 2004).

pregnant liquor, wastewaters, mine waters et surface runoffs (Bq.l ⁻¹)							
study	Fernandes <i>et al</i> (1996)	Fernandes <i>et al.</i> (1998)	Fernandes <i>et al</i> (2006)			Carvalho <i>et al</i> (2007)	Moulin (2008)
country	Brazil	Brazil	Brazil			Portugal	France
nature	seepage waters (1)*	acid drainage waters (1)*	leached solution (1)	1 st washing water (1)	2 st washing water (1)	acid drainage from mill tailings (1)	surface runoffs from backfilling (5)
grain size	< 0.45 µm	filtered	n.a.			< 0.45 µm	unfiltered water
measuring technique	fluorometry/ spectrophotometry/ liquid scintillation	fluorometry/ spectrophotometry/ liquid scintillation	ICP-MS / liquid scintillation			alpha spectrometry	alpha or gamma spectrometry
Th-232	0.10 (0.01 – 0.70)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	14.3 ± 1.7	n.a.
U-238	2.9 (0.2 - 11.0)	175 (71-315)	157400 ± 30770	54840 ± 13162	526 ± 176	22600 ± 800	2220 ± 1204
Th-230	n.a.**	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	691 ± 31	n.a.
Ra-226	1.3 (0.3 - 5)	0.29 (0.14-0.58)	23 ± 4	16 ± 5	10 ± 3	99.8 ± 3.5	550 ± 95
Pb-210	5.3 (0.1 - 38)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	220 ± 17	143 ± 55
Ra-226 / U-238	0.5	0.002	0.0001 ± 0.0000	0.0003 ± 0.0001	0.02 ± 0.01	0.004 ± 0.000	0.29 ± 0.1
Th-230 / Ra-226	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	6.9 ± 0.4	n.a.
Th-232 / U-238	0.03	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0006 ± 0.0001	n.a.

* Value in bold is the number of data used to calculate the average activity and activity ratio for each solution.

**not available

Tableau 1-4 : Activités massiques et déséquilibres des principaux radionucléides de la chaîne de décroissance de l'U-238 dans les effluents miniers et les eaux d'exhaure.

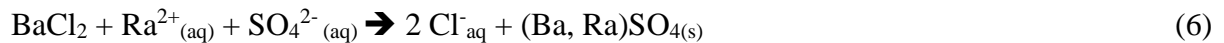
Table 1-4: Activities and disequilibria of the U-238 decay daughters in wastewaters and mine waters

Des modifications hydrologiques comme un fort apport d'eau (Olivie-Lauquet *et al.* 2001, Porcelli *et al.* 2001) ou des modifications physico-chimiques – via par exemple des modifications des conditions redox – du milieu peuvent provoquer un relargage des radionucléides par les tourbières. Moulin (2008) met cependant en évidence que le relargage des radionucléides est très faible dans la tourbière des Sagnes – impactée par les rejets d'eaux d'exhaure en provenance des mines d'uranium réaménagées de la division minière de la Cruzille (Limousin).

2.1.5 Les boues issues du traitement des effluents miniers et des eaux d'exhaure

Cette catégorie englobe les boues produites à partir de la précipitation (1) des liqueurs réactionnelles, correspondant aux eaux de lavage et aux différentes liqueurs produites ou utilisées lors de l'extraction de l'uranium à partir du minerai broyé (Tsivoglou *et al.* 1958), et (2) de la précipitation de sels issus du traitement des eaux d'exhaure. La quantité de liquide est progressivement réduite suivant des processus d'infiltration et d'évaporation, permettant la précipitation de boues fortement radioactives (tableau 1-5), qui sont caractérisées par un déséquilibre marqué de la chaîne de l'U-238, avec notamment un enrichissement préférentiel du début de la chaîne (isotopes de l'uranium) par rapport au Ra-226 et ses descendants (rapport d'activité Ra-226 / U-238 < 1). Le tableau 1-5 met également en évidence que ces boues sont enrichies en Th-230 par rapport aux résidus de traitement solides et au minerai, ce qui se traduit par des rapports d'activité Th-230 / Ra-226 > 1. Ainsi, Krizman *et al.* (1995) ont mis en évidence que 58 % du Th-230 initial du minerai est contenu dans les boues issues uniquement du traitement du minerai. Ces auteurs soulignent également la couleur rouge de ces boues, probablement due à la précipitation d'oxydes de fer hydratés impliquant une coprecipitation du Th-230 étroitement liée à celle du fer. Ces boues peuvent être stockées avec les résidus solides du traitement du minerai, au niveau des étangs de décantation, des digues de retenue des résidus ou en comblement de l'ancienne mine à ciel ouvert. Toutefois, dans ce cas, le traitement des eaux d'exhaure acides avec des carbonates peut générer des processus de désorption, de mobilisation et de lessivage de l'uranium à partir des résidus solides. En effet, la dissolution des carbonates entraîne la formation d'ions bicarbonates, qui peuvent complexer les ions uranyles, augmentant la mobilité de l'uranium et donc les problèmes de contamination (Elless and Lee 1998, Wanty *et al.* 1999) Il faut noter également qu'un processus d'immobilisation du radium peut être mis en place, lors du traitement des

eaux d'exhaure, via notamment l'ajout de chlorure de baryum permettant l'immobilisation de ce radionucléide suivant l'équation (6)¹



2.2 Bilan de l'activité et des déséquilibres de la chaîne de l'U-238 dans les stériles et les résidus des mines d'uranium

L'étude des activités et des déséquilibres de la chaîne de l'U-238 dans les différents types de résidus radioactifs montre un partitionnement net entre ces différents matériaux (figure 1-3) :

- ⇒ Les stériles et les minerais de faible teneur sont caractérisés par des rapports d'activité Ra-226 / U-238 proches de 1, indiquant des conditions d'équilibre séculaire.
- ⇒ Les résidus solides de traitement – qu'ils soient issus d'un traitement statique ou dynamique du minerai – présentent des rapports d'activité Ra-226 / U-238 $\gg 1$, indiquant un enrichissement préférentiel de la fin de la chaîne de l'U-238 (le radium et ses descendants).
- ⇒ Les effluents miniers (jus d'attaque et eaux de lavage), les eaux d'exhaure et les boues générées par leur traitement et leur précipitation sont caractérisées par des rapports d'activité Ra-226 / U-238 $\ll 1$ et Th-230 / U-238 $\gg 1$, indiquant un enrichissement préférentiel en uranium et en Th-230.

The literature review showed that (1) steriles and low grade ore are characterized by a Ra-226/U-238 activity ratio close to the unity, underlining near-equilibrium conditions; (2) tailings show a Ra-226/U-238 activity ratio much higher than the unity, highlighting a preferential enrichment in Ra-226 and its decay daughter and (3) liquid wastes have a Ra-226/U-238 activity ratio lower than the unity, underlining a preferential enrichment in U-238 but also Th-230.

¹ Un exemple d'immobilisation du radium à partir des eaux d'exhaure, par ajout de chlorure de baryum est traité au chapitre 2.

muds			
study	Krizman <i>et al</i> (1995)	Carvalho <i>et al</i> (2007)	Carvalho <i>et al</i> (2007)
country	Slovenia	Portugal	Portugal
nature	red mud (1)*	muds from neutralization ponds (2)	sludge (from mine water treatment) (1)
grain-size	n.a.**	< 63 µm	n.a.
measuring technique	gamma spectrometry	alpha spectrometry	alpha spectrometry
Th-232 (Bq.kg ⁻¹)	n.a.	343 ± 40	386 ± 22
U-238 (Bq.kg ⁻¹)	495 ± 75	24700 ± 12000	41598 ± 1228
Th-230 (Bq.kg ⁻¹)	65100 ± 9800	15400 ± 1400	13390 ± 613
Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)	190 ± 20	1105 ± 900	1690 ± 150
Pb-210 (Bq.kg ⁻¹)	n.a.	n.a.	1176 ± 43
Ra-226 / U-238	0.38 ± 0.07	0.06 ± 0.11	0.041 ± 0.004
Th-230 / Ra-226	131.52 ± 28.09	21 ± 20	7.9 ± 0.8
Th-232 / U-238	n.a.	0.03 ± 0.003	0.009 ± 0.001

* Value in bold is the number of data used to calculate the average activity and activity ratio for each mud.

**not available

Tableau 1-5 : Activités massiques et déséquilibres des principaux radionucléides de la chaîne de décroissance de l'U-238 dans les boues de traitement (minerai et effluents miniers).

Table 1-5: Activities and disequilibria of the U-238 decay daughters in the radioactive muds from uranium mining.

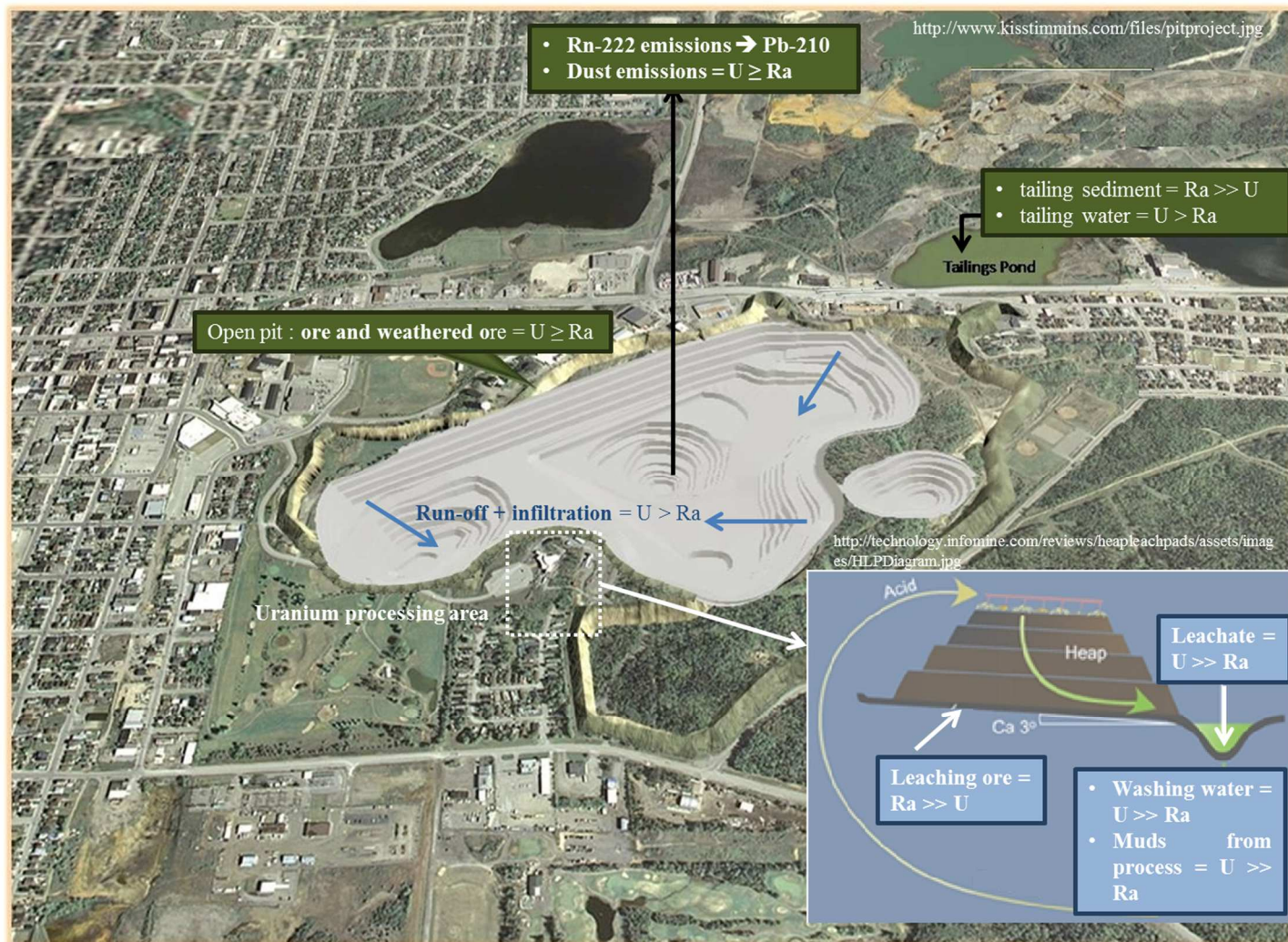


Figure 1-3 : Bilan du déséquilibre radioactif U-238/Ra-226 observé dans le minerai, les émissions atmosphériques et les différents résidus d'une mine d'uranium.

Figure 1-3: U-238/Ra-226 disequilibrium measured in ore, wastes or atmospheric emissions from uranium mining activities.

3 Impacts environnementaux de l'exploitation minière de l'uranium

3.1 Conséquences environnementales de l'exploitation minière de l'uranium

3.1.1 Voies de transfert dans l'environnement

Le rejet volontaire ou accidentel de résidus d'extraction et de traitement dans les cours d'eau situés en aval des mines d'uranium, conduit à la contamination potentielle en radionucléides et en éléments traces métalliques des sols et des sédiments localisés en dehors de l'enceinte de la mine. Cette contamination peut être provoquée soit par le rejet de solides (résidus ou produits d'érosion), qui vont être incorporés dans les sédiments en place, soit par le rejet de liquides (effluents miniers ou eaux d'exhaure, eaux de surface ou eaux souterraines ayant réagi avec le minerai et les résidus et non traitées) transportant des contaminants sous forme dissoute ou particulaire, sur des distances assez variables. Ces contaminants sont secondairement piégés dans les sols et les sédiments le long du parcours de la rivière. Dans le cas des sols, une source de contamination supplémentaire est issue du dépôt de sédiments contaminés lors de période d'inondation, en particulier dans les plaines inondables (Barth *et al.* 1998, Bister *et al.* 2015). Le dépôt de poussières atmosphériques émises par la mine constitue également une source de contamination potentielle des sols et des végétaux dans la mesure où les activités minières tendent à augmenter les concentrations en aérosols émis dans l'atmosphère et déposés à la surface du sol (McConnell *et al.* 1998) et sur les végétaux (Bollhöfer *et al.* 2006). Les aérosols sont caractérisés par des rapports U-238 / Ra-226 > 1 indiquant un déséquilibre en faveur de l'U-238, même si les activités du Ra-226 augmentent dans les aérosols prélevés à proximité des zones de traitement et de stockage des résidus. L'aire de dispersion des aérosols issus de l'activité minière varie de 15 à 25 km² environ (Fernandes *et al.* 2006, Bollhöfer *et al.* 2006)¹.

3.1.2 Transfert des contaminants dans l'environnement

La contamination des milieux situés à proximité des mines d'uranium va être contrôlée par différents paramètres tels que la nature (solide/liquide), l'intensité et la fréquence des rejets de contaminants ou la distance de l'échantillon par rapport à la source de contamination, qui va dépendre de l'élément considéré (Landa and Gray 1995). Les propriétés physico-chimiques

¹ La contamination atmosphérique potentiellement générée par l'activité d'une mine d'uranium sera traitée de manière plus détaillée au chapitre 6

(nature, forme chimique,...) des contaminants relargués et les paramètres physico-chimiques (pH, potentiel redox, minéralogie, granulométrie, composition chimique) et hydrodynamiques du vecteur (géomorphologie, débit, présence de tributaires ou d'apport externes permettant la dilution) sont des paramètres clés. Jurado Vargas *et al.* (1997), Santos Oliveira *et al.* (2005) et Kipp *et al.* (2009) mettent ainsi en évidence des mécanismes de remobilisation secondaire de l'uranium (et de l'arsenic, Kipp *et al.* (2009)), expliquant la persistance d'anomalies géochimiques dans des sédiments prélevés plusieurs dizaines de kilomètres en aval de la source de contamination. Les isotopes du thorium (Th-232 et Th-230) tendent à être relativement peu mobiles, par rapport aux isotopes de l'uranium (Lozano *et al.* 2002, Kipp *et al.* 2009). Le Ra-226 peut être transporté préférentiellement à l'uranium, du fait de son adsorption sur des matières en suspension (Lozano *et al.* 2002). Le transport des radionucléides issus de l'activité minière dans les eaux de surfaces et les eaux souterraines va également dépendre de la concentration en éléments majeurs relargués par les processus de traitement chimiques ou les drainages miniers acides se produisant sur le site. Ainsi, dans les eaux de surface impactées par les rejets miniers, l'uranium peut être complexé aux carbonates (Bernhard *et al.* 1998, Baborowski and Bozau 2006, Neiva *et al.* 2014) ou aux sulfates (Bernhard *et al.* 1998, Zielinski *et al.* 2008), en fonction du pH, tandis que les ions sulfates (issus de la lixiviation du minerai par l'acide sulfurique ou de la production de cet acide lors des drainages miniers acides) et les ions baryum peuvent contrôler la forme chimique et la mobilité du radium, via notamment le transport particulaire sous forme de particules de (Ba, Ra)SO₄ (Benes *et al.* 1981, 1982, 1983, Azevedo *et al.* 1988). Une corrélation positive entre les radionucléides (U-238, Ra-226) et les ions sulfates a été mise en évidence dans des eaux de surface en aval des rejets miniers et reflèterait l'origine commune de ces contaminants (Carvalho *et al.* 2007, Neiva *et al.* 2014). Les colloïdes organiques et minéraux (Fe/Mn) peuvent également jouer un rôle dans le transport des radionucléides, toutefois Skiperrud *et al.* (2013) mettent en évidence que l'uranium est principalement présent sous une forme à faible poids moléculaire (< 10 kDa) dans des eaux impactées par l'extraction minière de l'uranium au Tadjikistan. La physico-chimie des eaux naturelles et notamment la présence de ligands potentiels (phosphates, matière organique,...) vont contrôler la mobilité et la migration des radionucléides en aval du site minier. La précipitation d'oxyhydroxydes de fer et d'aluminium peut également diminuer la mobilité des radionucléides en aval des sites miniers (Wanty *et al.* 1999, Zielinski *et al.* 2008). Ainsi, Bister *et al.* (2015) mettent en évidence que la fraction des radionucléides transportés en solution (y compris l'uranium) décroît avec l'augmentation de la distance à la source.

3.2 Les zones de contamination dans l'environnement des mines d'uranium

Les émissions radioactives des chaînes de désintégration des radionucléides sont utilisées pour détecter les zones d'accumulations dans les sols en aval des sites miniers (IAEA 2012). Plusieurs types de techniques et de détecteurs associés peuvent être employées, comprenant par exemple le comptage du nombre de désintégration sur le terrain (Gibeaux 2012) ou en aéroporté (Pfitzner *et al.* 2001, Martin *et al.* 2006), l'imagerie radiométrique (Lottermoser and Ashley 2006) ou la mesure directe des activités par spectrométrie gamma de terrain ou aéroportée (Xhixha 2012). L'interpolation des données obtenues par des logiciels de système d'information géographique (SIG) permet, dans un second temps, l'obtention de cartes de distribution des radionucléides via la mesure du nombre de désintégration (Pfitzner *et al.* 2001, Martin *et al.* 2006) ou du débit de dose gamma (Vandenhove *et al.* 2006, Bollhöfer *et al.* 2014). Cependant, ces cartographies sont souvent réalisées à grande échelle (plusieurs dizaines de kilomètres) et ne permettent pas la localisation précise des zones d'accumulations dans l'environnement minier. Aucune carte basée sur la détection physique directe de la décroissance des radionucléides des chaînes de l'uranium dans l'environnement immédiat des sites miniers (échelle du mètre au kilomètre) n'a été publiée. Beaucoup d'études reposent essentiellement sur l'échantillonnage ponctuel de sols – précédé d'une détection par la mesure du nombre de coups ou du débit de dose qui n'est toutefois pas systématiquement mentionnée. Pourtant ce type de carte permettrait de localiser les accumulations dans l'environnement proche (échelle ~ km²) des mines d'uranium et constituerait une aide importante dans le choix des zones et des stratégies d'échantillonnage.

Sampling, with or without a first view of the radionuclide distribution with radiometer is the most common technique used to identify the radionuclide accumulations in or around the uranium mining area. Moreover, the resulting distribution maps are often kilometer and do not indicate the radionuclide distribution in the vicinity of the mine.

3.3 Etudes des rapports d'activités Ra-226/U-238 et Th-230/Ra-226 dans l'environnement des sites miniers

3.3.1 Dans les sédiments

a) Compilation des activités et calcul des déséquilibres de la chaîne de l'U-238

La compilation non exhaustive des activités en U-238, Th-230 et Ra-226, dans des sédiments affectés par l'extraction minière de l'uranium, à partir de données bibliographiques, souligne bien la diversité des niveaux et des types de contaminations (figure 1-4 et tableau 1-6).

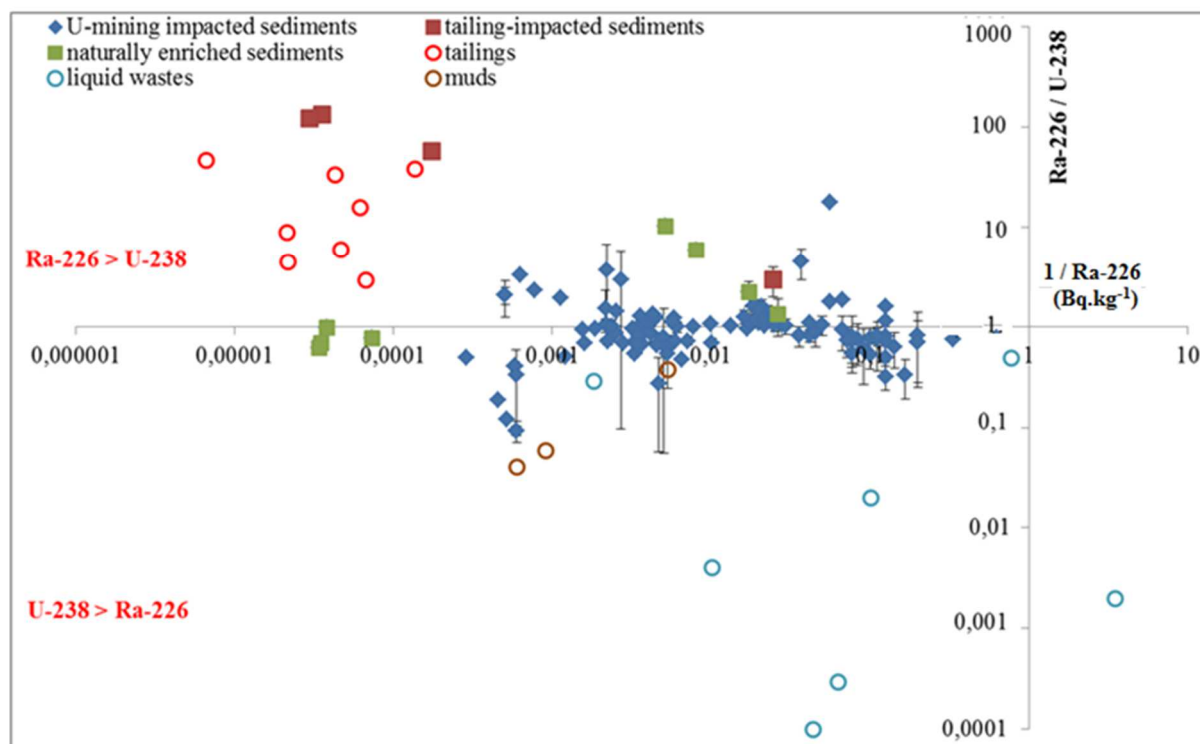


Figure 1-4 : Compilation non exhaustive du rapport d'activité Ra-226 / U-238 mesuré dans des sédiments de ruisseaux, de rivières, de lacs ou de de barrages impactés par des rejets de déchets des mines d'uranium (d'après le tableau 1-6) et des différents types de résidus (tableaux 1-3, 1-4, 1-5).

Figure 1-4: Ra-226 / U-238 activity ratios measured in world stream-, river-, lake- or dam-sediments potentially impacted by uranium mining (data are from table 1-6 and tables 1-3 to 1-5)

Le rapport d'activité Ra-226 / U-238 des sédiments listés dans le tableau 1-6 met en évidence que la majorité des échantillons présente une valeur de rapport proche de 1 (en tenant compte de la gamme d'incertitude), indiquant des conditions relativement voisines de l'équilibre séculaire (voir § 1.1.2) et ce, pour une gamme d'activité du Ra-226 assez large (figure 1-4). En revanche, certains sédiments présentent des valeurs significativement supérieures (Ra-226 > U-238) ou inférieures (U-238 > Ra-226) à une unité, indiquant respectivement un excès et un déficit de Ra-226, par rapport à l'U-238. On peut constater que les sédiments présentant des excès important de Ra-226 (Ra-226 / U-238 = 50-100) sont ceux dont la source de

contamination correspond au dépôt de résidus de traitement du minerai d'uranium (tailings impacted sediments) (Waite *et al.* 1988, Skipperud *et al.* 2013). Ces rapports sont cohérents avec ceux mesurés directement dans les résidus de traitement (tableau 1-3). A contrario, l'excès d'uranium par rapport au radium ($Ra-226 / U-238 < 1$) des sédiments pourrait être généré par un apport préférentiel en uranium, par exemple du fait de relargage de déchets liquides (effluents miniers et eaux d'exhaure) ou de boues de traitement des eaux (Carvalho *et al.* 2007). Ces deux catégories de déchets possèdent en effet des valeurs de $Ra-226 / U-238$ globalement comprises entre 10^{-4} et 10^{-1} . D'autres hypothèses pourraient faire intervenir un lessivage in situ préférentiel du radium par rapport à l'uranium ou au contraire une rétention préférentiel de l'uranium par rapport au radium, dans ces sédiments (Lozano *et al.* 2002). Les sites présentant des enrichissements naturels en radionucléides des chaînes de l'uranium, du fait de la proximité de minéralisation uranifères non exploitées, sont souvent utilisés comme des analogues permettant la compréhension des mécanismes de migration des radionucléides à partir des résidus d'extraction et de traitement (Duerden 1991, Frostick *et al.* 2011). Le rapport $Ra-226 / U-238$ des sédiments de surface prélevés à proximité de l'anomalie #2 (concession minière de Ranger, Australie) est relativement proche de l'équilibre, ce qui peut indiquer que les activités élevées des sédiments (tableau 1-6) sont dues à la présence de particules de minerai, issues de l'érosion de l'anomalie. Cette hypothèse est confortée par l'analyse des rapports isotopiques du plomb, indiquant la présence de plomb radiogénique ($Pb-206 / Pb-207 = 1.50 - 1.75$) dans ces sédiments. Cela semble souligner également la relative immobilité des radionucléides de la chaîne de l' $U-238$ dans ces sédiments (Frostick *et al.* 2011). En revanche les échantillons de surface prélevés près de l'anomalie de Kongarra présentent un enrichissement en $Ra-226$ ($Ra-226 / U-238 > 1$), pouvant être associé à un lessivage préférentiel de l'uranium, dans la mesure où le rapport $Pb-210 / U-238$ est proche de 10 (Frostick *et al.* 2011).

b) Bilan

L'étude du rapport d'activité $Ra-226 / U-238$ des sédiments impactés par l'extraction minière de l'uranium semble ainsi montrer que certains sédiments possèdent des valeurs caractéristiques, associées à des contaminations issues de résidus miniers. Michel *et al.* (2005) et Bister *et al.* (2015) ont également mis en évidence que les rapports d'activité $Ra-226/U-238$, $Pb-210/Ra-226$ et $Ra-228/U-238$ peuvent être utilisés pour tracer les mécanismes de transport de l'uranium, du radium et du plomb dans les sédiments impactés par l'activité

minière. D'après ces auteurs, différentes sources de radionucléides ou différents processus expliquent potentiellement les rapports d'activités mesurés dans les sédiments.

In several cases, the Ra-226/U-238 activity ratio of uranium mining impacted sediments can reflect inputs of (1) uranium tailing particles or (2) dissolved U-238, Th-230 or Ra-226 from mining activities. Moreover, the Ra-226/U-238 and Ra-228/U-238 activity ratios can be also used to identify the transfer mechanisms of uranium, radium and lead in mining impacted sediments (Michel et al 2005, Bister et al. 2015) :

⇒ $Ra-228/U-238 > 0.5$, $U-238 \sim Ra-226 \sim Pb-210$ = natural conditions

⇒ $Ra-228/U-238 < 0.5$, $U-238 \sim Ra-226 \sim Pb-210$ = uranium ore particle transportation

⇒ $U-238 < Ra-226$ = mobilization and/or leaching of uranium

⇒ $Ra-228/U-238 < 0.5$, $U-238 > Ra-226 \sim Pb-210$ = adsorption and/or precipitation of dissolved uranium

⇒ $Ra-228 / Ra-226 < 0.5$, $U-238 < Ra-226 > Pb-210$ = influence of tailings after a particular transportation or adsorption and/or precipitation of dissolved radium.

studies	countries	source of contamination	of grain size	measuring technique	U-238 (Bq.kg ⁻¹)	Th-230 (Bq.kg ⁻¹)	Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)	Pb-210 (Bq.kg ⁻¹)	Th-232 (Bq.kg ⁻¹)	Ra-226/U-238	Th-230/Ra-226
Waite <i>et al.</i> 1988	Canada	tailings (4)	n.a.	gamma spectrometry	151 ± 117	n.a.	16947 ± 16556	20298 ± 19648	n.a.	79 ± 61	n.a.
Krizman <i>et al.</i> 1995	Slovenia	U.M.M.* (1)	n.a.	gamma spectrometry	250 ± 50	200 ± 100	300 ± 50	n.a.	n.a.	1.2 ± 0.31	0.67 ± 0.35
Jurado Vargas <i>et al.</i> 1997	Spain	U.M.M. (18)	< 60 μm	alpha spectrometry	63 ± 29	n.a.	n.a.	n.a.	50 ± 25	n.a.	n.a.
Barth <i>et al.</i> 1998	Germany	U.M.M. (7)	< 2 mm	n.a. **	73 ± 71	n.a.	65 ± 48	n.a.	n.a.	1.00 ± 0.13	n.a.
Clulow <i>et al.</i> 1998	Canada	U.M.M. (4)	n.a.	alpha spectroscopie and ICP-MS	743 ± 609	126 ± 55	1043 ± 498	931 ± 367	45 ± 21	1.93 ± 1.19	0.14 ± 0.07
Gonzalez-Labajo <i>et al.</i> 2001	Spain	U.M.M. (7)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.73 ± 0.20	n.a.
Lozano <i>et al.</i> 2002	Spain	U.M.M. (6)	< 2 mm	alpha spectrometry and liquid scintillation	1110 ± 1934	1086 ± 2367	521 ± 585	n.a.	23 ± 10	1.43 ± 1.50	0.99 ± 1.28
Bollhöfer and Martin 2003	Australia	U.M.M. (16)	< 2 mm	gamma spectrometry	18 ± 8	n.a.	13 ± 7	17 ± 11	n.a.	0.70 ± 0.20	n.a.
Kadyrzhanov <i>et al.</i> 2005	Kazakhstan	U.M.M.	n.a.	alpha and gamma spectrometry	37 ± 5	n.a.	47 ± 7	39 ± 6	40 ± 7	1.30 ± 0.19	n.a.
Carvalho <i>et al.</i> 2007	Portugal	U.M.M.* (27) ****	< 63 μm	alpha and gamma spectrometry	1136 ± 3344	745 ± 1333	501 ± 557	486 ± 700	248 ± 159	0.9 ± 0.4	1.4 ± 1.2
		acid wastewater releases (4)	< 63 μm	gamma spectrometry	9632 ± 8687	4338 ± 3222	1409 ± 758	1718 ± 1599	200 ± 78	0.36 ± 0.34	2.6 ± 1.5
Frostick <i>et al.</i> 2008	Australia	U.M.M. (14)	n.a.	gamma spectrometry	255 ± 259	n.a.	294 ± 256	219 ± 264	39 ± 17	1.44 ± 0.93	n.a.
Sartandel <i>et al.</i> 2009	India	N.U.E. *** (2)	n.a.	gamma spectrometry	67 ± 4	n.a.	n.a.	n.a.	99 ± 2	n.a.	n.a.
Frostick <i>et al.</i> 2011	Australia	N.U.E. (Ranger Anomaly # 2) (4)	< 2 mm	gamma spectrometry	33225 ± 13585	n.a.	24450 ± 7333	35725 ± 11770	229 ± 88	0.77 ± 0.16	n.a.
		N.U.E. (Kongarra Mineral lease) (4)	< 2 mm	gamma spectrometry	24 ± 4	n.a.	104 ± 70	232 ± 43	18 ± 6	4.92 ± 4.02	n.a.

*U.M.M. = impact of uranium mining and milling

** n.a. = data not available

***N.U.E. = natural uranium enrichment (proximity of uranium ore).

**** Value in bold is the number of data used to calculate the average activity and activity ratio for each sediment.

Tableau 1-6 : Activités massiques et déséquilibres des principaux radionucléides de la chaîne de décroissance de l'U-238 dans des sédiments de surface (0-10 cm) de ruisseaux, de rivières, de lacs ou de barrages, potentiellement impactés par des activités minières.

Table 1-6: Activities and disequilibria in the U-238 decay chain in the stream-, river-, lake- or dam-sediments potentially impacted by uranium mining.

3.3.2 Dans les sols

a) Compilation des activités et calcul des déséquilibres de la chaîne de l'U-238

La figure 1-5 présente un bilan non exhaustif du rapport d'activité Ra-226 / U-238 dans des sols de surface de différentes régions du monde (tableau 1-7) et potentiellement impactés par l'activité des mines d'uranium. A première vue, les activités en radium des sols semblent un peu plus homogènes que celles des sédiments, mais les rapports Ra-226 / U-238 apparaissent plus variables.

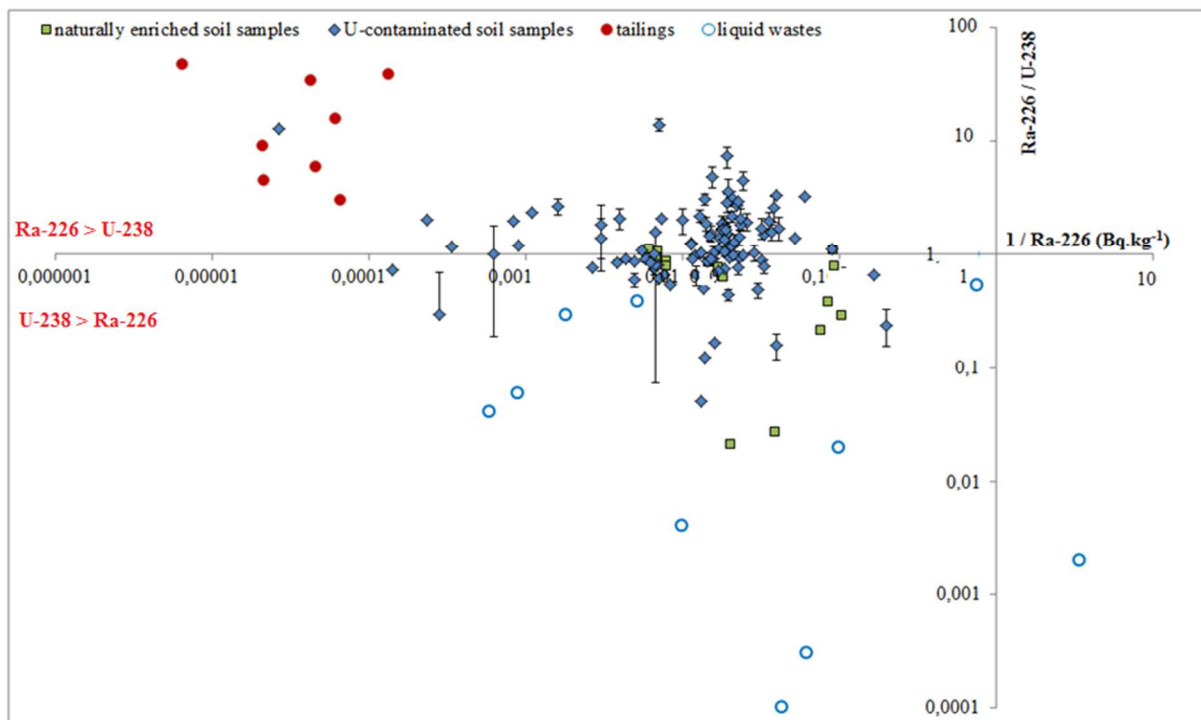


Figure 1-5 : Compilation non exhaustive du rapport d'activité Ra-226 / U-238 mesurés dans des sols de surface (0-10 cm) potentiellement impactés par l'activité minière. Les données des différents types de résidus sont celles fournies dans les tableaux 1-3, 1-4, celles des sols dans le tableau 1-7.

Figure 1-5: Ra-226 / U-238 activity ratios measured in world surface soils (0-10 cm) potentially impacted by uranium mining (data are from table 1-7 and tables 1-3 to 1-5)

La présence et la nature de la matière organique, la mobilité relative des radionucléides), les fluctuations saisonnières du niveau de la nappe (contrôlant les conditions d'oxydoréduction) ou encore la végétation, participent à la rétention ou au lessivage des radionucléides dans les zones humides (O'Dea and Dowdall 1999, 2002, Krachler and Shotyk 2004, Dowdall *et al.* 2005, Lidman *et al.* 2013). Ainsi, dans les sols organiques naturellement riches en uranium (Dowdall and O'Dea 2002, Le Roux *et al.* unpublished data), le rapport Ra-226 / U-238 est variable et met en évidence l'enrichissement préférentiel en uranium de sols organiques de montagne prélevés dans les Pyrénées Ariégeoises (Ra-226 / U-238 $\ll 1$, Le Roux *et al.*, unpublished data). Au contraire Dowdall and O'Dea (2002) reportent des rapports Ra-226 / U-238 variant entre 0.5 et 9 dans des sols organiques de plateau. L'excès de Ra-226 proviendrait ici d'une oxydation et d'un lessivage préférentiel de l'uranium. Navas *et al.* (2005) proposent d'utiliser le rapport U-238 / Ra-226 dans les sols naturels comme indicateur de l'intensité des processus d'altération.

Au final, un déséquilibre naturel Ra-226 / U-238 est observé dans les sols, posant ainsi la question de savoir si le rapport d'activité Ra-226 / U-238 peut être utilisé comme un traceur de l'apport de matériel provenant des mines d'uranium dans les sols de surface (0-10 cm), indépendamment de leurs propriétés physico-chimiques. L'utilisation de l'inverse de l'activité du Ra-226 pourrait aider, puisque la figure 1-7 semble montrer que les sols naturellement enrichis en radionucléides présentent des valeurs $1 / \text{Ra-226}$ ne variant que d'une unité logarithmique (0.01 à 0.1 kg.Bq⁻¹) contrairement aux sols impactés par l'activité minière, pour lesquels la gamme de variation se situe entre 10⁻⁶ et 10⁻¹ kg.Bq⁻¹. Les plus fortes activités en radium tendent à être observées dans les sols développés sur les stockages de résidus, qui peuvent même présenter des signatures identiques à ceux-ci (figure 1-7). De la même manière, la mesure du Th-230 pourrait constituer un indice supplémentaire puisque ce radionucléide est supposé relativement immobile par rapport à l'uranium ou au radium dans le milieu naturel (Landström and Sundblad 1986, Blanco *et al.* 2005). Le tableau 1-7 met en

évidence que le déséquilibre Th-230 / Ra-226 peut être assez marqué dans les sols impactés par l'activité minière (Blanco Rodríguez *et al.* 2014), y compris dans des zones humides (Čerme *et al.* 2010).

b) Bilan

L'étude du rapport d'activité Ra-226 / U-238 des sols naturellement enrichis en radionucléides naturels ou influencés par l'activité minière met en évidence que, même si les activités du Ra-226 sont plus homogènes que dans les sédiments, la valeur du rapport est plus variable, potentiellement du fait des propriétés physico-chimiques des sols et des mécanismes de lessivage qui peuvent favoriser l'accumulation préférentielle de certains radionucléides. Ainsi le rapport Ra-226 / U-238 ne semble pas constituer à lui seul un traceur fiable et spécifique de la contamination minière dans les sols mais doit être couplé avec d'autres indicateurs.

Even if the activity of Ra-226 is more homogeneous in the naturally enriched soils or in the uranium mining impacted soils than in the sediments, the Ra-226/U-238 activity ratio is more varying, mainly due to the soil physico-chemical properties and the leaching mechanisms. In this way, the Ra-226/U-238 activity ratio alone does not appear as a reliable indicator of uranium mining contaminations.

studies	countries	origin of contamination	soil type	grain size	measurement technique	U-238 (Bq.kg ⁻¹)	Th-230 (Bq.kg ⁻¹)	Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)	Ra-226/U-238	Th-230/Ra-226
Petersson <i>et al.</i> 1988	Sweden	mining exploration (2)***	n.a.**	n.a.	gamma spectrometry	41.3	28	91	2.4	0.6
Bunzl <i>et al.</i> 1994	Germany	ventilation shaft of uranium mine (4)	agricultural soil	< 2mm	gamma spectrometry	275 ± 137	n.a.	200 ± 114	0.7 ± 0.1	n.a.
Barth <i>et al.</i> 1998	Allemagne	U.M.M. (7)*	floodplain	< 2mm	n.a.	94 ± 63	n.a.	90 ± 50	1.0 ± 0.1	n.a.
McConnell <i>et al.</i> 1998	Texas (USA)	atmospheric dust from U.M.M. (28)	garden soil	n.a.	ICP-MS	2.23 ± 2.91	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Dowdall and O'Dea 2002	Irelande	natural enrichment (2)	upland organic soil	< 2mm	gamma spectrometry alpha spectrometry	139	n.a.	155	1.11	n.a.
Vera Tomé <i>et al.</i> 2002	Spain	U.M.M.(5)	alluvial or granitic soil	< 2mm	alpha spectrometry and liquid scintillation	4477 ± 5942	4166 ± 5413	2298 ± 3001	1.27 ± 0.75	1.31 ± 1.02
Kadyrzhanov <i>et al.</i> 2005	Kazakhstan	U.M.M. (15)	riverbank soil	n.a.	gamma spectrometry Ra-226 →	34 ± 4	n.a.	55 ± 7	1.6 ± 0.2	n.a.
Fernandes <i>et al.</i> 2006	Brazil	uranium processing plant of Ceatite (9)	n.a.	n.a.	alpha counting; U-238 et Th-232 → ICP-MS	69 ± 43	n.a.	64 ± 33	1.0 ± 0.2	n.a.
Vandenhove <i>et al.</i> 2006	Uzbekistan	U.M.M. (3)	tailing soil and garden soil	< 2mm	alpha spectrometry + ICP-MS	1503 ± 1405	n.a.	12900 ± 20885	5.3 ± 6.6	n.a.
Carvalho <i>et al.</i> 2007	Portugal	U.M.M. (7)	n.a.	n.a.	gamma spectrometry	213 ± 75	n.a.	226 ± 166	1.06 ± 0.68	n.a.

War <i>et al.</i> 2008	India	unexploited uraniumiferous area (9)	n.a.	n.a.	gamma spectrometry	153 ± 102	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sartandel <i>et al.</i> 2009	India	unexploited uraniumiferous area (17)	n.a.	n.a.	gamma spectrometry	95 ± 78	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Černe <i>et al.</i> 2010	Slovenia	U.M.M. (1)	swampy soil	n.a.	alpha spectrometry	320-450	120-600	160-1650	0.40	2.34
Mihalik <i>et al.</i> 2011	Czech Republic	U.M.M. (12)	agricultural soil	n.a.	gamma spectrometry	2029 ± 403	n.a.	83 ± 23	0.04 ± 0.01	n.a.
Momčilović <i>et al.</i> 2012	Serbia	geochemical background (25)	mountain soil	< 2mm	gamma spectrometry	26 ± 9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
		U.M.M. (30)	mountain soil	< 2mm	gamma spectrometry	73 ± 57	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Salbu <i>et al.</i> 2013	Kazakhstan	U.M.M. (7)	riverbank soil	< 2mm	gamma + alpha spectrometry	397 ± 503	n.a.	72 ± 8	0.55 ± 0.46	n.a.
Blanco Rodríguez <i>et al.</i> 2014	Spain	U.M.M (4)	alluvial or granitic soil	< 2mm	alpha spectrometry and liquid scintillation U-238 : solid flourimetric technique, Ra-226 : emanation gamma spectrometry	n.a.	n.a.	n.a.	0.60 ± 0.56	1.88 ± 1.53
Sethy <i>et al.</i> 2014	India	uranium ore + U/Cu mines (30)	n.a.	< 1mm	U-238 : solid flourimetric technique, Ra-226 : emanation gamma spectrometry	35 ± 34	n.a.	47 ± 24	2.5 ± 2.6	n.a.
Bollhöfer <i>et al.</i> 2014	Australia	U.M.M (25)	n.a.	n.a.	gamma spectrometry	n.a.	n.a.	7523 ± 23101	n.a.	n.a.
Le Roux <i>et al.</i>	France (Ariege)	natural enrichment (7)	upland organic matter	< 2mm	gamma spectrometry	475 ± 847	n.a.	19 ± 15	0.35 ± 0.31	n.a.

*U.M.M. = impact of uranium mining and milling; ** n.a. = data not available; ***Value in bold is the number of data used to calculate the average activity and activity ratio for each sediment.

Tableau 1-7 : Activités massiques et déséquilibres des principaux radionucléides de la chaîne de décroissance de l'U-238 dans des sols de surface (1-10 cm) potentiellement impactés par des activités minières, la présence de gisements uranifères non exploités ou des sols naturellement enrichis.

Table 1-7: Activities and disequilibria of the U-238 decay daughters in surface soils (1-10 cm) potentially impacted by uranium mining activities or by the proximity of unexploited uranium ores, or in naturally uranium-rich soils.

3.4 Contamination en éléments traces métalliques associés à l'activité minière

La contamination par les éléments traces métalliques des sols et des sédiments, associée à l'extraction minière de l'uranium, est relativement variable. Ainsi, Zielinski *et al.* (2008) concluent que l'extraction minière des sulfures et de l'uranium dans la région ouest de Denver (USA) n'a pas provoqué une augmentation importante des concentrations en uranium dans les sédiments des ruisseaux de la région. En revanche, Pinto *et al.* (2004), Santos Oliveira *et al.* (2005) et Neiva *et al.* (2014) mettent en évidence une contamination importante en uranium et en éléments traces métalliques, dans des sédiments de rivière, situés près des anciennes mines d'uranium de Vale de Abrutiga, de Cunha Baixa et de Pinhal do Souto, au Portugal. Le type de contamination est directement dépendant de la composition chimique du minerai et des traitements appliqués (Bartosiewicz *et al.* 2015). Lottermoser *et al.* (2005) reportent une contamination significative en uranium et en éléments lithophiles (Cr, REE, V) dans les sédiments de ruisseaux situés à proximité de la mine de Radium Hill (Australie). Carlsson and Büchel (2005) mettent en évidence une contamination résiduelle en U, V, Cr, Cd, Ni, Cu, Zn, As et Mo dans des sols situés sur une ancienne zone de lixiviation statique du minerai tandis que des éléments comme Fe, U et Zn sont enrichis dans la partie superficielle de sols argentins sous l'influence d'une mine d'uranium à ciel ouvert (Bermudez *et al.* 2010). U, As, Pb, Ni, Cu et Cd présentent des concentrations très supérieures au fond géochimique dans les sols et les sédiments prélevés autour d'anciennes mines d'uranium du Kyrgyzstan (Lind *et al.* 2013a), du Kazakhstan (Salbu *et al.* 2013) ou du Tajikistan (Skipperud *et al.* 2013). Le calcul du facteur d'enrichissement¹ permet de déterminer le degré de contamination d'un milieu (sol ou sédiment) par rapport à une référence (Chester and Stoner 1973). Bermudez *et al.* (2010) mettent en évidence que les degrés de contamination – de sols argentins impactés par l'activité minière – peuvent varier de 1 à 65 (en générale un facteur d'enrichissement

¹ La formule et les hypothèses de calcul de cet outil géochimique sont présentées au chapitre 5.

supérieur à 40 est considéré comme sérieusement contaminé), en fonction de l'élément considéré.

3.5 Identification des phases porteuses des radionucléides provenant de l'activité minière dans les sols et les sédiments

L'identification des phases porteuses des radionucléides dans les sols et les sédiments contaminés par l'activité d'une mine d'uranium peut être réalisée par l'utilisation d'outils d'imagerie et de caractérisation physique tels que la microscopie électronique à balayage couplée à des microanalyses (MEB/EDS), la diffraction des rayons X, la spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) ou encore des radiographies permettant d'identifier les minéraux présentant des traces de fissions. Zielinski *et al.* (2008) mettent ainsi en évidence la présence de particules riches en uranium et de barytine contenant potentiellement du radium, d'origine minière, dans la fraction fine (< 0.09 mm) des sédiments contaminés de Denver (USA). Jové Colon *et al.* (2006) soulignent que l'uranium est principalement sorbé au niveau d'agglomérats argiles/oxyhydroxydes, d'échelle micrométrique, dans les sédiments contaminés du site de Naturita (Colorado, USA). Toutefois l'identification des phases porteuses des radionucléides n'est pas forcément possible via les techniques d'imagerie physique (Arey, *et al.* 1999) et des techniques de caractérisation chimique et notamment l'utilisation de lessivages séquentiels sont communément utilisées¹.

3.6 Autres outils géochimiques de caractérisation de la contamination des sols et des sédiments autour des mines d'uranium

3.6.1 Le rapport isotopique U-234 / U-238

Le rapport isotopique U-234 / U-238 semble être un indicateur potentiel de l'apport d'uranium issu de drainages miniers acides (DMA) dans les eaux de surface des zones d'exploitation minière de l'uranium, puisque ces drainages présentent un rapport inférieur à celui des eaux de surface non contaminées, du fait de la dissolution de matériaux présentant des rapports U-234 / U-238 < 1 (Zielinski *et al.* 2008). De la même manière, Kronfeld and Vogel 1991, Pourcelot *et al.* (2011) et Kayzar *et al.* (2014) soulignent une diminution significative du rapport isotopique U-234 / U-238 dans des eaux de surface impactées par l'activité minière.

¹ Ce point sera développé de manière plus détaillée aux chapitres 3 et 4.

3.6.2 Les rapports isotopiques du plomb

Les aérosols émis par l'extraction minière de l'uranium présentent des rapports isotopiques du plomb spécifiques indiquant un apport de plomb radiogénique, sur la base notamment d'un rapport Pb-206 / Pb-207 variant entre 1.58 et 6.50 (Bollhöfer *et al.* 2006). Plus généralement, des rapports Pb-206 / Pb-207 fortement radiogéniques sont retrouvés dans les sols et les sédiments prélevés à proximité de minéralisations uranifères non exploitées (Frostick *et al.* 2011), impactés par l'activité minière (Bollhöfer and Martin 2003, Frostick *et al.* 2008) ou encore dans des plantes ou des végétaux ayant captés des aérosols issus de l'activité minière (Bollhöfer *et al.* 2006). Santos et Tassinari (2012) mettent en évidence la présence de différentes sources de plomb radiogénique (Pb-206 et Pb-207) dans les résidus d'extraction d'une mine portugaise et montrent que le plomb radiogénique est principalement transporté sous forme colloïdale dans les eaux de surface et est immobilisé rapidement d'où une contamination limitée de l'environnement.

4 Bilan de l'étude bibliographique

La synthèse bibliographique présentée dans ce chapitre a permis de présenter l'avancement des connaissances des principales thématiques abordées dans ce travail de thèse:

- 1- En ce qui concerne l'étude de la répartition des contaminants dans l'environnement, aucune carte de répartition de l'activité des radionucléides des chaînes de décroissance naturelles de l'uranium et du thorium dans l'environnement proche des mines d'uranium (échelle du mètre au kilomètre) n'a été réalisée à ce jour. Le principal intérêt de cette méthode est la caractérisation radiologique de l'environnement proximal des mines, permettant notamment de limiter le nombre d'échantillon en ciblant rapidement les zones d'accumulation des radionucléides

No radionuclide distribution map is available in the direct vicinity of uranium mines, outside of the mining area. However, this kind of map could help in the choice of sampling area.

- 2- Les différentes sources de radionucléides des sites miniers, qu'elles soient solides ou liquides sont caractérisées par des rapports d'activité Ra-226 / U-238 et Th-230 / Ra-226 spécifiques du type de résidus considérés (solide versus liquide, minerais versus résidu de traitement). En outre, l'étude bibliographique a montré que les sols et les sédiments potentiellement influencés par les rejets des sites miniers témoignent de l'existence de déséquilibres au sein de la chaîne de l'U-238 (rapports d'activité Ra-226 / U-238 et Th-230 / Ra-226).

Inputs of radionuclides from uranium mining sites are characterized by specific Ra-226/U-238 and Th-230/U-238 activity ratio, depending on their origin. Moreover these inputs can induce specific disequilibria in the uranium mining impacted soils and sediments

- 3- Les sols et les sédiments potentiellement influencés par l'activité minière sont également caractérisés par une contamination polymétallique – presque systématique – associée à la contamination en radionucléides, avec des degrés de contamination parfois très importants. L'utilisation des rapports isotopiques du plomb permet de mettre en évidence l'origine radiogénique (minerais et/ou résidus) du plomb et le transfert aquatique et aérien des contaminants. Il existe également d'un

partitionnement des contaminants (radionucléides ou éléments traces métalliques) dans les sols et les sédiments, en fonction de leur origine (fond géochimique ou apports miniers), qui peut être mis en évidence à partir de techniques d'extraction chimiques.

Uranium mining impacted soils or sediments show also trace element contamination of varying degrees. The use of isotopic ratios (lead and uranium) can help to identify the uranium mining origin of contaminants. Moreover sequential extractions can help to assess the mobility of the radionuclides and the contaminants.

5 Bibliographie du chapitre

- Abdelouas, Abdesselam. 2006. "Uranium Mill Tailings: Geochemistry, Mineralogy and Environmental Impact." *Elements* 2: 335–41.
- Adams, J.A.S., J.K. Osmond, and J.J.W. Rogers. 1959. "The Geochemistry of Thorium and Uranium." AIEA. 2010. "Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments." Technical report n°472. Vienne, Autriche: AIEA.
- AREVA NC. 2009. "Caractérisation Géochimique Des Résidus de Traitement de Minerais D'uranium." BUM/DI/QSSE CE 09/006 -PCN/MAN.
- Arey, J. Samuel, John C. Seaman, and Paul M. Bertsch. 1999. "Immobilization of Uranium in Contaminated Sediments by Hydroxyapatite Addition." *Environmental Science & Technology* 33 (2): 337–42.
- Azevedo, H.L., E.C.S. Amaral, and J.M. Godoy. 1988. "Evaluation of the ²²⁶Ra Transport by River Sediments Surrounding the Brazilian Uranium Mining and Milling Facilities." *Environmental Pollution* 51: 259–68.
- Baborowski, Martina, and Elke Bozau. 2006. "Impact of Former Mining Activities on the Uranium Distribution in the River Saale (Germany)." *Applied Geochemistry* 21 (6): 1073–82. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.02.017.
- Baraniak, L., M. Thieme, G. Bernhard, and H. Nitsche. 1999. "Sorption Behavior of Radium on Sandy and Clayey Sediments of the Upper Saxon Elbe River Valley." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 241 (3): 511–17. doi:10.1007/BF02347206.
- Barth, A., M. Jurk, and D. Weis. 1998. "Concentration and Distribution Patterns of Naturally Occurring Radionuclides in Sediments and Flood Plain Soils of the Catchment Area of the River Elbe." *Water Science and Technology* 37 (6): 257–62.
- Bartosiewicz, Iwona, Jadwiga Chwastowska, and Halina Polkowska-Motrenko. 2015. "Fractionation Studies of Trace Elements in Polish Uranium-Bearing Geological Materials: Potential Environmental Impact." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 95 (2): 121–34. doi:10.1080/03067319.2014.994613.
- Benes, P. 1982. "Physico-Chemical Forms and Migration in Continental Waters of Radium from Uranium Mining and Milling." http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:14717160.
- Benes, P, F Sebesta, J Sedlacek, M Obdrzalek, and R Sandrik. 1983. "Particulate Forms of Radium and Barium in Uranium Mine Waste Waters and Receiving River Waters." *Water Research* 17 (6): 619–27.
- Benes, P, J Sedlacek, F Sebesta, R Sandrik, and J John. 1981. "Method of Selective Dissolution for Characterization of Particulate Forms of Radium and Barium in natural and Waste Waters." *Water Research* 15: 1299–1304.
- Bermudez, Gonzalo M. A., Mónica Moreno, Rodrigo Invernizzi, Rita Plá, and María Luisa Pignata. 2010. "Evaluating Top Soil Trace Element Pollution in the Vicinity of a Cement Plant and a Former Open-Cast Uranium Mine in Central Argentina." *Journal of Soils and Sediments* 10 (7): 1308–23. doi:10.1007/s11368-010-0243-1.
- Bernhard, G, G Geipel, V Brendler, and H Nitsche. 1998. "Uranium Speciation in Waters of Different Uranium Mining Areas." *Journal of Alloys and Compounds* 271–273: 201–5. doi:10.1016/S0925-8388(98)00054-1.
- Beverly, Robert G., James E. Cleveland, and Philip R. Hughes. 1983. *Impacts of Uranium Mining on the Environment*. publisher not identified. http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/15/069/15069930.pdf.
- Bister, S., J. Birkhan, T. Lüllau, M. Bunka, A. Solle, C. Stieghorst, B. Riebe, R. Michel, and C. Walther. 2015. "Impact of Former Uranium Mining Activities on the Floodplains of the Mulde River, Saxony, Germany." *Journal of Environmental Radioactivity* 144 (June): 21–31. doi:10.1016/j.jenvrad.2015.02.024.
- Blanco, P., F. Vera Tomé, and J. C. Lozano. 2005. "Fractionation of Natural Radionuclides in Soils from a Uranium Mineralized Area in the South-West of Spain." *Journal of Environmental Radioactivity* 79 (3): 315–30. doi:10.1016/j.jenvrad.2004.08.006.

- Blanco Rodríguez, P., F. Vera Tomé, and J. C. Lozano. 2014a. "Assessment of the Vertical Distribution of Natural Radionuclides in a Mineralized Uranium Area in South-West Spain." *Chemosphere* 95 (January): 527–34. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.09.111.
- Blanco Rodríguez, P., F. Vera Tomé, and J.C. Lozano. 2014b. "Assessment of the Vertical Distribution of Natural Radionuclides in a Mineralized Uranium Area in South-West Spain." *Chemosphere* 95 (January): 527–34. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.09.111.
- Bollhöfer, A., and P. Martin. 2003. "Radioactive and Radiogenic Isotopes in Ngarradj (Swift Creek) Sediments: A Baseline Study." Internal Report 404, February, Supervising Scientist, Darwin. Unpublished paper. <http://cutlass.deh.gov.au/ssd/publications/ir/pubs/ir404.pdf>.
- Bollhöfer, Andreas, Annamaria Beraldo, Kirrilly Pfitzner, Andrew Esparon, and Che Doering. 2014. "Determining a Pre-Mining Radiological Baseline from Historic Airborne Gamma Surveys: A Case Study." *Science of The Total Environment* 468-469 (January): 764–73. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.09.001.
- Bollhöfer, Andreas, Russell Honeybun, Kevin Rosman, and Paul Martin. 2006. "The Lead Isotopic Composition of Dust in the Vicinity of a Uranium Mine in Northern Australia and Its Use for Radiation Dose Assessment." *Science of The Total Environment* 366 (2-3): 579–89. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.11.016.
- Bradshaw, P.M.D., and R.E.W. Lett. 1980. "GEOCHEMICAL EXPLORATION FOR URANIUM USING SOILS." *Journal of Geochemical Exploration* 13: 305–19.
- Bunzl, K., R Kretner, M Szeles, and R. Winkler. 1994. "Transect Survey of ²³⁸U, ²²⁸Ra, ²²⁶Ra, ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs and ⁴⁰K in an Agricultural Soil near an Axhaust Ventilating Shaft of a Uranium Mine." *The Science of the Total Environment* 149: 225–32.
- Carlsson, Erik, and Georg Büchel. 2005. "Screening of Residual Contamination at a Former Uranium Heap Leaching Site, Thuringia, Germany." *Chemie Der Erde - Geochemistry* 65 (September): 75–95. doi:10.1016/j.chemer.2005.06.007.
- Carroll, Dorothy. 1959. "Ion Exchange in Clays and Other Minerals." *Geological Society of America Bulletin* 70 (6): 749–79. doi:10.1130/0016-7606(1959)70[749:IEICAO]2.0.CO;2.
- Carvalho, Fernando P., João M. Oliveira, Irene Lopes, and Aleluia Batista. 2007. "Radionuclides from Past Uranium Mining in Rivers of Portugal." *Journal of Environmental Radioactivity* 98 (3): 298–314. doi:10.1016/j.jenvrad.2007.05.007.
- Carvalho, F.P., M.J. Madruga, M.C. Reis, J.G. Alves, J.M. Oliveira, J. Gouveia, and L. Silva. 2007. "Radioactivity in the Environment around Past Radium and Uranium Mining Sites of Portugal." *Journal of Environmental Radioactivity* 96 (1-3): 39–46. doi:10.1016/j.jenvrad.2007.01.016.
- Černe, Marko, Borut Smodiš, Marko Štok, and Radojko Jaćimović. 2010a. "Accumulation of ²²⁶Ra, ²³⁸U and ²³⁰Th by Wetland Plants in a Vicinity of U-Mill Tailings at Žirovski Vrh (Slovenia)." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 286 (2): 323–27. doi:10.1007/s10967-010-0708-0.
- Chen, S.B., Y.G. Zhu, and Q.H. Hu. 2005. "Soil to Plant Transfer of ²³⁸U, ²²⁶Ra and ²³²Th on a Uranium Mining-Impacted Soil from Southeastern China." *Journal of Environmental Radioactivity* 82 (2): 223–36. doi:10.1016/j.jenvrad.2005.01.009.
- Cherdyntsev, V.V. 1955. "Uranium Series Disequilibrium Dating." *Transactions of the 3rd Session of the Commission for Determining the Absolute Age of the Geological Formations*, 175–82.
- Chester, R., and J.H. Stoner. 1973. "Pb in Particulates from the Lower Atmosphere of the Eastern Atlantic." *Nature* 245: 27–28.
- Choppin, Gregory R., and Pamela J. Wong. 1998. "The Chemistry of Actinide Behavior in Marine Systems." *Aquatic Geochemistry* 4 (1): 77–101.
- Clulow, F. V., N. K. Davé, T. P. Lim, and R. Avadhanula. 1998. "Radionuclides (lead-210, Polonium-210, Thorium-230, and -232) and Thorium and Uranium in Water, Sediments, and Fish from Lakes near the City of Elliot Lake, Ontario, Canada." *Environmental Pollution* 99 (2): 199–213. doi:10.1016/S0269-7491(97)00187-5.
- De Vos, W., T. Tarvainen, R. Salminen, S. Reeder, B. De Vivo, A. Demetriades, S. Pirc, et al. 2006. "Geochemical Atlas of Europe. Part 2." In *Forum for European Geological Surveys (FOREGS). Geological Survey of Finland*. http://www.researchgate.net/profile/Benedetto_De_Vivo/publication/259290724_Geochemica

1_Atlas_of_Europe_Part_1_Background_Information_Methodology_and_Maps/links/0046353bfdab04ff19000000.pdf.

- Dickson, B. L. 1990. Radium in Groundwater. IAEA Technical Report. Vienna. http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:21039644.
- Donahue, R. M. J. Hendry, and P. Landine. 2000. "Distribution of Arsenic and Nickel in Uranium Mill Tailings, Rabbit Lake, Saskatchewan, Canada." *Applied Geochemistry* 15 (8): 1097–1119. doi:10.1016/S0883-2927(99)00114-6.
- Dowdall, M., J. P. Gwynn, C. Moran, C. Davids, J. O’Dea, and B. Lind. 2005. "Organic Soil as a Radionuclide Sink in a High Arctic Environment." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 266 (2): 217–23. doi:10.1007/s10967-005-0895-2.
- Dowdall, M., and J. O’Dea. 2002. "Ra-226/U-238 Disequilibrium in an Upland Organic Soil Exhibiting Elevated Natural Radioactivity." *Journal of Environmental Radioactivity* 59: 91–104.
- Dreesen, David R., Joel M. Williams, M. Lynn. Marple, Ernest S. Gladney, and Daniel R. Perrin. 1982. "Mobility and Bioavailability of Uranium Mill Tailings Contaminants." *Environmental Science & Technology* 16 (10): 702–9. doi:10.1021/es00104a013.
- Elless, M. P., and S. Y. Lee. 1998. "Uranium Solubility of Carbonate-Rich Uranium-Contaminated Soils." *Water, Air, and Soil Pollution* 107 (1-4): 147–62. doi:10.1023/A:1004982515941.
- El-Reefy, H. I., T. Sharshar, R. Zaghoul, and H. M. Badran. 2006. "Distribution of Gamma-Ray Emitting Radionuclides in the Environment of Burullus Lake: I. Soils and Vegetations." *Journal of Environmental Radioactivity* 87 (2): 148–69. doi:10.1016/j.jenvrad.2005.11.006.
- Fernandes, Horst M., Mariza R. Franklin, and Lene H. Veiga. 1998. "Acid Rock Drainage and Radiological Environmental Impacts. A Study Case of the Uranium Mining and Milling Facilities at Poços de Caldas." *Waste Management* 18 (3): 169–81.
- Fernandes, Horst M., Mariza R. Franklin, Lene H. S. Veiga, Patricia Freitas, and Luis A. Gomiero. 1996. "Management of Uranium Mill Tailing: Geochemical Processes and Radiological Risk Assessment." *Journal of Environmental Radioactivity* 30 (1): 69–95. doi:10.1016/0265-931X(95)00032-6.
- Fernandes, Horst M., F. Fernando Lamego Simoes Filho, Valeska Perez, Mariza Ramalho Franklin, and Luiz Alberto Gomiero. 2006a. "Radioecological Characterization of a Uranium Mining Site Located in a Semi-Arid Region in Brazil." *Journal of Environmental Radioactivity* 88 (2): 140–57. doi:10.1016/j.jenvrad.2006.01.006.
- Fesenko, S, B.J Howard, and International Atomic Energy Agency. 2012. *Guidelines for Remediation Strategies to Reduce the Radiological Consequences of Environmental Contamination*. Vienna: International Atomic Energy Agency.
- Finch, Robert James, and Takashi Murakami. 1999. *Systematics and Paragenesis of Uranium Minerals*.
- Frostick, A., A. Bollhöfer, and D. Parry. 2011. "A Study of Radionuclides, Metals and Stable Lead Isotope Ratios in Sediments and Soils in the Vicinity of Natural U-Mineralisation Areas in the Northern Territory." *Journal of Environmental Radioactivity* 102 (10): 911–18. doi:10.1016/j.jenvrad.2010.04.003.
- Frostick, A., A. Bollhöfer, D. Parry, N. Munksgaard, and K. Evans. 2008. "Radioactive and Radiogenic Isotopes in Sediments from Cooper Creek, Western Arnhem Land." *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (3): 468–82. doi:10.1016/j.jenvrad.2007.08.015.
- Gascoyne, M. 1992. "Geochemistry of the Actinides and Their Daughters." In *Uranium-Series Disequilibrium. Application to Earth, Marine and Environmental Sciences*, Clarendon Press. Oxford Science Publications. Oxford: Ivanovich and Harmon. http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:25066322.
- Gibeaux, Audrey. 2012. "Bertholene Recensement Usage Eau et Reponses AP.pdf." Rapport AREVA BES-DIAM-GSF-RAP-0023.
- Goldschmidt, F, J-M Peres, and J-P Pfiffelmann. 2001. "Résidus de Traitement de Minerais D’uranium et Impact Radiologique." In *L’Uranium: De l’Environnement à l’Homme*, EDP Sciences (Les Ulis), 319–40. Ipsn. France.
- Gonzalez-Labajo, J., J. P. Bolívar, and R. García-Tenorio. 2001. "Natural Radioactivity in Waters and Sediments from a Spanish Mining River." *Radiation Physics and Chemistry* 61 (3): 643–44.

- Goulden, W.D., M.J. Hendry, A.W. Clifton, and S.L. Barbour. 1998. "Characterization of Radium-226 in Uranium Mill Tailings." In , 561–70. Fort Collins/Colorado/USA: Balkema (Rotterdam).
- Greeman, Daniel J., Arthur W. Rose, John W. Washington, Robert R. Dobos, and Edward J. Ciolkosz. 1999. "Geochemistry of Radium in Soils of the Eastern United States." *Applied Geochemistry* 14 (3): 365–85. doi:10.1016/S0883-2927(98)00059-6.
- Grenthe, I., W. Stumm, M. Laaksuharju, A. C. Nilsson, and P. Wikberg. 1992. "Redox Potentials and Redox Reactions in Deep Groundwater Systems." *Chemical Geology* 98 (1–2): 131–50. doi:10.1016/0009-2541(92)90095-M.
- Groudev, S. N., S. G. Bratcova, and K. Komnitsas. 1999. "Treatment of Waters Polluted with Radioactive Elements and Heavy Metals by Means of a Laboratory Passive System." *Minerals Engineering* 12 (3): 261–70. doi:10.1016/S0892-6875(99)00004-7.
- Haas, Johnson R., Elizabeth H. Bailey, and O. William Purvis. 1998. "Bioaccumulation of Metals by Lichens: Uptake of Aqueous Uranium by *Peltigera Membranacea* as a Function of Time and pH." *American Mineralogist* 83: 1494–1502.
- Hakanen, M., and P. Hoelttae. 1992. "Review of Sorption and Diffusion Parameters for TVO-92." Voimayhtioiden Ydinjätetoimikunta, Helsinki (Finland). http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:24007823.
- Harvey, B.G. 1962. *Introduction of Nuclear Physics and Chemistry*. Prentice Hall Inc. New Jersey.
- Hooda, P.S. 2010. "Copper and Lead." In *Trace Elements in Soils*, 596. WILEY. Hooda.
- IAEA. 2014. "The Environmental Behaviour of Radium: Revised Edition -." Technical report 476. Vienna. http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/trs476_web.pdf.
- IRSN. 2009. "Fiche n°1 : L'extraction de Luranium En France: Données et Chiffre Clés."
- Jordan, R.N., D.R. Yonge, and W.E. Hathhorn. 1997. "Enhanced Mobility of Pb in the Presence of Dissolved Natural Organic Matter." *Journal of Contaminant Hydrology* 29: 59–80.
- Jové-Colon, C. F., C. Sanpawanichakit, H. Xu, R.T. Cygan, J.A. Davis, D.M. Meece, and R.L. Hervig. 2006. "A Combined Analytical Study to Characterize Uranium Soil and Sediment Contamination: The Case of the Naturita UMTRA Site and the Role of Grain Coatings Sandia National." NUREG/CR-6898. Division of Systems Analysis and Regulatory Effectiveness Office of Nuclear Regulatory Research U.S. Nuclear Regulatory Commission.
- Jurado Vargas, M, F. Vera Tomé, A Martin Sanchez, M. T. Crespo Vasquez, and J.L. Gascon Murillo. 1997. "Distribution of Uranium and Thorium in Sediments and Plants from a Granitic Fluvial Area." *Applied Radiation and Isotopes* 48 (8): 1137–43.
- Kabata-Pendias, Alina. 2010. *Trace Elements in Soils and Plants*, Fourth Edition. CRC Press.
- Kadyrzhanov, K. K., D. S. Barber, V. P. Solodukhin, V. L. Poznyak, I. V. Kazachevskiy, B. B. Knyazev, S. N. Lukashenko, S. Khazhekber, J. D. Betsill, and H. D. Passell. 2005. "Radionuclide Contamination in the Syrdarya River Basin of Kazakhstan; Results of the Navruz Project." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 263 (1): 197–205.
- Kalin, Margarete, W. N. Wheeler, and G. Meinrath. 2004. "The Removal of Uranium from Mining Waste Water Using Algal/microbial Biomass." *Journal of Environmental Radioactivity* 78 (2): 151–77. doi:10.1016/j.jenvrad.2004.05.002.
- Kayzar, Theresa M., Adam C. Villa, Megan L. Lobaugh, Amy M. Gaffney, and Ross W. Williams. 2014. "Investigating Uranium Distribution in Surface Sediments and Waters: A Case Study of Contamination from the Juniper Uranium Mine, Stanislaus National Forest, CA." *Journal of Environmental Radioactivity* 136 (October): 85–97. doi:10.1016/j.jenvrad.2014.04.018.
- Kipp, Gregory G., James J. Stone, and Larry D. Stetler. 2009. "Arsenic and Uranium Transport in Sediments near Abandoned Uranium Mines in Harding County, South Dakota." *Applied Geochemistry* 24 (12): 2246–55. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.09.017.
- Krachler, Michael, and William Shotyk. 2004. "Natural and Anthropogenic Enrichments of Molybdenum, Thorium, and Uranium in a Complete Peat Bog Profile, Jura Mountains, Switzerland Presented as Part of the Archives of Environmental Contamination at the 6th International Symposium on Environmental Geochemistry, Edinburgh, Scotland, 7-11 September 2003." *Journal of Environmental Monitoring* 6 (5): 418. doi:10.1039/b313300a.
- Krizman, Milko, Anthony Byrne R., and Ljudmila Benedik. 1995. "Distribution of Th-230 in Milling Wastes from the Zrovskivrh Uranium Mine (Slovenia), and Its Radioecological Implications." *Journal of Environmental Radioactivity* 26: 223–35.

- Kronfeld, J., and J. C. Vogel. 1991. "Uranium Isotopes in Surface Waters from Southern Africa." *Earth and Planetary Science Letters* 105 (1–3): 191–95. doi:10.1016/0012-821X(91)90130-A.
- Landa, Edward R. 2004. "Uranium Mill Tailings: Nuclear Waste and Natural Laboratory for Geochemical and Radioecological Investigations." *Journal of Environmental Radioactivity* 77 (1): 1–27. doi:10.1016/j.jenvrad.2004.01.030.
- . 2007. "Naturally Occurring Radionuclides from Industrial Sources: Characteristics and Fate in the Environment." In *Radioactivity in the Environment*, 10:211–37. Elsevier. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1569486006100108>.
- Landa, E. R., and J. R. Gray. 1995. "US Geological Survey Research on the Environmental Fate of Uranium Mining and Milling Wastes." *Environmental Geology* 26 (1): 19–31.
- Landström, Ove, and Björn Sundblad. 1986. Migration of Thorium, Uranium, Radium and Cs-137 in till Soils and Their Uptake in Organic Matter and Peat. SKB. http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/19/031/19031453.pdf.
- Langmuir, Donald, and Janet S. Herman. 1980. "The Mobility of Thorium in Natural Waters at Low Temperatures." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44 (11): 1753–66. doi:10.1016/0016-7037(80)90226-4.
- Langmuir, Donald, and Daniel Melchior. 1985. "The Geochemistry of Ca, Sr, Ba and Ra Sulfates in Some Deep Brines from the Palo Duro Basin, Texas." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49 (11): 2423–32. doi:10.1016/0016-7037(85)90242-X.
- Langmuir, Donald, and Arthur C. Riese. 1985. "The Thermodynamic Properties of Radium." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49 (7): 1593–1601. doi:10.1016/0016-7037(85)90264-9.
- Le Roux, G. 2007. "Radionucléides Naturels En France. Approche Géochimique de La Variabilité Des Radionucléides Naturels D'origine Tellurique (40K et Chaînes U-Th) Dans Les Sols et Sédiments Fluviaux." IRSN/DEI rapport SESURE/2007-21.
- Lidman, Fredrik, Henrik Ramebäck, Åsa Bengtsson, and Hjalmar Laudon. 2013. "Distribution and Transport of Radionuclides in a Boreal Mire – Assessing Past, Present and Future Accumulation of Uranium, Thorium and Radium." *Journal of Environmental Radioactivity* 121 (July): 87–97. doi:10.1016/j.jenvrad.2012.06.010.
- Lind, O.C., P. Stegnar, B. Tolongutov, B.O. Rosseland, G. Strømman, B. Uralbekov, A. Usubalieva, et al. 2013. "Environmental Impact Assessment of Radionuclide and Metal Contamination at the Former U Site at Kadji Sai, Kyrgyzstan." *Journal of Environmental Radioactivity* 123 (September): 37–49. doi:10.1016/j.jenvrad.2012.07.010.
- Liu, Juan, Jin Wang, Hongchun Li, Chuan-Chou Shen, Yongheng Chen, Chunlin Wang, Hangzhou Ye, Jianyou Long, Gang Song, and Yingjuan Wu. 2015. "Surface Sediment Contamination by Uranium Mining/Milling Activities in South China." *CLEAN–Soil, Air, Water* 43 (3): 414–20.
- Lottermoser, Bernd G. 2007. *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts ; with 43 Tables*. 2. ed. Berlin: Springer.
- Lottermoser, B. G. 1995. "Rare Earth Element Mineralogy of the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag Deposit, South Australia: Implications for Ore Genesis." *Neues Jahrb Miner, Monatshefte* 8: 371–84.
- Lottermoser, B. G., and P. M. Ashley. 2005. "Tailings Dam Seepage at the Rehabilitated Mary Kathleen Uranium Mine, Australia." *Journal of Geochemical Exploration* 85 (3): 119–37. doi:10.1016/j.gexplo.2005.01.001.
- . 2006. "Physical Dispersion of Radioactive Mine Waste at the Rehabilitated Radium Hill Uranium Mine site, South Australia." *Australian Journal of Earth Sciences* 53 (3): 485–99. doi:10.1080/08120090600632383.
- Lozano, J. C., P. Blanco Rodríguez, and F. Vera Tomé. 2002. "Distribution of Long-Lived Radionuclides of the 238 U Series in the Sediments of a Small River in a Uranium Mineralized Region of Spain." *Journal of Environmental Radioactivity* 63 (2): 153–71.
- MacKenzie, A. B., J. G. Farmer, and C. L. Sugden. 1997. "Isotopic Evidence of the Relative Retention and Mobility of Lead and Radiocaesium in Scottish Ombrotrophic Peats." *Science of The Total Environment* 203 (2): 115–27. doi:10.1016/S0048-9697(97)00139-3.
- Martin, Paul, Stephen Tims, Anthony McGill, Bruce Ryan, and Kirrilly Pfitzner. 2006. "Use of Airborne γ -Ray Spectrometry for Environmental Assessment of the Rehabilitated Nabarlek

- Uranium Mine, Australia.” *Environmental Monitoring and Assessment* 115 (1-3): 531–54. doi:10.1007/s10661-006-7244-y.
- McConnell, Marc A., V. M. Ramanujam, Nancy W. Alcock, Gary J. Gabehart, and William W. Au. 1998. “Distribution of Uranium-238 in Environmental Samples from a Residential Area Impacted by Mining and Milling Activities.” *Environmental Toxicology and Chemistry* 17 (5): 841–50.
- Melo Jr, G. 2006. “Baseline Levels for Selected Elements in Soils under Semi-Arid Condition, Northeast of Brazil.” In *Geophysical Research Abstracts*, 8:07331. <http://meetings.copernicus.org/www.cosis.net/abstracts/EGU06/07331/EGU06-J-07331-1.pdf>.
- Merten, D., E. Kothe, and G. Büchel. 2004. “Studies on Microbial Heavy Metal Retention from Uranium Mine Drainage Water with Special Emphasis on Rare Earth Elements.” *Mine Water and the Environment* 23 (1): 34–43. doi:10.1007/s10230-004-0034-2.
- Michel, Rolf, Joachim Feuerborn, Arndt Knöchel, Frank Miller, Stefan Ritzel, Hanns-Christian Treutler, Wolf von Tümpling, and Carsten Wanke. 2005. “Radionuclides in the Mulde River System after the August-2002 Flood.” *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 33 (5): 492–506. doi:10.1002/aheh.200400593.
- Mihalik, J., P. Tlustos, and J. Szakova. 2011. “The Impact of an Abandoned Uranium Mining Area on the Contamination of Agricultural Land in Its Surroundings.” *Water, Air, & Soil Pollution* 215: 693–700.
- Momčilović, Milan, Jovan Kovačević, Milan Tanić, Milan Đorđević, Goran Bačić, and Snežana Dragović. 2012. “Distribution of Natural Radionuclides in Surface Soils in the Vicinity of Abandoned Uranium Mines in Serbia.” *Environmental Monitoring and Assessment* 185 (2): 1319–29. doi:10.1007/s10661-012-2634-9.
- Morrison, Stan J., and Lorie S. Cahn. 1991. “Mineralogical Residence of Alpha-Emitting Contamination and Implications for Mobilization from Uranium Mill Tailings.” *Journal of Contaminant Hydrology* 8 (1): 1–21. doi:10.1016/0169-7722(91)90006-M.
- Moulin, J. 2008. “Comportement Des Radionucléides Des Familles de L’uranium Dans Les Eaux Superficielles Du Site de La Crouzille (Limousin). Implications Géochimiques.” *Chimie de l’environnement*, Paris: Ecole Centrale Paris.
- Nathwani, Jatin S., and Colin R. Phillips. 1979. “Adsorption of ²²⁶Ra by Soils (I).” *Chemosphere* 8 (5): 285–91. doi:10.1016/0045-6535(79)90111-5.
- Navas, A., J. Machón, and J. Soto. 2005. “MOBILITY OF NATURAL RADIONUCLIDES AND SELECTED MAJOR AND TRACE ELEMENTS ALONG A SOIL TOPOSEQUENCE IN THE CENTRAL SPANISH PYRENEES.” *Soil Science* 170 (9): 743–57. doi:10.1097/01.ss.0000185906.18460.65.
- Neiva, A.M.R., P.C.S. Carvalho, I.M.H.R. Antunes, M.M.V.G. Silva, A.C.T. Santos, M.M.S. Cabral Pinto, and P.P. Cunha. 2014. “Contaminated Water, Stream Sediments and Soils close to the Abandoned Pinhal Do Souto Uranium Mine, Central Portugal.” *Journal of Geochemical Exploration* 136 (January): 102–17. doi:10.1016/j.gexplo.2013.10.014.
- Nishita, H., A. Wallace, and E. M. Romney. 1978. “Radionuclide Uptake by Plants.” NUREG/CR-0336; UCLA-12-1158. California Univ., Los Angeles (USA). Lab. of Nuclear Medicine and Radiation Biology. <http://www.osti.gov/scitech/biblio/6469159>.
- Noller, Barry N., Roger A. Watters, and Peter H. Woods. 1997. “The Role of Biogeochemical Processes in Minimising Uranium Dispersion from a Mine Site.” *Journal of Geochemical Exploration, Geochemical Exploration* 1995, II, 58 (1): 37–50. doi:10.1016/S0375-6742(96)00050-7.
- O’Dea, John, and Mark Dowdall. 1999. “Spatial Analysis of Natural Radionuclides in Peat Overlying a Lithological Contact in Co. Donegal, Ireland.” *Journal of Environmental Radioactivity* 44 (1): 107–17. doi:10.1016/S0265-931X(98)00070-8.
- Olivie-Lauquet, Gwenaëlle, Gerard Gruau, Aline Dia, Christine Riou, Anne Jaffrezic, and Odile Henin. 2001. “Release of Trace Elements in Wetlands: Role of Seasonal Variability.” *Water Research* 35 (4): 943–52. doi:10.1016/S0043-1354(00)00328-6.
- Owen, Douglass E., and James K. Otton. 1995. “Mountain Wetlands: Efficient Uranium Filters — Potential Impacts.” *Ecological Engineering, The role of vegetation in created and restored wetlands*, 5 (1): 77–93. doi:10.1016/0925-8574(95)00013-9.

- Petersson, H.B.L., L. Hallstadius, R. Hedvall, and E. Holm. 1988. "Radioecology in the Vicinity of Prospected Uranium Mining Sites in a Subarctic Environment." *Journal of Environmental Radioactivity* 6: 25–40.
- Pfitzner, K., P. Martin, and B. Ryan. 2001. "Airborne Gamma Survey of the Upper South Alligator River Valley: Second Report." Internal Report 377, Supervising Scientist, Darwin. Unpublished paper. http://www.researchgate.net/profile/B_Ryan2/publication/237218020_Airborne_Gamma_Survey_of_the_upper_South_Alligator_River_Valley_Second_Report/links/549a4c4f0cf2b803713592fb.pdf.
- Pinto, M. M. S. C., M. M. V. G. Silva, and A. M. R. Neiva. 2004. "Pollution of Water and Stream Sediments Associated with the Vale De Abrutiga Uranium Mine, Central Portugal." *Mine Water and the Environment* 23 (2): 66–75. doi:10.1007/s10230-004-0041-3.
- Porcelli, D., P. S. Andersson, M. Baskaran, and G. J. Wasserburg. 2001. "Transport of U- and Th-Series Nuclides in a Baltic Shield Watershed and the Baltic Sea." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (15): 2439–59. doi:10.1016/S0016-7037(01)00610-X.
- Pourcelot, L., B. Boulet, C. Le Corre, J. Loyen, C. Fayolle, D. Tournieux, W. Van Hecke, B. Martinez, and J. Petit. 2011. "Isotopic Evidence of Natural Uranium and Spent Fuel Uranium Releases into the Environment." *J. Environ. Monit.* 13 (2): 355–61. doi:10.1039/C0EM00407C.
- Salbu, B., M. Burkitbaev, G. Strømman, I. Shishkov, P. Kayukov, B. Uralbekov, and B.O. Rosseland. 2013. "Environmental Impact Assessment of Radionuclides and Trace Elements at the Kurday U Mining Site, Kazakhstan." *Journal of Environmental Radioactivity* 123 (September): 14–27. doi:10.1016/j.jenvrad.2012.05.001.
- Santos Oliveira, J. M., M. J. Canto, M. Y. Pedrosa, P. Avila, and M. R. Machado Leite. 2005. "Geochemical Evaluation for the Site Characterization of the Cunha Baixa Uranium Mine in Central Portugal." http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:37001487.
- Santos, R. M. P., and C. C. G. Tassinari. 2012. "Different Lead Sources in an Abandoned Uranium Mine (Urgeirica - Central Portugal) and Its Environment Impact - Isotopic Evidence." *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 12 (3): 241–52. doi:10.1144/1467-7873/11-RA-076.
- Sartandel, S.J., S.K. Jha, S.V. Bara, R.M. Tripathi, and V.D. Puranik. 2009. "Spatial Distribution of Uranium and Thorium in the Surface Soil around Proposed Uranium Mining Site at Lambapur and Its Vertical Profile in the Nagarjuna Sagar Dam." *Journal of Environmental Radioactivity* 100 (10): 831–34. doi:10.1016/j.jenvrad.2009.06.005.
- Schmitt, J. M., and M. Thiry. 1987. "Uranium Behaviour in a Gossan-Type Weathering System: Example of the Bertholene Deposit (Aveyron, France)." http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:18085068.
- Schöner, Angelika, Chicgoua Noubactep, Georg Büchel, and Martin Sauter. 2009. "Geochemistry of Natural Wetlands in Former Uranium Milling Sites (eastern Germany) and Implications for Uranium Retention." *Chemie Der Erde - Geochemistry* 69 (February): 91–107. doi:10.1016/j.chemer.2007.12.003.
- Sethy, N.K., V.N. Jha, A.K. Sutar, P. Rath, S.K. Sahoo, P.M. Ravi, and R.M. Tripathi. 2014. "Assessment of Naturally Occurring Radioactive Materials in the Surface Soil of Uranium Mining Area of Jharkhand, India." *Journal of Geochemical Exploration* 142 (July): 29–35. doi:10.1016/j.gexplo.2013.11.009.
- Sheoran, A. S., and V. Sheoran. 2006. "Heavy Metal Removal Mechanism of Acid Mine Drainage in Wetlands: A Critical Review." *Minerals Engineering* 19 (2): 105–16. doi:10.1016/j.mineng.2005.08.006.
- Shock, Everett L., David C. Sassani, Marc Willis, and Dimitri A. Sverjensky. 1997. "Inorganic Species in Geologic Fluids: Correlations among Standard Molal Thermodynamic Properties of Aqueous Ions and Hydroxide Complexes." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (5): 907–50. doi:10.1016/S0016-7037(96)00339-0.
- Skipperud, L., G. Strømman, M. Yunusov, P. Stegnar, B. Uralbekov, H. Tilloboev, G. Zjazjev, L.S. Heier, B.O. Rosseland, and B. Salbu. 2013. "Environmental Impact Assessment of Radionuclide and Metal Contamination at the Former U Sites Taboshar and Digmai,

- Tajikistan.” *Journal of Environmental Radioactivity* 123 (September): 50–62. doi:10.1016/j.jenvrad.2012.05.007.
- Somot, S. 1997. “Radium, Uranium et Métaux Dans Les Résidus de Traitement Dynamique Acide et Alcalin, de Minerais D’uranium.” Nancy: Université Henri Poincaré, Nancy I.
- Somot, S, M Pagel, and J Thiry. 1997. “Speciation of Radium in Uranium Mill Tailings from Ecarpière (Vendée, France).” *Comptes Rendus de l’Académie Des Sciences* 325: 111–18.
- Stephen, John R, and Sarah J Macnaughtont. 1999. “Developments in Terrestrial Bacterial Remediation of Metals.” *Current Opinion in Biotechnology* 10 (3): 230–33. doi:10.1016/S0958-1669(99)80040-8.
- Tsivoglou, E. C., A. F. Bartsch, D. E. Rushing, and D. A. Holaday. 1958. “Effects of Uranium Ore Refinery Wastes on Receiving Waters.” *Sewage and Industrial Wastes* 30 (8): 1012–27.
- Vandenhove, H., L. Sweeck, D. Mallants, H. Vanmarcke, A. Aitkulov, O. Sadyrov, M. Savosin, et al. 2006. “Assessment of Radiation Exposure in the Uranium Mining and Milling Area of Mailuu Suu, Kyrgyzstan.” *Journal of Environmental Radioactivity* 88 (2): 118–39. doi:10.1016/j.jenvrad.2006.01.008.
- van Huyssteen, E. 1986. “Bay D-Zone D Ore Characteristics, Leaching and Settling Studies.” PR-85-25. Ottawa.
- Vera Tomé, F., P. Blanco Rodriguez, and J. C. Lozano. 2002. “Distribution and Mobilization of U, Th And²²⁶Ra in the Plant–soil Compartments of a Mineralized Uranium Area in South-West Spain.” *Journal of Environmental Radioactivity* 59 (1): 41–60.
- Waggitt, Peter. 1994. “A Review of Worldwide Practices for Disposal of Uranium Mill Tailings.” Technical Memorandum 48.
- Waite, D. T., S. R. Joshi, and H. Sommerstad. 1988. “The Effect of Uranium Mine Tailings on Radionuclide Concentrations in Langley Bay, Saskatchewan, Canada.” *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 17 (3): 373–80.
- Wanty, R.B., W.R. Miller, P.H. Briggs, and J.B. McHugh. 1999. “Geochemical Processes Controlling Uranium Mobility in Mine Drainages.” *Economic Geology, The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A. Processes, techniques, and health issues.*, 6: 201–13.
- Ward, T.A., K.P. Hart, W.H. Morton, and D.M. Levins. 1984. “Factors Affecting Groundwater Quality at the Rehabilitated Mary Kathleen Tailings Dam, Australia.” 6th Symposium on Uranium Mill Tailings Management Colorado State University, Denver, 319–28.
- War, S.A., P. Nongkynrih, D.T. Khathing, P.S. Iongwai, and S.K. Jha. 2008. “Spatial Distribution of Natural Radioactivity Levels in Topsoil around the High-Uranium Mineralization Zone of Kylleng-Pyndensohiong (Mawthabah) Areas, West Khasi Hills District, Meghalaya, India.” *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (10): 1665–70. doi:10.1016/j.jenvrad.2008.04.014.
- Xhixha, Gerti. 2012. “Advanced Gamma-Ray Spectrometry for Environmental Radioactivity Monitoring.” Università degli studi di Ferrara. <http://eprints.unife.it/679/>.
- Xu, Lechang, Yanxin Wang, LÜ Junwen, Xueshi Lu, Yaochi Liu, and Xiaoyang Liu. 2002. “Radioactive Contamination of the Environment as a Result of Uranium Production: A Case Study at the Abandoned Lincang Uranium Mine, Yunnan Province, China.” *Science in China Series B: Chemistry* 45 (1): 11–19.
- Zielinski, Robert A., James K. Otton, R. Randall Schumann, and Laurie Wirt. 2008. Uranium in Surface Waters and Sediments Affected by Historical Mining in the Denver West 1: 100,000 Quadrangle, Colorado. Citeseer. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.392.7269&rep=rep1&type=pdf>

Chapitre 2: Site et Méthodes

Ce chapitre présente le site étudié, les stratégies de mesures, les méthodes d'expérimentation et les outils d'analyses utilisés au cours de ce travail de thèse, afin d'étudier l'accumulation des radionucléides naturels et des éléments traces métallique autour des anciens sites miniers.

This chapter presents the studied site, the employed methodologies and the measuring tools used in this thesis to study the accumulation of radionuclides and trace elements in the environment of uranium mines.

1 Caractérisation du site d'étude

1.1. Choix du site

Les processus d'accumulation des contaminants radioactifs ou stables autour des exploitations minières vont dépendre au premier ordre des caractéristiques géomorphologiques, géologiques et géochimiques et des traitements mis en place sur le site. Ainsi la connaissance des particularités géologiques et de l'historique de l'exploitation minière est importante pour comprendre les mécanismes de transfert et le devenir des radionucléides et des éléments trace métallique dans l'environnement.

Les stockages des résidus miniers – définis dans la rubrique 1735 du décret n°2006-1454 (24 novembre 2006) comme des « *substances radioactives (dépôt, entreposage ou stockage de) sous forme de résidus solides de minerai d'uranium, de thorium ou de radium ainsi que leurs produits de traitement ne contenant pas d'uranium enrichi en isotope 235 et dont la quantité totale est supérieure à 1 tonne* » – sont des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). La circulaire du 22 juillet 2009 vise notamment à augmenter la surveillance des sites et de leur impact environnemental.

Les résidus du traitement de l'uranium font l'objet d'un stockage en conditions spécifiques, régit par le code de l'environnement (titre I^{er}, livre V, complété par le décret n°77-1133 du 21 septembre 1977) et leur surveillance a été renforcée à partir de 2006 (article 4 de la loi du 28 juin 2006). Le taux annuel d'exposition ajoutée par le stockage à celle du site – fixé à 5 mSv.an⁻¹ en 1990 – a été diminué à 1 mSv.an⁻¹ en 1996, suite à la directive européenne Euratom du 13 mai 1996. Les processus d'altération météorique de surface, via notamment l'infiltration des précipitations, peuvent conduire à un lessivage de ces matériaux, encore accentués par la génération de drainages minier acides. Ainsi, le traitement des eaux de surface et souterraines est nécessaire dans ce type d'exploitation, afin de réduire l'impact des rejets à l'environnement et de limiter la contamination des nappes. En France, une réglementation stricte – dépendante du code de l'environnement et du code de santé publique et réglementée par arrêtés préfectoraux – contrôle les rejets de radionucléides dans l'environnement, obligeant dans la plupart des cas l'exploitant à la mise en place d'un suivi post-fermeture. AREVA NC assure actuellement l'ensemble des suivis et des études contradictoires sont ponctuellement réalisées par l'Etat, par des laboratoires indépendants (ALGADE) ou par l'IRSN. Toutefois, les sites miniers ayant fait l'objet uniquement d'une

extraction du minerai ne sont pas systématiquement soumis à un contrôle et à un traitement des rejets à l'environnement, en particulier en ce qui concerne les sites de petite envergure, possédant un minerai de faible teneur souvent exploités en tranchées ou en mine à ciel ouvert et une période d'exploitation courte (inférieure à la dizaine d'années).

Le problème qui s'est donc posé, en amont de ce travail de thèse, a été de choisir un site minier uranifère satisfaisant aux conditions suivantes :

- la préservation de la mémoire du site, autrement dit l'existence et l'accessibilité d'archives retraçant les différentes étapes d'exploitation.
- la possibilité de contamination de différents compartiments de l'environnement (sols, sédiments, végétaux, eaux, tourbières)
- l'existence de mesures antérieures dans différents compartiments tels que l'eau, les sédiments, les sols et les végétaux pouvant être utilisés comme référence ou comparaison.

Finalement, le choix s'est porté sur l'ancienne mine de Bertholène (Aveyron) qui en plus de satisfaire aux conditions précédentes et d'être géographiquement proche des lieux d'analyses (environ 1h ½ de Toulouse, ce qui diminue les problèmes liés au transport et au conditionnement des échantillons en particulier lors des prélèvements d'eau), présente la particularité d'avoir possédé une zone de lixiviation statique du minerai, donc potentiellement des risques de rejets et de transfert à l'environnement accrus. Ce site est situé sur le territoire de la région Midi-Pyrénées, qui a contribué au financement de ce travail de thèse.

1.2. Le site de Bertholène

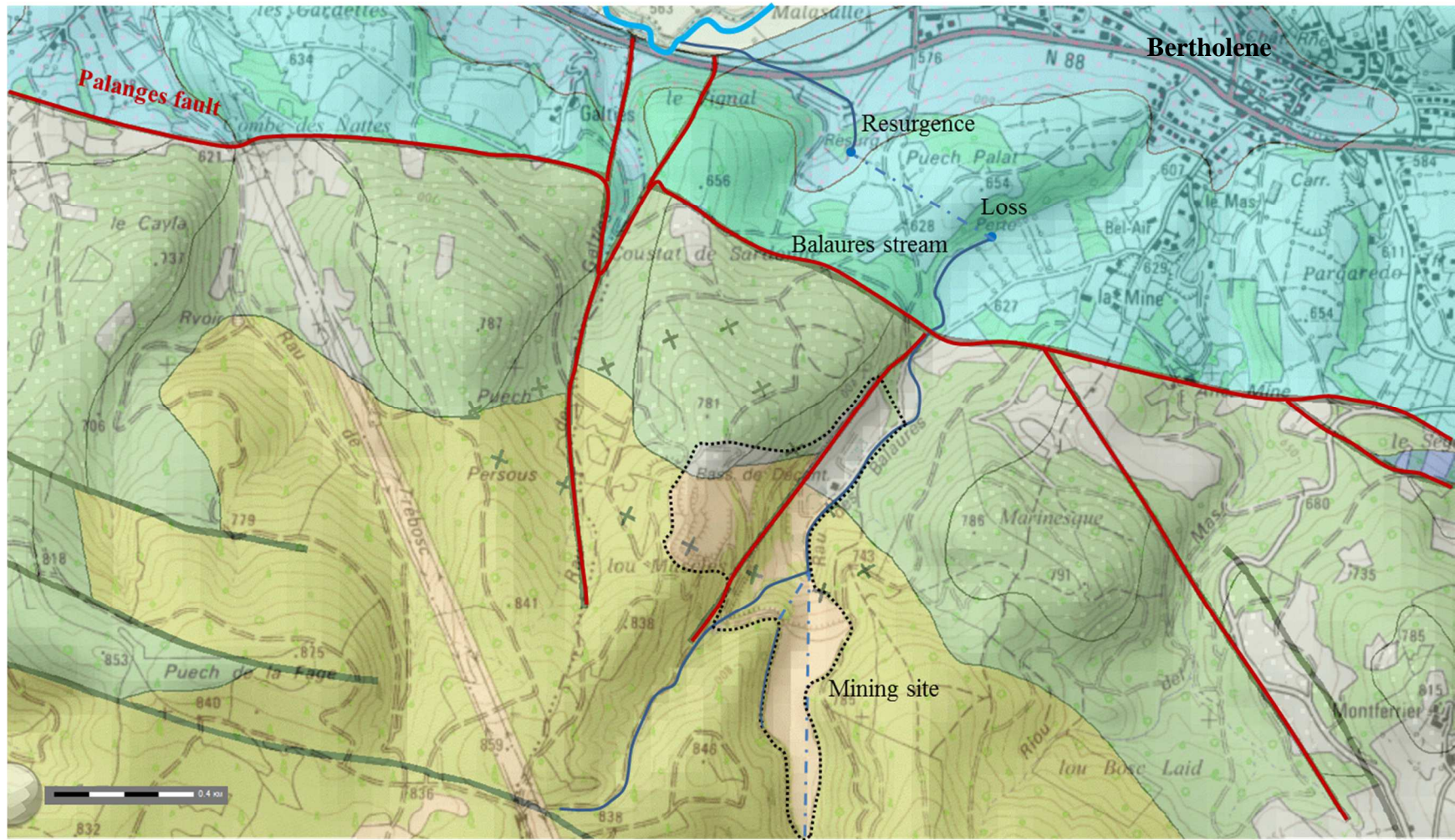
1.2.1. Contexte géographique et géologique de la zone d'étude

a) Caractéristiques géographiques et hydrographiques

La commune de Bertholène est située en région Midi-Pyrénées, dans le département de l'Aveyron, au nord-est de Rodez, dans la forêt des Palanges (figure 2-1). Le site est localisé dans le bassin versant de l'Aveyron qui appartient à une plus grande échelle au bassin versant de la Garonne. L'ancien site minier est localisé à 1.8 km au sud du village, dans la vallée du ruisseau des Balaures. Le bassin versant des Balaures couvre une superficie de 2.6 km². Ce ruisseau prend sa source environ 1 km au sud de la mine et traverse le site selon une direction nord-sud. Toutefois, la section traversant l'ancien site minier a été déviée de son cours naturel par la construction d'un canal. Le ruisseau serpente ensuite dans une zone de prairies situées

en aval du site, mais a également subi une modification du tracé de son lit, comme indiqué par le fait que la rive gauche soit topographiquement plus basse que le lit du ruisseau. Cette constatation avait déjà été faite par le bureau d'étude Diastrata en 1993.

« Sur une partie de son cours, le ruisseau des Balaures a été canalisé hors de son lit naturel. C'est le cas au droit de la parcelle 113, et peut-être aussi en face des parcelles 112 et 677 (voir Annexe 1, figure A1). Dans cet intervalle, les berges sont empierrées de façon fruste. Bien que sur-creusé, le lit artificiel se trouve légèrement surélevé par rapport au fond du talweg situé en limite de bois, plus à l'ouest. » (extrait du rapport du bureau d'étude Diastrata (1993))








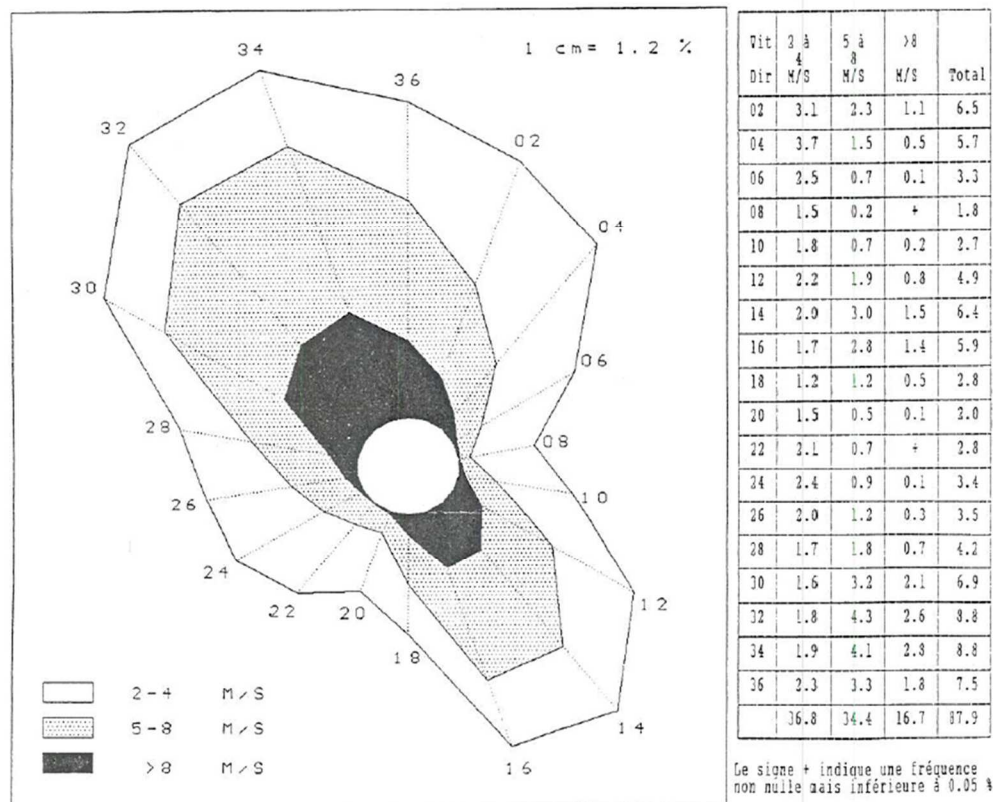
- | | | | |
|---|------------------------------|---|-----------------------------------|
|  | Palanges orthogneiss |  | Balaures stream |
|  | Permo-Carboniferous sequence |  | Palanges fault and related faults |
|  | Dogger limestones |  | Mining site |

Figure 2-1 : Contexte géologique et hydrologique simplifié de la zone d'étude (source InfoTerre <http://infoterre.brgm.fr/viewer/MainTileForward.do#>)

Figure 2-1: Hydrological and geological context of the studied site (from InfoTerre <http://infoterre.brgm.fr/viewer/MainTileForward.do#>)

A 350 m en aval du site, des changements lithologiques conduisent à la perte du ruisseau des Balaures dans un réseau karstique. La résurgence est localisée à 500 m au nord-ouest, puis le ruisseau se jette dans la rivière Aveyron, à 1.5 km environ au nord de la mine. Le débit moyen du ruisseau, mesurée par AREVA à la sortie de la mine est d'environ $0.04 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Gibeaux 2012). Les relevés Météo France indiquent que climat est de type tempéré chaud de température moyenne annuelle de 10.5°C des précipitations moyennes de l'ordre de $732 \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1}$ (déterminées sur la période 1981-2010 via les données de la station météorologique de Millau). Les directions des vents sont principalement ouest et sud-ouest mais les vents de direction nord deviennent majoritaires en hiver tandis que des directions sud-est apparaissent en été (figure 2-2).

Fréquences moyennes des directions du vent en %
par groupes de vitesses : 2-4 M/S, 5-8 M/S, sup. à 8 M/S
Type de données : Valeurs trihoraires de 00 à 21 heures UTC



Fréquence des vents inférieurs à 2 M/S : 12.1 %

Nombre de cas observés : 87340
Nombre de cas manquants : 260

Le signe + indique une fréquence non nulle mais inférieure à 0.05 %

Figure 2-2 : Rose des vents enregistrée à la station météorologique de Millau pour la période 1964-1993

Figure 2-2: Wind rose recorded by the Millau meteorological station from 1964 to 1993

b) Contexte géologique

Les caractéristiques géologiques et minéralogiques de l'encaissant et de la minéralisation ont été décrites précisément par différentes études dont Schmitt *et al* (1984), Georges (1985), Lévêque (1985), Al-Sharaa (1986), Schmitt and Thiry (1987), Lévêque *et al* (1988), Lévêque (1990). Le Massif des Palanges, encaissant de la minéralisation, a été daté par datation U/Pb à 542 ± 50 Ma (Lévêque *et al* 1988) et correspond à un massif orthogneissique tardi Cadomien intrusif dans une série de paragneiss quartzeux et de micaschistes et métamorphisé lors de l'orogénèse Varisque. L'assemblage minéralogique de l'orthogneiss des Palanges est caractéristique d'un monzogranite d'affinité alcaline et principalement composé de microcline, de quartz, de plagioclase, de biotite, de muscovite mais également de minéraux accessoires tels que des sphènes, des rutiles, des apatites, des allanites, des thorites et des phosphates d'yttrium (voir références ci-dessus). La faille longitudinale des Palanges, orientée N 120° mais inclinée de 70° vers le sud du fait d'un rejeu tardif en faille inverse, est située à environ une centaine de mètres en aval du gisement et met en contact la couverture permo-carbonifère correspondant au petit bassin houiller de Gages-Bertholène, principalement constituée d'une alternance de conglomérats, de grès et d'argilites, et les unités du Dogger composées essentiellement de dolomies et de calcaires bioclastiques. Le gisement uranifère est localisé dans l'orthogneiss, au niveau du contact avec la couverture permo-carbonifère (figure 2-3). La minéralisation est de type multi-fissurée et constituée d'une multitude de fractures minéralisées de direction N25° et N70°, localisée dans la zone fortement mylonitisée du nord du massif.

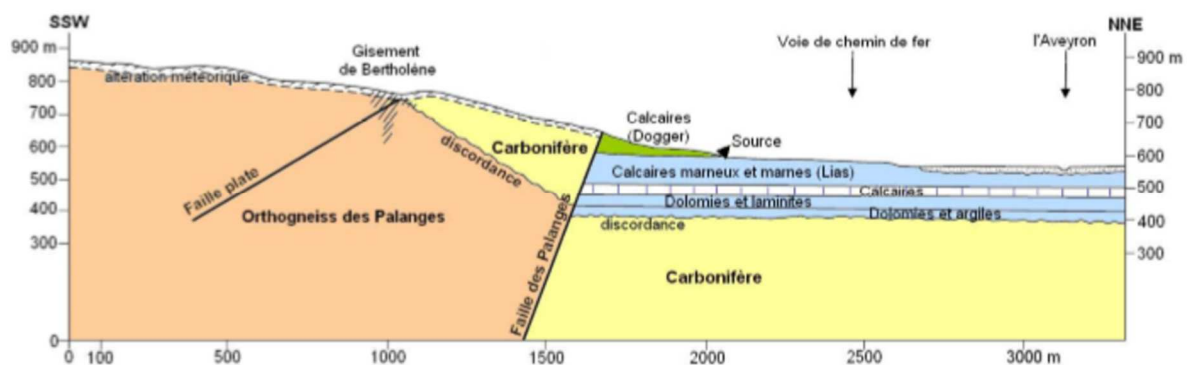


Figure 2-3 : Coupe décrivant le contexte géologique de la minéralisation de Bertholène (Cadoret, 2010)

Figure 2-3: Geological cross-section of the Bertholène uranium ore.

Quatre faciès d'altération hydrothermale associés à la minéralisation ont été distingués en fonction de leur assemblage para-génétique : (1) le faciès à hématite (hématite + goethite + smectite), (2) le faciès minéralisé (pechblende + illite + smectite + quartz ± pyrite), (3) le faciès sulfuré (pyrite + illite + quartz + carbonates) et (4) le faciès carbonaté (dolomite-ankérite ± illite + sulfures) (Schmitt and Thiry 1987). Les phases d'altération hydrothermale se seraient mises en place au Jurassique moyen et seraient à l'origine de la formation du gisement, daté à 173 ± 9 Ma (Schmitt *et al* 1984). Une altération récente (Tertiaire supérieure à Quaternaire) a conduit à la modification des faciès primaire d'altération avec notamment la mise en place de nouvelles zones d'altération (la zone ferrugineuse supérieure et la zone « décolorée ») et la modification de la minéralisation uranifère primaire (pechblende) aboutissant à la formation de coffinite, de vanadates et de phosphates d'uranium (Schmitt *et al* 1984, 1987) dans la partie supérieure du gisement.

1.2.2. Exploitation minière de l'uranium à Bertholène : historique, processus et réhabilitation

a) Historique de l'exploitation minière du gisement¹

Les premiers travaux de prospection et d'exploitation minière de l'uranium en Aveyron ont débuté dès la fin des années 1940, grâce à des travaux de reconnaissance effectués par le CEA ayant abouti à la découverte d'indices uranifères. La reconnaissance du gisement de Bertholène par petit chantier a été effectuée au début des années 60 et la mise en exploitation a commencé en 1977, avec l'exploitation d'une mine souterraine (TMS) de 1982 à 1991 et d'une mine à ciel ouvert (MCO) de 1983 à 1994. La zone d'exploitation couvrait une superficie de 54 hectares, avec création d'une verse à stérile, après édification d'une digue barrant le lit du ruisseau des Balaures qui avait été dévié et canalisé. A partir de 1984, une zone de traitement du minerai par lixiviation statique a été aménagée sur le site. L'exploitation a été arrêtée en 1995, du fait de l'épuisement des réserves, et des travaux de réaménagement ont été réalisés entre 1994 et 1996. Actuellement, AREVA (anciennement COGEMA) assure le suivi environnemental des sites depuis 2005. Du fait de sa classification

¹ Les informations contenues dans ces paragraphes sont tirées du bilan environnemental d'AREVA sur les sites miniers uranifères de l'Aveyron (Cadoret 2010).

en Installation Classée pour la Protection de l'Environnement (ICPE), le site fait l'objet d'un suivi réglementé par différents arrêtés préfectoraux, depuis sa fermeture.

b) Extraction et traitement du minerai d'uranium¹

L'exploitation de la mine d'uranium de Bertholène a permis l'extraction de 533 646 tonnes de minerai de teneur moyenne en uranium de 1.51 %. Au total, 744 tonnes d'uranium ont été produites sur ce site. Au début de l'exploitation de la mine souterraine, le minerai était envoyé à l'usine de Bessines sur Gartempe puis de St Pierre de Cantal pour y subir un traitement dynamique. La mise en place sur site d'une zone de lixiviation statique a permis la pré-concentration de l'uranium et sa fixation sur des résines échangeuses d'ions, qui étaient ensuite amenées à l'usine SMJ de Jouac pour éluer l'uranium piégé. Ce type de traitement, mis au point pour des minerais de faible teneur (300-600 mg d'uranium par kilogramme de minerai), permettait des rendements variant entre 50 et 95 %. Le principe de la lixiviation statique réalisée sur le site de Bertholène a été décrit par Humbert (1986) (figure 2-4). Un recyclage des jus d'attaque était réalisé, afin de diminuer les quantités d'acides utilisées. Un premier tri était réalisé en fonction de la teneur et de l'origine du minerai (TMS ou MCO). Le minerai était concassé, de manière à obtenir une granulométrie comprise entre 0 et 8 mm puis disposé en tas (hauteur inférieur à 3 m) dans des stalles (4 stalles de traitement au total). La lixiviation comprenait trois étapes successives

- 1- La neutralisation : le minerai était arrosé par des liqueurs acides contenant de l'uranium et provenant des attaques précédentes (attaque et lavage 1 (figure 2-3)) afin de diminuer leur acidité et d'atteindre un pH favorable à la fixation sur résine (pH > 5.6). Les jus étant suffisamment acides, une préattaque du minerai était réalisée, ce qui permettait d'augmenter leur teneur avant évacuation vers le bassin de production. Le minerai était rincé avant la suite de l'attaque.
- 2- L'attaque : l'attaque était d'abord réalisée par ajout des jus issus du bassin 2 puis d'acide sulfurique (et éventuellement du chlorate de soude en fonction de l'origine (TMS ou MCO) du minerai) et des jus provenant du bassin 3. A la fin de l'attaque, les jus étaient vidangés dans le bassin 3.
- 3- Le lavage : cinq lavages étaient réalisés en circuit fermé, après essorage des jus d'attaque, afin de permettre une bonne extraction. Le lavage 1 était effectué avec les jus du bassin 2 puis celui-ci était stocké dans le bassin 3 pour neutralisation. Les

¹ Voir note page 86

lavages 2 et 3 étaient réalisés à l'eau puis vidangés dans le bassin de production. Finalement les lavages 4 et 5 étaient stockés dans le bassin 2, caractérisé par une faible concentration en uranium ($< 50 \mu\text{g.L}^{-1}$).

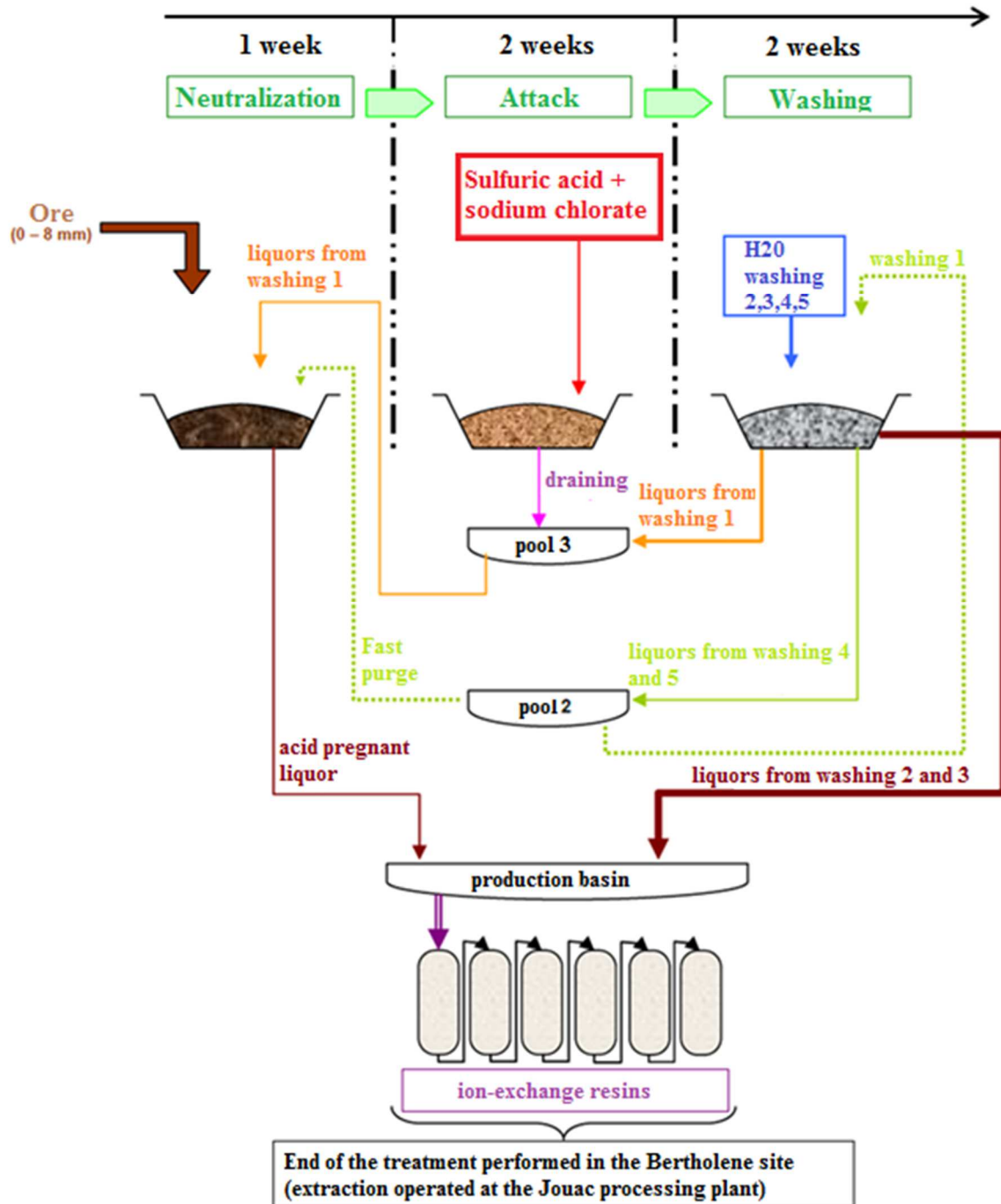


Figure 2-4 : Schéma présentant les étapes de pré-concentration de l'uranium par lixiviation statique sur le site de Bertholène (modifié d'après Cadoret 2010).

Figure 2-4: Chart of the heap leaching process performed in the Bertholène uranium mine (from Cadoret 2010).

Les effluents désuraniés issus des conteneurs étaient mélangés à une solution de chlorure de baryum (figure 2-5). L'acide était neutralisé via des ajouts de chaux pulvérulente. Le précipité formé était ensuite envoyé dans des bassins de décantation. Concernant les eaux d'exhaure et de ruissellement des sites miniers uranifères, Cadoret (2010) reporte qu'un procédé de traitement a été initié dès 1977 et mis en œuvre totalement ou en partie (en fonction du radionucléide visé) sur le site de Bertholène en 1985. Ce procédé consistait à collecter les eaux d'exhaure afin :

- d'éliminer le Ra-226 via la précipitation d'un sel double de sulfate de baryum et radium (ajout de chlorure de baryum en présence d'ions sulfates).
- d'éliminer l'U via la formation de précipité d'oxydes de fer ou d'aluminium (ajout de chloro-sulfate complexe de fer ou de sulfates d'alumine).
- de faciliter la décantation dans un ou plusieurs bassins (ajout de flocculants).

Une étape de neutralisation à la soude pouvait également être ajoutée, si besoin. Avant rejet dans l'environnement, le pH des eaux était contrôlé dans un bassin de sécurité contenant un pH mètre connecté automatiquement à la vanne de sortie. Si le pH n'était pas conforme, la vanne était bloquée et les eaux étaient redirigées vers le bassin de traitement.

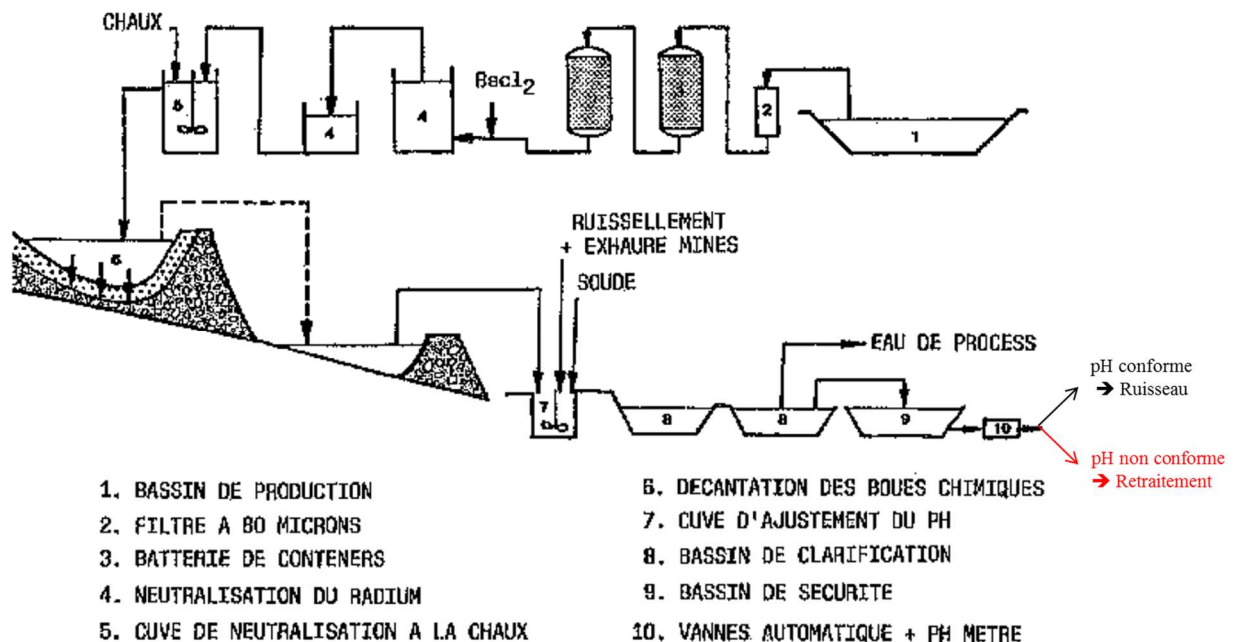


Figure 2-5 : Schéma du traitement des effluents et des eaux d'exhaure à Bertholène (modifié d'après Humbert, 1986)

Figure 2-5: Chart showing the wastewater and mine water processes performed in the mining site of Bertholène (from Humbert, 1986)

A la fin de l'exploitation, le traitement des eaux d'exhaure a été maintenu, générant ainsi une quantité de boue estimée à 500 tonnes par an en 1995. La teneur en uranium de ces boues étant économiquement intéressante (1/3 de la production du site avant fermeture), un système de filtration sous pression a été installé sur le site, afin de consolider les boues et de permettre leur transport jusqu'à l'usine de traitement pour en extraire l'uranium. L'exploitation des boues de traitement a été réalisée entre 1996 et 2001 et a permis l'extraction de 22 tonnes d'uranium supplémentaires (à partir de 838 tonnes (poids sec) de boues produites) (figure 2-6). La fermeture de l'usine de Jouac en 2001 a mis fin à l'exploitation des boues de traitement, qui ont par la suite été stockées dans un casier situé sur la verse à stériles à partir de 2005. La quantité de boues produites tend cependant à diminuer depuis 1995 (Cadoret, 2010).

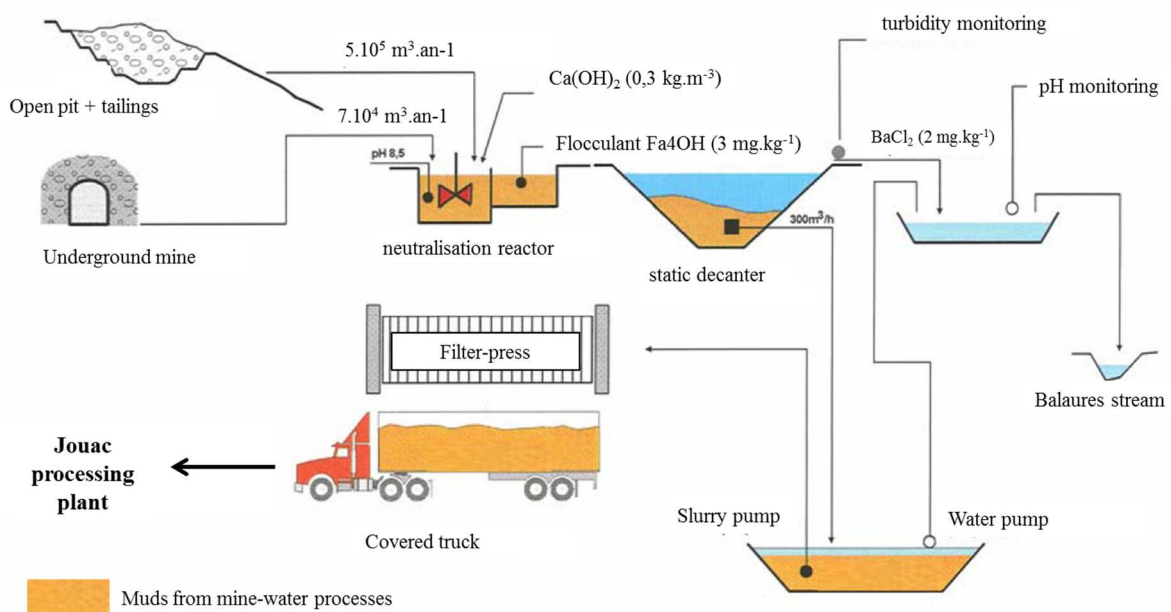


Figure 2-6 : Schéma montrant le devenir des boues issues du traitement des eaux d'exhaure du site de Bertholène entre 1995 et 2001 (modifié d'après Cadoret (2010))

Figure 2-6: Chart showing the precipitation of the radioactive muds from the mine waters (from 1995 to 2001) (from Cadoret (2010))

c) Réaménagement du site¹

A la fin de son exploitation en 1995, le site de Bertholène était composé d'une verse à stériles comprenant également la zone de stockage des résidus de traitement, d'une mine à ciel ouvert,

¹ Voir note page 86

d'une mine souterraine, d'une station de traitement des eaux et d'une zone de lixiviation du minerai comprenant quatre stalles, un bassin d'attaque, un bassin de neutralisation, un bassin de lavage, un bassin de production et un atelier de fixation sur résine (figure 2-7). Le réaménagement du site a permis le remblayage des travaux miniers de surface et souterrains, le réaménagement des sites de traitement du minerai et de stockage des stériles et des résidus et la re-végétalisation partielle du site.

Un suivi environnemental de la qualité de l'air, de l'eau, des sédiments, des végétaux aquatiques et de la chaîne alimentaire (légumes/fruit, volailles, produits laitiers et eaux de boisson) est réalisé régulièrement dans l'environnement du site. Le village de Laissac, situé à 5 km à l'est du site minier est utilisé comme référence « milieu naturel » pour la chaîne alimentaire tandis que l'amont du ruisseau des Balaures sert de référence pour le milieu aquatique. Les prélèvements d'eau et de sédiments sont réalisés en cinq points fixes, répartis dans le ruisseau des Balaures en amont du site, en sortie du site, en aval du site avant la perte et dans la rivière Aveyron en amont et en aval de la confluence avec le ruisseau. Des analyses hebdomadaires de l'eau du ruisseau des Balaures (U-228 et Ra-226 et métaux) sont effectuées à la sortie du site minier alors que la fréquence est semestrielle pour les autres points de mesure. Des rapports annuels présentant les évolutions du site et de la qualité de l'eau sont rédigés par AREVA et disponibles en préfecture. En novembre 2012, un recensement des usages de l'eau du ruisseau des Balaures en amont et en aval du site minier a également été réalisé, en réponse à un arrêté préfectoral datant d'août 2012 (Gibeaux 2012). L'ensemble de ces rapports et des analyses contradictoires effectuées par l'IRSN (Gontier *et al.* 1996) soulignent que l'impact du site sur l'environnement aquatique est limité à la section du ruisseau des Balaures située avant la perte dans le karst et ne se retrouve ni au niveau de la résurgence ni dans la rivière Aveyron. Aucune information n'est cependant disponible sur la section karstique du ruisseau.

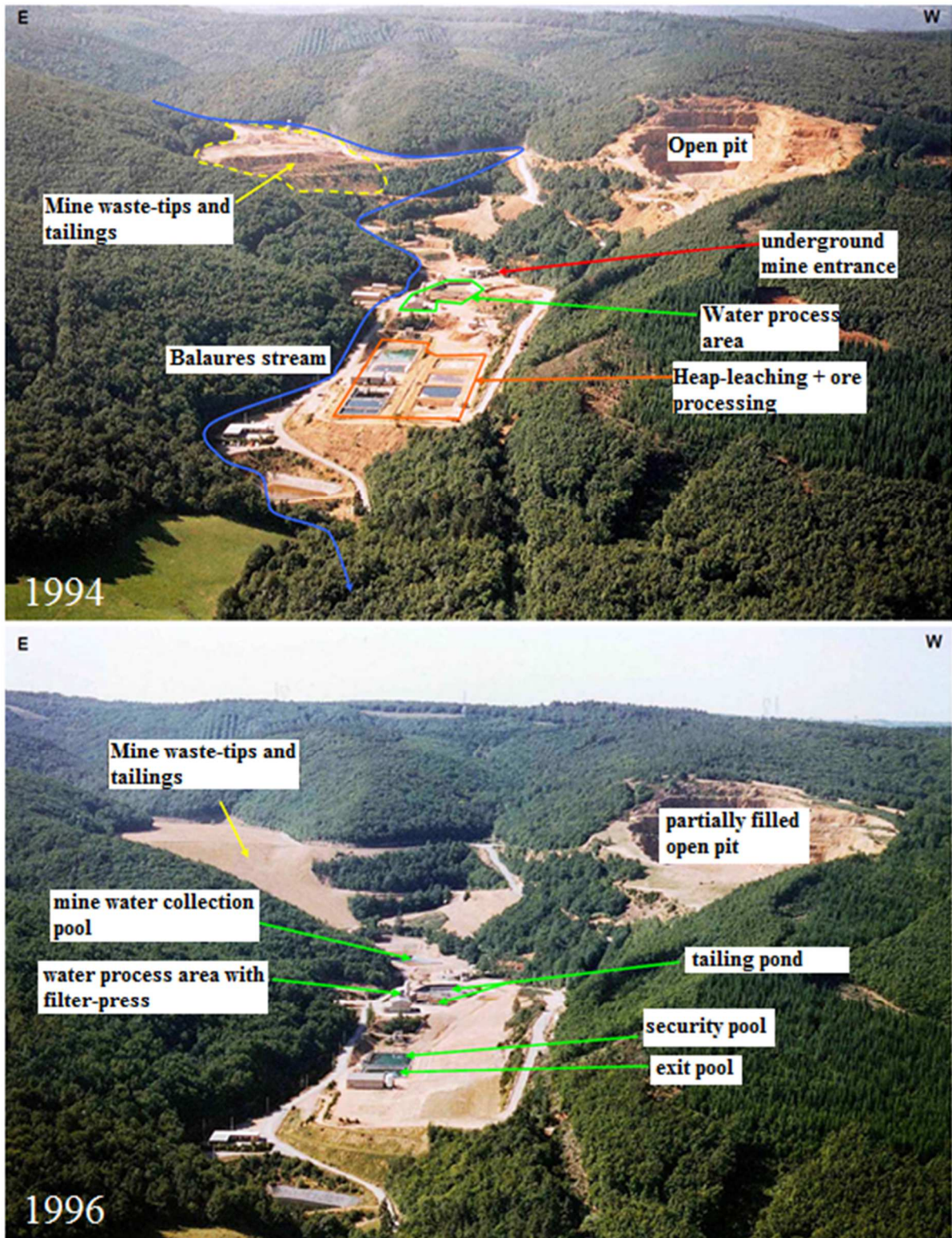


Figure 2-7 : Présentation du site minier à la fin de l’exploitation (1994) et à la fin des travaux de réaménagement (1996) (source : photos AREVA NC – Bessines / DAM Cadoret, 2010)

Figure 2-7: Bertholène site at the closure of the mine (1994) and at the end of the rehabilitation works (1996) (source: photos AREVA NC – Bessines / DAM Cadoret, 2010)

2 Méthodes

Cette partie a pour objectif de fournir des informations complémentaires sur les méthodes et les outils de traitement, d'analyse et de validation des résultats, employés pour la réalisation des études présentées dans les chapitres 3, 4, 5 et 6. Une partie du matériel et des techniques utilisés y étant décrit, le lecteur sera renvoyé à ces chapitres pour les paragraphes correspondants.

2.1. Localisation des zones d'accumulation

2.1.1. Choix de la méthode de mesure

La mesure des rayonnements gamma par spectrométrie gamma *in situ* a été sélectionnée pour détecter des accumulations. Cette propriété est couramment utilisée dans l'industrie minière ou nucléaire pour la recherche de nouveaux gisements ou la caractérisation de zones contaminées (Lemercier 2007, Panza 2012). Ce type de mesure est également en adéquation avec les recommandations de l'AIEA, qui préconise une première reconnaissance du site en utilisant des outils de détection de la radioactivité avant tout échantillonnage (Fesenko *et al* 2012).

Le service d'Intervention et d'Assistance en Radioprotection du Pôle radioprotection, environnements, déchets et crise (PRP-CRI/SIAR) de l'IRSN a développé un instrument de cartographie de la radioactivité naturelle et/ou artificielle par spectrométrie gamma *in situ* (Lemercier 2007, Panza and Gurriaran 2009, Panza 2012). Ce système, nommé MARCASSIN (Moyen Autoporteur pour la Réalisation de Cartographies de l'Activité Sur Sites Contaminés), est intégré à un quad, qui permet de couvrir de vastes surfaces en un minimum de temps. Les mesures faites par MARCASSIN sont également associées à des mesures ponctuelles par spectrométrie gamma *in situ* fixe et à des prélèvements de sols et des analyses par spectrométrie gamma en laboratoire, afin de pallier aux incertitudes dues au temps de comptage, de vérifier les activités et de valider les cartes de distribution obtenues.

Une collaboration a donc été établie avec le SIAR afin de réaliser la cartographie de l'environnement du site de Bertholène, en juillet 2013. L'utilisation de MARCASSIN comme moyen mobile de détermination des zones d'accumulation présente plusieurs avantages dont notamment :

- la couverture d'une large surface autour du site minier, du fait du faible temps d'acquisition des spectres et de la motorisation du système de mesure
- l'acquisition de mesures d'activités dans des zones difficilement mesurables par spectrométrie gamma fixe du fait du transport du matériel
- la localisation en temps réel des zones d'accumulation et donc la mise au point rapide de la stratégie d'échantillonnage
- l'obtention finale de cartes de distribution et d'activité pouvant aider à la compréhension du transfert des radionucléides depuis la ou les sources vers les zones d'accumulation

2.1.2. Description du principe de mesure, des hypothèses et des outils utilisés

a) Principe de la spectrométrie gamma

La spectrométrie gamma est une technique non destructive de mesure nucléaire utilisée pour identifier et quantifier des éléments radioactifs par la mesure de l'énergie et du nombre de rayonnement gamma émis par la source. La mesure de l'énergie, déposée lors de l'interaction entre le flux de photons gamma issu de la source et le cristal de détection, sur un intervalle de temps donné, permet de construire un histogramme (spectre) du nombre de photons détectés en fonction d'une gamme d'énergie (en keV). La structuration en niveaux d'énergie des noyaux atomiques implique que les énergies d'émission ou d'absorption de photons sont spécifiques des radioéléments et se traduisent par des pics dans le spectre, aux niveaux d'énergie correspondants, si le radioélément est présent dans la source. Différents types de spectromètres gamma *in situ* (détecteur à scintillation, détecteur à semi-conducteur ou détecteur à gaz) sont disponibles sur le marché mais les spectromètres semi-conducteurs en germanium hyper pur (HPGe) sont les plus performants car ils possèdent une excellente résolution en énergie et permettent donc une meilleure identification des radionucléides, en dépit de la nécessité de refroidissement du détecteur, souvent effectuée à l'azote liquide, qui peut générer des problèmes de transport et des risques de brûlures pour l'opérateur.

b) Description des caractéristiques de MARCASSIN et des hypothèses de mesure

MARCASSIN est constitué d'un spectromètre HPGe mesurant le flux de rayonnement gamma émis par la surface du sol, d'un radiamètre étalonné pour la mesure de l'équivalent de dose ambiant et d'un système de positionnement par satellite décimétrique (GPS), intégrés sur un porteur motorisé de type quad (figure 2-8). L'ensemble du système est piloté par un logiciel spécifique. L'acquisition est effectuée toutes les 2 secondes et les résultats sont

présentés sous la forme de cartes, dans lesquelles l'identification des radionucléides, les niveaux d'activités, le débit de dose et la répartition de la contamination sont déterminés à partir des coordonnées et des données nucléaires et présentés en temps réel. Ce système a déjà été testé sur des sites environnementaux (région parisienne) et des zones contaminées (Fukushima). MARCASSIN est équipé en outre de différentes méthodes de retraitement des données comme le remaillage, qui permet d'améliorer le taux de comptage et la sensibilité de la mesure et donc l'estimation de l'activité via la somme d'un certain nombre de spectres spatialement corrélés dans un rayon défini, ou encore la déconvolution des données cartographiques qui permet de retrouver le taux de comptage et donc l'activité radiologique émis par la source en s'affranchissant des paramètres liés au système de mesure MARCASSIN (Panza 2012).

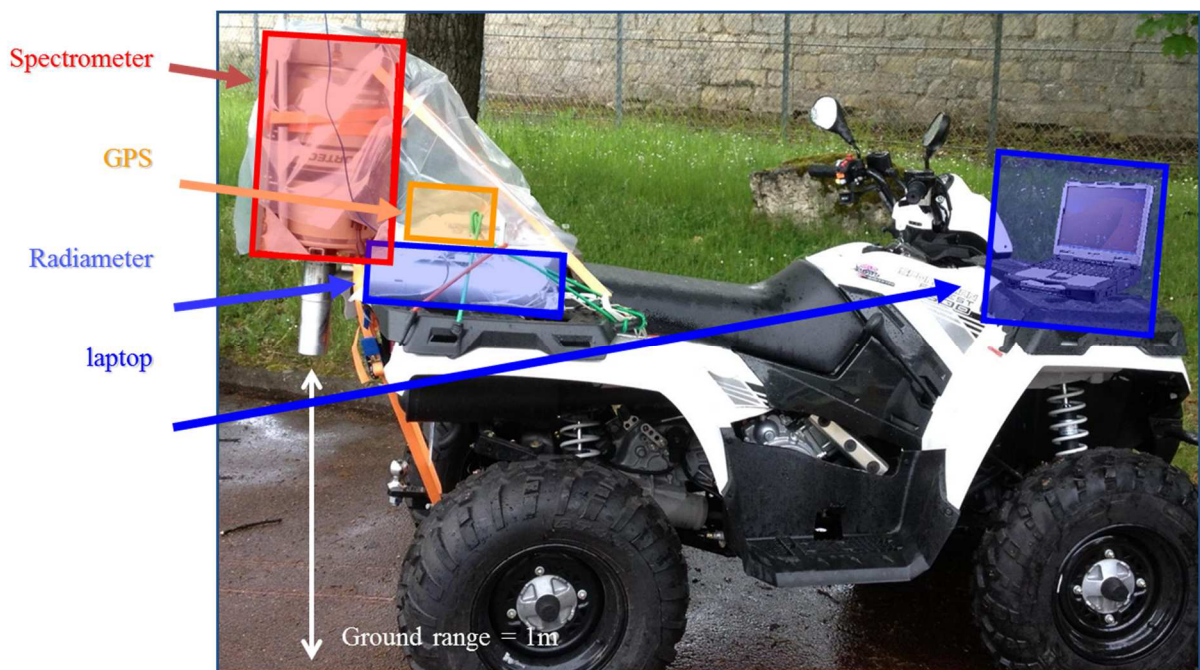


Figure 2-8 : Présentation de l'outil MARCASSIN (modifiée d'après Panza 2012)

Figure 2-8: Description of the MARCASSIN tool (from Panza 2012)

L'activité d'un radionucléide du sol est calculée à partir de la mesure du taux de comptage d'une raie d'absorption totale de cet élément, de la fonction de réponse du spectromètre et de l'estimation de la géométrie de la source. La calibration est réalisée à partir des équations de

l'ICRU 53 (Bethesda 1994) et permet le calcul d'un coefficient de transition entre le taux de comptage N enregistré et l'activité A du radionucléide.¹

Lors des mesures effectuées dans l'environnement du site de Bertholène, différentes hypothèses ont été utilisées (PRP-CRI/SIAR IRSN 2013) :

- les activités ont été moyennées dans le champ de vision du spectromètre
- la distribution en profondeur de la radioactivité a été supposée homogène
- l'atténuation due au quad a été corrigée a posteriori
- le débit d'équivalent de dose (H*10) a été mesuré à 1 m au-dessus du sol

c) Description de la mesure in situ par spectrométrie gamma fixe

Des mesures d'activité par spectrométrie gamma *in situ* fixe ont également été effectuées à des points précis de la surface couverte par MARCASSIN. Ce système consiste à placer un spectromètre HPGe sur un trépied au centre de la zone à analyser. Le spectromètre est positionné à 1 mètre de hauteur avec le cristal pointé en direction du sol à analyser (figure 2-9).

La calibration du détecteur a été réalisée de la même manière que pour la spectrométrie gamma mobile. Les hypothèses de mesure sont identiques, avec en plus :

- absence d'obstacle majeur dans le champ de vision (sol plat et dégagé)
- sol de composition de type 3 dans l'ICRU 53 :
 - masse volumique du sol $\rho = 1.6 \text{ g.cm}^{-3}$
 - composition chimique : Hydrogène = 1.1 %, Carbone = 1.2 %, Oxygène = 55.8 %, Aluminium = 7.2 %, Silicium = 31.6 % et Fer = 3.1 %

¹ Voir chapitre 4, Supplementary Informations, AI pour la description de la calibration.

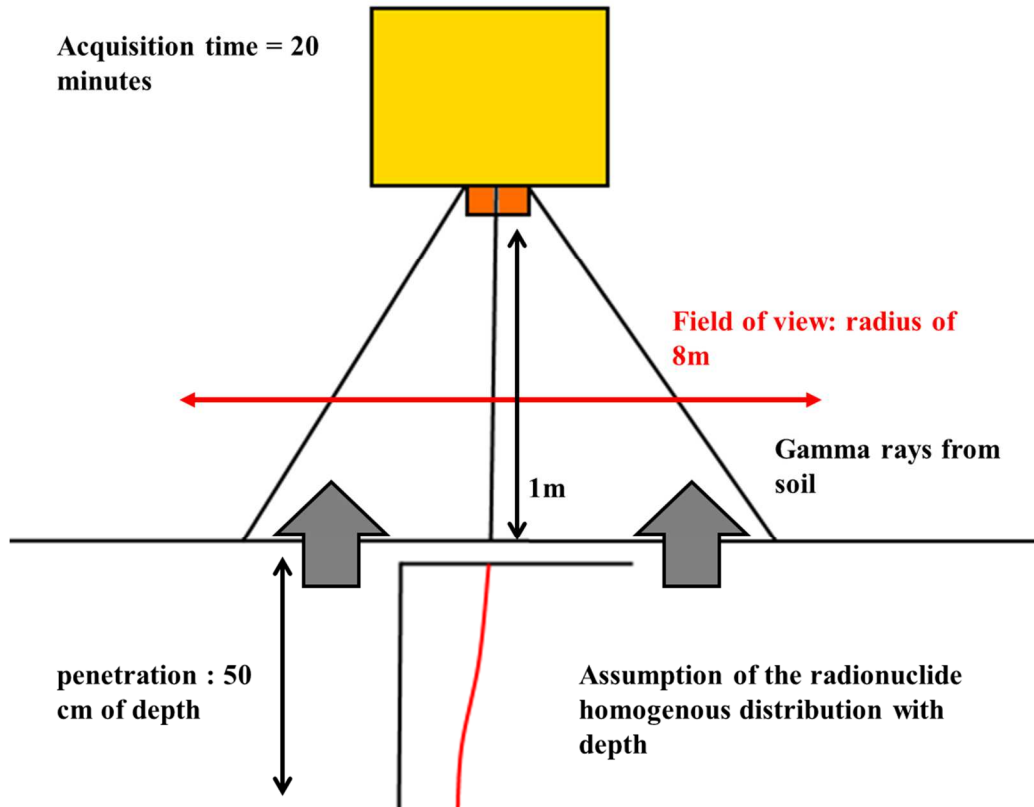


Figure 2-9 : Présentation du dispositif de mesure *in situ* fixe.

Figure 2-9: Description of the *in situ* fixed measurement device

Des informations supplémentaires telles que la gamme d'énergie, les radionucléides étudiés, les limites de détection et les incertitudes pour chaque radionucléide, le remaillage et l'interpolation des données MARCASSIN réalisés par le SIAR ainsi que les volumes de sol considérés sont précisées à la section Méthodes du chapitre 4 pour les deux méthodes de mesure de l'activité par spectrométrie gamma *in situ*. La zone couverte par MARCASSIN, la localisation des accumulations et des zones de mesures *in situ* fixe y sont également indiquées.

2.2. Echantillonnage

2.2.1. Localisation et prélèvements des échantillons¹

Des sédiments de surface ont été collectés dans le ruisseau des Balaures en amont et en aval du site minier afin de déterminer l'impact de la mine sur le milieu aquatique (figure 2-10). Ils ont été prélevés à l'aide d'une petite pelle recouverte de film plastique.

Les parties aériennes (tiges + feuille + graines) de végétaux indifférenciés ont également été collectées. La moitié de l'échantillon (sur les zones contaminée et de référence) a été envoyé au LERCM (laboratoire d'étude de la radioactivité en milieu continental et marin) pour y être préparé en vue d'une mesure de l'activité des radionucléides par spectrométrie gamma.

Des échantillons d'eau ont été collectés à chaque point de prélèvement des sédiments, dans des tubes falcons 50 ml préalablement lavés à HNO₃ 2% et rincés 1 fois avec de l'eau prélevée au niveau du point d'échantillonnage avant le prélèvement. Les échantillons ont été acidifiés avec 2 gouttes de HNO₃ supra pur (69 %) et placés dans une glacière pour le transport. Trois séries de prélèvements d'eau ont été effectuées : une en juillet 2013 aux 3 points d'échantillonnage de sédiments amont et aval (Minav-12, Minav-9 et Minav-11 figure 2-9) et deux respectivement en juillet 2014 et mars 2015 (Minav-9 et Minav-11 situés en aval du site minier) (figure 2-10). A noter que l'eau du ruisseau étant limpide au moment des prélèvements, les matières en suspension n'ont pas été étudiées au cours de ces travaux du fait notamment des volumes d'eau importants qu'il aurait été nécessaire de collecter afin de récupérer une quantité suffisante de matière pour l'analyse par spectrométrie gamma et chimique.

¹ Le mode d'échantillonnage, le nombre et les quantités d'échantillons de sol et de sédiments prélevés sont décrits à la section Méthodes du chapitre 4. La collecte des végétaux est décrite à la section Méthodes du chapitre 5.

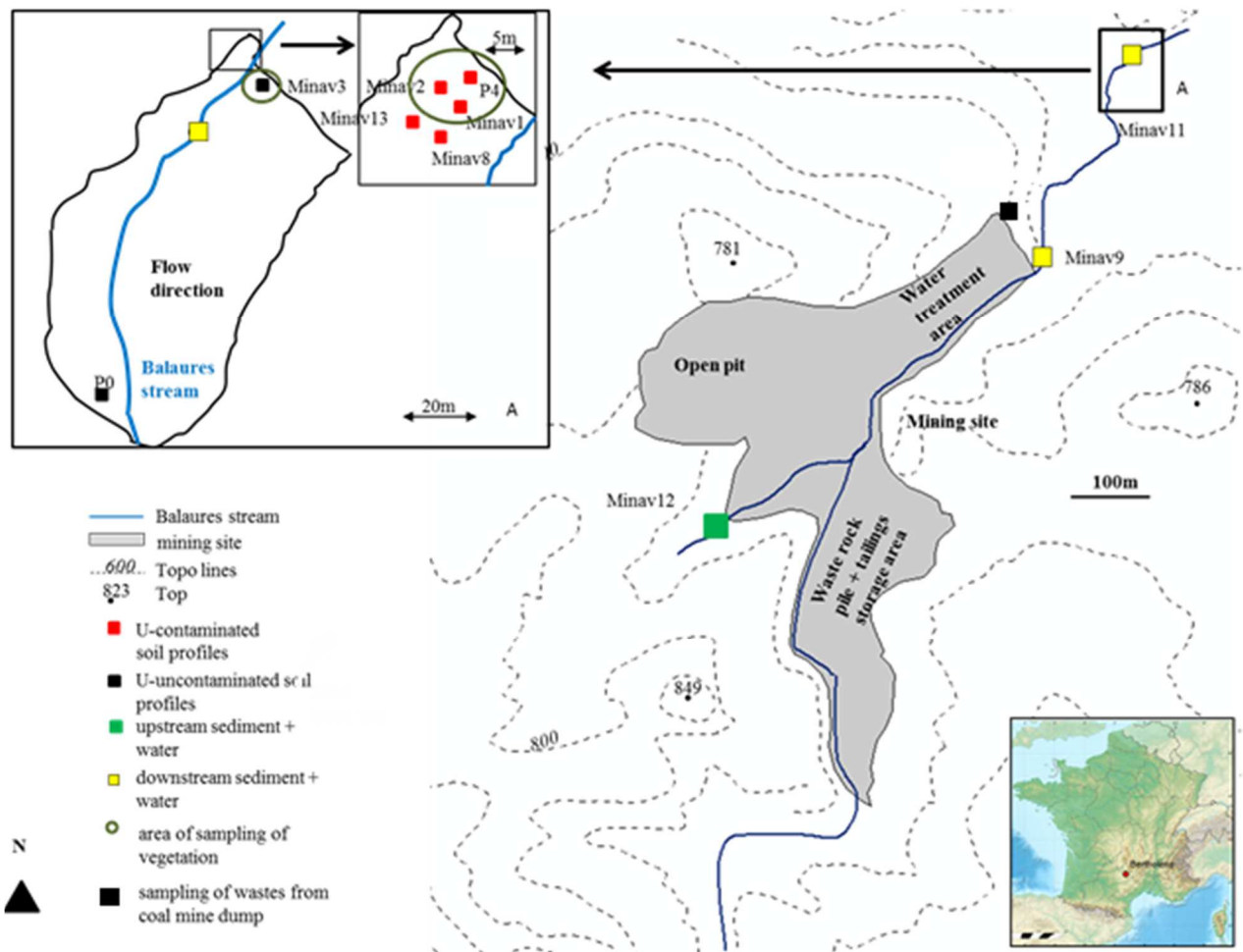


Figure 2-10 : Localisation et nature des échantillons prélevés en amont et en aval du site minier (modifié d'après Cuvier *et al.* 2015)

*Figure 2-10: Location of samples of soil, sediments, water and vegetation taken upstream and downstream of the mining site (from Cuvier *et al.* 2015).*

En 2011, un profil de tourbe a été prélevé en amont du site minier, dans la forêt des Palanges (figure 2-11) afin d'évaluer les apports en radionucléides par voie atmosphérique¹.

¹ Voir chapitre 6, section Matériel et Méthodes pour les détails concernant la zone et le prélèvement.

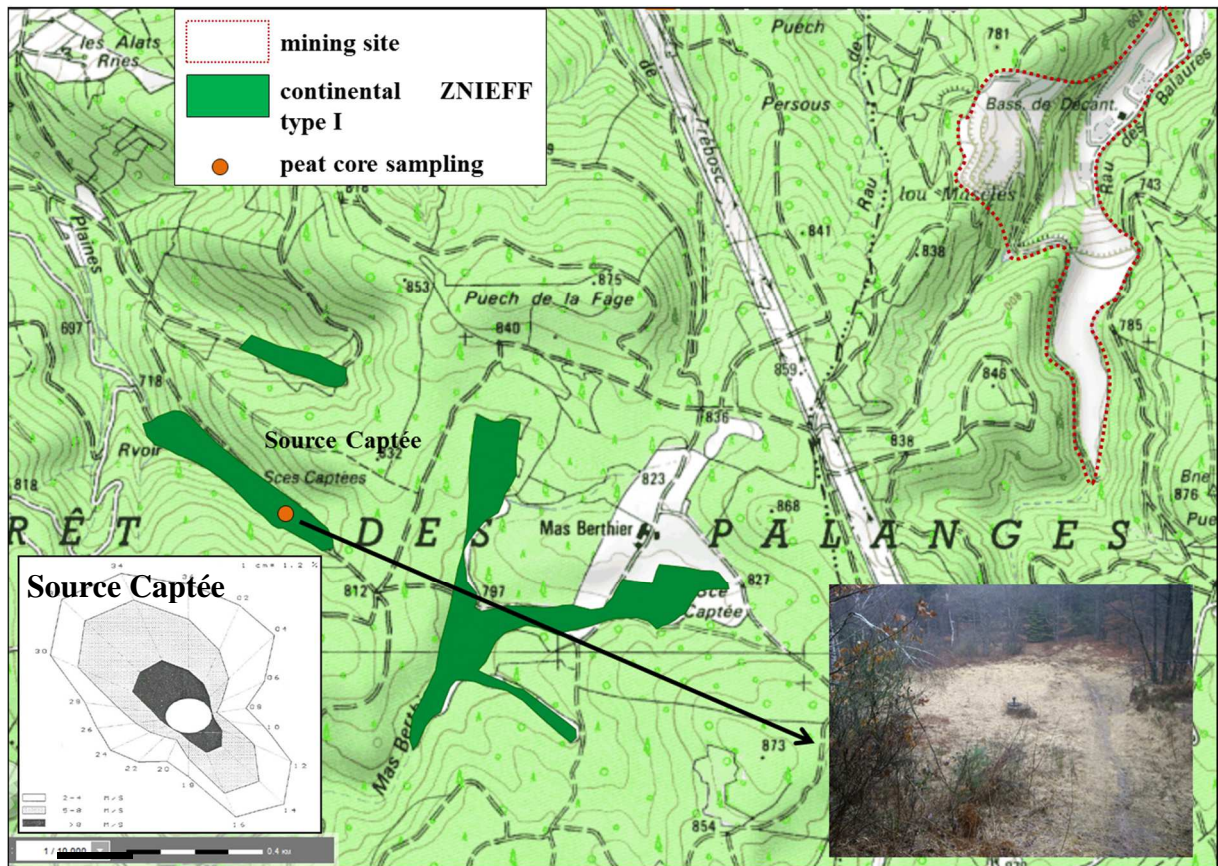


Figure 2-11 : Localisation de la carotte de tourbe (Source Captée), prélevée en amont du site minier.

Figure 2-11: Location of Source Captée peat core, sampled upstream of the mining site

2.2.2. Préparation des échantillons

a) Préparation des échantillons

▪ Sols

Les carottes de sol ont été découpées en échantillons de 5 cm d'épaisseur, stockés dans des sachets plastiques, directement après la découpe sur le terrain. De retour au laboratoire, les échantillons ont été disposés dans des barquettes alimentaires en plastiques neuves, lavées à HNO_3 2% (environ 200g d'échantillon par barquette) et partiellement fermées afin d'éviter toute contamination par des poussières. Les échantillons ont été mis à sécher à l'air libre pendant 2 mois et pesés régulièrement. Lorsque le poids est devenu constant, l'échantillon a été considéré comme sec et l'humidité massique du sol (exprimée en %) a été déterminée à partir du rapport entre la masse de l'eau perdue par séchage et la masse du sol sec (en moyenne de 18 %).

Les racines et les particules grossières ont été ôtées manuellement et les échantillons ont été homogénéisés à l'aide d'un pilon en agate puis tamisés à 2 mm avec un tamis en nylon. Un quartage a ensuite été réalisé en divisant la totalité de chaque échantillon en 4. Deux côtés opposés ont été réunis puis re-divisé en 4 et l'opération a été répétée 2 fois jusqu'à obtenir un échantillon représentatif de 200 à 300 g qui a été stocké dans des piluliers en plastique. Le reste de l'échantillon a été stocké dans un sachet plastique. Environ 40 g de l'échantillon représentatif a ensuite été broyé à 0.2 mm dans un mortier en agate pour les analyses chimiques ultérieures.

- Sédiments

Une fois collectés, les sédiments de surface et l'eau surnageante correspondante ont été placés dans des sachets plastiques et conservés à 4°C. Le contenu des sachets a ensuite été versé dans des barquettes plastiques neuves et lavées à HNO₃ 2% (sans séparation eau/sédiment) qui ont été recouvertes de papier filtre. Des petits orifices (1 à 2 mm de diamètre) ont été percés à la surface du filtre et l'ensemble a été mis à sécher à l'étuve à 40°C. Une fois secs, les sédiments ont été traités de la même manière que les sols.

- Végétaux

Les végétaux frais ont été pesés afin d'obtenir la masse fraîche d'échantillon puis rincés à l'eau MiliQ, grossièrement coupés et placés dans des pots plastiques, recouverts par du papier filtre percé de petits orifices afin d'éviter la contamination lors du séchage à l'étuve à 40°C. Une fois secs, ils ont été pesés afin de calculer le pourcentage d'humidité puis broyés dans un moulin préalablement nettoyé à l'eau MiliQ et séché à l'éthanol, afin d'obtenir une poudre homogène. Le moulin a été nettoyé de la même manière entre les deux types d'échantillons (prélevés sur la surface contaminée et non contaminée).

La fraction de végétaux envoyé au LERCM a été séchée à l'étuve à 80°C jusqu'à dessiccation complète puis calcinée à 480°C. A la sortie du four, les cendres ont été broyées dans un broyeur à couteaux avant d'être conditionnées dans des boîtes cylindriques plastiques de 17 ou 60 mL et envoyées au LMRE (laboratoire de mesure de la radioactivité dans l'environnement) pour mesure des activités (Jeambrun 2012). Il est important de noter que ces échantillons n'ont pas été lavés avant préparation et qu'une partie de l'activité mesurée (en particulier celle du Pb-210) est d'origine atmosphérique.

- Eaux

De retour au laboratoire, les eaux ont été filtrées en salle blanche d'Ecolab à l'aide de filtres nalgène 0.22 µm et de seringues plastiques jetables préalablement nettoyées à HNO₃ 2%. 10 ml de filtrat ont été prélevés, ré-acidifiés avec 50 µl d'HNO₃ supra pur 69 % et spikés à ¹¹⁵In/¹⁸⁷Re pour analyse ultérieure par spectrométrie de masse. Un second aliquote de 10 mL non ré acidifié a été envoyé à la plateforme d'analyses physico-chimiques du laboratoire Ecolab pour détermination des cations et anions majeurs. Enfin un troisième aliquote de 10 ml a été acidifié avec 40 µL de HCl 6 M pour la détermination du carbone organique dissous et envoyé également à la plateforme d'analyse. Le reste a été acidifié avec 50 µL d'HNO₃ pur et un aliquote de 10 mL a été prélevé pour la mesure des rapports isotopique du plomb, par spectrométrie de masse haute résolution (HR-ICPMS).

- Tourbes

La carotte de tourbe a été découpée suivant la technique décrite par Givelet *et al* (2004) et Le Roux and De Vleeschouwer (2010). La carotte congelée est découpée par une scie à ruban en acier inoxydable de manière à obtenir des tranches rectangulaires régulières de 1 ou 2 cm d'épaisseur. Chaque tranche est rincée à l'eau MiliQ puis les 4 extrémités sont découpées à environ 0.5 - 1 cm du bord, afin d'ôter les parties ayant pu subir des contaminations par contact avec le carottier ou par circulation de fluides lors de la remontée de la carotte. Ces parties sont placées dans un sachet plastique (1 sachet plastique récoltant les brisures de 4 tranches successives), afin d'être utilisées pour la détermination de la teneur en cendres. La tranche est ensuite découpée selon un schéma pré déterminé de manière à obtenir des sous échantillons correspondant à la profondeur de la tranche, qui seront utilisés pour des analyses différentes. Ici la tranche est découpée en 2 rectangles, puis un des rectangles est divisé en deux carrés dont l'un est découpé en deux triangles. Chaque sous échantillon est stocké dans le sachet étiqueté correspondant. Le rectangle est dédié à l'analyse géochimique et radiologique, le carré, à l'étude des macro-fossiles et les deux triangles sont dédiés respectivement à l'étude des pollens et à l'archivage. L'ensemble des sachets est conservé au congélateur avant préparation pour les analyses. Tout le matériel utilisé est rincé à l'eau MiliQ entre chaque tranche, afin d'éviter les contaminations entre des sous échantillons de profondeur différente.

L'échantillon dédié à l'analyse géochimique est pesé puis lyophilisé. L'échantillon sec est broyé dans un moulin afin d'obtenir une poudre homogène qui est stockée dans un pilulier en plastique.

La procédure de tri des macrofossiles est décrite au chapitre 6¹. Elle a été réalisée pour une quinzaine de profondeurs uniquement, en raison du temps nécessaire au tri et des quotas d'échantillons pouvant être mesurés par ARTEMIS (5/an).

Finalement les brisures conservées pour la détermination du taux de cendres sont placées dans des piluliers plastiques recouverts de papier filtre percé de petit orifices puis séchées à l'étuve à 40°C. L'échantillon sec est ensuite grossièrement broyé puis conservé dans un pilulier plastique.

b) Séparation granulométrique

La répartition de l'activité en fonction de la taille de grains est déterminée pour la carotte de sol Minav-13 uniquement. Pour chaque profondeur, après préparation de l'aliquote représentatif < 2 mm, le reste de l'échantillon tamisé est mélangé et homogénéisé. Une quantité précise d'échantillon est placée sur une pile de tamis en nylon de 2 mm, 0.2 mm et 0.05 mm et tamisée à puissance maximale pendant 15 min à l'aide d'un tamiseur électrique Retsch. Chaque fraction est ensuite pesée puis transférée dans des piluliers en plastique. L'opération est répétée jusqu'à ce que tout l'échantillon soit tamisé. Entre deux échantillons différents, les tamis sont essuyés et brossés avec un pinceau à poils souples, puis mis à tremper dans HNO₃ 2%, rincés à l'eau ultra pure et séchés à l'air, à l'abri de la poussière. Le poids final de chaque fraction est calculé en sommant les poids obtenus, pour obtenir une distribution granulométrique. Les fractions granulométriques obtenues sont] 2 mm - 0.2 mm] (sables grossiers),] 0.2 mm – 0.05 mm] (sables fins) et < 0.05 mm (limons + argiles). La fraction > 2 mm n'a pas été analysée. Les fractions] 2 mm - 0.2 mm] et] 0.2 mm – 0.05 mm] sont broyées à 0.2 mm dans un mortier en agate.

L'ensemble du tamisage est réalisé à sec. Toutefois, l'analyse des fractions grossières par granulométrie laser (réalisée sur le plateau d'analyses physico-chimiques du laboratoire Ecolab), avec et sans ultra-sons, a montré que celles-ci avaient été incomplètement tamisées et que la fraction] 0.2 mm – 0.05 mm] en particulier pouvait représenter jusqu'à plus de 50 % de particules < 0.05 mm (figure 2-12). En effet, lors d'une séparation par voie sèche, des

¹ Voir chapitre 6, section Matériel et Méthodes.

particules fines (limons + argiles) peuvent rester collées aux fractions plus grossière ou s'agglomérer entre elles pour former des particules de taille grossière (Probst *et al.* 2003). Cela implique une surestimation probable de l'activité mesurée dans les fractions grossières, pouvant rendre difficile la comparaison entre les fractions et entre les profondeurs.

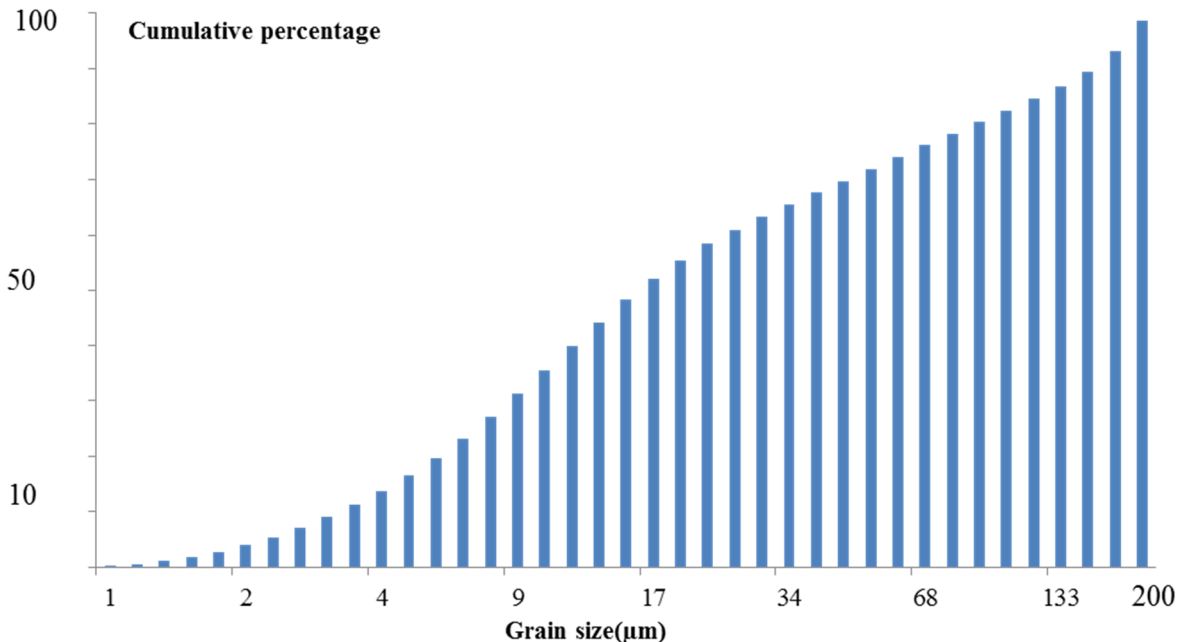


Figure 2-12 : Répartition de la taille de grain déterminée par granulométrie laser dans la fraction [0.2 mm – 0.05 mm] du profil de sol Minav-13 (profondeur 5-10 cm)

Figure 2-12: Grain size distribution in the sieved fraction [0.2 mm – 0.05 mm] of the Minav13 soil core (5-10 cm of depth), determined from Laser Granulometry

2.3. Analyse des échantillons

2.3.1. Analyse des propriétés physico-chimiques

a) Sols et sédiments

Les analyses des propriétés physico-chimiques telles que le pH, la Capacité d'échange Cationique (CEC), la teneur en Matière Organique (OM) et l'analyse granulométrique ont été réalisées par le laboratoire d'analyse des eaux de la Société du Canal de Provence (accréditation COFRAC) (Le Tholonet (13)), sur des aliquotes d'environ 100 g des échantillons représentatifs non-broyés de sols (pour chaque profondeur des profils Minav-1, Minav-2, Minav-3 et Minav-13) et de sédiments (Minav-12 et Minav-11 uniquement). La

détermination de la granulométrie a été réalisée selon la norme AFNOR X 31 107 et la CEC, selon la norme NFX 31 130.

b) Eaux

Les mesures de pH et de conductivité électrique ont été réalisées directement sur les lieux de prélèvement des sédiments à l'aide d'une sonde multi-paramètre de terrain WTW 3420 équipée d'une électrode numérique IDS de pH (Sentix® 940) et d'une sonde numérique IDS de conductivité 4-électrodes (TetraCon® 925).

La mesure du COD a été réalisée par la plateforme d'analyse du laboratoire Ecolab via l'utilisation d'un Shimadzu TOC-5000 à oxydation thermique et détection infrarouge. Les échantillons subissent une oxydation catalytique à 680°C et le CO₂ dégagé est mesuré par infrarouge selon la norme NF EN 1484.

Les cations et anions majeurs ont été déterminés par chromatographie ionique haute performance via une chromatographie en phase liquide ; ICS-5000+ et DX-120 (Dionex), selon les normes NF EN ISO 10304-1 pour les anions et NF EN ISO 14911 pour les cations. La détection est réalisée par conductimétrie et ampérométrie pulsée.

c) Tourbes

Les caractéristiques géométriques (longueur, largeur et épaisseur) de l'échantillon dédié à l'analyse géochimique ont été mesurées directement après la découpe. La mesure de la masse sèche de l'échantillon et la différence poids humide - poids après lyophilisation permet d'obtenir l'humidité et la densité pour chaque tranche et donc l'évolution de ces deux paramètres avec la profondeur¹.

La teneur en cendres a été déterminée par calcination.² Après refroidissement dans un dessiccateur, les échantillons sont pesés et le pourcentage de cendres est calculé suivant l'équation (2-1). La matière organique est déduite à partir de ce pourcentage.

$$\text{Pourcentage de cendres} = \frac{\text{poids échantillon calciné à } 550^{\circ}\text{C}}{\text{poids échantillon séché à } 105^{\circ}\text{C}} \times 100 \quad (2-1)$$

¹ La densité et la teneur en cendres de la tourbière de la Source Captée sont présentées et discutées au chapitre 6.

² Voir chapitre 6, section Matériel et Méthode pour la description de la calcination.

2.3.2. Analyse de la composition chimique et de la mobilité des éléments

a) Analyse des concentrations totales

▪ Sols et sédiments

Environ 25 g de chaque échantillon broyé ont été envoyés au laboratoire ALS (Séville, Espagne) pour l'analyse des compositions chimiques des sédiments et des carottes de sols. La minéralisation a été réalisée grâce à une attaque quadri-acide (HF, HNO₃, HCl et HClO₄) suivant la procédure ME-MS61m (<http://www.alsglobal.com/Our-Services/Minerals/Geochemistry/Downloads>) et l'analyse a été effectuée par ICP-AES et ICP-MS¹.

Les échantillons Minav-2 (5-10 cm), Minav-3 (5-10 cm), Minav-11, Minav-12, Minav-13 (5-10 cm) < 2 mm et Minav-13 (5-10 cm) < 0.05 mm ont également été attaqués dans la salle blanche de laboratoire des Géosciences de l'Environnement de Toulouse (GET), suivant une minéralisation micro-ondes HF/HNO₃/HCl puis une attaque H₂O₂/HClO₄/H₃BO₃/HCl 6 M, identique à celle décrite pour les résidus d'extraction séquentielle¹.

▪ Végétaux

L'analyse des concentrations pseudo totales des éléments dans les parties aériennes des végétaux a été effectuée après une attaque digiprep HNO₃/H₂O₂. Brièvement, 0.125 g d'échantillon et 5 ml d'HNO₃ supra pur 69% ont été introduits dans un tube digiprep plastique préalablement lavé à HNO₃ 2%, puis mis à réagir à froid pendant une nuit. Après dégazage, la solution a été chauffée à 80°C pendant 1h30. Après refroidissement, 5 ml d'H₂O₂ ont été ajoutés et l'échantillon chauffé à 80°C pendant 3h. Après dégazage et refroidissement des échantillons, le volume de la solution a été complété avec de l'eau MiliQ.

▪ Tourbes

L'analyse des concentrations des échantillons de tourbes a été réalisée par attaque acide HF/HNO₃/HCl/H₂O₂ en salle blanche d'Ecolab. Brièvement, 0.100 g d'échantillon et 2 ml HNO₃ + 0.5 ml HF ont été introduits dans un savillex puis chauffés pendant 2 jours à 105 °C. Après évaporation à 50°C, 1 ml de H₂O₂ a été ajouté puis mis à évaporer à 50°C, après réaction à froid pendant 1 demi-journée. 1 ml de HNO₃ pur a ensuite été ajouté, mis à chauffer 2 jours

¹ Voir chapitre 3, § 4, tableau 1

à 90°C puis évaporé à 50°C. Finalement le résidu a été repris dans 1 ml de HNO₃ pur et chauffé à 90°C pendant 1 journée.

b) Lessivage des éléments

- Choix du protocole¹
- Réalisation des protocoles²

Les solutions d'extractions des deux protocoles ont été préparées dans la salle blanche d'Ecolab la veille ou le jour même de la manipulation, à partir de réactifs supra purs (VWR) et d'eau MiliQ, puis stockés à 4°C avant utilisation. Avant stockage, un aliquote de chaque solution a été prélevé pour vérification du pH.

L'ensemble du matériel (bouteilles, flacons, éprouvettes, pots téflon, pince à filtre et barreaux aimantés) utilisé pour la réalisation des extractions séquentielles, a été placé au préalable dans un bain d'HNO₃ 4 M préparé à partir d'une solution supra pure d'HNO₃ 69% pendant 1 nuit, puis rincé trois fois et placé dans un bain d'eau MiliQ pendant 1 journée avant d'être de nouveau rincé trois fois à l'eau MiliQ et séché sous hotte à flux laminaire pendant 1 nuit. Les ensembles à filtration utilisés uniquement pour le protocole Leleyter et Probst (1999) ont été placés dans un bain d'HNO₃ 5 % pendant deux jours, rincés trois fois puis placés dans un bain d'eau MiliQ pendant 1 jour.

Les consommables plastiques (tubes et cônes), utilisés pour la réalisation de l'extraction et la récupération des surnageants, ont été lavés à HNO₃ 2% (également préparé à partir d'une solution supra pure d'HNO₃ 69%) pendant 1 jour puis à l'eau MiliQ pendant 1 jour et séchés sous hotte à flux laminaire, en salle blanche. Des blancs de lavage et des solutions d'extraction ont été prélevés et acidifiés si besoin afin d'être analysés en même temps que les échantillons.

Concernant le protocole certifié (Rauret *et al*, 1999), les volumes de solution d'extraction ou d'eau de rinçage ajoutés et les volumes de surnageant récupérés ont été pesés précisément à chaque étape et pour chaque échantillon. A la fin de chaque étape, après centrifugation, les résidus ont été lavés pendant 20 minutes, avec le volume d'eau MiliQ correspondant à un rapport 20 : 1. Toutefois, contrairement à la procédure initiale, le surnageant de lavage récupéré après centrifugation à 3000 g pendant 20 minutes n'a pas été jeté mais stocké dans

¹ Voir chapitre 3

² Pour la description des protocoles et des réactifs, voir chapitre 3.

des tubes falcons 15 ml propres, acidifié avec 100 µl d'HNO₃ supra pur 69% et analysé en même temps que les surnageants d'extraction. A la fin de la dernière étape d'extraction, les résidus ont été transférés dans des piluliers propres à l'aide d'eau MiliQ, en évitant les pertes de matériel, mis à sécher sur plaque à 40°C puis pesés afin de calculer le volume d'échantillon attaqué. 0.25 g de chaque résidu a ensuite été transféré dans des liners en téflon pour être minéralisé par attaque micro-ondes.

Concernant la procédure mise au point par Leleyter et Probst (1998), les volumes de solution après chaque étape d'extraction ont été obtenus par filtration sur des filtres HLVP 0.45 µm de la marque Milipore. A la fin de la septième étape d'extraction, les résidus ont été mis à sécher puis les filtres ont été ré humidifiés et grattés à l'aide d'une spatule plastique afin de récupérer le résidu. Après séchage, 0.25 g x 2 répliqués par échantillon ont été transférés dans des liners en téflon pour être minéralisés par attaque micro-ondes.

Pour les deux protocoles, la minéralisation micro-ondes des résidus n'étant pas complète, une série d'étapes a été ajoutée afin d'obtenir une solution finale limpide et sans particules¹. Toutefois, une partie des particules de sulfate de baryum présentes dans les échantillons contaminés n'a probablement pas été totalement dissoute, comme indiqué par la présence de particules blanches dans les solutions finales, du fait de la forte insolubilité de ce minéral.

▪ Outils d'analyse

⇒ ICP-OES

Les solutions issues de l'attaque totale et des extractions séquentielles des sols et sédiments ont été analysés après dilution pour la détermination des éléments majeurs (Al, Fe, Mn, Ca, S, Na et P) via un ICP-OES Thermo IRIS INTREPID II XDL au laboratoire Ecolab.

⇒ Q-ICP-MS

Les concentrations en éléments traces, uranium, thorium et lanthanides des eaux, des solutions issues de l'attaque totale des sols, des sédiments, des tourbes et des végétaux et des solutions issues de l'extraction séquentielle ont été analysées par ICP-MS (Perkin-ELMER ELAN 6000) disponible sur la plateforme analytique de l'Observatoire Midi-Pyrénées (OMP). Les solutions mères ont été diluées pour obtenir des concentrations finales en uranium et en thorium comprises entre 0.01 et 1 µg.l⁻¹ puis spikés via l'ajout d'un standard

¹ Voir chapitre 3

interne $^{115}\text{In}/^{187}\text{Re}$ de concentration connue, permettant de corriger la dérive analytique. A chaque passage ICP-MS, la qualité des analyses a été vérifiée avec le standard international d'eau de rivière SLRS 5 (Yeghicheyan et al. 2013) et une solution multi élémentaire EPOND préparée de manière à obtenir une concentration finale de $10.5 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour les éléments présents. L'incertitude analytique est en général inférieure à 10 %. Les blancs de chimie sont en général inférieurs à 10 ng.g^{-1} pour les éléments majeurs et 0.001 ng.g^{-1} pour les éléments traces.

- Validation des protocoles d'attaque et certification des résultats

- ⇒ Attaque totale des sols et des sédiments

L'attaque de certains échantillons effectuée dans la salle blanche du GET a été certifiée via le matériel de référence SUD1 (voir Annexe 2, table A-2-1). Les blancs d'attaque sont inférieurs à 0.01 ng.g^{-1} pour l'ensemble des éléments traces et varient entre 1 et 100 ng.g^{-1} pour les éléments majeurs tels que Ca, Fe, Al, K et Mg. Pour les échantillons ayant subi une double analyse (minéralisation micro-ondes + attaque acide au GET et attaque quadri-acide à ALS), la comparaison des concentrations obtenues via les deux méthodes indiquent une bonne concordance entre les deux attaques pour l'ensemble des éléments, même si la procédure d'attaque totale effectuée au GET a été moins efficace, en particulier sur les échantillons non contaminés, comme indiqué par les écarts types (voir Annexe 2, table A-2-2).

- ⇒ Attaque des échantillons de tourbes

L'attaque des échantillons de tourbes a été certifiée via l'utilisation des matériaux de référence NJV 94-1 (Sphagnum) et 94-2 (Carex) et du NIMT (voir Annexe 2, tableau A-2-3). Les pourcentages de recouvrement sont compris entre 80 et 110 % pour la plupart des éléments certifiés. Les blancs de manipulation sont inférieurs aux limites de détection pour l'ensemble des éléments.

- ⇒ Extraction séquentielle

- Protocole certifié (Rauret et al 1999)

L'utilisation du BCR-701 comme matériau de référence au cours de l'extraction séquentielle réalisée suivant la procédure de Rauret et al (1999) a permis de certifier le mode opératoire et

les concentrations en cuivre, zinc, chrome, plomb, nickel et cadmium extraites à chaque étape (voir Annexe 2, tableau A-2-4).¹

Comme l'uranium et le thorium ne faisaient pas partie de la liste des éléments certifiés du standard BCR 701, un suivi des concentrations en uranium, pour chaque étape, a été réalisé au cours des différentes extractions, afin de vérifier qu'elles étaient homogènes et donc que les conditions d'extraction de l'uranium restaient similaires (table 2-1). Pour le thorium, ce suivi a été effectué uniquement pour les deux dernières étapes (fractions oxydable et résiduelle) du fait des concentrations proches ou inférieures aux limites de détection des autres étapes.

Fraction	Acido-soluble	Réductible	Oxydable	Résiduelle	% de recouvrement
U (mg.kg ⁻¹)	0.07 (10%)	1.07 (13%)	1.55 (8%)	3.04 (5%)	91 ± 2
Th (mg.kg ⁻¹)	n.m.	n.m.	0.20 (25%)	14.59 (8%)	94 ± 9

Table 2-1 : Concentration moyenne en uranium et en thorium du matériel de référence BCR 701 pour chaque étape, calculée à partir de 4 séries d'extractions réalisées à des périodes différentes. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux coefficients de variations (exprimés en %) des concentrations autour de la valeur moyenne calculée (n.m. = non mesuré).

Table 2-1: Average uranium and thorium concentrations of the reference material CRM BC-701, calculated from four sets of extraction. Values in bold are the variation coefficients (in %) (n.m. = not measured).

Le tableau 2-1 indique ainsi une bonne reproductibilité de l'extraction de l'uranium pour les 4 étapes puisque les coefficients de variation sont inférieurs ou égal à 10 %. En revanche, la reproductibilité de l'extraction du thorium de la fraction oxydable est relativement faible, probablement du fait des faibles concentrations de cette fraction. Les recouvrements de l'uranium et du thorium, calculés à partir de la concentration déterminée par l'attaque totale du standard, sont compris entre 90 et 100 % en moyenne pour les 4 extractions, indiquant une attaque totale et reproductible de l'échantillon via cette méthode.

La concentration en uranium du BCR-701 n'étant pas certifiée, le matériau de référence SUD1 (correspondant à un sédiment lacustre canadien impacté par l'industrie minière) a

¹ Des précisions concernant les blancs d'attaques et les pourcentages de recouvrement pour l'ensemble des échantillons analysés sont données à la section Méthodes du chapitre 4.

également été soumis à ce protocole d'extraction séquentielle afin de valider l'extraction de l'uranium. Le pourcentage de recouvrement est de 100 % pour $n = 3$ réplicats, validant ainsi l'extraction de l'uranium (voir Annexe 2, tableau A-2-6).

- Protocole Leleyter et Probst (1999)

Le calcul des pourcentages de recouvrement des échantillons attaqués selon ce protocole a permis de vérifier que l'attaque avait été totale. Ce point sera détaillé aux paragraphes 4 et 7 du chapitre 3. Les calculs de recouvrement ont été réalisés en utilisant les concentrations fournies par ALS comme référence.

- Attaque de la phase résiduelle

L'attaque de la fraction résiduelle a été certifiée en utilisant le matériau de référence SRM 2709a qui correspond à un sol agricole riche en fer (voir Annexe 2, tableau A-2-5). Les pourcentages de recouvrement de l'uranium et du thorium, calculés pour $n = 8$ échantillons (4 attaques x 2 réplicats), sont respectivement de $95 \pm 9 \%$ et $88 \pm 8 \%$, impliquant un protocole efficace d'attaque de la fraction résiduelle.

2.3.3 Analyse par spectrométrie gamma en laboratoire

- a) Mesure des activités sur les échantillons totaux (sols, sédiments, végétaux et tourbes)

La mesure de l'activité de radionucléides non émetteurs, émetteurs de faible intensité ou présentant des interférences avec d'autres radionucléides (U-238, Ra-228, Ra-226 par exemple) est réalisée par l'intermédiaire de leur descendants émetteurs gamma à vie courte (respectivement Th-234, Ac-228, Pb-214 et Bi-214). L'activité du Th-232 n'est pas mesurée directement mais obtenue à partir de l'activité de l'Ac-228, en supposant l'équilibre avec le Ra-228.

L'ensemble des mesures par spectrométrie gamma sur échantillons solides a été réalisé au laboratoire de Mesure de la Radioactivité dans l'Environnement (LMRE) de l'IRSN à Orsay, suivant les normes de mesure NF M60-790-6 et NF ISO 18589-3 et sous accréditation COFRAC. Le LMRE est équipé de salles de mesure situées au sous-sol du laboratoire, sous une dalle de béton de 3 m d'épaisseur. La salle de comptage est entourée d'un blindage composé d'un mur de briques de plomb de faible activité d'une épaisseur de 10 cm, recouvert par des plaques de cuivre électrolytique de 0.5 cm d'épaisseur. Ce dispositif permet ainsi de limiter au maximum l'impact du rayonnement ambiant sur la mesure et d'analyser des

échantillons présentant des radioactivités massiques inférieures à 1 Bq.g^{-1} . Plusieurs échantillons peuvent être mesurés en même temps puisque chaque détecteur est placé dans une enceinte en plexiglas balayée par de l'azote gazeux, empêchant l'interaction entre un échantillon et les détecteurs voisins.

Les modalités de préparation, de conditionnement et de mesure des échantillons de sols et de sédiments, les radionucléides analysés et leurs énergies correspondantes ainsi que les caractéristiques des détecteurs sont présentés dans le chapitre 4. Les échantillons de tourbes ont été préparés de manière identique. L'incertitude fournie par le LMRE est donnée avec un facteur d'élargissement de 2 ($k = 2$) et prend en compte à la fois l'incertitude sur le comptage et celle sur l'étalonnage en efficacité, qui dépend de l'incertitude sur l'aire nette du pic. Les limites de détection sont calculées à 2 sigma d'après la formule de Pinera et Pringent (1990). Suivant cette formule, aucune limite de détection (LD) n'a pu être déterminée pour la plupart des radionucléides des chaînes de l'U-238, de l'U-235 et du Th-232 à la fois dans les sols et les sédiments, exceptées celles du Pa-234, de l'U-234 et du Th-230 dans les sédiments, qui sont respectivement de 170 Bq.kg^{-1} , 400 Bq.kg^{-1} et 60 Bq.kg^{-1} et celle de l'U-234 dans les sols, soit 700 Bq.kg^{-1} . Les incertitudes varient entre 2 et 36 %, en fonction de la nature des échantillons et des radionucléides considérés. Les plus faibles incertitudes ($\leq 12 \%$) sont rencontrées dans les échantillons présentant un marquage radiologique, sols et sédiments confondus, en particulier pour Th-234, Pb-214, Bi-214 et Pb-210. Les plus fortes incertitudes (15-36 %) sont mesurées dans les échantillons proches du milieu naturel, pour les radionucléides présentant des interférences (U-235 et Ra-226) ou des émetteurs gamma de faible intensité (Th-230).

Concernant les végétaux, seule la limite de détection du Th-234, d'une valeur de 6 Bq.kg^{-1} été déterminée, les autres radionucléides étant supérieurs à la limite de détection. Pour les échantillons de tourbes, les limites de détection sont de 6 Bq.kg^{-1} , 90 Bq.kg^{-1} , 150 Bq.kg^{-1} , 1000 Bq.kg^{-1} , 130 Bq.kg^{-1} , 80 Bq.kg^{-1} pour respectivement U-235, Th-234, Pa-234m, U-234, Th-230 et Ra-226.

Certains échantillons de sols présentaient une concentration en uranium largement supérieure à la gamme d'étalonnage proposée par ALS ($0.1\text{-}500 \text{ mg d'U.kg}^{-1}$ d'échantillon sec). La mesure des activités par spectrométrie gamma a néanmoins permis de calculer les concentrations en uranium de ces échantillons, à partir des activités massiques de U-235 puis en multipliant par le rapport massique $\text{U-238/U-235} = 137.889$. Il existe une bonne

corrélation entre les concentrations mesurées par ALS et les concentrations calculées à partir des activités massiques ($R^2 = 0.97$, $p < 0.001$, $n = 29$) (figure 2-13), même si une petite surestimation des concentrations calculées apparaît, qui est cependant comprise dans les incertitudes de mesure gamma. Cette légère surestimation est due à la mesure gamma (Cagnat X., communication personnelle). Il était important de vérifier ce paramètre à la fois pour valider les concentrations fournies par ALS et pour vérifier qu'aucun biais ne pouvait être introduit lors de la réalisation de tests statistiques.

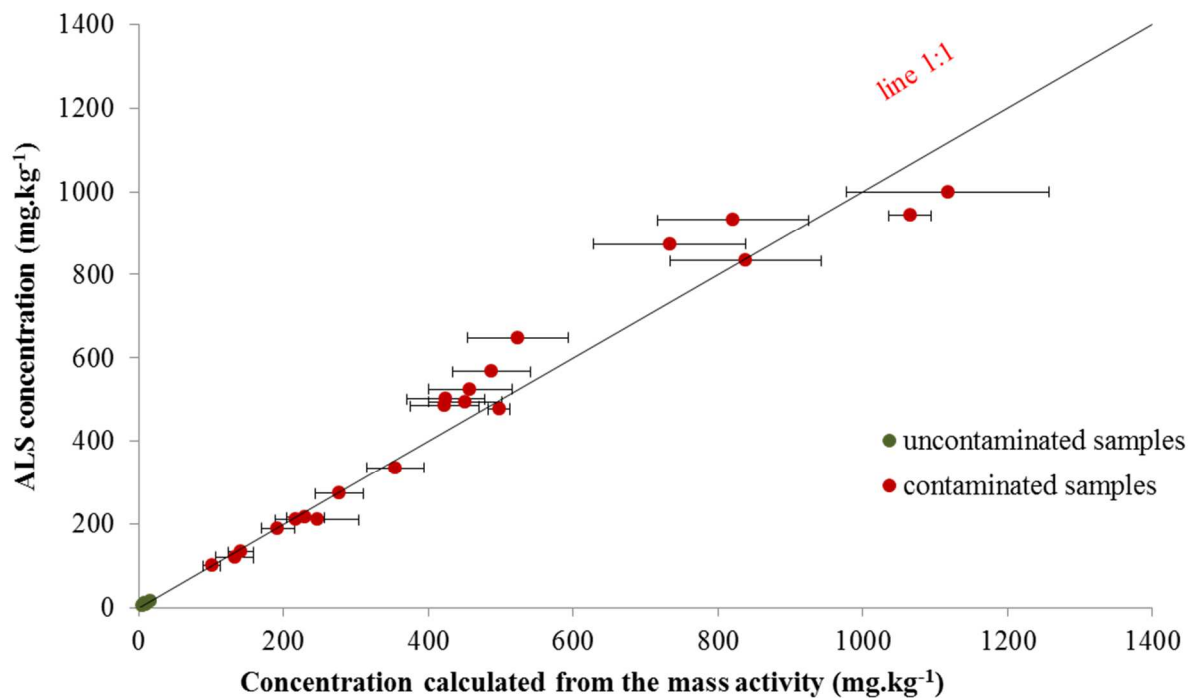


Figure 2-13: Graphique présentant la comparaison entre les concentrations des sols et des sédiments mesurées par ALS en fonction des concentrations calculées à partir de l'activité massique de l'U-235 mesurée par spectrométrie gamma.

Figure 2-13: Comparison between the uranium concentrations from chemical digestion given by ALS and the uranium concentration calculated from the U-235 mass activity (gamma spectrometry), for both soil and sediment samples of Bertholène.

b) Mesure des activités sur les solutions issues de l'extraction séquentielle

Les activités des radionucléides présents dans les différents lixiviats d'extraction séquentielle ont été mesurées par spectrométrie gamma au Laboratoire de mesure des Faibles Radioactivités (LAFARA). Ce laboratoire est localisé dans le tunnel de Ferrières (ancien tunnel EDF, Région Midi-Pyrénées), sous 85 m de roches (van Beek *et al.* 2013). Il est

composé de deux spectromètres HPGe situés à environ 100 m de l'entrée du tunnel. L'un des spectromètres, fabriqué par la société Intertechnique (1989) est de type puits, de 15 mm de diamètre et de 50 mm de profondeur, et protégé par un château de plomb de faible activité de 15 cm d'épaisseur. Le second spectromètre (ORTEC/AMETEK) est équipé d'un détecteur semi-planaire (Série PROFILE-FX) haute résolution, constitué par un cristal de germanium haute pureté de 183 cm³ de volume, et protégé par un château de plomb constitué de 2 cm de plomb faible activité (<10 Bq.kg⁻¹), de 13 cm de plomb commun (<50 Bq.kg⁻¹) et de 4 cm de cuivre pur recouvrant l'intérieur du château. Les deux détecteurs sont équipés chacun d'un échantillonneur automatique permettant des manipulations à distance, via les logiciels ITECH INSTRUMENTS pour le détecteur puits et Gamma Vision et LVIS pour le détecteur semi planaire. Ces logiciels permettent également de collecter les données acquises par les détecteurs. Les efficacités de détection des rayonnements gamma produits par les émetteurs gamma des chaînes de désintégration de l'U-238, du Th-232 et de l'U-235 sont déterminées via la mesure des standards RGU-1 et RGTh-1 fournis par l'AIEA. Ces standards sont préparés à partir de minerai d'uranium et de thorium dilué dans une poudre de silice et contiennent les descendants de l'uranium et du thorium à l'équilibre séculaire.

Les mesures par spectrométrie gamma ont été réalisées par le détecteur semi-planaire sur les solutions non filtrées, issues de l'extraction séquentielle certifiée de la procédure de Rauret *et al* (1999), appliquées à deux répliqués de l'échantillon contaminé, sur la solution issue de l'attaque totale de cet échantillon et sur sa poudre solide¹. Pour chaque étape, les activités obtenues à partir de l'analyse des spectres gamma correspondent à l'activité dans un volume de solution donné (entre 12 et 25 mL). Ces activités ont donc été rapportées au volume de solution d'extraction initial afin de retrouver l'activité totale libérée par la fraction lors de l'extraction (exprimé en Becquerel), pour chaque radionucléide. Pour l'étape résiduelle, il a fallu également tenir compte du fait que seulement la moitié du résidu avait été attaqué (en supposant une répartition homogène de l'activité dans la phase résiduelle, quel que soit le radionucléide considéré). A noter également que les incertitudes correspondent uniquement aux incertitudes de mesure (données à 2 sigma) mais ne tiennent pas compte des incertitudes générées en amont par la préparation des échantillons (notamment lors de la pesée), et sont donc probablement sous estimées.

¹ Voir le chapitre 4, sections Méthodes et A2 (Chemical analysis of samples) pour les détails sur le conditionnement et l'analyse des échantillons

Les masses en U-238 de chaque échantillon mesuré par spectrométrie gamma ont été calculées à partir des activités de l'U-235 et du rapport U-238/U-235 naturel donné précédemment. La comparaison entre les masses en U-238 calculées à partir de l'activité de U-235 et celles déduites des concentrations ICP-MS des fractions de l'extraction séquentielle sont très proches de la droite 1:1, montrant une bonne concordance des deux techniques pour la mesure de l'uranium dans les échantillons contaminés (figure 2-14). En revanche, la masse totale de la solution issue de l'attaque totale du sol, calculée à partir de l'activité, est supérieure à celle déduite de la concentration mesurée par ICP-MS, probablement du fait d'une dilution inadaptée de cet échantillon lors de la mesure ICP-MS, entraînant une concentration en uranium supérieure à celle de l'étalon le plus haut et donc une sous-estimation de la concentration réelle.

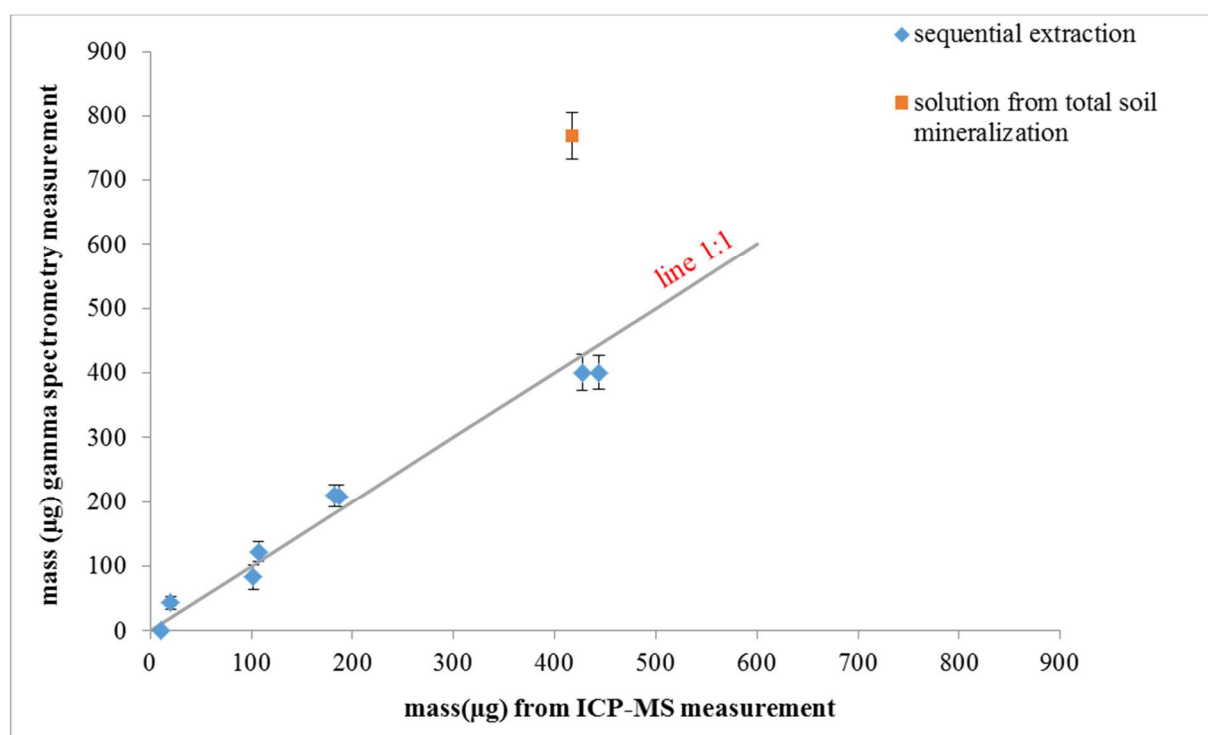


Figure 2-14 : Graphique présentant la comparaison entre les masses en U-238 calculées à partir de l'activité massique de U-235 mesurée par spectrométrie gamma et celles calculées à partir des concentrations en uranium total mesurées par ICP-MS, pour $m = 0.49$ g d'échantillon de sol contaminé

Figure 2-14: Comparison between the U-238 mass calculated from the mass activity of U-235 (gamma spectrometry) and the total uranium mass of the sample from the ICP-MS measurement, for each sequential leachate and for the solution from the bulk soil digestion, for $m = 0.49$ g of contaminated soil sample.

2.3.4 Analyses minéralogiques

a) Choix des méthodes

Deux techniques de détermination minéralogique ont été appliquées aux échantillons : la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie à balayage (MEB) couplée à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). La diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser la composition minéralogique des échantillons (fraction < 2mm et fraction argileuse) tandis que le couplage MEB/EDS a été utilisé pour détecter des espèces minérales non visibles par DRX du fait de leur structure (mal cristallisée ou amorphe) ou de leur faibles teneurs (< 1 %). De plus, l'EDS permet une approche rapide de la composition chimique des minéraux ou des zones d'intérêt (en fonction de la taille de la cible), et ainsi la localisation des zones d'accumulation des radionucléides.

b) Diffraction des rayons X

Les analyses DRX ont été réalisées sur les échantillons de sols broyés (fractions totales < 2 mm et fractions granulométriques) et de sédiments préalablement traités à l'H₂O₂, afin de dissoudre la matière organique. Toutes les analyses ont été effectuées dans le service DRX du LMTG sur poudre totale, en utilisant une anticathode de cobalt (Co K α) de longueur d'onde égale à 1.789 Å. Le temps d'acquisition a été de 1200 s et la charge électrique utilisée de 40 kV. L'identification des minéraux a été réalisée via l'utilisation du logiciel MacDiff (base de données et identification des pics) et les fiches minéralogiques de la base de données X-RAY Spacing (<http://webmineral.com/X-Ray.shtml>).

L'analyse des poudres totales n'est cependant pas adaptée à la caractérisation de la fraction argileuse. Aussi, dans une seconde étape, la fraction argileuse a été séparée par sédimentation, via la loi de Stokes. La fraction en suspension a été déposée sur trois lames de verre qui ont subi des traitements différents : normale, chauffée à 540°C pendant 2h (détermination de la kaolinite) et gonflée sous vapeur d'éthylène glycol (identification des argiles gonflantes). L'analyse a été réalisée par un diffractomètre possédant une anticathode en cuivre (Cu K α) de longueur d'onde égale à 1.54 keV et une durée d'acquisition de 2 s. Les données ont été traitées de la même façon que pour les poudres totales.

c) Microscopie électronique à balayage et spectrométrie à dispersion d'énergie

Les déterminations chimiques et minéralogiques des échantillons de sols et de sédiments ont été réalisées au sein du service de Microanalyses et de Microscopie Electronique du GET de

Toulouse, via l'utilisation du MEB 6360 Low Vacuum Jeol associé à un EDS SDD (Sahra Silicon Drift Detector) PGT. Les échantillons analysés se présentent sous la forme d'une poudre recouverte par évaporation d'une couche de carbone de 20 à 50 nm d'épaisseur. Les images ont été obtenues sous vide poussé.

Différents modes ont été utilisés au cours de l'analyse. Le mode secondaire (Secondary Electron Image SEI) a permis de visualiser les morphologies des minéraux présents dans les échantillons. Le mode rétrodiffusé (BEC Backscattered Electron Composition) a été employé car il permet de caractériser les échantillons en fonction de leur composition chimique. Dans ce mode, les images sont constituées de zones sombres correspondant aux éléments chimiques légers (faible masse atomique) et de zones claires correspondant aux masses atomiques lourdes telles que les éléments traces métalliques et les actinides.

Les spectres d'énergie acquis via l'EDS ont permis de caractériser la chimie des minéraux et donc de compléter les analyses minéralogiques DRX, en particulier dans les cas où l'abondance était très faible (1 %).

2.3.5. Techniques complémentaires appliquées aux échantillons

a) Isotopie du plomb¹

b) Isotopie de l'uranium

La séparation de l'uranium, a été réalisée par chromatographie solide/liquide, via l'utilisation de résines échangeuses d'ions anioniques selon le protocole mis au point au cours de différentes études (Manhès, 1981 et Chabaux *et al* 1995) (figure 2-15). Cette chimie n'induit pas de fractionnement isotopique et les rendements sont de 67 et 85% pour l'uranium et le thorium respectivement (Pelt 2007). Les séparations ont été réalisées en salle blanche au GET.

Afin de déterminer le rapport isotopique U-234/U-238 des échantillons et de comparer les concentrations ICP-MS et les concentrations obtenues par dilution isotopique pour l'uranium, des séparations chimiques ont été réalisées sur les solutions issues de l'extraction séquentielle (selon la procédure de Rauret *et al* (1999)) du sol contaminé et non contaminé². La dilution isotopique consiste à ajouter à l'aliquote de solution d'extraction, une quantité connue (concentration, composition et poids) d'une solution enrichie en un des isotopes de

¹ Les informations concernant l'analyse isotopique du plomb sont fournies à la section Méthodes du chapitre 5.

² Il s'agit des mêmes échantillons que ceux étudiés au chapitre 3, 4 et 5

l'élément à doser (ici l'U-236). Ainsi, avant chaque séparation chromatographique, un aliquote de solution, prélevé de manière à contenir une concentration en U-234 inférieure ou égale à 1 ng, a été spiké par ajout de 0.3 g d'U-236 de concentration égale à 0.995 ng.g⁻¹. La solution a été mise à évaporer à 100°C puis reprise dans 1 ml de HNO₃ 7.5 N avant d'être insérée dans la colonne (figure 2-15). Pour les solutions issues de l'extraction séquentielle uniquement, les analyses ont été réalisées en triplicat (1 triplicat pour chaque étape). Tous les réactifs utilisés sont de type ultra pur ou bi-distillés. Les savilleux ayant servi à l'évaporation des différentes étapes ont été préalablement lavés avec une solution d'HF commercial, afin d'éliminer toutes traces de thorium.

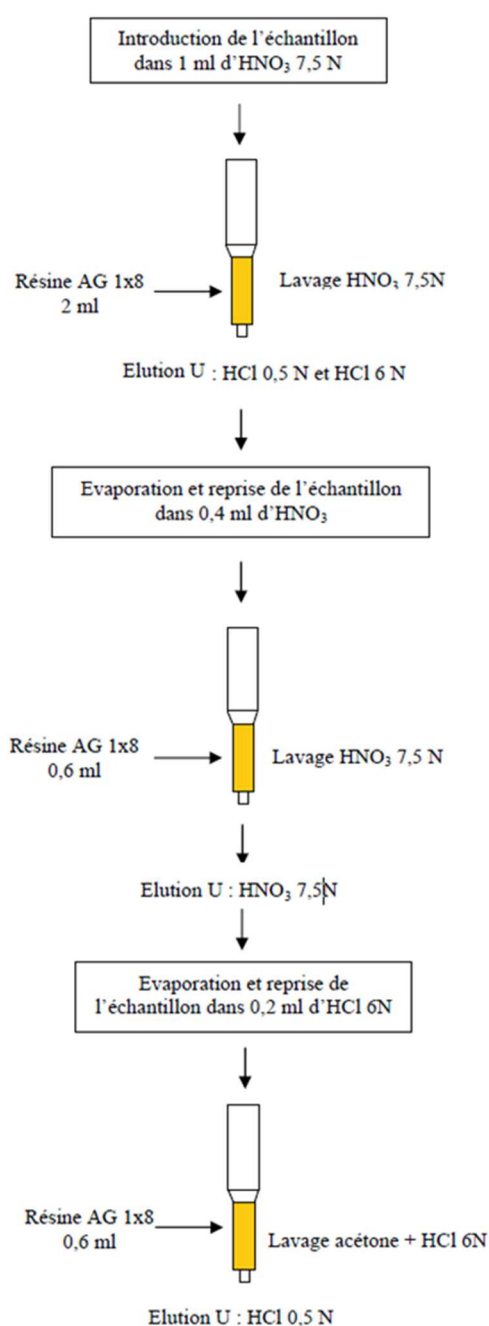


Figure 2-15 : Protocole de séparation et de purification de l'uranium (modifié d'après Prunier 2008).

Figure 2-15: Procedure of separation and purification of uranium (modified from Prunier 2008).

Après la séparation et la purification de l'uranium par chromatographie solide liquide, l'éluant a été évaporé et le résidu d'uranium repris dans 1 ml d'HNO₃ 7.5 N.

L'analyse a été réalisée au MC-ICP-MS Finnigan Mat Neptune du GET, en utilisant un mode de mesure multi statique. Le blanc de manipulation est inférieur à 1 pg d'uranium. La procédure de mesure utilisée a été optimisée pour la mesure d'échantillons présentant une gamme de concentrations en uranium étendue (Violette *et al.* 2010). Les rapports des isotopes de l'uranium ont été déterminés par standard bracketing, en utilisant le NBS 960 U à 10 ng. L'incertitude de mesure du standard est de 3-4 ‰ pour le rapport U-234/U-236 et de 0.4-0.6 ‰ pour le rapport U-236/U-238. L'utilisation du spike d'uranium artificiel a permis de calculer la concentration en uranium de l'échantillon, suivant la formule (2-2). Le rendement a ensuite été déduit à partir de la mesure de la concentration en uranium par ICP-MS.

$$[U]_E = \left[{}^{236}\text{U} \right]_S \cdot \frac{m_S}{m_E} \cdot \frac{M_{U_E}}{M_{236}} \cdot \frac{R_m - R_S}{1 - R_m/R_E} \cdot \left(1 + \frac{1}{R_E} \right) \quad (2-2)$$

$$(R = {}^{238}\text{U} / {}^{236}\text{U})$$

La figure 2-16 présente la comparaison entre les concentrations en U-238 (i.e. en uranium total) calculée à partir de la formule (2-2) et les valeurs déduites des concentrations mesurées par ICP-MS. Une bonne corrélation est observée entre les deux types de mesure ($r = 0.98$, $R^2 = 0.96$ et $p < 0.0001$) et le rendement moyen de la mesure de la concentration de l'uranium par ICP-MS par rapport à la mesure par dilution isotopique est de $96 \% \pm 22 \%$. Les solutions issues de l'extraction séquentielle du sol contaminés sont majoritairement situées sur ou au-dessus de la droite 1 :1, impliquant un meilleur rendement, voir un excès d'uranium mesuré par NEPTUNE, par rapport à la mesure ICP-MS. Ces différences sont vraisemblablement provoquées par une sous-estimation ou une surestimation de la concentration en uranium lors de la mesure par ICP-MS, liée à la calibration, dans la mesure où le rapport U-236/U-238 de l'aliquote n'a pas varié depuis l'ajout du spike, puisque la chimie de séparation n'induit pas de fractionnement de l'uranium.

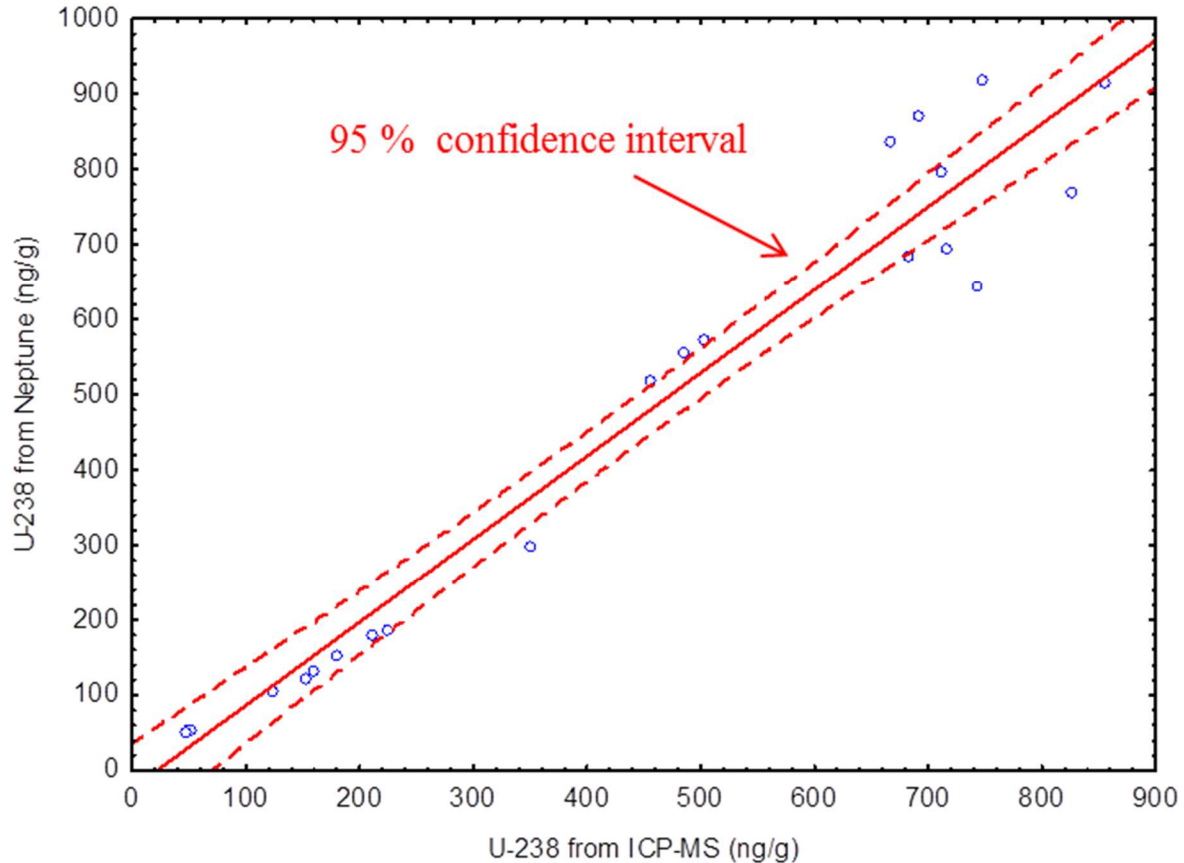


Figure 2-16 : Comparaison des concentrations en U-238 (U-total) mesurées par ICP-MS et par MC-ICP-MS (Neptune), après séparation chromatographique.

Figure 2-16: Comparison of the total uranium concentrations from ICP-MS and from MC-ICP-MS (Neptune) (after chromatographic separation).

c) Datation des échantillons de tourbes par radiocarbone

Le tri des macrofossiles réalisé à partir de l'échantillon dédié a permis de récolter entre 0.5 et 1 g de matériel pouvant être daté par datation C-14 ou radiocarbone bomb pulse¹. Les échantillons ont été conditionnés dans des eppendorfs remplis d'eau MiliQ et conservé à 4°C en attendant l'envoi au Laboratoire d'études radioécologiques en milieu continental (LERCM) de l'IRSN, qui les ensuite transmis au Laboratoire de Mesure du Carbone 14 (LMC14) à Saclay (France). Cette datation a été réalisée par spectrométrie de masse par accélérateur (AMS) grâce à l'appareil ARTEMIS. Des informations détaillées sur le principe de mesure, la préparation des échantillons et la méthode de mesure sont fournies par Cottureau *et al.* (2007).

¹ Voir chapitre 6 pour la description de la méthode de tri et du matériel sélectionné.

3 Bibliographie du chapitre

- Al-Sharaa, Marwan, and Jacques Boulegue. 1986. "Etude Géochimique et Métallogénique Des Minéralisations (U-Ba) Du Nord Du Massif Des Palanges (Aveyron, France) = Geochemical and Metallogenic Studies of (U-Ba) Mineralizations, North Cap «Massif Des Palanges», (Aveyron, France)." Text. <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=7432166>.
- Bethesda, M. 1994. "International Commission on Radiation Units and Measurements. Gamma Ray Spectrometry in the Environment." ICRU 53.
- Cadoret, Gwénaëlle. 2010. "AREVA-Bilan Environmental: Sites Miniers Uranifères de l'Aveyron." AREVA NC BG Mines / DRES/ Direction de l'Après-Mines Etablissement de Bessines.
- Cottreau, E., M. Arnold, C. Moreau, D. Baqué, D. Bavay, I. Caffy, C. Comby, et al. 2007. "Artemis, the New ^{14}C AMS at LMC14 in Saclay, France." *Radiocarbon* 49 (2): 291–99.
- Cuvier, A., F. Panza, L. Pourcelot, B. Foissard, X. Cagnat, J. Prunier, P. van Beek, M. Souhaut, and G. Le Roux. 2015. "Uranium Decay Daughters from Isolated Mines: Accumulation and Sources." *Journal of Environmental Radioactivity* 149 (November): 110–20. doi:10.1016/j.jenvrad.2015.07.008.
- Diastrata. 1993. "Géologie Des Bassins Versants Du Nord Du Massif Des Palanges Jusqu'à l'Aveyron. Modalités et Bilan Des écoulements Du Ruisseau Des Balaures (Mines D'uranium de Bertholène – Total Compagnie Minière – France)." GTK/93.04-TCMF.
- Fesenko, S, B.J Howard, and International Atomic Energy Agency. 2012. *Guidelines for Remediation Strategies to Reduce the Radiological Consequences of Environmental Contamination*. Vienna: International Atomic Energy Agency.
- Georges, E. 1985. "Les Minéralisations Uranifères Jurassique Liées Spatialement à Une Discordance Hercynienne. Péetrographie, Minéralogie et Géochimie Des Gisements Du Rouergue (Aveyron -France)." Nancy: Centre de recherches sur la géologie de l'uranium.
- Gibeaux, Audrey. 2012. "Bertholene Recensement Usage Eau et Reponses AP.pdf." Rapport AREVA BES-DIAM-GSF-RAP-0023.
- Givelet, Nicolas, Gaël Le Roux, Andriy Cheburkin, Bin Chen, Jutta Frank, Michael E. Goodsite, Heike Kempter, et al. 2004. "Suggested Protocol for Collecting, Handling and Preparing Peat Cores and Peat Samples for Physical, Chemical, Mineralogical and Isotopic analyses Presented as Part of the Archives of Environmental Contamination at the 6th International Symposium on Environmental Geochemistry, Edinburgh, Scotland, 7-11 September 2003." *Journal of Environmental Monitoring* 6 (5): 481. doi:10.1039/b401601g.
- Humbert, J. 1986. "Le Traitement Des Minerais D'uranium à Bertholène." *Industrie Minérale, Mines et Carrières. Les Techniques* 68 (9): 434–40.
- Jeambrun, M. 2012. "L'uranium et Ses Descendants Dans La Chaîne Alimentaire." IRSN-LERCM.
- Lemerrier, Mickael. 2007. "Développement D'une Méthode Analytique Pour Quantifier Par Spectrométrie Gamma in-Situ Les Radionucléides Présents Dans Les Sols." thèse IRSN/IRSN-2008/94. http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/45/023/45023981.pdf.
- Le Roux, Gaël, and François De Vleeschouwer. 2010. "Preparation of Peat Samples for Inorganic Geochemistry Used as Palaeoenvironmental Proxies." *Mires and Peat* 7: pp – 1.
- Lévêque, Marie-Hélène. 1990. Contribution de La Géochronologie U-Pb à La Caractérisation Du Magmatisme Cadomien de La Partie Sud-Est Du Massif Central et Du Gisement D'uranium Associé de Bertholène. Montpellier 2. <http://www.theses.fr/1990MON20080>.
- Leveque, M. H. 1985. "Evidence of precambrian basement within the French Massif Central": the Palanges" orthogneiss (Aveyron)." http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:16053560.
- Lévêque, M.H., J.R. Lancelot, and E George. 1988. "THE BERTHOLENE URANIUM DEPOSIT MINERALOGICAL CHARACTERISTICS AND U-Pb DATING OF THE PRIMARY U MINERALIZATION AND ITS SUBSEQUENT REMOBILIZATION: CONSEQUENCES UPON THE EVOLUTION OF THE U DEPOSITS OF THE MASSIF CENTRAL, FRANCE." *Chemical Geology* 69: 147–63.

- Panza, F. 2012. “Développement de La Spectrométrie Gamma in Situ Pour La Cartographie de Site.” Thèse IRSN/PRP-ENV/STEME/LMRE-2012-016.
- Panza, F., and R. Gurriaran. 2009. “Association Du Détecteur Scintillateur LaBr₃ à La Spectrométrie Gamma in Situ.” Rapport interne IRSN/STEME/LMRE 2009-09.
- Pinera, T., and R. Pringent. 1990. “Comité D’instrumentation de Radioprotection et Centre Technique D’homologation de L’instrumentation de Radioprotection. Fiche de Synthèse: Limites de Détection.” CEA.
- Probst, A., C. Fevrier-Vauleon, P. Prudent, J. L. Probst, and J-P. Party. 2003. “Elements Traces Métalliques Dans Les Sols Des écosystèmes Forestiers Français: Distribution et Facteurs de Contrôle - Utilisation Du Réseau RENECOFOR.” ISBN 2 - 84207 - 260 - X. Office national des forêts, Direction Technique.
- PRP-CRI/SIAR IRSN. 2013. “Mesures Par Spectrométrie Gamma in Situ et Mobiles Sur Sites Miniers (MARCASSIN) - St Alban Sur Limagnole (48) et Bertholène (12).” PRP-CRI/SIAR 13/00573. IRSN.
- Prunier, J. 2008. “Étude Du Fonctionnement D’un écosystème Forestier En Climat Tempéré, Par L’apport de La Géochimie élémentaire et Isotopique (Sr, U-Th-Ra). Cas Du Bassin Versant Du Strengbach (Vosges, France).” Strasbourg: Université Louis Pasteur.
- Schmitt, J. M., J. C. Baubron, and M. G. Bonhomme. 1984. “Pétrographie et Datations K-Ar Des Transformations Minérales Affectant Le Gîte Uranifère de Bertholène (Aveyron—France).” *Mineralium Deposita* 19 (2): 123–31.
- Schmitt, J. M., and M. Thiry. 1987. “Uranium Behaviour in a Gossan-Type Weathering System: Example of the Bertholene Deposit (Aveyron, France).” http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:18085068.
- van Beek, P., M. Souhaut, B. Lansard, M. Bourquin, J.-L. Reyss, P. von Ballmoos, and P. Jean. 2013. “LAFARA: A New Underground Laboratory in the French Pyrénées for Ultra Low-Level Gamma-Ray Spectrometry.” *Journal of Environmental Radioactivity* 116 (February): 152–58. doi:10.1016/j.jenvrad.2012.10.002.
- Violette, Aurélie, Jean Riotte, Jean-Jacques Braun, Priscia Oliva, Jean-Christophe Marechal, M. Sekhar, Catherine Jeandel, et al. 2010. “Formation and Preservation of Pedogenic Carbonates in South India, Links with Paleo-Monsoon and Pedological Conditions: Clues from Sr Isotopes, U–Th Series and REEs.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (24): 7059–85. doi:10.1016/j.gca.2010.09.006.
- Yeghicheyan, Delphine, Cécile Bossy, Martine Bouhnik Le Coz, Chantal Douchet, Guy Granier, Alexie Heimburger, Francois Lacan, et al. 2013. “A Compilation of Silicon, Rare Earth Element and Twenty-One Other Trace Element Concentrations in the Natural River Water Reference Material SLRS-5 (NRC-CNRC).” *Geostandards and Geoanalytical Research* 37 (4): 449–67. doi:10.1111/j.1751-908X.2013.00232.x.

Chapitre 3 : Comparaison des protocoles d'extraction séquentielle

Table des matières

1	Objectif du chapitre	126
2	Principe des extractions chimiques et choix des procédures utilisées	128
2.1	Présentation des procédures d'extractions chimiques	128
2.2	Choix des procédures d'extraction	132
3	Références bibliographiques	136
4	Comparaison de la mobilité des éléments traces métalliques dans le sédiment de référence CRM-701	136
5	Bilan de l'étude	136
6	Comparaison de la mobilité des éléments traces métalliques dans le sol contaminé et non contaminé de Bertholène	167
7	Comparaison de la répartition de l'uranium dans les sols contaminés et non contaminés de Bertholène	171
8	Conclusion générale de l'étude	206

1 Objectif du chapitre

La technique d'extraction séquentielle a été sélectionnée afin de fournir des informations sur la distribution chimique et la disponibilité potentielle des ETM et des radionucléides, et sur les conditions de relargage. Toutefois, du fait des incertitudes liées aux problèmes de sélectivité et de redistribution, deux procédures ont été appliquées sur un matériau de référence puis sur le sol contaminé en uranium et le sol de référence de Bertholène.

Ce chapitre présente donc les résultats de la comparaison entre les deux protocoles d'extraction séquentielle utilisés au cours de ce travail de thèse. Le premier protocole est la procédure standardisée mise au point dans le cadre du programme de mesure et de test des standards (SMTP), qui présente l'avantage d'être rapide, simple et communément utilisée y compris pour les radionucléides, ce qui permet la comparaison avec d'autres études. La seconde procédure est le protocole développée par Lydia Leleyter et Jean Luc Probst au cours d'une thèse, qui a fait l'objet d'une étude de sélectivité via des analyses minéralogiques, des lessivages de phases pures ou des analyses isotopiques.

Après une brève définition des procédures d'extraction séquentielle et des problématiques associés (§ 2), le paragraphe 4 présente les résultats de la comparaison entre les deux protocoles d'extraction séquentielle et deux protocoles d'extraction simple, appliqués au matériau de référence CRM-BCR-701, certifié pour la procédure de Rauret *et al* (1999) pour Cu, Zn, Cr, Ni et Pb. La comparaison du partitionnement et de la mobilité de certains éléments traces métalliques (As, Co, Cu, Ni, Pb, V, Zn et les REE) entre les deux protocoles d'extraction séquentielle uniquement est exposée au paragraphe 6, pour les sols contaminés et non contaminés de Bertholène. Finalement le cas particulier de l'uranium est discuté au paragraphe 7, ce qui permet de conclure sur l'utilisation des procédures d'extraction séquentielles dans le cas d'une contamination générée par l'extraction minière (paragraphe 8)

Sequential extraction procedures were chosen in order to give clues on the partitioning and the potential availability of radionuclides and trace elements in soils and sediments, and the conditions of potential release. However, due to the common selectivity and redistribution processes associated with sequential extraction, two procedures were applied and compared in this study (1) on a reference material and (2) on the most U-contaminated soil of Bertholène.

The main aim of this chapter is to present the comparison of both sequential extraction procedures, used in this thesis to study the availability of radionuclides and contaminants in the U-mining impacted soils and sediments. The first procedure is the modified standardized 3-step procedure of the Standards, Measurements and Testing Programme (SMTP). In this procedure, different certified materials (CRM 483, 601, 700 and 701) can be used in order to validate the extraction process. The second procedure is the commonly used 8-step (or 9-step) procedure of Leleyter and Probst (1999), which efficiency, selectivity and repeatability have been validated, and frequently used on soils and sediments in various studies.

After the definition of the sequential extraction procedures and their potential problems (see section 2), the results of two sequential extraction procedures and two single leach procedures, performed on the reference material CRM-BCR-701, are discussed and compared for Cu, Zn, Ni, Cr and Pb (see section 4). The comparison between both procedures of sequential extractions only – performed on the reference and the U-contaminated soil of Bertholène – is also discussed for As, Co, Cu, Ni, Pb, V, Zn and REE (see section 6). The particular case of uranium is discussed in the section 7. Finally the section 8 concludes on the use of sequential extraction procedures in case of environmental contamination associated with U-mining.

2 Principe des extractions chimiques et choix des procédures utilisées

2.1 Présentation des procédures d'extractions chimiques

La mobilité et la biodisponibilité potentielle des éléments traces métalliques et des radionucléides sont étroitement dépendantes de leur(s) forme(s) physico-chimique(s) (spéciation chimique) et de leur partitionnement au sein des sols et des sédiments. Un moyen couramment utilisé pour connaître ce partitionnement est l'extraction chimique. Cette méthode est en effet simple à mettre en œuvre et présente un bon compromis permettant d'obtenir des informations sur la spéciation minéralogique des éléments traces et des radionucléides et les risques associés à leur mobilité et leur biodisponibilité potentielle. Il en existe plusieurs catégories dont :

- Les extractions simples, qui consistent à faire réagir un aliquote d'échantillon avec un seul réactif. Cette approche est supposée estimer la quantité d'éléments mobiles et/ou biodisponibles. Un grand nombre de protocoles est disponible dans la littérature et différents types de réactifs (eau pure, sels neutres, complexants organiques ou acides dilués) peuvent être utilisés, selon le but de l'étude et la fraction visée (voir notamment la revue effectuée par Rao *et al.* (2007)).
- Les extractions séquentielles, qui consistent à appliquer successivement un certain nombre de réactifs, dans un ordre donné, suivant un gradient de pH décroissant, afin de libérer les éléments traces métalliques ou les radionucléides associés à des phases spécifiques des sols ou des sédiments. De nouveau, de nombreux protocoles et réactants sont disponibles dans la littérature (voir le tableau 3-1 et les revues de Tack and Verloo 1995, Filgueiras *et al.* 2002, Gleyze *et al.* 2002 et Rao *et al.* 2008). C'est pourquoi, dans le cadre du programme de mesure et de test des standards (SMTP), une procédure standardisée a été mise au point par Quevauvillier *et al* (1993) puis modifiée par Rauret *et al* (1999), afin de permettre une harmonisation des protocoles d'extraction et donc une comparaison possible entre les différentes études.

Author (number of step)** type of study***	Water soluble	Exchangeable	Acido-soluble	Reducible			Oxidizable	Residue
				<i>Mn-oxides</i>	<i>amorphous Fe-oxides</i>	<i>crystalline Fe-oxides</i>		
Gatehouse <i>et al.</i> , (1977) (5)** Study the partitioning of trace elements***		NH ₄ OAc 1 M, pH 4,5		NH ₂ OH.HCl 1 M, NH ₄ OAc 1 M	NH ₂ OH.HCl/HCl, pH 5		H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	HF
Tessier <i>et al.</i> (1979) (5)** Study the partitioning of trace elements***		MgCl ₂ 1 M, pH 2	NaAc/HAc 1 M, pH 5	NH ₂ OH HCl/HAc, pH 4,5			H ₂ O ₂ /HNO ₃ /NH ₄ Ac	HF/HClO ₄
Kersten et Forstner (1986) (6)** Study the partitioning of trace elements in anoxic estuarine and coastal sediment***		NH ₄ OAc 1 M, pH 8,5	NH ₄ OAc 1 M, pH 4,5		NH ₂ OH HCl 1 M, pH 2 HOAc	H ₂ C ₂ O ₄ 0,1 M	H ₂ O ₂ 30 % pH 2 and HNO ₃ 0,02 M	HNO ₃ 14,5 M
Shuman (1985) (6)** Study the effect of tillage on the distribution of Mn, Cu, Fe, and Zn in soil fractions***		Mg(NO ₃) ₂ 1 M, pH 5		NH ₂ OH HCl NH ₄ OAc	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	H ₂ C ₂ O ₄ and C ₆ H ₈ O ₆	NaOCl	HCl/HF/HNO ₃
Ure <i>et al.</i> , (1993) (4)** Harmonization of sequential extraction techniques***			HAc 0,11 M	NH ₂ OH HCl 0,1 M, pH 2			H ₂ O ₂ 8,8 M NH ₄ Ac 1 M, pH 2	HCl/HNO ₃ pH 2

Krishnamurti <i>et al.</i> , (1995) (7)** Study of speciation and bioavailability of particulate bound cadmium in soils***		Mg(NO ₃) ₂ 1 M, pH 7	NaOAc 1 M, pH 5	NH ₂ OH.HCl 0.1 M, HNO ₃ 0.01M	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0.2M in H ₂ C ₂ O ₄ 0.1 M, pH 3.3	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0.2 M in H ₂ C ₂ O ₄ 0.1 M, pH 3 with HOAc	H ₂ O ₂ 30% - HNO ₃ with Mg(NO ₃) ₂ in HNO ₃ 20%	HF-HClO ₄
Rauret <i>et al.</i> (1999) (4)** Modifications of the harmonized sequential extraction technique***		CH ₃ OOH 0.11 M pH 3 16h		NH ₂ OH.HCL 0.5M and HNO ₃ 0.05M pH 1.5 16h			H ₂ O ₂ 9.79 M NH ₄ OAc 1M pH 2 16h	Aqua regia (ISO 11466) (pseudo-total)
Leleyter et Probst, 1999 (8)** Study of the speciation of particulate trace elements in river sediments***	EUP pH 5.7 30min	Mg(NO ₃) ₂ 1 M pH 5 2h	NaAc/HOAc 1M pH 4,5 5h	NH ₂ OH.HCl 0,1 M pH 3,5 30 min	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,2 M and H ₂ C ₂ O ₄ , 3,0 M pH 2,3 4h	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,2 M and H ₂ C ₂ O ₄ 0,2 M C ₆ H ₈ O ₆ 0,1 M pH 2.3 30min	35% H ₂ O ₂ /HNO ₃ then NH ₄ OAc 3,2 M pH 2 5h	alkaline melting attack following by a tri-acid attack
Clark <i>et al.</i> (2000) (5)** Environmental assessment of anoxic sediments***		BaCl ₂ 0,1 M NH ₄ Cl	NaOAc 1 M, pH 5			Na ₂ S ₂ O ₄	HNO ₃ .HCl	Analyse by XRF

Tableau 3-1 : Protocoles d'extraction séquentielle des éléments traces métalliques communément utilisés dans la littérature

Table 3-1: Sequential extraction procedures of trace elements commonly found in the literature

Les procédures d'extraction séquentielle peuvent inclure entre 4 et 8 étapes, en fonction des fractions minéralogiques ou des phases physico-chimiques visées (tableau 3-1). De manière générale la plupart des procédures comprennent :

- Une fraction échangeable qui correspond aux éléments piégés par des interactions électrostatiques faibles au niveau des sites à charge permanente situés sur les argiles, les acides humiques, les oxydes de fer et de manganèse.
- Une fraction acido-soluble qui permet d'extraire les éléments sensibles aux variations de pH. Dans certaines procédures, les éléments échangeables et les éléments liés à la fraction acido-soluble sont extraits à la même étape (Shuman 1985, Rauret *et al.* 1999).
- Une fraction réductible qui libère les éléments associés aux oxydes amorphes et cristallins de fer, de manganèse et d'aluminium, via des processus de précipitation et de coprecipitation. Cette extraction peut être réalisée en une (Rauret *et al.* 1999) ou trois étapes (Shuman 1985 ; Leleyter et Probst, 1999).
- Une fraction oxydable qui permet de remettre en solution les éléments liés à la matière organique et aux sulfures, via la variation du pH et la mise en place de réactions d'oxydation.
- Une fraction résiduelle qui contient les éléments fortement liés à la matrice cristalline aluminosilicatée des minéraux primaires et secondaires.

La fraction labile d'un élément chimique peut être définie comme la proportion extraite de cet élément (dans le cas d'une extraction simple) ou la somme des proportions extraites par chacune des fractions successives (dans le cas d'une extraction séquentielle) (Leleyter and Baraud 2005, Leleyter *et al.* 2012, Hamdoun *et al.* 2015). Dans les deux cas la fraction résiduelle n'est pas prise en compte. Il faut cependant noter que la labilité des éléments est étroitement dépendante des réactifs employés et donc du protocole utilisé.

Toutefois, en dépit de leur utilisation largement répandue, les procédures d'extraction séquentielle sont soumises à des critiques récurrentes, qui concernent en particulier leur manque de sélectivité et les phénomènes de réadsorption des éléments (Bacon and Davidson 2008).

- La sélectivité : chaque extractant peut en réalité agir sur plusieurs fractions du sédiment et n'est donc pas entièrement spécifique d'une fraction minéralogique ou d'une phase physico-chimique du sol ou du sédiment étudié (Kheboian and Bauer 1987, Shan and Chen 1993). De plus différents paramètres comme la concentration du réactif, le rapport

extractant/solution et le temps de contact peuvent induire une sous-estimation de la fraction visée et donc une surestimation de la fraction suivante. Cela peut notamment être le cas pour des échantillons riches en carbonates ou en matière organique, si la procédure choisie n'est pas adaptée.

- **La réadsorption** : lors du lessivage d'une fraction donnée, les éléments libérés peuvent se réadsorber sur d'autres fraction. Ce phénomène a notamment été mis en évidence par Gomez Ariza *et al* (1999), qui observent des réadsorptions et des redistributions de Cu, Hg et As. Raksataya *et al* (1996) observent une importante redistribution du plomb à partir de sols naturels et synthétiques. Toutefois ces phénomènes sont jugés de faible importance (Ajayi and Vanloon 1989, Belzile *et al.* 1989, Tessier and Campbell 1991)

Finale­ment, malgré ces incon­vé­ni­ents, les techniques de lessivage chimique, et en particulier les extractions séquentielles, restent des outils intéressants, permettant d'apporter des informations sur la répartition et la mobilité des éléments dans les sols ou les sédiments. Ces techniques sont en générale relativement rapides et faciles à mettre en œuvre et constituent des alternatives intéressantes aux techniques physiques de caractérisation minéralogique et de spéciation, relativement difficiles d'accès et limitées par la concentration des éléments dans l'échantillon. Toutefois, la mise en place d'un nouveau protocole d'extraction séquentielle nécessite la vérification de la sélectivité, de la répétabilité et de la reproductibilité, qui n'est pas forcément reportée dans la littérature. Au contraire, Leleyter and Probst (1999) ont mis au point une procédure dont la sélectivité a notamment été validée via le lessivage de phases minérales ou organiques pures, correspondant aux fractions minéralogiques présentes dans les sols et les sédiments (Leleyter 1998). Il reste toutefois plus précis de parler de fractions « opérationnelles » des éléments, qui sont dépendantes du protocole utilisé (Jean *et al.* 2007).

2.2 Choix des procédures d'extraction

Les protocoles choisis ont été la modification par Rauret *et al.* (1999) de la procédure standardisée du SMTP de Quevauvillier *et al.* (1993) – permettant ainsi la comparaison avec d'autres études disponibles dans la littérature¹ – et le protocole mis au point par Leleyter et Probst, qui offre une meilleure référence en terme de sélectivité et qui est de surcroît plus précis, du fait du plus grand nombre de fractions définies. La comparaison entre ces deux procédures a notamment pour but de valider la disponibilité potentielle des principaux contaminants rencontrés. Un suivi des éléments majeurs a également été effectué afin

¹ Voir chapitre 4

d'essayer de comprendre quelles phases majeures avaient été attaquées au cours de chaque étape. Les calculs des pourcentages de recouvrement, à partir des concentrations totales et des coefficients de variation ont également été effectués, afin de vérifier la validité et la répétabilité des manipulations. Ces deux procédures d'extraction séquentielle n'étant pas réalisées en routine au sein du laboratoire Ecolab, leur mise en place a nécessité un important travail amont (1) d'acquisition des techniques d'extractions – à travers notamment un stage au laboratoire ABTE de Caen afin d'acquérir le mode opératoire de l'extraction séquentielle de Leleyter et Probst (1999) –, (2) de calibration des appareils de mesure utilisés – en particulier lors de la mesure ICP-MS afin d'éliminer les interférences potentielles associées aux réactifs employés – et (3) de validation de la procédure d'attaque des résidus d'extraction, à travers le calcul des pourcentages de recouvrement. Cela a donc limité le nombre d'échantillons traités, en particulier pour la procédure de Leleyter et Probst (1999).

3 Références bibliographiques

- Ajayi, S. O., and G. W. Vanloon. 1989. "Studies on Redistribution during the Analytical Fractionation of Metals in Sediments." *Science of The Total Environment, Trace Metals in Lakes*, 87–88 (November): 171–87. doi:10.1016/0048-9697(89)90233-7.
- Bacon, Jeffrey R., and Christine M. Davidson. 2008. "Is There a Future for Sequential Chemical Extraction?" *The Analyst* 133 (1): 25–46. doi:10.1039/B711896A.
- Belzile, Nelson, Pierre Lecomte, and Andre Tessier. 1989. "Testing Readsorption of Trace Elements during Partial Chemical Extractions of Bottom Sediments." *Environmental Science & Technology* 23 (8): 1015–20.
- Clark, M. W., F Davies-McConchie, D McConchie, and G. F Birch. 2000. "Selective Chemical Extraction and Grainsize Normalisation for Environmental Assessment of Anoxic Sediments: Validation of an Integrated Procedure." *Science of The Total Environment* 258 (3): 149–70. doi:10.1016/S0048-9697(00)00532-5.
- Filgueiras, A.V., I. Lavilla, and C. Bendicho. 2002. "Chemical Sequential Extraction for Metal Partitioning in Environmental Solid Samples." *Journal of Environmental Monitoring* 4: 823–57.
- Gatehouse, S., D. W. Russell, and J. C. Van Moort. 1977. "Sequential Soil Analysis in Exploration Geochemistry." *Journal of Geochemical Exploration, Proceedings of the Sixth International Geochemical Exploration Symposium*, 8 (1–2): 483–94. doi:10.1016/0375-6742(77)90069-3.
- Gómez-Ariza, J. L., I. Giráldez, D. Sánchez-Rodas, and E. Morales. 1999. "Metal Readsorption and Redistribution during the Analytical Fractionation of Trace Elements in Oxidic Estuarine Sediments." *Analytica Chimica Acta* 399 (3): 295–307.
- Hamdoun, H., E. Van-Veen, B. Basset, M. Lemoine, J. Coggan, L. Leleyter, and F. Baraud. 2015. "Characterization of Harbor Sediments from the English Channel: Assessment of Heavy Metal Enrichment, Biological Effect and Mobility." *Marine Pollution Bulletin* 90 (1-2): 273–80. doi:10.1016/j.marpolbul.2014.10.030.
- Jean, Liliane, François Bordas, and Jean-Claude Bollinger. 2007. "Chromium and Nickel Mobilization from a Contaminated Soil Using Chelants." *Environmental Pollution, Air Pollution and Climate Change: A Global Overview of the Effects on Forest Vegetation*, 147 (3): 729–36. doi:10.1016/j.envpol.2006.09.003.
- Kersten, M., and U. Förstner. 1986. "Chemical Fractionation of Heavy Metals in Anoxic Estuarine and Coastal Sediments." *Water Science and Technology* 18: 121–30.
- Kheboian, Carolyn, and Christopher F. Bauer. 1987. "Accuracy of Selective Extraction Procedures for Metal Speciation in Model Aquatic Sediments." *Analytical Chemistry* 59 (10): 1417–23. doi:10.1021/ac00137a010.
- Krishnamurti, G.S.R., P.M. Huang, K.C.J. Van Rees, L.M. Kozak, and H.P.W. Rostad. 1995. "Speciation of Particulate-Bound Cadmium of Soils and Its Bioavailability." *Analyst* 120: 659–66.
- Leleyter, L. 1998. "Spéciation Chimique Des éléments Majeurs, Traces et Des Terres Rares Dans Les Matières En Suspension et Dans Les Sédiments de Fond Des Cours D'eau: Application Aux Fleuves de Patagonie (Argentine), à La Piracicaba (Brésil), à l'Oued Sebou (Maroc) et à l'Ille (France)." Université Louis Pasteur.
- Leleyter, Lydia, and Fabienne Baraud. 2005. "Évaluation de la mobilité des métaux dans les sédiments fluviaux du bassin de la Vire (Normandie, France) par extractions simples ou séquentielles." *Comptes Rendus Geoscience* 337 (6): 571–79. doi:10.1016/j.crte.2005.01.001.
- Leleyter, Lydia, Christelle Rousseau, Laetitia Biree, and Fabienne Baraud. 2012. "Comparison of EDTA, HCl and Sequential Extraction Procedures, for Selected Metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in Soils, Riverine and Marine Sediments." *Journal of Geochemical Exploration* 116-117 (May): 51–59. doi:10.1016/j.gexplo.2012.03.006.
- Raksasataya, M., A. G. Langdon, and N. D. Kim. 1996. "Assessment of the Extent of Lead Redistribution during Sequential Extraction by Two Different Methods." *Analytica Chimica Acta* 332 (1): 1–14. doi:10.1016/0003-2670(96)00227-9.

- Rao, C. R. M., A. Sahuquillo, and J. F. Lopez Sanchez. 2008. "A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials." *Water, Air, and Soil Pollution* 189 (1-4): 291–333. doi:10.1007/s11270-007-9564-0.
- Rao, C. R. M., A. Sahuquillo, and J. F. Lopez Sanchez. 2007. "A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials." *Water, Air, and Soil Pollution* 189 (1-4): 291–333. doi:10.1007/s11270-007-9564-0.
- Rauret, G., J. F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, and Ph Quevauviller. 1999. "Improvement of the BCR Three Step Sequential Extraction Procedure prior to the Certification of New Sediment and Soil Reference Materials." *Journal of Environmental Monitoring* 1 (1): 57–61. doi:10.1039/A807854H.
- Shan, Xiaoquan, and Bin Chen. 1993. "Evaluation of Sequential Extraction for Speciation of Trace Metals in Model Soil Containing Natural Minerals and Humic Acid." *Analytical Chemistry* 65 (6): 802–7.
- Shuman, L.M. 1985. "FRACTIONATION METHOD FOR SOIL MICROELEMENTS.: Soil Science." LWW. http://journals.lww.com/soilsci/Fulltext/1985/07000/FRACTIONATION_METHOD_FOR_SOIL_MICROELEMENTS_.3.aspx.
- Tack, F. M. G., and M. G. Verloo. 1995. "Chemical Speciation and Fractionation in Soil and Sediment Heavy Metal Analysis: A Review." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 59 (2-4): 225–38. doi:10.1080/03067319508041330.
- Tessier, A., and P. G. C. Campbell. 1991. "Testing Trace Element Readsorption with Artificial Sediments : Comment on Pitfalls of Sequential Extractions by P. M. V. Nirel and F. M. M. Morel." *Water Research* 25 (1): 115–17.
- Tessier, A., P.G.C. Campbell, and M. Bisson. 1979. "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals." *Analytical Chemistry* 51 (7): 844–51.
- Ure, A. M., Ph Quevauviller, H. Muntau, and B. Griepink. 1993. "Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 51 (1-4): 135–51. doi:10.1080/03067319308027619.

4 Comparaison de la mobilité des éléments traces métalliques dans le sédiment de référence CRM-701

Cette section est présentée sous la forme d'un article, en préparation avec l'unité de recherche Aliments, Bioprocédés, Toxicologie de l'Université de Caen Basse-Normandie, en vue d'une soumission dans la revue Geostandards and Geoanalytical research. Cet article présente une comparaison de la mobilité des éléments traces métalliques (Zn, Cu, Pb, Ni et Cr) et de certains éléments majeurs (Mn, Fe, Ca et Al) du matériau de référence BCR 701, entre deux extractions simples (HCl 0.5 M et EDTA 0.05 M) et deux protocoles d'extraction séquentielle (Rauret *et al.* 1999 et Leleyter et Probst, 1999). Le matériau de référence BCR-701, certifié pour la réalisation de la procédure de Rauret *et al.* (1999) pour Zn, Cu, Pb, Ni et Cr, a été choisi du fait de sa nature (sédiment lacustre) et de ses concentrations élevées en éléments traces métalliques, du fait d'apports anthropiques (Provini and Gaggino 1986, Baudo *et al.* 1989).

This section presents a comparison of the potential availability of specific trace elements (Zn, Cu, Pb, Ni and Cr) and major elements (Al, Mn, Fe and Ca) in the reference material CRM BCR-701. The availability was determined from both single leach procedures (0.5 M HCl and 0.05 M EDTA) and both sequential extraction procedures (Rauret et al. 1999 et Leleyter et Probst, 1999). The reference material BCR-701 is lake sediment showing elevated trace metal concentrations, due to inputs of anthropogenic contaminants (Provini and Gaggino 1986, Baudo et al. 1989). Results are shown as an article written for a submission in Geostandards and Geoanalytical research.

Estimating the availability of metals in sediments: comparison of the consistency of four classical chemical extraction procedures

A. Cuvier^{(1, 2,3)*}, H. Hamdoun^{(4)*}, L. Leleyter^{(5)*}, A. Probst^(1,3), J.L. Probst^(1,3), F. Baraud⁽⁵⁾, M. Lemoine⁽⁵⁾, J. Prunier⁽⁶⁾, L. Pourcelot⁽²⁾ and G. Le Roux^(1,3)

¹*Université de Toulouse; INP, UPS; Ecolab (Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement); ENSAT, Avenue de l'Agrobiopole, F-31326 Castanet-Tolosan, France*

²*IRSN/PRP-ENV/SESURE/Laboratoire d'études radioécologiques en milieu continental et marin BP 1 13108 Saint Paul Lez Durance Cedex, France*

³*CNRS; Ecolab; UMR 5245, 31326 Castanet Tolosan, France*

⁴*University of La Rochelle, CNRS, LaSIE FRE 3474, Av. M. Crépeau, 17042 La Rochelle Cedex 1, France*

⁵*Université de Caen Basse-Normandie, Unité de Recherche Aliments Bioprocédés Toxicologie*

⁶*Observatoire Midi-Pyrénées, laboratoire Géosciences Environnement Toulouse, CNRS/IRD/Université Paul Sabatier, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France*

*corresponding authors: alicia.cuvier@hotmail.fr, hakim-hamdoun@hotmail.fr, lydia.reinert@unicaen.fr

Highlights:

- 1- Four chemical extraction procedures applied to the same reference material give different results of trace elements availability.
- 2- Pb are more available in the standardized procedure (BCR) only.
- 3- Pb oxalate precipitation is expected in the procedure of Leleyter and Probst (1999).

Key words:

HCl, EDTA, single extraction, sequential extraction, trace elements, distribution, availability, BCR 701

Abstract:

Simple and sequential extractions are current and useful tools for estimating the availability of metals. Many chemical extraction procedures have been proposed in the literature, making difficult the comparison. This study compares the data consistency of the potential availability given by four chemical extractions commonly found in the literature: two single procedures (using dilute HCl or EDTA as reactant) and two sequential procedures (the modified standardized 3-step procedure of the Standards, Measurements and Testing Programme (SMTP), namely SEP-R, and the 8-step procedure of Leleyter and Probst (1999a), namely SEP-L). The leaching procedures are all performed on the reference lake sediment CRM-701, used as a reference to assess the accuracy of the modified standardized procedure of Rauret et al (1999). The results show similar availabilities between HCl and EDTA single leaches for Zn, Cu, Cr and Pb and between HCl and the SEP-R procedures for Zn, Cu, Cr and Ni. The SEP-L procedure is the most aggressive of the four tested procedures, mainly due to a better extraction of the exchangeable fraction, to a better dissolution of the acido-soluble phase and to a better dissolution of the amorphous and crystalline Fe-oxides. The comparison between the four procedures reveals a major problem of Pb extraction, potentially due to the formation of lead precipitates during HCl and the SEP-L procedures, even if an overestimation of the lead availability by the SEP-R procedure cannot be excluded.

I- Introduction

In soils and sediments, metals and metalloids are distributed between different geochemical fractions, according to their nature, their chemical speciation and their reactivity. In order to assess their distribution between residual and non-residual fraction and their mobility (i.e. their ability to be transferred between different geochemical fractions in case of changes of environmental parameters), many authors use chemical extractions (Da Silva *et al.* 2002, Giancoli Barreto *et al.* 2004, Gismera *et al.* 2004, El-Azim and Moselhy 2005, Singh *et al.* 2005). Those procedures are based on the ion-exchange reactions, the dissolution of the compounds of the solid phase and the selectivity and specificity of the chemical reagents. Depending on the purpose of the study, two kinds of extractions are possible: selective or sequential extractions.

Single extractions are often used as rapid, simple and cost effective ways to investigate the labile metal fraction of soils and sediments. Reagents used generally fall into three categories: acids, un-buffered salts and complexing reagents. Water can be also used, possibly combined with microwave.

Dilute acids were often used to estimate the mobile fraction of soils or sediments. They partially extract exchangeable elements and dissolve trace elements associated with carbonate, Fe/Mn-oxides and organic matter fractions (Rauret 1998) and thus have not a great selectivity. Among them, hydrochloric acid has been extensively used. It is assumed to extract metals due to its acidic properties combined with the chelating properties of Cl⁻. The HCl concentrations differ within separate studies: 0.1 M (Giancoli Barreto *et al.*, 2004, Yu *et al.* 2004, Wei *et al.* 2005, Menzies *et al.* 2007), 0.2 M ((Kuo *et al.* 2006, Leleyter *et al.* 2012), 0.5 M (Gaiero *et al.* 2003, Sutherland *et al.* 2004) or 1 M (Snape *et al.* 2004, Hamdoun *et al.* 2015).

EDTA is one of the most widely used complexing reagent because of its high extraction capacity (Sahuquillo 2003). It is assumed to extract metals on exchange sites on both inorganic and organic complexes. However, it can also dissolve calcareous material through complexation of calcium and magnesium (Chao 1984, Sahuquillo *et al.* 2003, Gismera *et al.* 2004). Most authors used the same EDTA concentration value (0.05 M) ((McCready *et al.* 2003, Camizuli *et al.* 2014, Hamdoun *et al.* 2015), even if 0.02 M EDTA was also reported (Gismera *et al.* 2004).

Sequential extractions are based on the use of several reagents, applied to a solid sample aliquot, to perform successive specific leaching of geochemical fractions, from the less aggressive to the more destructive reactants. Contrary to the single extractions, those procedures allow to characterize the different mobile fractions, even if they do not give any

direct information about mineralogy. Various protocols are described in the literature (see review in Filgueiras *et al.* 2002 and Gleyzes *et al.* 2002). That is why in the framework of the Standards, Measurements and Testing Programme (SMTP), Quevauviller *et al.* (1994) then Rauret *et al.* (1999) proposed an harmonization of extraction protocols and achieved to a standardized 3-step procedure (the SEP-R procedure) which selectivity, reproducibility and repeatability were confirmed by various studies (Whalley and Grant 1994, Davidson *et al.* 1998, Rauret *et al.* 1999). In this procedure, various certified materials (CRM 483, 601, 700 and 701) can be used to validate the extraction process (Quevauviller 2002). This protocol has been widely adopted and applied to diverse media (see review in Sutherland (2010) and references therein), in particular since it is a compromise between one-step leaches and other multi-steps procedures.

In spite of the criticisms of their lack of selectivity and processes of re-adsorption of elements (Ariza *et al.* 2000, Gleyzes *et al.* 2002), sequential extraction protocols, and more generally chemical extractions, are commonly used through the literature, mainly because there are relatively easy to implement for most of laboratories (see review in Filgueiras *et al.* 2002). Studies of selectivity must be applied to each new procedure or modification of existing procedures that is only weakly reported in the studies. To our knowledge, only Leleyter and Probst (1999a) have developed an optimized sequential chemical extraction procedure, checked for selectivity, reproducibility and repeatability of the different steps.

The objective of the present paper is to check the consistency of data on the mobility and the partitioning of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in the lake reference sediment CRM BCR-701, given by four extraction procedures commonly found in the literature, i.e. two single extractions (dilute acid (HCl) and complexing agent (EDTA)) and two protocols of sequential extraction. The first one is the procedure from Leleyter and Probst (1999a), frequently used on soils and sediments in various conditions (Leleyter and Probst 1999a and 1999b, Aubert *et al.* 2004, Leleyter and Baraud 2006, Cecchi *et al.* 2008, Salvarredy-Aranguren *et al.* 2008, Bur *et al.* 2009, N'Guessan *et al.* 2009, Leleyter *et al.* 2012, Seh-Bardan *et al.* 2012, El Azzi *et al.* 2013, , Roussiez *et al.* 2013, Hamdoun 2015). The second one is the SEP-R. Major elements such as Al, Fe, Mn and Ca are also investigated since those elements provide information on the dissolution of the major soil components, i.e. clays, oxides and carbonates.

II- Material and Methods

a) Extraction procedures

All the reagents used to perform the extraction procedures or the mineralization of the bulk sample and the residual fraction are ultrapure grade.

- Single extraction

Two single extraction procedures were performed in triplicate on the BCR 701. The samples were shaken using a ratio 10:1 (liquid/solid), with either 0.5 mol.L⁻¹ HCl or 0.05 mol.L⁻¹ EDTA, during 1h, at room temperature. Following centrifugation at 3000 g during 15 min then filtration at 0.45 µm using HLVP filter (polyvinylidene fluoride), the solutions were stored at 4 °C until chemical analysis. The obtained labile fractions are HCl-F_{lab} or EDTA-F_{lab}, respectively.

- Sequential extraction procedures

Two procedures are applied in triplicate. The first procedure namely SEP-R is the three step BCR-sequential procedure (Rauret *et al.* 1999). The operating mode was described by Rauret *et al.* (1999) and Pueyo *et al.* (2001) and indicated in table 1. Extracts are centrifuged at 3000 g for 20 min and the supernatant is decanted and transferred in polypropylene containers previously washed with 0.37 N HNO₃. This procedure allows three operationally-defined non residual fractions to be distinguished successively (R1 = acid-soluble, R2 = reducible, R3 = oxidizable) and one residual fraction (R4 = residual). The sum of R1 to R3 is the labile fraction, namely R-F_{lab}.

The second procedure namely SEP-L is the optimized sequential chemical extraction procedure developed by Leleyter and Probst (1999). This one allows seven non-residual mineralogical fractions to be distinguished successively (L1 = water soluble, L2 = exchangeable, L3 = acid-soluble, L4a = Mn-oxides, L4b = amorphous Fe-oxides, L4c = crystalline Fe-oxides, L5 = oxidizable) and the residual fraction (L6 = residual). Details on the reactants and on the physico-chemical parameters of each step are indicated in table 1. After each step of the SEP-L, extracts are filtrated trough a 0.45 µm HLVP filter. Filtrates are transferred in polypropylene containers previously washed with 2% HNO₃. The sum of the 7 non-residual fractions (L1 to L5) is the labile fraction, namely L-F_{lab}. Following each step of both procedures, the solutions were stored at 4°C until chemical analysis.

On the residue as well on the bulk sample, a four acid digestion procedure in the Ecolab cleanroom are applied, as described in table 1. The reference soil SRM-2709a is also digested using the same procedure.

b) Certified reference sediment

Single and sequential extractions are performed on the certified reference material BCR-701. This material has been collected from Lake Orta (Piemonte, Italy), which is known for serious metal contamination due to industrial discharges (Provini and Gaggino 1986, Baudo *et al.* 1989). Details on the preparation and the certification of the BCR-701 sediment are found in Pueyo *et al.* (2001) and Quevauviller (2002). Certified concentrations of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn for each step of the SEP-R are given in table 2. Certified concentrations in the residue and the bulk sample, obtained after aqua regia extraction, are indicated in Pueyo *et al.* (2001).

c) Chemical analysis

Major and trace element content (Al, Ca, Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) of leachates from the single extractions and the SEP-L are carried out using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES; Varian Vista-MPX). The quality control of ICP-AES analyses is assessed by the analysis of blank reagents and calibration standards, prepared with commercially available solutions (Varian standard solutions). Accuracy of ICP-AES measurements is determined with various certified reference materials (Rousseau *et al.* 2009, Gabelle *et al.* 2012, Hamdoun *et al.* 2015). The detection limits range from 0.09 $\mu\text{g.L}^{-1}$ to 8 $\mu\text{g.L}^{-1}$, depend on the element:

Major element (Al, Ca, Fe and Mn) content of supernatants from the SEP-R are analyzed by ICP-OES (Thermo IRIS INTREPID II XDL), while trace elements (Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) are determined from ICP-MS (Perkin-ELMER ELAN 6000) analyses. During the ICP-MS analyses, an internal standard, $^{115}\text{In}/^{187}\text{Re}$ of known concentration is added to all samples to correct the analyzer deviation. The detection limits vary around 0.2 mg.L^{-1} for ICP-OES and 0.01 $\mu\text{g.L}^{-1}$ for ICP-MS, depend on the element. The accuracy of the ICP-MS measurements is checked using natural river water (SLRS-5) (Yeghicheyan *et al.* 2013) and the measurement errors are typically lower than 5 %. All blanks were negligible (less than 10^{-4} mg.kg^{-1}).

The trace element content (Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) of the leachates from the digestion of the bulk samples of BCR-701 and SRM 2709a are also analyzed both by ICP-AES and by ICP-MS in order to check the consistency between the two measurement techniques. The comparison is shown in the Supplementary Material (see table SI-1). The obtained concentrations are much closed for all the analyzed trace elements.

III- Results and discussion

Results of total metal concentrations are given in table 2.

1- Accuracy of the sequential extractions and of the bulk sample dissolution

Most of the total concentrations are higher than the previous published data (Kubová *et al.* 2004), due to a better digestion of clays, as suggested by the strong increase of the total concentration of Al (see table 2). A better mineralization of the silicate minerals is also expected.

An internal check is secondly performed by comparing the bulk total concentrations of the target elements and the sum of the sequential fractions (see table 2). The percentages of recovery of all studied elements, i.e. Al, Ca, Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, range from 85 % to 115 % for both procedures, indicating the results were reliable considering the uncertainties (table 2). The accuracy of the extraction procedure for SEP-R is additionally confirmed by the analyze of CRM BCR-701 (table 3).

2- Comparison of the labile fractions extracted by the four procedures

The so-called labile fraction is supposed to represent the potentially mobile fraction of a specific element, if changes in the environment occur (Leleyter and Baraud 2005). In the leachates from the two sequential procedures and from the two single extractions, the so-called labile fraction is expressed by percentage values, which correspond to the ratio between the metal concentrations analyzed in the leachate and the total content determined in the bulk sample. Thus, for the sequential extraction, the percentage of the operationally defined “labile fraction”, namely $R-F_{lab}$ and $L-F_{lab}$, is the sum of respectively the three (SEP-R) and the seven fractions (SEP-L). The figure 1a compares the percentages of labile fractions from the four extraction procedures for the target elements.

The dilute HCl single extraction gives similar results as the amount obtained using the sum of all three steps of the SEP-R for Ca, Cu, Cr, Ni and Zn. Same results were previously found by Kubova *et al.* (2004, 2008). However, Sutherland *et al.* (2004) showed that the 0.5 M HCl single leach can be more aggressive than the SEP-R, as it is the case here for Mn and Al. On the contrary, Madrid *et al.* (2007) concluded that dilute HCl was not a viable alternative to the SEP-R for the estimation of the potential mobility and extractability of trace elements in urban soils. These authors also concluded that only a small proportion of the metals accessible to the SEP-R reagents were likely to be soluble in EDTA, as it appears here for Pb, Ni and Fe.

Among the major elements, Al is poorly mobilized by the four procedures ($\leq 10\%$), indicating that the major part of Al remains trapped in the residual fraction since the reagents do not

affect the alumino-silicate lattices (Leleyter and Probst 1999a, Sutherland 2002, Leleyter and Baraud 2005). Fe is also poorly extracted by both single extractions ($< 3\%$), confirming that the dissolution of Fe-oxides by HCl or EDTA is limited. On the contrary, the percentage of extracted Fe strongly increases for the sequential procedures (from 13% (SEP-R) to 28% (SEP-L)) with respect to the single leaches. The percentages of extracted Ca are similar between the four procedures (from 49% to 53%). The extracted percentage of Mn is relatively comparable between EDTA-F_{lab} and R-F_{lab} ($48\% \pm 2\%$ and $40\% \pm 0.4\%$ respectively), but is much lower in respect of both other procedures ($60\% \pm 8\%$ and $57\% \pm 1\%$ for HCl-F_{lab} and L-F_{lab} respectively).

Concerning the trace elements, three groups can be identified, depending on their behavior with regard to the leaching procedures: (1) the percentages of Zn, Cr and Cu extracted are higher in L-F_{lab} than in the other labile fractions HCl-F_{lab}, EDTA-F_{lab} and R-F_{lab}, which also show similar extraction rates, depending on the element; (2) Pb is better extracted by SEP-R (R-F_{lab} = $75\% \pm 1\%$) than by the others procedures (around 30% for the three other procedures); and (3) The percentage of Ni extracted is similar in HCl-F_{lab} and R-F_{lab} ($45\% \pm 7\%$ and $40\% \pm 1\%$ respectively), but is lower compared with the value of L-F_{lab} ($78 \pm 2\%$), whereas only $23 \pm 1\%$ is extracted by EDTA.

HCl and EDTA similarly extract the trace elements except Ni. According to Sahuquillo *et al.* (2003), the higher extraction of Ni by HCl than by EDTA could be due to the acidity of HCl that increases its extractability. The lower extractability of Mn and Al by EDTA suggests that the Al-, Fe- and Mn-oxides are less affected by this reactant than by HCl.

Acids are supposed to leach elements associated to carbonates and oxides (Juste 1989, Baize 1997). The acid role on the extraction was evaluated by comparing the 0.5 mol.l^{-1} HCl extraction and the sums of the acido-soluble and the reducible steps of the sequential extractions (respectively R1 + R2 for SEP-R and L1 + L2 + L3 + L4a + L4b + L4c for SEP-L) (figure 1b). The three procedures give similar results for Ca only. Similar quantities of Al, Mn, Cr, Pb and Zn are leached by 0.5 mol.l^{-1} HCl and by the total acido-soluble + reducible steps of SEP-L. Ni and Cu are better extracted in the SEP-L, maybe due to the absence or the low level of dissolution of the crystalline Fe-oxides in the HCl-leach procedure. The SEP-R gives the lowest values for all the trace elements, except for Pb.

EDTA is expected to leach elements from oxides and organic matter (Juste 1989, Baize 1997) or from acido-soluble and oxidizable fractions (Ure *et al.* 1995). However, as previously shown by Leleyter and Baraud (2005) on French river sediments, no match is found from the comparison of trace elements extracted by 0.05 mol.l⁻¹ EDTA single leach and by the sums of the reducible and the oxidizable fractions (respectively R2 + R3 for SEP-R and L4a + L4b+ L4c + L5 for SEP-L), except for Zn and Cu in SEP-L and Cr and Cu in SEP-R (figure 1c). Similarly, no match is found from the comparison between the 0.05 mol.l⁻¹ EDTA single leach and the sums of the acido-soluble and the oxidizable fractions (respectively R1 + R3 for SEP-R and L1 + L2+ L3 + L5 for SEP-L) except for Ni and Pb in for SEP-L and Cr for SEP-R (figure 1d). According to Sahuquillo *et al.* (2003), the high extractability of Cu by 0.05 mol.l⁻¹ EDTA can be explained by its high complexation constant with EDTA (log K = 17.8) and by its remobilization from the complexation of Fe from oxides and hydroxides and organic matter with EDTA. Moreover, the quantities of Ca and Mn extracted by EDTA confirm that the water-soluble, the exchangeable and the acido-soluble fractions are also leached by this reactant.

Finally, the comparison between the sum of various fractions from SEP and those from single leach procedure give different results, whatever the procedure or the considered element. This observation agrees with the finding of the studies of Leleyter and Baraud (2005) and Leleyter *et al.* (2012). The procedure of SEP-L is more efficient than the other three ones for all elements except for Pb.

Calculation of the coefficient of variation (CV) of the four labile fractions underlines that both sequential extraction procedures are very reproducible, since the values of CV range from 1 to 7 %, depending on the elements (see Supplementary Material, tables SI-2 and SI-3). On the contrary, the CV values of both single leach procedures are slightly higher since the values range from 7 to 17 % depending on the element. The CV value of iron is particularly high in the HCl single leach procedure only (36 %), involving a heterogeneity of the distribution of this element in the sampled aliquots.

3- Comparison between the geochemical partitioning of elements determined from both sequential extraction procedures

In order to investigate the differences found between the total labile fractions of both sequential extraction procedures, a comparison of each fraction is performed. However, when comparing both sequential extraction procedures, equivalent fractions need to be defined as

the SEP-R comprises four steps compared to eight steps in the SEP-L. The matches between both procedures are $R1 = L1 + L2 + L3$, $R2 = L4a + L4b + L4c$ and $R3 = L5$ (table 1).

a) Acido-soluble fraction

The comparison between both acido-soluble fractions ($R1 = L1 + L2 + L3$) determined from the sequential extractions is given in figure 2. The coefficients of variation range from 1 to 13 %, depending on the considered element (see Supplementary Information, table SI-3). It underlines the reproducibility of the total acido-soluble step whatever the considered procedure. Two groups of elements are noticed: (1) element with similar extracted percentages by the both procedures, i.e. Al, Cr, Mn, Fe, Zn and Ni – partly due to the low extractability (<3 %) for Al, Fe and Cr – and (2) elements (Cu and Pb) better extracted by the SEP-L (around 25 ± 1 %) than by the SEP-R (12 % and 1 % respectively for Cu and Pb).

Generally, the exchangeable step of a sequential extraction procedure is based on the replacement of an exchangeable cation, located in the clay minerals interlayer space, by another from a chemical reactant, which has to be a polyvalent cation to optimize this exchange. In the SEP-R, the cation used is oxonium (H_3O^+), which is a really poor exchangeable cation contrary to the bivalent ions Mg^{2+} , used in the other procedure. Thus, it be expected that the SEP-R exchangeable fraction is underestimated. Moreover in this procedure, the water soluble, the exchangeable and the acido-soluble fractions are extracted at the same step with a lower concentration of reagent than SEP-L. The dissolution of the carbonate fraction was probably not complete in SEP-R, as shown by the relative decrease of the percentage of Ca extracted in SEP-R compared to SEP-L, explaining the lowest concentrations encountered in this procedure for Pb and Cu. Sukolwski *et al* (2006) and Dodd *et al* (2000) found that the first step of SEP-R failed to completely leached the carbonate fraction of a high carbonates content sample. Alternatively, another assumption would be that sodium acetate of the SEP-L could also remove metals present in forms other than exchangeable or carbonate-bound. Indeed, Hanahan *et al* (2004) found that 1 M Na-acetate, pH 5, released metal associated with hydroxide minerals.

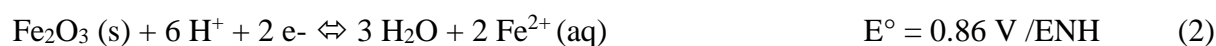
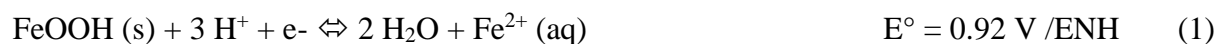
b) Reducible fraction

The comparison between both reducible fractions ($R2 = L4a + L4b+L4c$) determined from the sequential extractions is given in figure 2b. The coefficients of variation range from 1 to 9 %, depending on the considered element. It underlines the reproducibility of the total reducible step except for Pb for SEP-L (see Supplementary Information, table SI-3). The percentages

extracted by the SEP-L are on average 2 to 6 times higher than those from the other procedure for all elements except for Ca and Pb.

The percentage of Fe and Mn extracted by the reducible fraction of the SEP-L are 21 % ± 1 % and 33 % ± 3 %, respectively, but significantly lower (11 % and 14 %) for the SEP-R reducible step, which shows the lower efficiency of the dissolution of the Mn- and Fe-oxides. The sum of Fe and Mn extracted at the Mn-oxides and the amorphous Fe-oxides fraction in the SEP-L are 13.7 % ± 0.2 % and 26 % ± 1 %, respectively. The percentage of amorphous Fe extracted is comparable to that obtained from the SEP-R, but a lower dissolution of the amorphous Al and Mn-oxides is highlighted.

The reducible step from SEP-R is realized at the room temperature. Crystalline Fe-oxides are probably only poorly or not dissolved, even considering the low pH of this step. Indeed, hydroxylammonium is a powerful reducing agent and a perfect reagent to reduce insoluble Mn IV to soluble Mn²⁺. Thus, this reactant has proved its efficiency to mineralize manganese oxides. However, in soft experimental conditions, this reagent is not efficient to mineralize iron oxides, like goethite (1) or hematite (2), characterized by a lower standard potential than Mn-oxides:



Leleyter and Probst (1999a) measured the leached Fe percentage during an oxide leaching procedure (NH₂OH.HCl 0.1 M, pH = 3.5, 30 min) performed on four different iron oxides: a synthetic hematite black powder from Schering A.G. Berlin, a natural goethite ochre powder from Atlantis II, carrot 1032 VIII 1-6, a natural mix hematite and goethite orange powder from Atlantis II, carrot 1032 XI 75-80 and a synthetic hematite red powder from Merck. For all these oxides, this percentage is equal to zero, confirming the low efficiency of this reagent in the dissolution of Fe-oxides. However, the reducing power of this reactant could be performed in more extreme conditions (such as heating or decrease of the pH), but those conditions provoke the partial dissolution of clayey minerals (Robbins *et al.* 1982) and a potential overestimation of the extracted percentages. Finally, the increase of the percentages of Cr, Cu, Ni and Zn extracted at the reducible step of SEP-L can be probably explained by the combination of the reactants used and by the division of the reducible fraction into three distinct steps, allowing the increase the efficiency of the dissolution of amorphous and

crystalline oxides. Thus, Leleyter and Probst (1999a) found that the leached Fe percentage by the reducible step of SEP-L extracted from 73 to 97 % of the synthetic iron oxides (see above). Additionally, Davidson *et al.* (2004) found that the substitution of the hydroxylammonium chloride by ammonium oxalate at the step 2 of the SEP-R step allowed an increase of the extracted Fe- and Cu- and also Zn-content. It was explained by the ability of ammonium oxalate to liberate iron and related elements from mineralogical phases which, would be classed, under the SEP-R scheme, as part of the residual fraction. On the contrary, the SEP-R probably leads to an underestimation of elements associated with the reducible phase and a potential overestimation of the residue.

Contrary to the others elements, Ca and Pb are relatively better extracted by the reducible fraction of SEP-R than by the same fraction of SEP-L. Considering the assumption that (1) carbonates were not totally dissolved during the acido-soluble step of SEP-R and (2) no Pb was removed from hydroxides during the acido-soluble step of the SEP-L, a part of Ca and Pb released at the reducible step of SEP-R could actually come from the dissolution of the previously little or no affected acido-soluble mineral, due to the low pH of this step (1.5). The comparison between the sum of the acido-soluble and the reducible fractions of both sequential procedures is consistent with this assumption for calcium (figure 1b). On the contrary, it involves that the SEP-R extracted over 40 % of lead compared with the SEP-L, but also compared with both single leach procedures (HCl and EDTA). The particular case of lead will be discussed further in this study.

c) Oxidizable fraction

The comparison of the percentages extracted by the both procedures (R3 compared to L5) is given in figure 2c. The percentages of Cr, Cu, Ni and Pb, leached from the oxidizable phase, are significantly higher in the SEP-R than in the SEP-L. The coefficients of variation range from 1 to 12 %, depending on the considered element. It underlines the reproducibility of the oxidizable step except, once again, for lead, which shows the highest CV value, i.e. 39 %, for the SEP-L (see Supplementary Information, table SI-3).

Sahuquillo *et al.* (2003) highlighted a decrease of the oxidizable fraction of the reference material CRM-601 between the first (from Quevauviller *et al.* 1994) and the modified (from Rauret *et al.* 1999) standardized sequential procedure, for Cr, Cu, Pb and into a lesser extent, Ni. Indeed, in the modified procedure, the decrease of the oxidizable fraction is associated with an increase of the reducible one, involving two potential assumptions. The first one is the

decrease of the re-adsorption phenomena in the reducible step, previously occurring in the procedure from Quevauviller *et al.* (1994). This decrease of the re-adsorption would lead to an overestimation of the oxidizable fraction of this procedure. Conversely, the second assumption is the increase of the specificity of the extraction in the SEP-R, thus limiting the subsequent dissolution of the Fe-oxides in the oxidizable phase of the procedure from Quevauviller *et al.* (1994). Following this assumption, this fraction was previously only partially digested during the reducible step. A similar trend was observed in this study, i.e. an increase of the reducible fraction in the SEP-L associated with a decrease of the oxidizable one, compare to the SEP-R, for the same elements. As an example, the extracted percentage of Cr and Cu of the reducible fraction are 46 % and 67 % and 8% and 48 %, in the SEP-L and SEP-R respectively. On the contrary, these values are 16 % and 8 % and 38 % and 17 % in the oxidizable fraction of the SEP-L and SEP-R respectively. Assuming that the low pH (1.5) of the reducible fraction of the SEP-R prevent re-adsorption processes involving further overestimation of the following step, one explanation could be that the Fe-oxides, only partially dissolved in the reducible step of the SEP-R, are further dissolved in the oxidizable one. The comparison between the sum of the oxidizable and the reducible fractions of both procedures are similar and thus let us confident with this assumption (figure 1c).

Alternatively, the increase of the extracted percentage of Cu during the reducible fraction of the SEP-L could be due to an over-estimation of the reducible fraction. Indeed, copper oxalate complex formation is relatively easy. Thus, these complexes could remove copper from the oxidizable phases (Slavek and Pickering 1986, Benitez and Dubois 1999, Davidson *et al.* 2004). Other assumptions could involve (1) re-adsorption phenomena occurring in the oxidizable step of the SEP-L, (2) a lower ability of this procedure to extract the elements located in this fraction, according to Alborés *et al.* (2000), or (3) a premature extraction of organically-bound metals from the exchangeable fraction, as found by Ariza *et al.* (2000) for the four step Tessier procedure (Tessier *et al.* 1979).

4- Contribution of single and sequential leach procedures on the understanding of labile Pb behavior

Contrary to the others, lead is the only element showing a preferential extraction by the SEP-R (table 4). It could be involve that lead re-adsorption and/or co-precipitation phenomena occurred in the other procedures. Davidson *et al.* (2004) used 0.2 mol.l⁻¹ of ammonium oxalate instead of 0.5 mol.l⁻¹ hydroxylammonium hydrochloride, for an identical pH value of 1.5. It decreased the proportions of Ca and Pb released, at the reducible step performed on the

certified lake sediment CRM-601. According to these authors, a rapid precipitation of analytes oxalates from the solution is the most likely assumption explaining the decrease found in the SEP-L. Additionally, Sahuquillo *et al.* (1999) also found that the replacement of hydroxylammonium chloride by ammonium hydrogen oxalate and oxalic acid induced the precipitation of insoluble Pb salts, in particular in presence of Ca. Thus, similar explanation could be expected in our study. The relatively low solubility of Pb oxalate and the high amount of lead present in the extract, as deduced from the SEP-R procedure, could induce the precipitation of lead oxalate from solution (Pickering 1986, Benitez and Dubois 1999, Gleyzes *et al.* 2002, Davidson *et al.* 2004). It is consistent with the fact that no Ca is found in the extracts corresponding to the oxalate steps, i.e. L4b and L4c (see table 1 and Supplementary Material, table SI-2). However, contrary to our study, Davidson *et al.* (2004) noticed the dissolution of Pb oxalate complexes after the peroxide treatment and a total Pb labile fraction that remained the same between the standardized and the oxalate procedure. These important differences suggest that the SEP-L oxidizable step did not efficiently dissolve the Pb-oxalate precipitate, maybe due to the higher sample: reagent ratio (table 1).

The total labile fraction of Pb is also higher in the SEP-R than in both single leach procedures. In the case of 0.5 mol.l^{-1} HCl, the low percentage of Pb extracted could be explained by Pb re-adsorption and redistribution processes. Indeed, PbCl_2 precipitation phenomenon were already observed by Wei *et al.* (2005), by XAS analysis. They reported that, during a 0.1 mol.l^{-1} HCl extraction, the main part of lead is converted into precipitated PbCl_2 . They concluded that estimating the level of metals uptake by plant material using 0.1 mol.l^{-1} HCl, can underestimate Pb uptake because lead cations readily reacted with chloride to form PbCl_2 precipitates, which are only poorly soluble in dilute acid or water. In the case of 0.05 mol.l^{-1} EDTA leach procedure, Kim *et al.* (2003) found that major cations like Fe and trace element like Cu and Zn potentially compete with lead for EDTA ligand sites. Moreover, according to this study, the occlusion of Pb on Fe oxides and the type of Pb species can affect the Pb extraction efficiency. On the contrary, Leleyter *et al.* (2012) assumed that 0.05 mol.l^{-1} EDTA extraction was the best suited method to estimate the Pb mobility, compared to HCl and SEP-L for various soils and sediments.

Alternatively, the better extraction of Pb by the reducible step of SEP-R could be explained by the specific physico-chemical parameters of its reducible step. The increase of the concentration of the hydroxylammonium hydrochloride, from 0.1 mol.l^{-1} (in the original standardized BCR procedure) to 0.5 mol.l^{-1} (in the modified one), led to an increase up to

30 % of the percentage of Pb extracted (Rauret *et al.* 1999, Sahuquillo *et al.* 2003). On the contrary, the concentration of the reactants used in the different steps of the reducible fraction of the SEP-L is 0.2 mol.L⁻¹ only. Moreover, the pH value of the reducible step is 1.5 for the SEP-R and 3.5 to 2.3 for the SEP-L; this lower pH could also explain better extractability of Pb by SEP-R, as suggested by Sahuquillo *et al.* (1999), since the extractability of lead is sensitive to a decrease of pH.

IV- Conclusions

The aim of this study was the comparison between the potential availability and the partitioning of Cr, Cu, Zn, Ni and Pb, thanks to four leaching procedures commonly found in the literature, i.e. two single (0.5 mol.l⁻¹ HCl and 0.05 mol.l⁻¹ EDTA) and two sequential (from Rauret *et al.* 1999 and from Leleyter and Probst 1999a) extractions. The procedures were all performed on the reference lake sediment CRM-701, commonly used to assess the accuracy of the modified standardized procedure of Rauret *et al.* (1999). Major elements like Al, Ca, Fe and Mn were also studied in order to investigate the selectivity of the four used procedures.

Similar percentages of Cr, Cu, Pb and Zn are extracted by both single leach procedures, but the dissolved phases are probably not the same, as suggested by the difference between the percentages of Al and Mn extracted. Thus, 0.5 mol.l⁻¹ HCl could be more efficient than 0.05 mol.l⁻¹ EDTA to remove trace elements from the reducible phase. The comparison between the single leaching procedures and the sum of various steps of the two sequential extraction procedures indicate that all the operationally defined fractions are impacted by dilute HCl and 0.05 mol.l⁻¹ EDTA extractions. Thus, it is difficult to associate the amount of trace elements extracted by one or the other single reactant, to one particular mineralogical fraction. As a whole, the SEP-L appears more extractive and efficient than the standardized procedure for all elements excepted lead, probably due to a better extraction of the exchangeable fraction, to a better dissolution of the acido-soluble phase and a better dissolution of the amorphous and crystalline Fe-oxides.

On the contrary, Pb is better extracted only in SEP-R (i.e 75 %) compared to the others three procedures. These ones show similar amount of extracted Pb (ranging from 27 to 30 %). Two assumptions could lead to this statement. The first one could involve co-precipitation and/or low-extraction processes occurring in the three others procedures. The second one could be that associated with the particular physico-chemical properties of the reducible phase of SEP-

R (i.e. low pH and strong reactant concentration). These conditions could induce an extraction of Pb previously retained in the residual phase, and thus an overestimation of the true availability of Pb. However, Pb precipitation with the Cl⁻ ions, in the 0.5 mol.l⁻¹ HCl single leaching, and with the ammonium hydrogen oxalate and the oxalic acid, in the procedure of Leleyter and Probst, could favor the first assumption.

Finally, Ca and, in a lesser extent Cr, are the only elements showing close availabilities by the four procedures. SEP-L seems the more suitable method to estimate the potential availability of Cu, Ni and Zn whereas SEP-R could be more adapted to estimate the Pb availability. However, the choice of the procedure and of the reactants must be previously deduced from the physico-chemical properties of the sample and the aim of the study. A mineralogical characterization of the residual phase could help to understand if co-precipitation phenomena have occurred in the procedure of Leleyter and Probst (1999a) or during the 0.5 mol.l⁻¹ HCL single leach, explaining the difference of the Pb labile fractions between the procedures.

V- References

- Abd El-Azim, H., and Kh. M. El-Moselhy. 2005. "Determination and Partitioning of Metals in Sediments along the Suez Canal by Sequential Extraction." *Journal of Marine Systems* 56 (3–4): 363–74. doi:10.1016/j.jmarsys.2004.12.001.
- Alborés, A. Fernández, B. Pérez Cid, E. Fernández Gómez, and E. Falqué López. 2000. "Comparison between Sequential Extraction Procedures and Single Extractions for Metal Partitioning in Sewage Sludge Samples." *Analyst* 125 (7): 1353–57. doi:10.1039/B001983F.
- Ariza, JL Gómez, I. Giraldez, D. Sanchez-Rodas, and E. Morales. 2000. "Selectivity Assessment of a Sequential Extraction Procedure for Metal Mobility Characterization Using Model Phases." *Talanta* 52 (3): 545–54.
- Aubert, Dominique, Anne Probst, and Peter Stille. 2004. "Distribution and Origin of Major and Trace Elements (particularly REE, U and Th) into Labile and Residual Phases in an Acid Soil Profile (Vosges Mountains, France)." *Applied Geochemistry* 19 (6): 899–916. doi:10.1016/j.apgeochem.2003.11.005.
- Baize, Denis. 1997. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*. Editions Quae.
- Baudo, R., L. Amantini, F. Bo, R. Cenci, P. Hannaert, A. Lattanzio, G. Marengo, and H. Muntau. 1989. "Spatial Distribution Patterns of Metals in the Surface Sediments of Lake Orta (Italy)." *The Science of the Total Environment* 87-88: 117–28.
- Benitez, L.-Norberto, and Jean-Pascal Dubois. 1999. "Evaluation of Ammonium Oxalate for Fractionating Metallic Trace Elements in Soils by Sequential Extraction." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 75 (3): 261–73. doi:10.1080/03067319908047315.
- Bur, T., J. L. Probst, M. N'guessan, and A. Probst. 2009. "Distribution and Origin of Lead in Stream Sediments from Small Agricultural Catchments Draining Miocene Molassic Deposits (SW France)." *Applied Geochemistry* 24 (7): 1324–38. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.04.004.
- Camizuli, E., F. Monna, A. Bermond, N. Manouchehri, S. Besançon, R. Losno, F. van Oort, et al. 2014. "Impact of Historical Mining Assessed in Soils by Kinetic Extraction and Lead Isotopic Ratios." *Science of The Total Environment* 472: 425–36. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.10.103.
- Cecchi, M., C. Dumat, A. Alric, B. Felix-Faure, P. Pradere, and M. Guiresse. 2008. "Multi-Metal Contamination of a Calcic Cambisol by Fallout from a Lead-Recycling Plant." *Geoderma*,

- Antarctic Soils and Soil Forming Processes in a Changing Environment, 144 (1–2): 287–98. doi:10.1016/j.geoderma.2007.11.023.
- Chao, T. T. 1984. “Use of Partial Dissolution Techniques in Geochemical Exploration.” *Journal of Geochemical Exploration* 20 (2): 101–35. doi:10.1016/0375-6742(84)90078-5.
- da Silva, Ivone S, Gilberto Abate, Jaim Lichtig, and Jorge C Masini. 2002. “Heavy Metal Distribution in Recent Sediments of the Tietê-Pinheiros River System in São Paulo State, Brazil.” *Applied Geochemistry* 17 (2): 105–16. doi:10.1016/S0883-2927(01)00086-5.
- Davidson, Christine M., Ailsa L. Duncan, David Littlejohn, Allan M. Ure, and Louise M. Garden. 1998. “A Critical Evaluation of the Three-Stage BCR Sequential Extraction Procedure to Assess the Potential Mobility and Toxicity of Heavy Metals in Industrially-Contaminated Land.” *Analytica Chimica Acta* 363 (1): 45–55.
- Davidson, Christine M, Andrew S Hursthouse, Donna M Tognarelli, Allan M Ure, and Graham J Urquhart. 2004a. “Should Acid Ammonium Oxalate Replace Hydroxylammonium Chloride in Step 2 of the Revised BCR Sequential Extraction Protocol for Soil and Sediment?” *Analytica Chimica Acta* 508 (2): 193–99. doi:10.1016/j.aca.2003.11.076.
- Dodd, J., D. J. Large, N. J. Fortey, A. E. Milodowski, and S. Kemp. 2000. “A Petrographic Investigation of Two Sequential Extraction Techniques Applied to Anaerobic Canal Bed Mud.” *Environmental Geochemistry and Health* 22 (4): 281–96.
- El Azzi, D., J. Viers, M. Guisresse, A. Probst, D. Aubert, J. Caparros, F. Charles, K. Guizien, and J. L. Probst. 2013. “Origin and Fate of Copper in a Small Mediterranean Vineyard Catchment: New Insights from Combined Chemical Extraction and $\delta^{65}\text{Cu}$ Isotopic Composition.” *Science of The Total Environment* 463–464 (October): 91–101. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.05.058.
- Filgueiras, A.V., I. Lavilla, and C. Bendicho. 2002. “Chemical Sequential Extraction for Metal Partitioning in Environmental Solid Samples.” *Journal of Environmental Monitoring* 4: 823–57.
- Gabelle, C., F. Baraud, L. Biree, S. Gouali, H. Hamdoun, C. Rousseau, E. van Veen, and L. Leleyter. 2012. “The Impact of Aluminium Sacrificial Anodes on the Marine Environment: A Case Study.” *Applied Geochemistry* 27 (10): 2088–95. doi:10.1016/j.apgeochem.2012.07.001.
- Gaiero, D. M., J. -L. Probst, P. J. Depetris, S. M. Bidart, and L. Leleyter. 2003. “Iron and Other Transition Metals in Patagonian Riverborne and Windborne Materials: Geochemical Control and Transport to the Southern South Atlantic Ocean.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (19): 3603–23. doi:10.1016/S0016-7037(03)00211-4.
- Giancoli Barreto, Sonia R., Jorge Nozaki, Elisabeth De Oliveira, Virgilio F. Do Nascimento Filho, Pedro Henrique A. Aragão, Ieda S. Scarminio, and Wagner J. Barreto. 2004. “Comparison of Metal Analysis in Sediments Using EDXRF and ICP-OES with the HCl and Tessie Extraction Methods.” *Talanta* 64 (2): 345–54. doi:10.1016/j.talanta.2004.02.022.
- Gismera, M. Jesús, Javier Lacal, Pilar da Silva, Rosario García, M. Teresa Sevilla, and Jesús R. Procopio. 2004a. “Study of Metal Fractionation in River Sediments. A Comparison between Kinetic and Sequential Extraction Procedures.” *Environmental Pollution* 127 (2): 175–82. doi:10.1016/j.envpol.2003.08.004.
- Gismera, M. Jesús, Javier Lacal, Pilar da Silva, Rosario García, M. Teresa Sevilla, and Jesús R. Procopio. 2004b. “Study of Metal Fractionation in River Sediments. A Comparison between Kinetic and Sequential Extraction Procedures.” *Environmental Pollution* 127 (2): 175–82. doi:10.1016/j.envpol.2003.08.004.
- Gleyzes, Christine, Sylvaine Tellier, and Michel Astruc. 2002. “Fractionation Studies of Trace Elements in Contaminated Soils and Sediments: A Review of Sequential Extraction Procedures.” *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21 (6): 451–67.
- Hamdoun, H., E. Van-Veen, B. Basset, M. Lemoine, J. Coggan, L. Leleyter, and F. Baraud. 2015. “Characterization of Harbor Sediments from the English Channel: Assessment of Heavy Metal Enrichment, Biological Effect and Mobility.” *Marine Pollution Bulletin* 90 (1-2): 273–80. doi:10.1016/j.marpolbul.2014.10.030.
- Hanahan, C. 2004. “Dissolution of Hydroxide Minerals in the 1 M Sodium Acetate, pH 5, Extracting Solution in Sequential Extraction Schemes.” *Environmental Geology* 45 (6): 864–68. doi:10.1007/s00254-003-0946-3.

- Juste, C. 1989. "Mobilité et Biodisponibilité Des Oligo-éléments." In *Les Oligo-éléments et Le Sol, 2e Journées de L'analyse de Terre*, Frontières, 5–15. GEMAS.
- Kim, Chulsung, Yongwoo Lee, and Say Kee Ong. 2003. "Factors Affecting EDTA Extraction of Lead from Lead-Contaminated Soils." *Chemosphere* 51 (9): 845–53. doi:10.1016/S0045-6535(03)00155-3.
- Kubová, Jana, Peter Matúš, Marek Bujdoš, Ingrid Hagarová, and Ján Medved'. 2008. "Utilization of Optimized BCR Three-Step Sequential and Dilute HCl Single Extraction Procedures for Soil-plant Metal Transfer Predictions in Contaminated Lands." *Talanta* 75 (4): 1110–22. doi:10.1016/j.talanta.2008.01.002.
- Kubová, J., V. Streško, M. Bujdoš, P. Matúš, and J. Medved'. 2004. "Fractionation of Various Elements in CRMs and in Polluted Soils." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 379 (1): 108–14. doi:10.1007/s00216-004-2505-5.
- Kuo, S., M. S. Lai, and C. W. Lin. 2006. "Influence of Solution Acidity and CaCl₂ Concentration on the Removal of Heavy Metals from Metal-Contaminated Rice Soils." *Environmental Pollution* 144 (3): 918–25. doi:10.1016/j.envpol.2006.02.001.
- Leleyter, L., and F. Baraud. 2006. "Selectivity and Efficiency of the Acido-Soluble Extraction in Sequential Extraction Procedure." *International Journal of Soil Science* 1 (2): 168–70.
- Leleyter, L., and J. L. Probst. 1999a. "A New Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Elements in River Sediments." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 73 (2): 109–28.
- Leleyter, Lydia, and Fabienne Baraud. 2005. "Évaluation de la mobilité des métaux dans les sédiments fluviaux du bassin de la Vire (Normandie, France) par extractions simples ou séquentielles." *Comptes Rendus Geoscience* 337 (6): 571–79. doi:10.1016/j.crte.2005.01.001.
- Leleyter, Lydia, Jean-Luc Probst, Robert Rouault, Jean Samuel, Pedro Depetris Jefferson Mortatti and Souad Haida. 1999b. "Distribution Des Terres Rares Dans Les Sédiments Fluviaux: Fractionnement Entre Les Phases Labiles et Résiduelles." *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences*, no. 329: 45–52.
- Leleyter, Lydia, Christelle Rousseau, Laetitia Biree, and Fabienne Baraud. 2012. "Comparison of EDTA, HCl and Sequential Extraction Procedures, for Selected Metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in Soils, Riverine and Marine Sediments." *Journal of Geochemical Exploration* 116-117 (May): 51–59. doi:10.1016/j.gexplo.2012.03.006.
- Madrid, F., R. Reinoso, M.C. Florido, E. Díaz Barrientos, F. Ajmone-Marsan, C.M. Davidson, and L. Madrid. 2007. "Estimating the Extractability of Potentially Toxic Metals in Urban Soils: A Comparison of Several Extracting Solutions." *Environmental Pollution* 147 (3): 713–22. doi:10.1016/j.envpol.2006.09.005.
- McCready, S., G. F. Birch, and S. E. Taylor. 2003. "Extraction of Heavy Metals in Sydney Harbour Sediments Using 1M HCl and 0.05M EDTA and Implications for Sediment-quality Guidelines." *Australian Journal of Earth Sciences* 50 (2): 249–55. doi:10.1046/j.1440-0952.2003.00994.x.
- Menzies, Neal W., Michael J. Donn, and Peter M. Kopittke. 2007. "Evaluation of Extractants for Estimation of the Phytoavailable Trace Metals in Soils." *Environmental Pollution* 145 (1): 121–30. doi:10.1016/j.envpol.2006.03.021.
- N'Guessan, Y.M., J.L. Probst, T. Bur, and A. Probst. 2009. "Trace Elements in Stream Bed Sediments from Agricultural Catchments (Gascogne Region, S-W France): Where Do They Come From?" *Science of The Total Environment* 407 (8): 2939–52. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.12.047.
- Pickering, W. F. 1986. "METAL ION SPECIATION -SOILS AND SEDIMENTS (A REVIEW)." *Ore Geology Reviews* 1: 83–146.
- Provini, A., and G. F. Gaggino. 1986. "Depth Profiles of Cu, Cr, and Zn in Lake Orta Sediments (Northern Italy)." In *Sediments and Water Interactions*, edited by Peter G. Sly, 167–74. Springer New York. http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4612-4932-0_15.
- Pueyo, M., G. Rauret, D. Lück, M. Yli-Halla, H. Muntau, Ph. Quevauviller, and J. F. López-Sánchez. 2001. "Certification of the Extractable Contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a Freshwater Sediment Following a Collaboratively Tested and Optimised Three-Step Sequential Extraction Procedure." *Journal of Environmental Monitoring* 3 (2): 243–50. doi:10.1039/b010235k.

- Quevauviller, Ph. 2002. "Operationally-Defined Extraction Procedures for Soil and Sediment Analysis. Part 3: New CRMs for Trace-Element Extractable Contents." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21 (11): 774–85. doi:10.1016/S0165-9936(02)01105-6.
- Quevauviller, Ph, G. Rauret, H. Muntau, A.M. Ure, R. Rubio, J.F. Lopez Sanchez, H.D. Fielder, and B. Griepink. 1994. "Evaluation of a Sequential Extraction Procedure for the Determination of Extractable Trace Metal Contents in Sediments." *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 349: 808–14.
- Quevauviller, P., G. Rauret, H. Muntau, A. M. Ure, R. Rubio, J. F. López-Sánchez, H. D. Fiedler, and B. Griepink. 1994. "Evaluation of a Sequential Extraction Procedure for the Determination of Extractable Trace Metal Contents in Sediments." *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 349 (12): 808–14. doi:10.1007/BF00323110.
- Rauret, Gemma. 1998. "Extraction Procedures for the Determination of Heavy Metals in Contaminated Soil and Sediment." *Talanta* 46 (3): 449–55. doi:10.1016/S0039-9140(97)00406-2.
- Rauret, G., J. F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, and Ph Quevauviller. 1999. "Improvement of the BCR Three Step Sequential Extraction Procedure prior to the Certification of New Sediment and Soil Reference Materials." *Journal of Environmental Monitoring* 1 (1): 57–61.
- Rauret, G., J. F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, and Ph Quevauviller. 1999. "Improvement of the BCR Three Step Sequential Extraction Procedure prior to the Certification of New Sediment and Soil Reference Materials." *Journal of Environmental Monitoring* 1 (1): 57–61. doi:10.1039/A807854H.
- Robbins, James M., Mitchell Lyle, and G. Ross Heath. 1982. *A Sequential Extraction Procedure for Partitioning Elements among Co-Existing Phases in Marine Sediments*. College of Oceanography, Oregon State University.
- Rousseau, C., F. Baraud, L. Leleyter, and O. Gil. 2009. "Cathodic Protection by Zinc Sacrificial Anodes: Impact on Marine Sediment Metallic Contamination." *Journal of Hazardous Materials* 167 (1-3): 953–58. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.083.
- Roussiez, Vincent, Anne Probst, and Jean-Luc Probst. 2013. "Significance of Floods in Metal Dynamics and Export in a Small Agricultural Catchment." *Journal of Hydrology* 499 (August): 71–81. doi:10.1016/j.jhydrol.2013.06.013.
- Sahuquillo, A. 2003a. "Overview of the Use of Leaching/extraction Tests for Risk Assessment of Trace Metals in Contaminated Soils and Sediments." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 22 (3): 152–59. doi:10.1016/S0165-9936(03)00303-0.
- Sahuquillo, A, J. F López-Sánchez, R Rubio, G Rauret, R. P Thomas, C. M Davidson, and A. M Ure. 1999. "Use of a Certified Reference Material for Extractable Trace Metals to Assess Sources of Uncertainty in the BCR Three-Stage Sequential Extraction Procedure." *Analytica Chimica Acta* 382 (3): 317–27. doi:10.1016/S0003-2670(98)00754-5.
- Salvarredy-Aranguren, Matías Miguel, Anne Probst, Marc Roulet, and Marie-Pierre Isaure. 2008. "Contamination of Surface Waters by Mining Wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): Mineralogical and Hydrological Influences." *Applied Geochemistry* 23 (5): 1299–1324. doi:10.1016/j.apgeochem.2007.11.019.
- Seh-Bardan, Bahi Jalili, Radziah Othman, Samsuri Ab Wahid, Aminudin Husin, and Fardin Sadegh-Zadeh. 2012. "Bioleaching of Heavy Metals from Mine Tailings by *Aspergillus Fumigatus*." *Bioremediation Journal* 16 (2): 57–65. doi:10.1080/10889868.2012.665958.
- Singh, Kunwar P., Dinesh Mohan, Vinod K. Singh, and Amrita Malik. 2005. "Studies on Distribution and Fractionation of Heavy Metals in Gomti River Sediments—a Tributary of the Ganges, India." *Journal of Hydrology* 312 (1–4): 14–27. doi:10.1016/j.jhydrol.2005.01.021.
- Slavek, J., and W. F. Pickering. 1986. "Extraction of Metal Ions Sorbed on Hydrous Oxides of iron(III)." *Water, Air, and Soil Pollution* 28 (1-2): 151–62. doi:10.1007/BF00184077.
- Snape, I., R. C. Scouller, S. C. Stark, J. Stark, M. J. Riddle, and D. B. Gore. 2004. "Characterisation of the Dilute HCl Extraction Method for the Identification of Metal Contamination in Antarctic Marine Sediments." *Chemosphere* 57 (6): 491–504. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.05.042.

- Sulkowski, Margareta, and Alfred V. Hirner. 2006. "Element Fractionation by Sequential Extraction in a Soil with High Carbonate Content." *Applied Geochemistry* 21 (1): 16–28. doi:10.1016/j.apgeochem.2005.09.016.
- Sutherland, Ross A. 2002. "Comparison between Non-Residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn Released by a Three-Step Sequential Extraction Procedure and a Dilute Hydrochloric Acid Leach for Soil and Road Deposited Sediment." *Applied Geochemistry* 17 (4): 353–65.
- . 2010. "BCR@-701: A Review of 10-Years of Sequential Extraction Analyses." *Analytica Chimica Acta* 680 (1-2): 10–20. doi:10.1016/j.aca.2010.09.016.
- Sutherland, Ross A., Filip M.G. Tack, Alan D. Ziegler, and Joseph O. Bussen. 2004. "Metal Extraction from Road-Deposited Sediments Using Nine Partial Decomposition Procedures." *Applied Geochemistry* 19 (6): 947–55. doi:10.1016/j.apgeochem.2003.11.002.
- Tessier, A., P.G.C. Campbell, and M. Bisson. 1979. "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals." *Analytical Chemistry* 51 (7): 844–51.
- Ure, A. M., C. M. Davidson, and R. P. Thomas. 1995. "Single and Sequential Extraction Schemes for Trace Metal Speciation in Soil and Sediment." In *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, edited by E. A. Maier and B. Griepink Ph. Quevauviller, 17:505–23. Quality Assurance for Environmental Analysis Method Evaluation within the Measurements and Testing Programme (BCR). Elsevier. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167924406800211>.
- Wei, Yu-Ling, Yaw-Wen Yang, and Jyh-Fu Lee. 2005. "Lead Speciation in 0.1N HCl-Extracted Residue of Analog of Pb-Contaminated Soil." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 144-147 (June): 299–301. doi:10.1016/j.elspec.2005.01.218.
- Whalley, C., and G. Grant. 1994. "Assessment of the Phase Selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) Sequential Extraction Procedure for Metals in Sediment." *Analytica Chimica Acta* 291: 287–95.
- Yeghicheyan, Delphine, Cécile Bossy, Martine Bouhnik Le Coz, Chantal Douchet, Guy Granier, Alexie Heimburger, Francois Lacan, et al. 2013. "A Compilation of Silicon, Rare Earth Element and Twenty-One Other Trace Element Concentrations in the Natural River Water Reference Material SLRS-5 (NRC-CNRC)." *Geostandards and Geoanalytical Research* 37 (4): 449–67. doi:10.1111/j.1751-908X.2013.00232.x.
- Yu, S., Z. L. He, C. Y. Huang, G. C. Chen, and D. V. Calvert. 2004. "Copper Fractionation and Extractability in Two Contaminated Variable Charge Soils." *Geoderma* 123 (1–2): 163–75. doi:10.1016/j.geoderma.2004.02.003.

VI- Tables

Table 1: Sequential extraction performed according to the procedures of Rauret et al (1999) and Leleyter and Probst (1999).

Desired fraction		Extractive reagent		Reaction time and temperature		Reagent/sample ratio	
Rauret <i>et al</i> 1999	Leleyter et Probst 1999	Rauret <i>et al</i> 1999	Leleyter et Probst 1999	Rauret <i>et al</i> 1999	Leleyter et Probst 1999	Rauret <i>et al</i> 1999	Leleyter et Probst 1999
R1 = exchangeable/water and acid-soluble	L1 = Water-soluble	0.11 M CH ₃ COOH (pH 2-3)	MiliQ water (pH 5.7)	16 h, room temperature	30 min, room temperature	40:1	20:1
	L2 = Exchangeable		1 M Mg(NO ₃) ₂ (pH 5)		2h, room temperature		10:1
	L3 = Bound to carbonates		1 M NaOAc/HOAc (pH 4.5)		5h, room temperature		10:1
R2 = reducible	L4a = Mn-oxides	0.5 M NH ₂ OH.HCl (pH 1.5 with HNO ₃)	0.1 M NH ₂ OH.HCl (pH 3.5)	16h, room temperature	30 min, room temperature	40:1	10:1
	L4b = amorphous Fe-oxides		0.2 M (NH ₄)C ₂ O ₄ /H ₂ C ₂ O ₄ (pH 3)		4h, room temperature, in dark		10:1
	L4c = crystalline Fe-oxides		0.2 M (NH ₄)C ₂ O ₄ /H ₂ C ₂ O ₄ + 0.1 M C ₆ H ₈ O ₆ (pH 2.3)		30 min, 85°C		10:1
R3 = oxidizable	L5 = organic matter	<ul style="list-style-type: none"> • 30% H₂O₂ (pH 2-3) • 30% H₂O₂ (pH 2-3) • 1 M NH₄OAc (pH 2 with HNO₃) 	<ul style="list-style-type: none"> • 0.02 M HNO₃ + 30% H₂O₂ • 3.2 M NH₄OAc + 20% HNO₃ (pH 2) + MiliQ water 	<ul style="list-style-type: none"> • 1h, room temperature + 1h, 85°C • 1h, 85°C • 16h, room temperature 	<ul style="list-style-type: none"> • 5h, 85°C • 30 min, room temperature 	<ul style="list-style-type: none"> • 10:1 • 10:1 • 50:1 	<ul style="list-style-type: none"> • 11:1 • 20:1
Residue and bulk sample		<ul style="list-style-type: none"> • HF/HNO₃/H₂O₂ • HClO₄ • H₃BO₃ + HCl 6 N + MiliQ water • HNO₃ 7.5 		<ul style="list-style-type: none"> • 2 days, 70°C • 2 days, 120°C • 1 day + 1 night, 110°C • 1 day, 70°C 		<ul style="list-style-type: none"> • 4 mL + 1 mL + 0.5 mL • 1 mL • 1 mL + 2 mL + 3 mL • 10 mL 	

Table 2: Chemical composition in mg.kg⁻¹ of dry soil of CRM 701 and recovery percentages calculated for both sequential extraction procedures

Element		digestion procedure of the bulk sample	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Al	Ca	Fe	Mn
Total concentration (mg.kg ⁻¹)	this study	see table 1	377.6 ± 31.7	309.3 ± 41.7	123.4 ± 9.0	164 ± 11	518.2 ± 63.7	77805 ± 4567	18677 ± 958	38177 ± 2204	792 ± 84
	Kubova <i>et al.</i> 2004	HF + HNO ₃ + HClO ₄ + H ₂ O ₂	n.a.	279 ± 5	n.a.	155 ± 2	476 ± 2	71470 ± 150	n.a.	38580 ± 290	689 ± 10
% of recovery*	SEP-R		93 ± 3	85 ± 1	92 ± 1	96 ± 1	93 ± 1	102 ± 3	96 ± 1	99 ± 2	98 ± 3
	SEP-L		109 ± 4	112 ± 4	106 ± 3	109 ± 3	118 ± 3	100 ± 7	106 ± 3	93 ± 2	113 ± 3

* % of recovery = Sum of all fractions (mg.kg⁻¹) / concentration in the bulk (mg.kg⁻¹) x 100; n.a. = not available

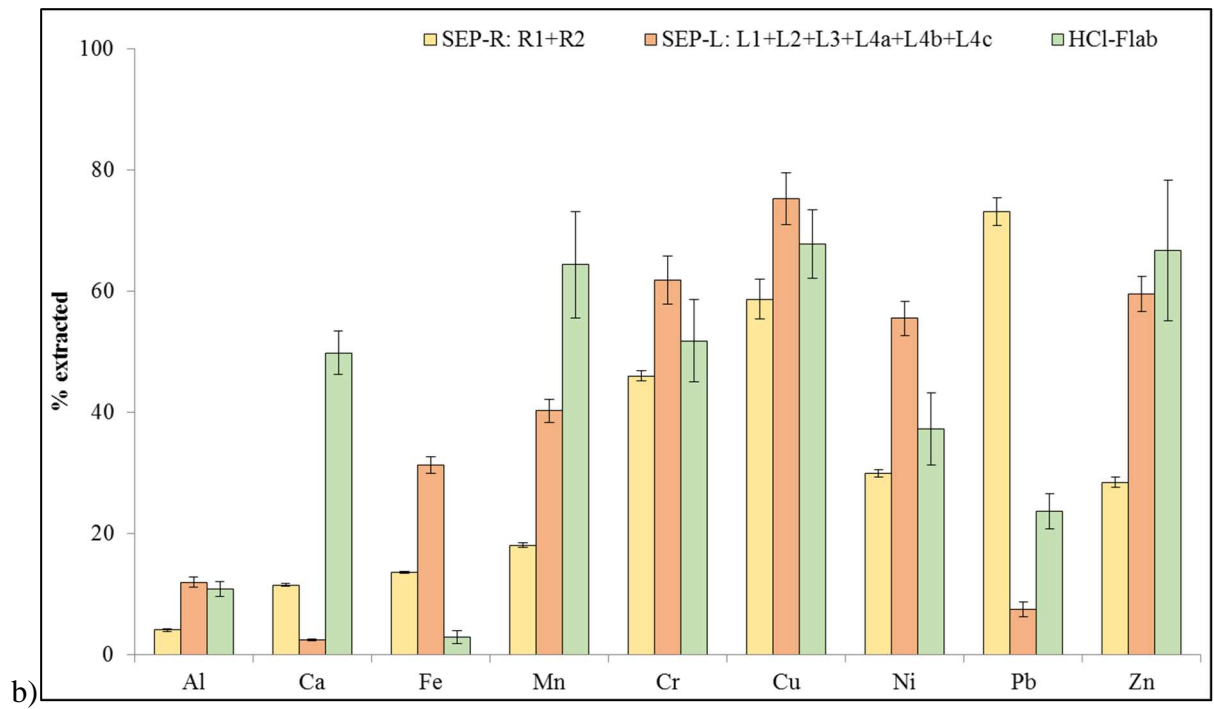
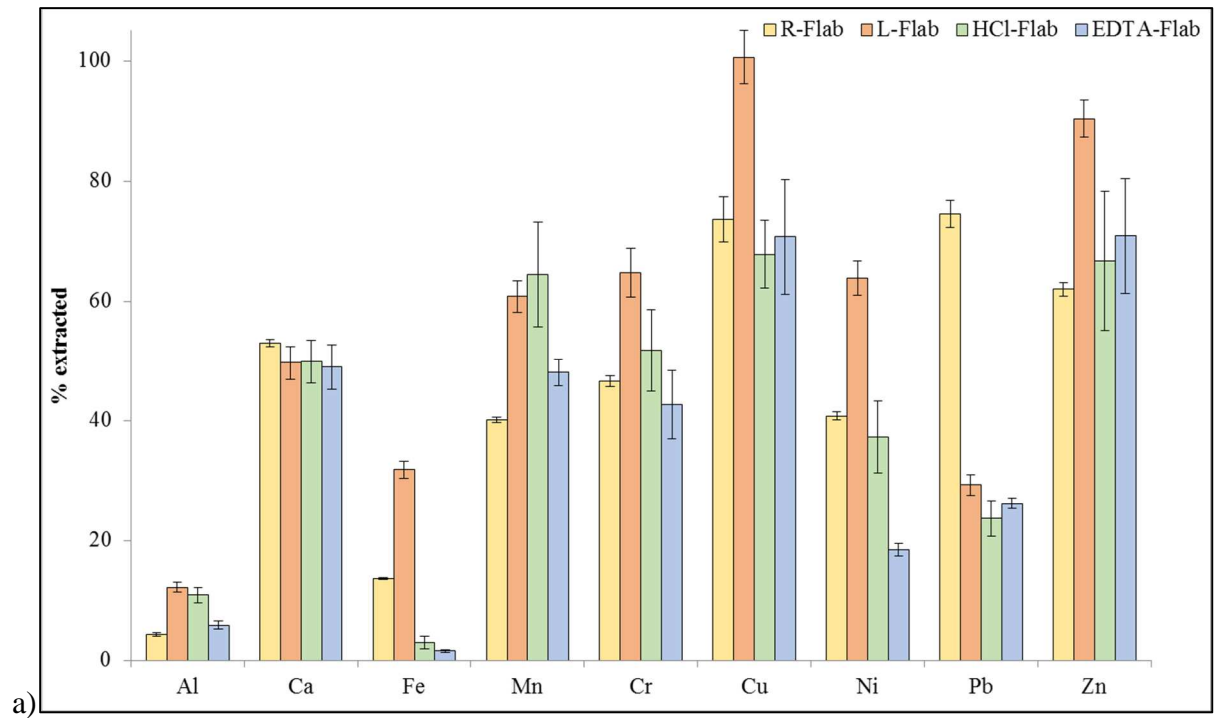
Table 3: Comparison between the certified concentrations of the BCR-701 reference material for Cd, Cr, Cu, Ni Pb and Zn (mg.kg⁻¹) (Pueyo *et al.* 2001) and the concentrations measured in this study, from the modified sequential extraction procedure of Rauret *et al.* (1999). The labile fraction is the sum of the acido-soluble + reducible + oxidizable ones (n.a = not available).

Element	Acid-soluble (mg.kg ⁻¹)		Reducible (mg.kg ⁻¹)		Oxidizable (mg.kg ⁻¹)		Labile fraction (mg.kg ⁻¹)	
	measured	certified	measured	certified	measured	certified	measured	certified
Cr	2.6 ± 0.5	2.3 ± 0.2	36.1 ± 7	45.7 ± 2	155.9 ± 8.6	143 ± 7	194.5 ± 11.1	191.7 ± 7.3
Cu	46.2 ± 5.9	49.3 ± 1.7	129.2 ± 9.1	124 ± 3	52.3 ± 4.4	55 ± 4	227.7 ± 11.7	228.3 ± 5.3
Ni	14.7 ± 1.6	15.4 ± 0.9	26.2 ± 4.7	26.6 ± 1.3	15.8 ± 0.8	15.3 ± 0.9	56.8 ± 5	57.3 ± 1.8
Pb	3 ± 0.5	3.2 ± 0.2	119.6 ± 8	126 ± 3	7.5 ± 0.8	9.3 ± 2	130.0 ± 8	138.5 ± 3.6
Zn	196.8 ± 17.7	205 ± 6	104.3 ± 6.4	114 ± 5	48.4 ± 2.8	46 ± 4	349.6 ± 19	365 ± 8.8
Al	158 ± 1	n.a	2242 ± 162	n.a	939 ± 72	n.a	3339 ± 177	n.a
Fe	54 ± 1	n.a	4432 ± 35	n.a	730 ± 43	n.a	5216 ± 55	n.a
Ca	7752 ± 119	n.a	1990 ± 36	n.a	161 ± 6	n.a	9903 ± 124	n.a
Mn	174 ± 2	n.a	117 ± 3	n.a	26 ± 1	n.a	317 ± 3	n.a

Table 4: Comparison of Pb extraction between the four leaching procedures

% of total Pb extracted	acido-soluble	reducible	oxidizable	total labile
Rauret <i>et al.</i> (1999)	1.37 ± 0.03	68.3 ± 2.3	4.8 ± 0.3	74.0 ± 2.3
Leleyter and Probst (1999)	22 ± 1	6 ± 1	1.3 ± 0.5	29 ± 3
0.05 mol.l⁻¹ EDTA				26 ± 2
0.5 mol.l⁻¹ HCl				24 ± 6

I- Figures



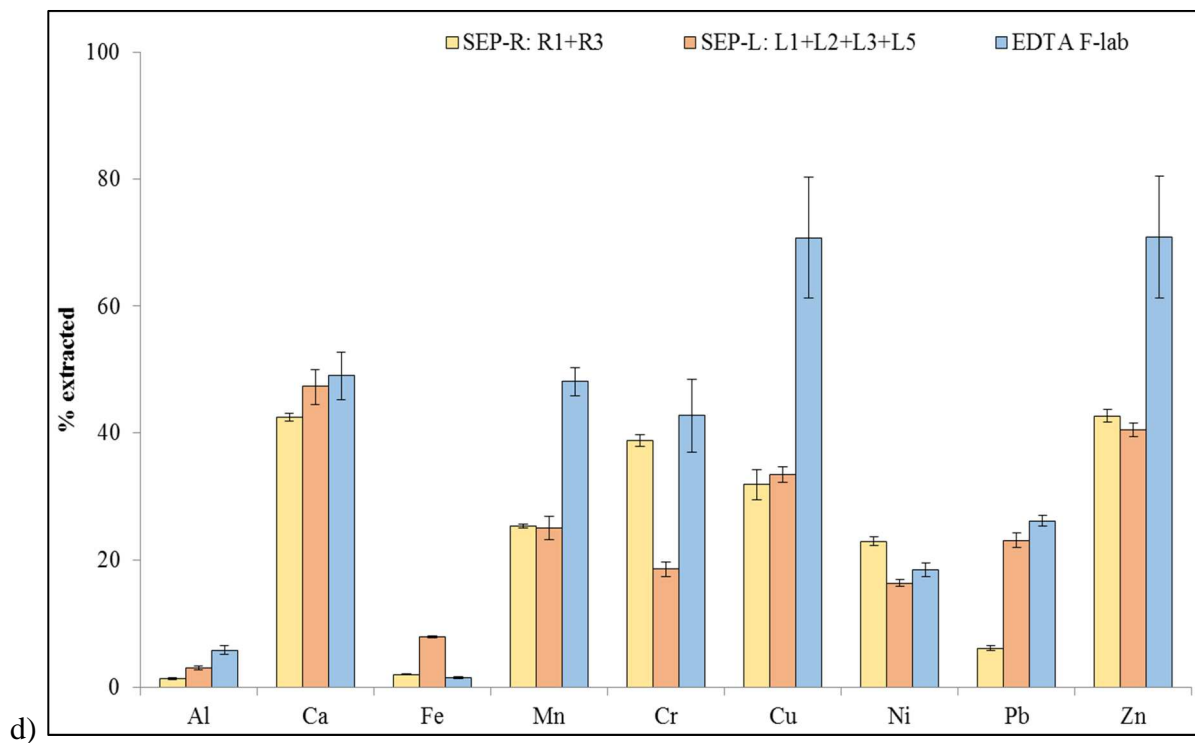
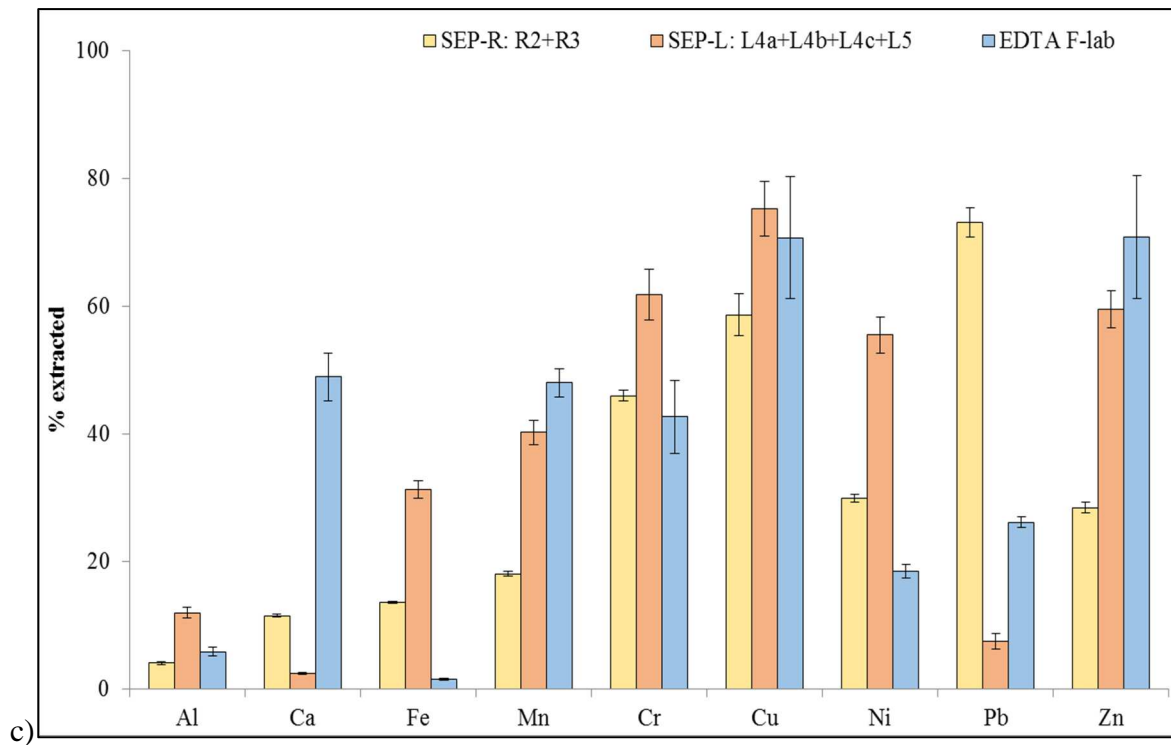
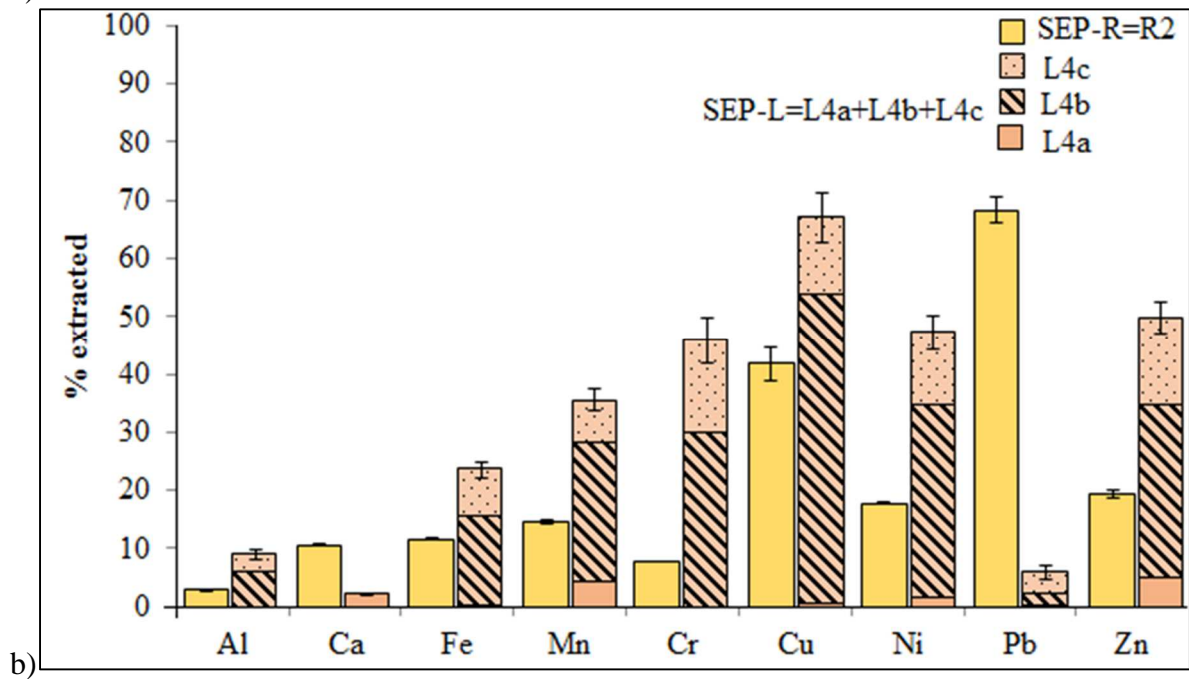
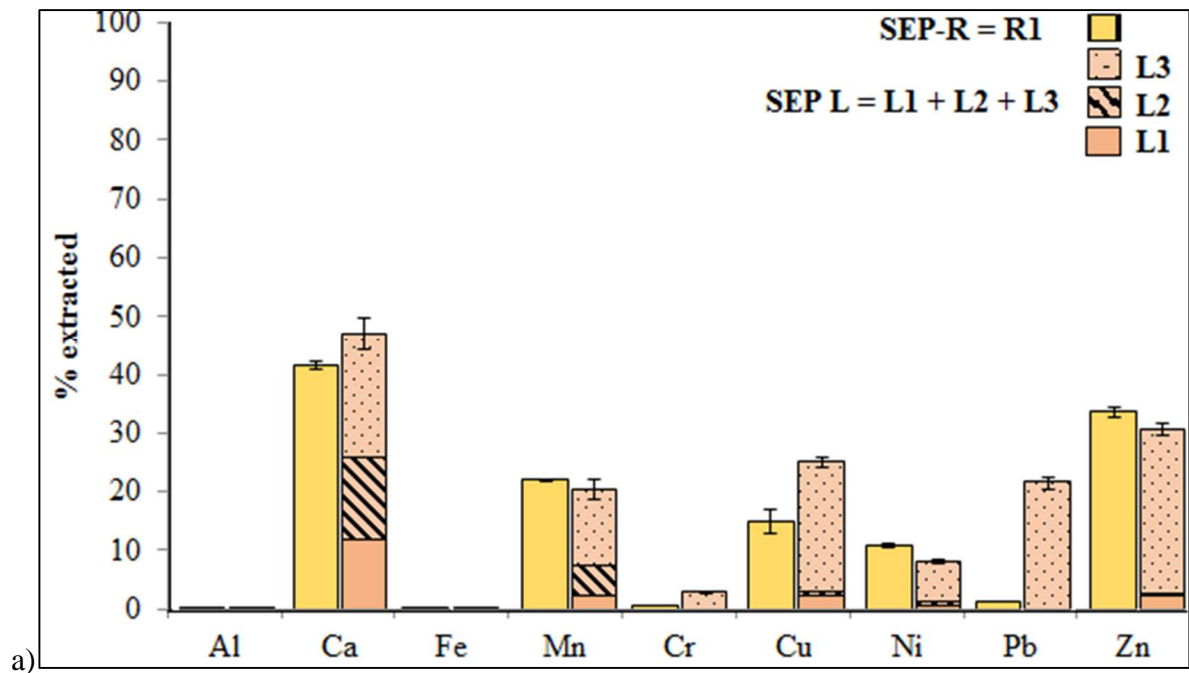


Figure 1: Comparison between 1a) the total labile fractions from single and sequential extractions, 1b) the acido-soluble + reducible fractions of both sequential procedures and the $F_{lab-HCl}$, 1c) the reducible + oxidizable fractions of both sequential procedures and the $F_{lab-EDTA}$ and 1d) the acido-soluble + oxidizable fractions of both sequential procedures) and the $F_{lab-EDTA}$. Uncertainties are calculated from the triplicates and are given to 1 sigma.



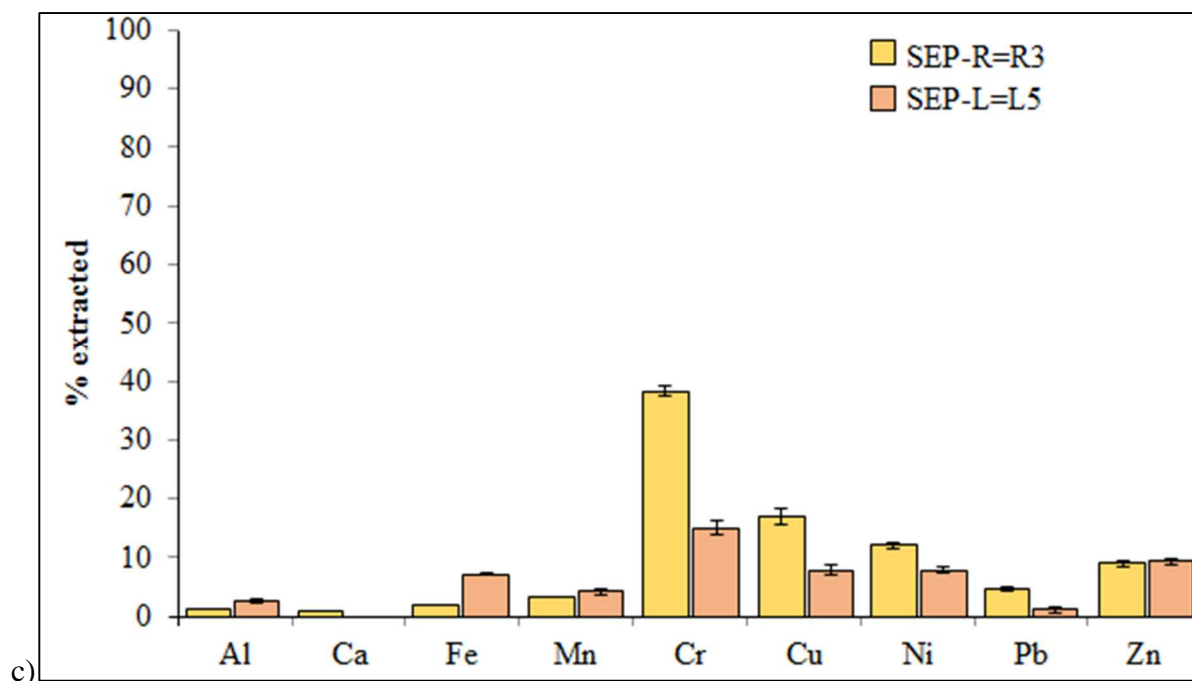


Figure 2: Comparison between a) the extracted percentages of the acido-soluble fraction (R1) of SEP-R and the water-soluble (L1) + exchangeable (L2) + acido-soluble (L3) fractions of SEP-L (L), b) the total reducible fraction (R2) of SEP-R and the Mn-oxides (L4a) + amorphous Fe-oxides (L4b) + crystalline Fe-oxides (L4c) fractions of SEP-L and c) the oxidizable fractions of both procedures (R3 for SEP-R and L5 for SEPL-L, respectively). Uncertainties are calculated from the triplicates and are given to 1 sigma.

II- Supplementary material

SI-1: Comparison of the concentrations of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn (expressed in mg.kg⁻¹ of dry sample) measured by ICP-AES and ICP-MS on the bulk samples of two reference materials: BCR-701 and SRM 2709 a. Uncertainties correspond to the standard deviation calculated from triplicates and are given at 1 sigma.

element	Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
measurement technique	ICP-AES	ICP-MS	ICP-AES	ICP-MS	ICP-AES	ICP-MS	ICP-AES	ICP-MS	ICP-AES	ICP-MS
SRM-2709a (mg.kg ⁻¹)	116 ± 7	115 ± 5	31 ± 0	30 ± 0	70 ± 1	73 ± 0	14 ± 0	16 ± 0	105 ± 2	98 ± 1
BCR 701 (mg.kg ⁻¹)	340 ± 5	366 ± 8	321 ± 1	328 ± 2	101 ± 1	104 ± 2	142 ± 4	157 ± 10	566 ± 2	547 ± 5

SI-2: Concentrations of major and trace elements extracted at each step of the sequential procedure of SEP-L and during both single leaches (HCl and EDTA). Values are expressed in mg.kg⁻¹ of dry soil. Uncertainties correspond to the standard deviation calculated from the triplicates and are given at 1 sigma.

Procedure		Al	Ca	Fe	Mn	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
fraction		mg.kg ⁻¹ of dry soil								
Leleyter and Probst (1999)	water-soluble (L1)	0 ± 0	2250 ± 490	0 ± 0	18 ± 7	0 ± 0	7 ± 2	0.7 ± 0.0	0 ± 0	12 ± 2
	exchangeable (L2)	0.5 ± 0.6	2607 ± 138	0 ± 0	42 ± 12	0 ± 0	2 ± 1	0.9 ± 0.2	0.2 ± 0.1	3 ± 1
	acido-soluble (L3)	156 ± 6	3964 ± 128	191 ± 15	104 ± 4	11 ± 0.5	69 ± 2	8.7 ± 0.3	36 ± 2	145 ± 5
	Mn-oxides (L4a)	21 ± 5	456 ± 32	73 ± 17	36 ± 2	0.3 ± 0.1	2.7 ± 0.3	2.1 ± 0.1	0.6 ± 0.2	27 ± 3
	amorphous Fe-oxides (L4b)	4746 ± 100	0 ± 0	5939 ± 76	188 ± 6	114 ± 6	164 ± 8	41 ± 2	3.7 ± 0.3	154 ± 8
	crystalline Fe-oxides (L4c)	2306 ± 602	0 ± 0	3074 ± 519	59 ± 14	60 ± 14	41 ± 11	15 ± 3	6 ± 2	78 ± 12
	oxidizable (L5)	2238 ± 264	0 ± 0	2840 ± 82	35 ± 3	59 ± 4	25 ± 3	10 ± 1	2 ± 1	50 ± 2
	labile fraction (sum of L1 to L5)	9467 ± 665	9277 ± 526	12118 ± 531	481 ± 21	245 ± 16	311 ± 14	79 ± 4	48 ± 3	468 ± 16
0.5 mol.l ⁻¹ HCl	labile fraction	8457 ± 966	9312 ± 686	1117 ± 402	510 ± 69	196 ± 26	210 ± 18	46 ± 7	39 ± 5	346 ± 60
0.05 mol.l ⁻¹ EDTA	labile fraction	4562 ± 553	9145 ± 708	589 ± 71	380 ± 18	161 ± 22	219 ± 30	23 ± 1	43 ± 1	367 ± 50

SI-3: Coefficients of variation of major and trace elements extracted at each step of the sequential procedures of SEP-L and SEP-R and during both single leaches (HCl and EDTA). Values are expressed in % (n.d. = not detected).

Procedure		Al	Ca	Fe	Mn	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
fraction		Coefficient of variation (in %)								
SEP-R	acido-soluble (R1)	1	2	3	1	2	13	3	2	2
	reducible (R2)	7	2	1	2	1	7	2	3	4
	oxidizable (R3)	8	4	6	2	2	8	5	7	5
	labile fraction (sum R1 to R3)	5	1	1	1	2	5	2	3	2
SEP-L	acido-soluble (L1+L2+L3)	4	6	8	9	4	3	4	5	3
	reducible (L4a+L4b+L4c)	9	7	6	5	9	6	6	21	6
	oxidizable (L5)	12	n.d*	3	9	7	10	6	39	5
	labile fraction (sum L1 to L5)	7	6	4	4	6	4	4	6	3
0.5 mol.l ⁻¹ HCl	labile fraction	11	7	36	14	13	8	16	12	17
0.05 mol.l ⁻¹ EDTA	labile fraction	12	8	12	5	13	13	6	3	14

Bilan de l'étude

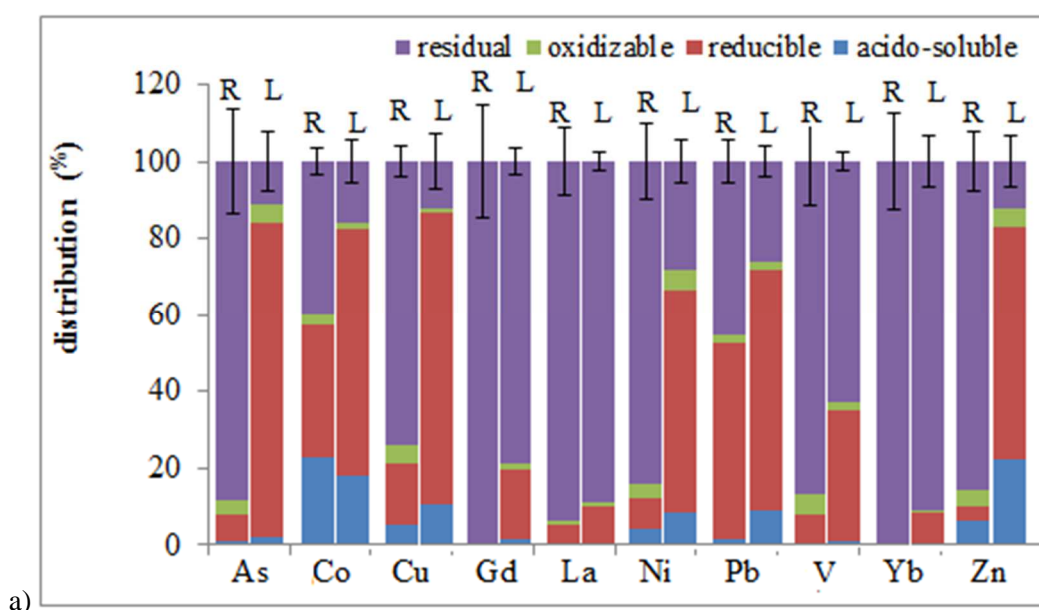
Cette étude montre que les résultats obtenus à partir de lessivages simples et séquentiels appliqués à un même échantillon (exprimés en pourcentage d'élément extrait calculé à partir du poids de l'échantillon sec) sont difficilement comparables, que ce soit entre deux extractions simples, entre deux extractions séquentielles ou encore entre une extraction simple et une extraction séquentielle. Cela implique que les phases minérales lessivées varient en fonction des procédures, que les résultats de disponibilité potentielle des éléments doivent être considérés avec précaution et qu'une combinaison de plusieurs procédures de lessivage peut augmenter la fiabilité des résultats. De plus des phénomènes de ré-adsorption ou de coprécipitation dépendante des conditions physico-chimiques, des réactants utilisés et de la nature de l'échantillon peuvent survenir et modifier les résultats entre différentes procédures. Finalement, un couplage entre les techniques de lessivage chimique et les analyses minéralogique de l'échantillon total et des résidus de chaque étape semble nécessaire, afin de discriminer les réactions physico-chimiques pouvant intervenir et modifier l'estimation de la disponibilité potentielle des éléments traces, en particulier dans le cas d'échantillons contaminés.

5 Comparaison de la mobilité des éléments traces métalliques dans les sols contaminés et non contaminés de Bertholène

Cette section présente les résultats de la comparaison entre les deux procédures d'extraction séquentielle (Rauret *et al.* 1999 et Leleyter et Probst, 1999) pour le sol de référence et le sol contaminé de Bertholène. Seuls les éléments traces métalliques (As, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) et certaines terres rares (La, Gd et Yb) sont présentés.

This section presents the comparison between both sequential extraction procedures performed on the reference and the U-contaminated soil of Bertholène. Only trace elements as As, Co, Cu, Ni, Pb, Zn and REE as La, Gd and Yb are discussed in the following section.

Il a été montré dans le paragraphe précédent que la distribution et la mobilité des éléments traces métalliques d'un même échantillon variaient en fonction de la procédure appliquée. L'une des questions posée est de savoir si, lors d'une comparaison entre deux sols (contaminé et non contaminé par exemple), la tendance entre les deux, pour un élément donné, est identique entre les deux procédures ou si elle va varier. Ainsi, une comparaison des distributions entre les fractions F1 = acido-soluble, F2 = réductible, F3 = oxydable et F4 = résiduelle, entre les deux protocoles, pour les sols contaminés et non contaminés est présentée dans la figure 4-6. Les correspondances entre les deux protocoles sont R1 = L1 + L2 + L3, R2 = L4a + L4b + L4c, R3 = L5 and R4 = L6 + L7¹ (figure 3-1).



¹ Voir Chapitre 3, § 4, tableau 1 pour les correspondances entre les deux méthodes.

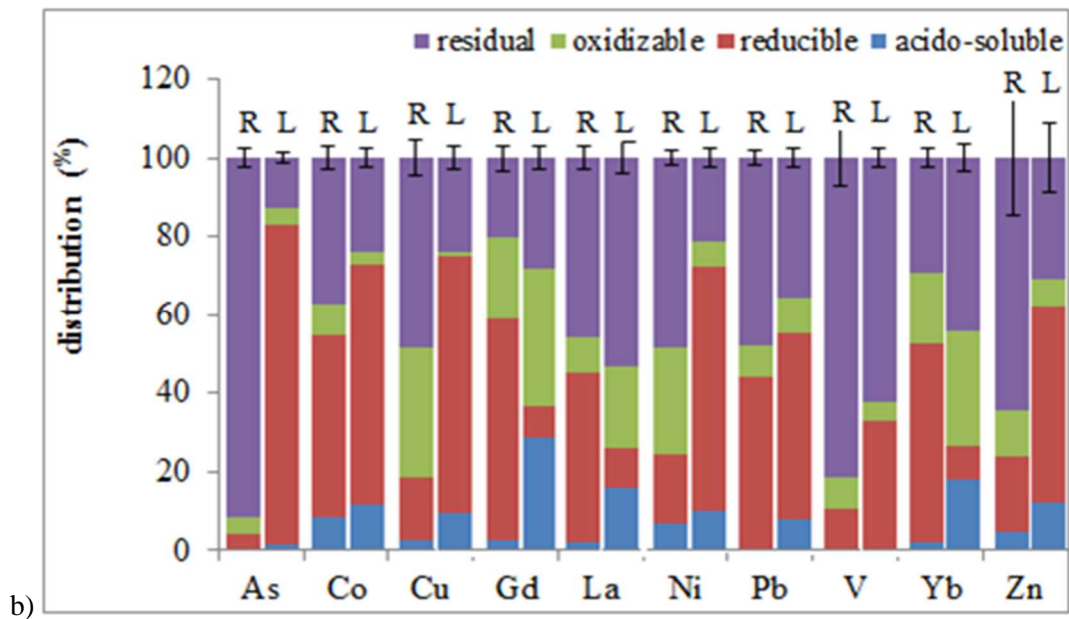


Figure 3-1 : Comparaison du partitionnement des éléments traces métalliques (en % du poids sec) entre les deux procédures d'extraction séquentielle (R = Rauret et L = Leleyter et Probst), pour a) le sol de référence et b) le sol contaminé (les écarts types correspondent à une déviation standard de 1 sigma).

Figure 3-1: Comparison of the partitioning of trace elements (in % of the dry soil weight) between both sequential extraction procedures (Rauret et al. 1999 and Leleyter et Probst 1999) for a) the reference soil and b) the U-contaminated soil (standard deviation are given at 1 sigma).

Deux groupes d'éléments peuvent être distingués : (1) les éléments comme As, Co, Ni, Cu, Pb, Zn et V, caractérisés par une augmentation importante de leur fraction réductible et une plus faible de leur fraction acido-soluble selon la procédure de Leleyter et Probst, dans les deux sols et (2) les terres rares (La, Gd et Yb), qui présentent un comportement proche de (1) dans le sol de référence mais qui, dans le sol contaminé, sont caractérisés par une augmentation des fractions acido-soluble et oxydable. L'augmentation des proportions extraites aux fractions réductible et oxydable est cohérente avec ce qui a pu être observé précédemment, et est de nouveau expliquée par une meilleure extraction de la procédure de Leleyter et Probst, du fait notamment de la dissociation en plusieurs étapes de l'attaque de la fraction réductible, permettant l'attaque des oxydes cristallins, et du choix des réactants. Il faut également souligner le cas du cuivre et du nickel, qui présente une diminution significative de leur fraction oxydable dans la procédure de Leleyter and Probst par rapport à l'autre protocole. Un manque de spécificité de l'attaque de la fraction réductible de la

procédure de Rauret pourrait être de nouveau invoqué pour expliquer ce phénomène, qui semble être une des caractéristiques de la comparaison entre les deux procédures.

Toutefois, la figure 3-1b met en évidence que, dans le sol contaminé, les terres rares présentent un comportement spécifique, fortement dépendant du protocole utilisé. En effet, dans la procédure de Rauret, la fraction réductible apparaît comme un piège majeur des terres rares, conformément à ce qui a pu être observé dans la littérature (Rao *et al.* 2010). En revanche la procédure de Leleyter and Probst souligne le rôle des fractions oxydable, acido-soluble et dans une moindre mesure, réductible, dans le piégeage des REE, ce qui est cohérent avec les tendances obtenues par d'autres études ayant utilisé ce protocole sur des sols et des sédiments naturels et contaminés (Leleyter et Probst, 1999 ; Aubert *et al.* 2004, Salvarredy Aranguren *et al.* 2008). Une contradiction de la distribution des REE entre les deux procédures est donc mise en évidence. La procédure de Rauret tend à sous-estimer la disponibilité des terres rares, même si, par ailleurs, c'est ce protocole qui en extrait le plus.

La comparaison des distributions entre les deux sols (contaminé et de référence), suivant la procédure de Leleyter et Probst, montre que, par rapport au sol de référence, le sol contaminé présente d'une part, une fraction acido-soluble significativement plus élevée pour Ni, La, Gd, et Yb, et d'autre part, une fraction oxyde amorphe (Mn + Fe) plus importante pour V, Co, Ni, Cu, Zn, As (figure 3-2). Ces éléments tendent au contraire à décroître dans les fractions oxydes cristallisés, sulfures et résiduelles du sol contaminé, soulignant bien l'augmentation de leur disponibilité potentielle.

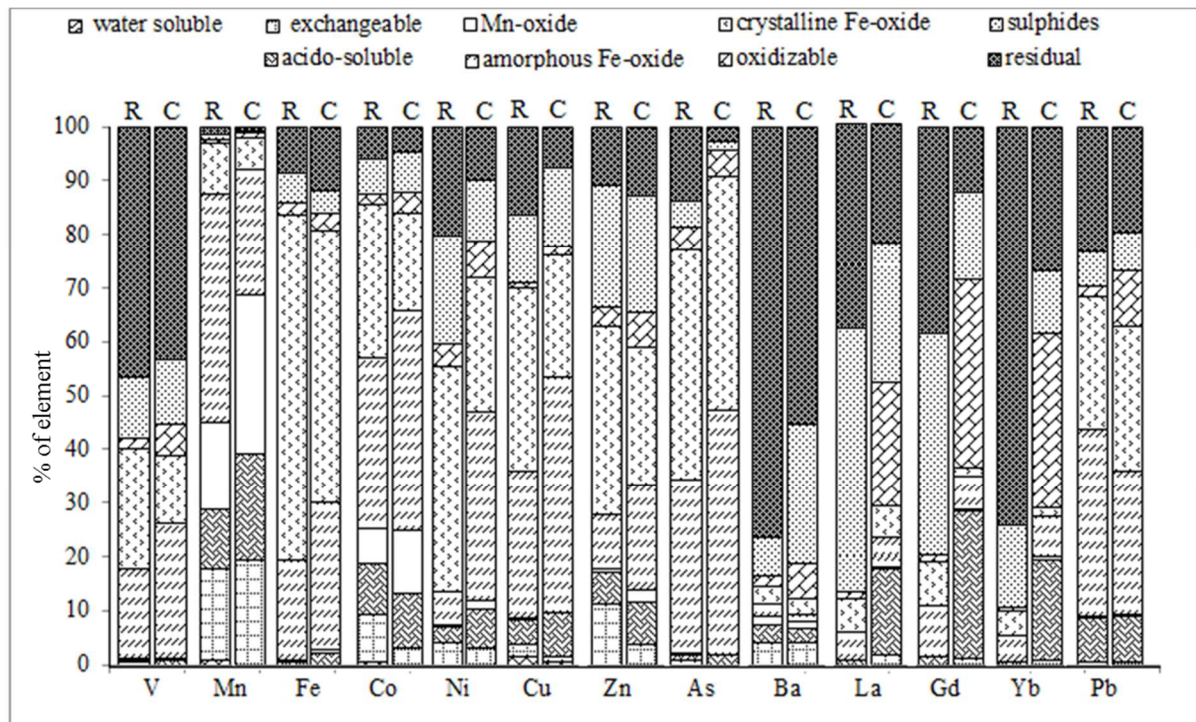


Figure 3-2 : Comparaison de la distribution des éléments traces métalliques entre le sol de référence (R) et le sol contaminé (C) suivant le protocole de Leleyter et Probst.

Figure 3-2: Comparison of the partitioning of trace elements between the reference soil and the U-contaminated soil of Bertholène, given by the procedure of Leleyter and Probst.

Enfin, en dépit des différences de distribution observées, une tendance similaire apparaît entre les deux protocoles d'extraction séquentielle, pour le sol contaminé et le sol non contaminé. La procédure de Rauret pourrait cependant sous-estimer la disponibilité potentielle des éléments dans le sens où la fraction acido-soluble et, pour certains éléments comme As, V, Cu, Ni ou Zn, la fraction oxydes amorphes (oxydes Mn + oxydes Fe amorphes) sont mieux extraits dans la procédure de Leleyter et Probst. De plus, contrairement au protocole de Rauret, l'extraction de Leleyter and Probst semble indiquer que la fraction oxydable constitue un piège important des REE. On peut noter également que, en accord avec l'étude de Salvarredy *et al.* (2008), environ 15 à 50 % des REE sont extraits à l'étape sulfures de ce protocole, dépendamment du type de sol et de l'élément considéré ; toutefois une étude ultérieure sera nécessaire, via l'utilisation de la microscopie électronique par exemple, afin de déterminer si la fraction de REE libéré à cette étape correspond réellement à des éléments constitutifs de minéraux sulfurés ou s'ils ne proviendraient pas plutôt d'un début d'attaque de la fraction résiduelle, du fait de la nature et de la concentration du réactif utilisé ainsi que de la température de réaction.

6 Comparaison de la répartition de l'uranium dans les sols contaminés et non contaminés de Bertholène

Cette section est exposée sous la forme d'un article, actuellement en préparation. Cet article présente une comparaison de la mobilité de la distribution de l'uranium dans le sols contaminé et non contaminé de Bertholène entre deux protocoles d'extraction séquentielle (Rauret *et al* 1999 et Leleyter et Probst, 1999). Il faut toutefois noter que des analyses isotopiques de l'uranium sont actuellement en cours de réalisation sur les lixiviats d'extraction séquentielle du sol contaminé, pour les deux protocoles, afin de valider ou d'infirmier les hypothèses avancées.

This section is presented in the form of an article in preparation. This article shows a comparison of the partitioning and the potential availability of uranium in the reference soil and the U-contaminated soil of Bertholène, following both sequential procedures previously used for trace elements (Rauret et al 1999 and Leleyter et Probst, 1999). Uranium isotopic analyses are also performed on the sequential leachates of the Rauret's procedure. Sequential leachates of the Leleyter's procedure are currently in process.

Estimating the availability of uranium in soils: comparison of the consistency of two classical sequential extraction procedures

A. Cuvier^{(1, 2,3)*}, L. Leleyter^{(4)*}, A. Probst^(1,3), J.L. Probst^(1,3), J. Prunier⁽⁵⁾, L. Pourcelot⁽²⁾ and
G. Le Roux^(1,3)

¹*Université de Toulouse; INP, UPS; Ecolab (Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement); ENSAT, Avenue de l'Agrobiopole, F-31326 Castanet-Tolosan, France*

²*IRSN/PRP-ENV/SESURE/Laboratoire d'études radioécologiques en milieu continental et marin BP 1 13108 Saint Paul Lez Durance Cedex, France*

³*CNRS; Ecolab; UMR 5245, 31326 Castanet Tolosan, France*

⁴*Université de Caen Basse-Normandie, Unité de Recherche Aliments Bioprocédés Toxicologie*

⁵*Observatoire Midi-Pyrénées, laboratoire Géosciences Environnement Toulouse, othCNRS/IRD/Université Paul Sabatier, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France*

*corresponding authors: alicia.cuvier@hotmail.fr, lydia.reinert@unicaen.fr

Highlights:

- 1- Two sequential extraction procedures – performed on same uranium mining contaminated soil and its reference – give different results.
- 2- Mining uranium is mainly located in the acido soluble fraction of the procedure of Leleyter and Probst (1999a) and in the reducible fraction of the procedure of Rauret *et al.* (1999).
- 3- Inputs of uranium from mining material showing a specific U-234/U-238 isotope ratio is expected.

Key words: uranium, sequential extraction procedure, BCR, uranium isotopes, readsorption, mining.

Abstract: Two sequential extraction procedures were carried out on two soils to estimate the partitioning of uranium between different soil fractions: a uranium-contaminated soil taken downstream of former uranium mine and its reference soil. The first one is the standardized 3-step procedure of the SMTP (Rauret *et al.* 1999). The second one is the 8-step procedure developed by Leleyter and Probst (1999a) checked for selectivity, reproducibility and repeatability. Both methods (Leleyter and Probst and Rauret) were initially created for trace elements but also widely used for uranium. Reproducibility of the two methods was compared by means of the coefficient of variation (CV). Both procedures extracted similar amounts of labile uranium for the contaminated and uncontaminated soils, but statistical analyses showed that the procedure of Leleyter and Probst was more efficient to extract uranium from the acido-soluble phase, probably due to the choice of the reactants and the split into several steps of the extraction of both fractions. In this study, the U-234/U-238 isotope ratios were measured in the sequential leachates of the procedure of Rauret. The U-234/U-238 isotopic ratios of the three first steps of the U-contaminated soil of the procedure of Rauret, and of bulk contaminated soil are indistinguishable, involving three potential explanations: (1) the successive leaching of same mineral phases, (2) the readsorption of uranium or (3) the input of uranium from mining material showing a specific U-234/U-238 isotope ratio.

I- Introduction

Uranium is a heavy metal naturally occurring in the Earth's crust. In the natural environment, elevated levels of uranium can be found close to uranium ores, phosphate ores and coal and oil deposits. However, the widespread use of uranium for both civil and military uses increased the uranium concentrations found in soils and sediments - especially in the vicinity of former or operating uranium mines, of nuclear power facilities and even of forgotten military weapon stocks - leading to an increase of the human and non-human biota exposure risk (Bradley *et al.* 2008).

The bioavailability and the toxicity of uranium in environmental media depend both on the chemical form of uranium and on the physico-chemical parameters of the environment. Using a combination of microprobe and spectroscopic analyses, Jové Colon *et al.* (2006) showed that uranium sorption sites was essentially located in micron scale coatings constituted of clays (kaolinite/smectite/illite) and oxi-hydroxides of Fe, in uranium contaminated sediments of the Naturita site (Colorado, USA). Using scanning electron microscopy with backscattered electron spectroscopy and X-ray diffraction, Roh *et al.* (2000) showed that U-oxides, U-Ca-silicates, U-silicates and U-Ca phosphates are found in soils contaminated by uranium enrichment processes. Wang *et al.* (2013) combined transmission electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy and high resolution transmission electron microscopy and identified that uranium was carried by $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2\text{-OM}$ colloids in French wetland impacted by uranium mining. On the contrary, Arey *et al.* (1999), suggested uranium was widely dispersed as sorbed or even as possible microcrystalline phases and not concentrated as secondary uranium rich bearing phases, since no uranium bearing phases were identified using SEM/EDX or TEM/EDX analysis on uranium contaminated sediment from the Savannah River. Thus, direct measurements of solid-phase uranium speciation do not quickly and systematically allow identifying the uranium bearing phase, depending on the nature and the uranium concentration of the studied soils or sediments. That is why sequential extraction procedures could help to identify the physico-chemical associations of radionuclides within soils and sediment (Schultz *et al.* 1998).

Sequential extractions are based on the use of several reagents, applied to a solid sample aliquot, to perform successive specific leaching of geochemical fractions, from the less aggressive to the more destructive reactants. A lot of protocols are described in the literature for the extraction of trace elements and further applied for the extraction of radionuclides (see

review in Filgueiras *et al.* 2002 and Gleyzes *et al.* 2002). Moreover, others procedures were also developed for the extraction of radionuclides only (Schultz *et al.* 1998, Suresh *et al.* 2014). The large number of used procedures - with and without modifications of the initial procedure - makes it difficult to compare the fractionation of uranium between the different studies. That is why several authors used the modified standardized 3-step extraction procedure of Rauret *et al.* (1999), developed in the framework of the Standards, Measurements and Testing Programme (SMTP) (Dhoum and Evans 1998; Martin *et al.* 1998; Howe *et al.* 2002; Meca *et al.* 2012; Smodiš *et al.* 2012, Štok and Smodiš 2013).

One of common criticisms directed at the sequential extraction procedure is the specificity of the determined partitioning in relation to the applied procedure. Indeed, the distribution of one particular element in soil or sediment can significantly change, according to the used procedure. Thus, Blanco *et al.* (2004) investigated both the Tessier's and the Schultz's protocol and concluded that the two procedures yield different results and that the Schultz protocol better suits the objectives in terms of reproducibility and recovery. The comparison between the Schultz's and the Rauret's procedure performed by Strok and Smodiš (2010) and Vandenhove *et al.* (2014) on uranium contaminated soils from various origin revealed that different amounts of uranium are found in comparable fractions, in particular for the acid-soluble and the reducible fractions, confirming that particular fractions of each procedures are operationally defined.

The objective of this research is to check the consistency of data on the potential availability and the partitioning of uranium in both contaminated and uncontaminated soils sampled downstream of a closed French uranium mine, given by two extraction procedures. The first is the procedure from Leleyter and Probst (1999a), chosen for its efficiency, selectivity and repeatability, which have been validated, and frequently used on soils and sediments, including for uranium, in various studies (Leleyter and Probst 1999a, Aubert *et al.* 2004, Leleyter and Baraud 2006, Cecchi *et al.* 2008, Salvarredy Aranguren 2008, Bur *et al.* 2009, N'Guessan *et al.* 2009, Leleyter *et al.* 2012, Seh-Bardan *et al.* 2012, El Azzi *et al.* 2013, Roussiez *et al.* 2013, Hamdoun *et al.* 2015). The other is the standardized 3-step procedure of Rauret *et al.* (1999). Major elements like Al, Fe, Mn and Ca are also investigated since those elements provided information on the dissolution of the major soil components, i.e. clays,

oxides and carbonates. The U-234/U-238 ratios of the sequential leachates are also studied, in order to evaluate the potential readsorption phenomena.¹

II- Experimental procedure

a) Investigated area

The Bertholène uranium mine is located in SW Massif-Central within the Palanges orthogneissic massif. Coffinite and U (VI) minerals, from the surface alteration of the primary uranium ore, constitute the main U-bearing phases of the ore body (Georges, 1985). Mining operations started in 1977 for 17 years in the open pit and in surrounding underground galleries. Once mined from the surrounding rocks, the ore was crushed then placed in piles at the surface. Uranium was leached from the rock with sulfuric acid (Humbert 1986). In addition, since the beginning of the mining operation the neutralization of mine waters with hydroxide (radionuclides co-precipitation) has produced radioactive muds and has possibly released radionuclides into the river. A previous study realized in the environment of the mining highlighted strong enrichments in U-decay products in a flooding area located downstream of the mine and frequently submerged by the Balaures stream after heavy rainfall. Activity of U-238 as high as 21000 Bq.kg⁻¹ is found in the U-contaminated area, with strong disequilibrium in the U-238 decay chain (Ra-226/U-238 ranging from 0.03 to 0.14), involving preferential inputs of uranium isotopes as dissolved form (Cuvier *et al.* 2015). The Balaures stream, flowing through the mining site, is concerned by the mining activities and had been identified as the main vector of transfer of radionuclides.

b) Sampling

Two soil profiles (0-25cm) were sampled respectively in the uncontaminated and the U-contaminated areas located downstream of the former mining site, using an 8 cm diameter stainless steel corer. At each sampling site, three cores were collected then mixed together, in order to minimize heterogeneity. Each profile was sub-sampled (5 cm) and sequential extraction procedures were applied only on the layer 5-10 cm deep showing the highest uranium activity (Cuvier *et al.* 2015). After air-drying, coarse particles (gravels) and organic debris (roots) were removed and all samples were carefully homogenized and sieved at 2 mm.

c) Sequential extraction procedures

¹ This work is in progress. Presently, only the U-234/U-238 isotopic ratios of the sequential leachates of the procedure of Rauret are known (see figure 3).

- **Realization of the procedures**

Both procedures used in this study are given in table 1. The method of Leleyter and Probst (1999) was initially divided into 8 steps (L1 to L5 and L7). Salvarredy Aranguren et al (2008) have developed a supplementary step of leaching of sulphides after the extraction of organic matter, using 8 N HNO₃, for the leaching of mining Brazil soil. The sulphide step (L6) was included in this study due to the geological and geochemical context of the contamination. On the contrary, the method of Rauret et al (1999) is divided only into four fractions: the exchangeable/water-soluble and acido-soluble fraction R1, the reducible fraction R2, the oxidizable fraction R3 and finally the residual fraction R4.

All reactants used are ultrapure grade and all materials used to perform the sequential extractions are cleaned with 2 M HNO₃ before use. A blank of each extraction solutions is prepared for both procedures in order to determine the cleanness of the manipulations.

After each step of the Leleyter and Probst procedure, extracts is filtrated trough a non-washed 0.45 µm HLVP filter. Filtrates are transferred in polypropylene containers previously washed with 0.37 N HNO₃. Residue of soil are washed with 10 of 20 mL of ultrapure water, depending on the step, and filtered using the same filter. This filter is then placed in the correspondent Teflon containers. The residue is dried at 40°C before the following extraction step.

For the method of Rauret, extracts are centrifuged at 3000 g for 20 min and the supernatant was decanted transferred in polypropylene containers previously washed with 0.37 N HNO₃. The residue was then washed with 20 mL of ultrapure water during 15 min and centrifuged during 20 min at 3000 g. However the supernatant was not discarded but decanted in polypropylene containers in order to be analyzed. Thus the uranium concentration of each step of the procedure of Rauret corresponds to the sum of the uranium concentrations measured in the leachate and in the washed water.

Finally after the last step of the sequential extraction procedure, residues were recovered with ultrapure water and dried at 40°C. Then 0.25 g x 2 replicates of dry residue were transferred in savillex and mineralized using a four acids procedure (described in table 1) for each replicate. Both bulk samples were mineralized using the same procedure, in order to check the recovery of the sequential extraction.

- **Analyses of the leachates**

Leachates and solutions from the mineralization of the bulk samples were diluted before analyze of major elements (Al, Fe, Mn, Ca, S and P) by ICP-OES (Thermo IRIS INTREPID II XDL, Ecolab laboratory) and trace elements including uranium by ICP-MS (Perkin-ELMER ELAN 6000, Observatoire Midi-Pyrénées (OMP) analytical platform (GET)). Major elements are analyzed in order to check the selectivity and the efficiency of both procedures. During the ICP-MS analyses, an internal standard, $^{115}\text{In}/^{187}\text{Re}$ of known concentration were added to all samples to correct the analyzer deviation. The detection limits are 0.2 mg.l^{-1} for ICP-OES and $0.01 \mu\text{g.l}^{-1}$ for ICP-MS, depend on the element. All blanks of extraction solutions were negligible (the concentration of uranium is less than $10^{-4} \text{ mg.kg}^{-1}$). The accuracy of the ICP-MS measurements was checked using natural river water (SLRS-5) (Yeghicheyan *et al.* 2013) and a certified reference sediment (SUD-1).

- **Verification of the accuracy**

The accuracy of sequential extraction procedure according to Rauret *et al.* (1999) was confirmed by analyses of CRM BCR-701 (see Supplementary Information-1). For both samples and both procedures, three replicates were performed in order to check the reproducibility. An internal check was also realized by comparing the bulk concentrations of the target element and the sum of the sequential fractions. The percentages of recovery of uranium are included between 90% and 100% for both soils and both procedures, indicating the results were reliable (table 2a and b).

- d) Uranium isotopes analysis

An aliquot of each sequential leachate and of both solutions from soil mineralization, sampled in order to have a final calculated concentration in U-234 lesser than 1 ng, was taken and evaporated at 100°C . The residue is taken in 1 ml of HNO_3 7.5 N. Uranium was then separated from the matrix and purified by ion exchange chromatography using AG1 X8 resin (Riotte and Chabaux 1999, Violette *et al.* 2010, Saillard *et al.* 2012). Procedure blanks are $< 1 \text{ pg}$ of uranium, which is negligible compared to the U amounts in samples. The uranium isotopic composition was determined on a MC-ICP-MS Finnigan Mat Neptune, using a multi static collection mode. The acquisition procedure for U was optimized for measurements of samples with a wide range of U amounts (Violette *et al.* 2010, Saillard *et al.* 2012).

- e) Statistical analysis

The reproducibility of the Leleyter and Probst and Rauret procedures is expressed by the coefficient of variation (CV), which is the ratio between the standard deviation and the arithmetical mean and expressed as percentage. The reproducibility is considered as acceptable if the CV value is equal to or less than 10% (table 2a and b). Comparison of major elements (Al, Ca, P, Fe, Mn, Ti, Ba and S) and uranium concentrations between the uncontaminated and the U-contaminated soils is performed using the Student-t test for independent samples after verification of the normality (using the Shapiro-Wilks test) and the homogeneity of variance (using the Levene and the Brown and Forsythe tests). Comparison of the extracted percentages between the corresponding fractions of Leleyter and Probst and Rauret procedures was performed using a Student t-test on dependent samples (significant if the p-value was <0.05). All statistical treatments were realized using STATISTICA 8 software.

III- Results and discussion

- 1- Fractionation of uranium in soils
 - Procedure of Leleyter et Probst

The comparison of the fractionation of U in the uncontaminated and U-contaminated soil shows significant differences (table 2a). The first fraction extracted by the method of Leleyter and Probst is the water soluble fraction (L1). Generally, the uranium content of this fraction is negligible, as shown for the uncontaminated soil where the concentration is lower 0.1 mg.kg^{-1} . That is why many procedures do not separate the water-soluble and the exchangeable fractions. However, in this study, the uranium concentration of the water soluble fraction of the U-contaminated soil is particularly high (8 mg.kg^{-1}) and can be explained by the trapping of free and mobile uranium species from Balaures waters (showing U-concentrations of 0.2 mg.kg^{-1}) during flooding events and involve regular inputs to explain the persistence of concentrations (Cuvier *et al.* 2015).

The second step (L2) allows the leaching of cations adsorbed onto solid materials due to permanent structural charges (phyllosilicates and organic matter). As for the water soluble fraction, the exchangeable fraction is significantly higher in the U-contaminated than in the uncontaminated soil. Results of both first bioavailable fractions are consistency with analyses performed on the aerial parts of grass sampled in the uncontaminated and the U-contaminated soils and showing a significant increase of uranium in the samples growing in the U-contaminated area (Cuvier *et al.* submitted).

The operationally defined “bound to carbonate” fraction often appears as an important U-carrier in various studies, whatever the nature of material, the procedure or the type and the concentration of reactants used (even if mixture of sodium acetate and acetic acid or mixture of ammonium acetate and acetic acid are often preferred) (Feng *et al*, 2015; Vandenhove *et al*, 2014; Smodis *et al* 2012; Blanco *et al* 2004; Johnson *et al*, 2004; Aubert *et al*, 2004; Desideri *et al*, 2001; Testa *et al*, 1999; Crespo *et al*, 1995 and other studies). Thus in this study, mixture of sodium acetate and acetic acid of the third fraction is employed to dissolve carbonates (L3), even if Leleyter and Baraud (2006) have shown that this step can also partially dissolve phosphate minerals like apatite. In the uncontaminated soil, uranium bound to the carbonates represents 30 % of the total uranium content. The percentage reaches 70 % in the U-contaminated soil with uranium concentration of the leachate as high as 1100 mg.kg⁻¹.

Under oxidizing conditions, hydrous oxides of iron and manganese are often considered as excellent scavengers of contaminants. Metal can be scavenged by these oxides through mechanisms such co-precipitation and adsorption (Filgueiras *et al*. 2002). In addition, their adsorption capacity depends on physico-chemical parameters like pH. In this study, the bound to oxide fraction is divided into three successive steps namely L4a (Mn-oxides), L4b (amorphous Fe-oxides) and L4c (crystalline Fe-oxides), in order to optimize the dissolution of the oxides. The bound to oxide fraction is the other main U-carrier fraction of the uncontaminated and U-contaminated soils, since the calculated recoveries are respectively 32% ± 3% and 29% ± 1%. However, table 2a shows that among the three steps, the amorphous Fe-oxide fraction is the main U-carried fraction for both soils even if the contribution of the crystalline Fe-oxide is not negligible for the uncontaminated soil. Thus, a strong increase of the uranium concentration of this step (up to 300) also appears in the U-contaminated soil, compare to the uncontaminated one. On the contrary the percentage of uranium bound to Mn-oxides is low for both soils (0.6 % - 0.9 %).

According to the procedure of Leleyter et Probst, the fifth step (L5) comprises the metal associated with organic matter, even if sulphides must be also partially solubilized by the hydrogen peroxide solution (Teissier *et al*. 1979). That is why this fraction is often considered as oxidizable fraction combining organic matter and sulphides. Generally, contaminants associated with the oxidizable fraction are assumed to be immobile for long periods, but they can become available through decomposition processes (Filgueiras *et al*. 2002). For both soils, comparable low U percentages are extracted at this step (around 3 %), suggesting that organic matter is not a major carrier of uranium. However, it can be not excluded that a part

of U released at the water-soluble or the exchangeable fractions are in fact from organic matter.

The U-contaminated soil shows a decrease of the proportion of uranium associated with the sulphide fraction (L6), compared to the uncontaminated one (respectively 0.3 ± 0.1 % and 8.3 ± 0.3 %). It indicates that sulfides minerals potentially provided by the Balaures stream from the mine, like pyrite (previously identified by SEM) do not contain significant uranium concentrations.

The last step of this procedure (L7) is the mineralisation of the residual fraction, i.e. uranium trapped in the crystalline structures of monazite and zircon, as example. The percentage of uranium trapped in this fraction is significantly higher in the uncontaminated soil than in the U-contaminated one (respectively 26 ± 2 % and 0.28 ± 0.01 %).

Finally, uranium is mainly located in the acido-soluble ($30\% \pm 2\%$), the bound to oxides ($32\% \pm 4\%$) and in the residual (26 ± 2 %) fractions of the uncontaminated soil. Using the same procedure, Aubert *et al.* (2004) found that the residual and the bound to oxide fractions (in particular amorphous and crystalline Fe-oxides), and in a lesser extent the acido-soluble fraction are also the main uranium carriers in a podzolic soil profiles. Same results are found by Leleyter and Probst (1999) on Garonne river bottom sediment. On the contrary, the acido-soluble fraction is the major U-carrier fraction of the U-contaminated soil, involving a strong increase of the mobility of uranium. It highlights the ability of this fraction to trap uranium in case of contamination associated with mining activities, as already suggested by other studies, (Feng *et al* 2015, Vandenhove *et al* 2014, Kipp *et al*, 2009, Blanco *et al* 2004).

The calculation of the coefficients of variation shows that this procedure offers a good reproducibility in the extraction of uranium except for the exchangeable step of both soils, the Mn-oxide and amorphous Fe-oxide of the uncontaminated soil and the sulphide fraction of the U-contaminated one. The high CV value of the exchangeable step is explained by the low concentrations of uranium in the ICP-MS solutions, due to the strong dilution applied because of the use of magnesium as exchangeable cation. Globally the CV% of the U-contaminated soil is lower than the uncontaminated one, underlining an increase of the homogeneity of the uranium distribution in the U-contaminated soil.

- Procedure of Rauret *et al.*

The comparison between the absolute concentrations is given in table 2b. In the procedure of Rauret *et al.* (1999), the first fraction combines the water soluble, the exchangeable and the

acido soluble (i.e. bound to carbonate) fractions. This fraction is generally considered as the most available of this procedure. The percentage of uranium extracted at this fraction is slightly higher in the U-contaminated soil than in the uncontaminated one (respectively $12.1\% \pm 0.2\%$ and $7.4\% \pm 0.2\%$). However, the absolute concentration of the leachate (expressed in mg.kg^{-1} of the total soil) of the U-contaminated soil is much higher than in the uncontaminated one, underlining that a significant concentration of uranium can be released in the environment (table 2b).

The second step of this procedure is the easily reducible fraction, often considered as related to the amorphous Fe- and Mn-oxides and extracted with 0.5 M hydroxylammonium hydrochloride at pH 1.5. Uranium of the U-contaminated soil is mainly extracted at this step ($61\% \pm 2\%$) whereas this percentage is only $24\% \pm 2\%$ for the uncontaminated soil. Using the same procedure, Strok and Smodis (2013) showed an increase of the percentage of uranium extracted at this step for sediment impacted by wastes piles of uranium ore.

The third extraction phase is the oxidizable phase and often associated with the organic matter and the sulphide fraction. As for the acido-soluble fraction, the percentage of recovery of uranium is relatively similar between the uncontaminated and the U-contaminated soil (respectively $22.4\% \pm 2.9\%$ and $24.2\% \pm 0.7\%$) but the absolute concentration underlines also a strong increase of the uranium concentration located in the oxidizable fraction of the U-contaminated soil (up to 400 compare to the uncontaminated soil).

The residual fraction is the main U-carrier phase of the uncontaminated soil, since this fraction amounts $47\% \pm 5\%$ of the total in the uncontaminated soil whereas this fraction amounts only $4\% \pm 1\%$ of the U-contaminated soil. Thus, uranium become strongly available in the contaminated soil, since the sum of R1 and R2 (considered to the most mobile fractions of this procedure) accounts for 73% of total uranium whereas it accounts for 31% only in the uncontaminated soil.

The coefficients of variation of the different extracted fractions following the procedure of Rauret are also generally low with most $CV \leq 10\%$ except for the oxidizable step of the uncontaminated soil and the residual step of the U-contaminated soil. Moreover, except for the residual phase, the CVs of the U-contaminated soil are better than the uncontaminated one.

2- Comparison of both methods for equivalent fractions

When comparing the method of Rauret with the method of Leleyter et Probst, equivalent fractions need to be defined as the procedure of Rauret comprises four steps compared to nine

steps in the procedure of Leleyter et Probst. According to Vandenhove et al (2014), the correspondence between both procedures are $R1 = L1 + L2 + L3$, $R2 = L4a + L4b + L4c$, $R3 = L5$ and $R4 = L6 + L7$.

a) Comparison of the selectivity and the efficiency of the procedures and determination of dissolved phases

The efficiency and the selectivity of procedure of Leleyter and Probst was previously verified by the leaching of pure and natural synthetic mineral (like calcite, dolomite, apatite, Fe- and Mn-oxides, organic matter and clay (Leleyter and Probst 1999, Leleyter and Baraud 2006). However, in this study, the percentage of major elements (Al, P, Fe, Mn, Ca, Ti and S) extracted at each step have been investigated for both procedures, in order to compare the efficiency and the potential selectivity when applied to both soils, and to identify the dissolved phases (figure 1a and 1b). Thus, according to Schultz *et al.* (1998) and Leleyter and Probst (1999), Ca can be considered as an indicator of the carbonate fraction, Fe and Mn as indicators of the bound to oxides fraction, S as an indicator of the sulfide fraction and Al and Ti as indicators of the clay fraction.

- Acido-soluble fraction

In the uncontaminated soil, the comparison between both procedures does not show any significant difference in the extracted percentages of Al, Ti, Fe of both leachates ($p > 0.05$, Student t-test for dependent samples), since those elements are not easily available. P, Ba and U are better extracted in the procedure of Leleyter et Probst, whereas S, Ca and Mn are better extracted in the procedure of Rauret. In the U-contaminated soil, same statistical test indicates that all elements except Ca are better extracted by the procedure of Leleyter et Probst. The procedure of Leleyter and Probst underlines that the most part of Ca of the acido-soluble fraction of the procedure of Rauret is in fact extracted at the exchangeable fraction, as expected by the low content in carbonates of both soils. The replacement of an exchangeable cation, located in the clay minerals interlayer space, by another from a chemical reactant, it has to be a polyvalent cation to optimize this exchange. In the procedure of Rauret, the cation used is oxonium (H_3O^+), which is a really poor exchangeable cation contrary to the bivalent ions Mg^{2+} , used in the other procedure. Moreover this procedure combined the water soluble, the exchangeable and the acido-soluble fractions at the same step for a lower concentration of reagent. Thus it could expect that the extraction of the exchangeable elements and the dissolution of the carbonate fraction were not complete despite of the high soil/reagent ratio,

explaining the lowest concentrations in major elements encountered. On the contrary the better extraction of Ca by the procedure of Rauret in both soils could be explained by the lowest pH in this procedure (pH = 3), leading to a potential loss of selectivity with a partial mineralization of clay minerals.

The procedure of Leleyter and Probst also highlights an increase of the percentages of Mn and Fe of the acido-soluble fraction of the U-contaminated soil (respectively $20\% \pm 2\%$ and $2\% \pm 0.2\%$) compared to the uncontaminated one (respectively $11\% \pm 2\%$ and $0.3\% \pm 0.2\%$). Filgueiras *et al.* (2002) suggests that Fe and Mn released at this step are most probably due to the solubilization of FeCO_3 and MnCO_3 in acidic solutions of sodium acetate rather than to the attack of Fe and Mn oxides. Thus it could suggest an increase of the Fe- and Mn-carbonates in the U-contaminated soil which is not identified by the other procedure. Presence of Mn-Ca carbonates was previously identified by SEM in U-contaminated downstream sediment, even if no mineral was directly identified in the U-contaminated soil (Cuvier *et al.* 2015). Finally, even if probably similar phases are affected by both extractions, the procedure of Leleyter and Probst is more aggressive than the other one, explaining the better extraction of most elements.

- Reducible fraction

The percentages of Fe extracted at the reducible fraction of the procedure of Leleyter and Probst are respectively $83\% \pm 4\%$ in the uncontaminated and $78\% \pm 1\%$ in the U-contaminated soils, confirming the efficiency of the attack of the Fe-oxides. Mn-oxides are also efficiency dissolved since the percentage of Mn extracted varies from 59% for the U-contaminated soil to 68% for the uncontaminated one. On the contrary, in the procedure of Rauret, the percentages of Fe extracted at the reducible step in the uncontaminated and the U-contaminated soils are significantly lower ($p < 0.0001$, Student t-test for dependent samples) respectively $6.1\% \pm 0.4\%$ and $9.3\% \pm 0.1\%$, showing the low efficiency of the attack of the Fe-oxides. However, Mn-oxides seem better dissolved in the procedure of Rauret since the percentage of Mn extracted varies from 45% for the uncontaminated soil to 64% for the U-contaminated one. Moreover, the sum of Fe extracted at the Mn-oxides and the amorphous Fe-oxides fraction in the procedure of Leleyter and Probst is $19\% \pm 1\%$ for the uncontaminated soil and $28\% \pm 1\%$ for the U-contaminated one. These percentages appear relatively higher than those obtained from the procedure of Rauret ($p < 0.05$, Student t-test for dependent samples), indicating that amorphous Fe –oxides are also poorly dissolved during the reducible step of this procedure. Since the extraction was realized at the room

temperature, the crystalline Fe-oxides were probably little or no dissolved, even considering the low pH of this step. The reducible step of the procedure of Rauret appears more efficient for the dissolution of Mn-oxides than of the Fe-oxides. Indeed, Leleyter and Probst (1999) had measured that the leached Fe percentage during an oxide leaching procedure ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.1 M, pH = 3.5, 30 min) performed on four different iron oxides (a synthetic hematite black powder from Schering A.G. Berlin, a natural goethite ochre powder from Atlantis II, carrot 1032 VIII 1-6, a natural mix hematite and goethite orange powder from Atlantis II, carrot 1032 XI 75-80 and a synthetic hematite red powder from Merck) was equal to zero, confirming the low efficiency of this reagent in the dissolution of Fe-oxides. P is also better extracted at the reducible step of the procedure of Leleyter et Probst, since the percentage extracted are respectively $54\% \pm 1\%$ to for the U-contaminated and $62\% \pm 2\%$ for the uncontaminated soils. A small proportion of sulfur is extracted at the reducible step of both procedures (from 6 % to 12 %) indicating that oxides have trapped this element. Moreover, a slight increase of amorphous Fe-oxides appears in the U-contaminated soil.

- Oxidizable and residual fractions

For both soils, the sulfur content extracted from the oxidizable fraction is not significantly different between the both procedures ($p > 0.05$, Student t-test for dependent samples). As example for the U-contaminated soil, the method of Rauret extracted $17.6\% \pm 0.5\%$ of S at the oxidizable step compared to $10.6\% \pm 0.4\%$ extracted by the procedure of Leleyter et Probst. Thus, sulphur extracted at the oxidizable fraction of the procedure of Rauret could be provided essentially by organic matter and sulphur minerals would be only poorly dissolved by H_2O_2 , as suggest from the similar sulfur content extracted in R4 and in L6 + L7. In the U-contaminated soil, the high proportion of Ba extracted at the bound to sulphide step of the procedure of Leleyter and Probst (26% of the total) indicates that most part of the sulphur element extracted actually could come from the attack of barium sulfate minerals from mining activities (Cuvier *et al* 2015). Thus, the use of a strong acid (HNO_3) allows the beginning of the dissolution of barium sulfate mineral. Nevertheless barium sulfates are mainly extracted during the attack of the residue for both procedures, due to the high insolubility of this mineral, explaining also the increase of the insolubility of sulfur in the U-contaminated soil.

Al and Ti are used as indicators of the residual phase since those elements are often found in clays and used as conservative elements in the calculation of Enrichment Factor. Both element are mainly found in the residual phase of the uncontaminated and the U-contaminated

soils for both procedures (>80%) even if the proportion of both elements in the residual phase are higher in the procedure of Rauret than in the procedure of Leleyter and Probst ($p < 0.05$, Student t-test for dependent samples), mainly due to the better dissolution of the reducible phase and the addition of a step of dissolution of sulphide minerals which contain aluminum (from 6% to 10% depend on the soil).

Finally the statistical comparison of the percentages extracted of major elements between the both procedures confirms the better efficiency and selectivity of the procedure of Leleyter and Probst compared to the method of Rauret for the extraction of the acido soluble (i.e. water-soluble + exchangeable + acido-soluble) and the reducible fraction of both soils. The choice of the reactant, of the sample: reagent ratio and of the reaction time contribute to the differences between both procedures. As example, Davidson *et al.* (2004) found that the substitution of hydroxylammonium chloride by ammonium oxalate at the step 2 of the revised BCR allowed an increase of the extracted Fe-content. The division of the reducible fraction into three distinct steps performed by Leleyter and Probst (1999) allows also increasing the efficiency of the dissolution of oxides. On the contrary, the procedure of Rauret could lead to an underestimation of elements associated with the reducible phase and an overestimation of the residue, since an important part of amorphous iron oxides and all crystalline Fe-oxides are not dissolved during the corresponding step. Moreover, even if a small dissolution of sulphide minerals is expected for the oxidizable step of the procedure of Rauret, the comparison with the other method indicates that this one is probably negligible and most of the element extracted at this step could be mainly provided by organic matter.

- Comparison of the uranium distribution

The figure 2 shows that the amount of labile uranium – calculated as the sum of the acido-soluble, the reducible and the oxidizable fractions for both procedures – extracted from the both procedures is similar ($p > 0.05$, Student t-test for dependent samples). The labile fractions of uranium, determined from the procedure of Leleyter, are $66 \% \pm 4 \%$ and $99 \% \pm 2 \%$ in the uncontaminated and the U-contaminated soils respectively, whereas these percentages are $55 \% \pm 4 \%$ and $97 \% \pm 1 \%$ in the procedure of Rauret. On the contrary, the sum of the three first steps of the procedure of Leleyter and Probst is significantly higher than those from the first step of the procedure of Rauret, for the uncontaminated and more particularly for the U-contaminated soil ($p < 0.01$, Student t-test for dependent samples). In the uncontaminated soil, 25 % of uranium is extracted by the L1+L2+L3 steps, whereas the R1 step of Rauret extracts

only 10 % of uranium. In the U-contaminated soil, the percentage extracted by the method of Leleyter reaches to 67 % against 12 % only in the other procedure. A similar finding was realized by Smodis *et al.* (2012) and Vandenhove *et al.* (2014) from the comparison of the method of sequential extraction developed by Schultz *et al.* (1998) with the standardized procedure of Rauret, performed on various U-contaminated soils. In the study of Vandenhove *et al.* (2014), the percentages extracted by the step 1 (= water-soluble + exchangeable) and the step 2 (= carbonates) of the Schultz's method are between 3 and 51 times higher than those obtained from the procedure of Rauret, depend on the soil. In this study, the method of Leleyter extracts 2 and 6 times more uranium for the uncontaminated and the U-contaminated soil respectively, than the other procedure. All those data could highlight that the method of Rauret could be particularly inefficient to extract uranium trapped in the water soluble + exchangeable + acido-soluble (carbonates) phases.

The percentages of U extracted during R2 and L4a + L4b + L4c are 60 % and 27 % respectively for the U-contaminated soil and 31 % and 22 % for the uncontaminated one. In the uncontaminated soil, the difference found between both procedures could be partially explained by the extraction of uranium associated with the crystalline Fe-oxide in the procedure of Leleyter, since this fraction contained 10 % of the reducible uranium. Additionally, the sum of the L4c + L6 + L7 fractions of this procedure extracts 43 % of the total uranium of the uncontaminated soil, which is consistency with the percentage of 44.7 % found in the R4 fraction of the other procedure. The results of the U-contaminated soil are again consistent with Vandenhove *et al.* (2014), which found that the increase of the uranium concentrations extracted at the two first steps of the procedure of Schultz is associated with a decrease of the percentages extracted at the reducible step, when comparing with the method of Rauret.

Higher U amounts are recovered in R3 compared with L5 for both soils ($p < 0.001$, Student t-test for dependent samples). These findings are again consistency with the study of Vandenhove *et al.* (2014), despite the difference between the procedures of Schultz and Leleyter. On the contrary, Smodis *et al.* (2012) found that the procedures of Schultz and of Rauret gave similar results for the oxidizable fraction. Since the reactants are similar between the methods of Rauret and of Leleyter – hydrogen peroxide in HNO_3 medium to oxidize organic matter and potentially sulphides, following by an extraction step using NH_4OAc in order to prevent the readsorption of elements in the residual fraction – the differences could be explained by the increase of the H_2O_2 added, of the reaction time of the NH_4OAc

extraction step and of the sample: reagent ratio in the procedure of Rauret. Alternatively, a part of uranium extracted at R3 could actually also come from minerals only partially dissolved during the previous steps or even from the sulfides minerals. Indeed, in the case of the uncontaminated soil, the sum of the oxidizable (L5) and the sulfide (L6) steps of the procedure of Leleyter and Probst gives a value of 13 % of uranium extracted, relatively close to the $20 \% \pm 3 \%$ of uranium extracted during R3.

Finally the percentages of uranium extracted at the R4 and the L5+L6 steps are relatively close in the uncontaminated soil (42 % and 30 % respectively), whereas the uranium amount of L5+L6 fraction of the U-contaminated soil is slightly lower than in the R4 one (0.54 and 3.59 % respectively). On the contrary, Vandenhove *et al.* (2014) and Smodis *et al.* (2012) found that the amount of U strongly bound (S5 = acid-soluble extracted with 4 M HNO₃ + S6 = residual) of the procedure of Schultz is close to or higher than in the method of Rauret. Differences between both studies could be explained by a better extraction of the uranium from the reducible step of the procedure of Leleyter, since the reducible fraction of the Schultz's method is achieved only in one step using 0.1 M NH₂OH.HCl at 70°C during 6 h. Indeed, the addition of the amount of uranium extracted at the L4c + L5 + L6 steps give a value of 3.8 %, i.e. close to the residual amount of uranium of the procedure of Rauret, supporting this assumption.

The comparison of this study and this one from Vandenhove *et al.* (2014) seems highlight that the procedure of Rauret leads to an underestimation of the potential availability of uranium - given by the percentage of uranium extracted at R1 - compared with the S1 + S2 steps of the procedure of Schultz or the L1 + L2 + L3 steps of the procedure of Leleyter. Differences are mainly explained by the percentage of uranium extracted at the acido-soluble fraction (corresponding to the carbonate fraction of the procedure of Schultz), since same reactants are used between both procedures even if the reaction time differs (2h only in the method of Schultz). According to Vandenhove *et al.* (2014), two main assumptions could explained the differences of the uranium distribution between the acido-soluble and the reducible steps of both procedures, for the U-contaminated soil: (1) the extraction performed by the L1+L2+L3 steps is more efficient than for the R1 step and a part of uranium extracted during the R2 step could come actually from the dissolution of carbonates, only poorly mineralized during R1, (2) the better extraction of uranium in the two first fractions of the procedure of Leleyter et Probst, compared with the method of Rauret, can be partially explained by the premature dissolution of the Fe-Mn oxides during the carbonates phases. Alternatively, a third

assumption could be that uranium readsorption phenomena on amorphous Fe-Mn oxides occurred during R1 in the U-contaminated soil, perhaps due to the high amount of uranium extracted, as suggested from the procedure of Leleyter. This readsorption could lead to the elevated percentages released at R2. For the U-contaminated soil, considering the assumption of the readsorption of uranium from R1, the strong differences recorded between L5 and R3 could be also explained by the fact that a part of uranium extracted from R1 was adsorbed on the organic matter and extracted during the oxidizable phase.

A mass balance calculation can be performed on the U-contaminated soil, using the procedure of Leleyter and Probst as the reference. In this case, the difference between the percentages of uranium extracted at the R1 and L1 + L2 + L3 steps is 58.31 %. The difference between the amounts of uranium extracted by the reducible step of both procedures (R2 and L4a + L4b respectively) – excluding the crystalline Fe oxide fraction of the procedure of Leleyter, since this procedure is probably only poorly dissolved by the Rauret's method – is 25.06 %. Similarly, the difference between the oxidizable fractions of both procedures (R3 and L5) is 23.63 %. Finally, the addition of the excess of uranium recorded in the reducible and the oxidizable steps of the procedure of Rauret (R2 and R3 respectively), considering the procedure of Leleyter and Probst as reference, give a percentage of 58.70 %, which is close to the 58.31 % of uranium lacking in the acido-soluble step of the procedure of Rauret, compared with the other method. This calculation could support the assumption of the readsorption of most part of uranium extracted during R1 on Fe-Mn oxides and organic matter but may not, in under any circumstances, constituted a validation of this hypothesis.

- Contribution of the U-234/U-238 isotope ratio to the understanding of the uranium fractionation

Previous studies on isotopic fractionation of lead (Hirner 1992, Steinmann and Stille 1997, Hernandez *et al.* 2003 Bäckström *et al.* 2004, Bacon *et al.* 2006, Cuvier *et al.* submitted) or copper (El Azzi *et al.* 2013) have shown that each operationally defined fraction from sequential extraction had a specific isotopic signature, whatever the procedure used. Same behavior might be expected for uranium, especially since U-234 is more mobile than U-238 during rock/water interaction, depending on the timescale considered (Riotte and Chabaux 1999, Chabaux *et al.* 2003, Chabaux *et al.* 2008). Thus, Martin *et al.* (2015) found that the sequential extraction resulted in a stepwise decrease of the U-234/U-238 activity ratio of the solid residue following the removal of the operationally-defined non-detrital phases, mainly

due to the removal of authigenic weathering products and organic matter. This result is consistent with the higher mobility of U-234 compared with U-238. Siddeeg *et al.* (2015) found that the U-234/U-238 activity ratio of the operationally-defined carbonates and organic matter fractions from sequential extraction – performed on sediments sampled in the vicinity of an abandoned uranium mine – could be significantly different from one another and from the other operationally-defined fractions. The difference between both U-234/U-238 activity ratios between two distinct fractions can reach 0.2. The monitoring of U-234/U-238 fractionation during the sequential extraction procedure could help to validate or to refute the assumption of uranium readsorption.

The figure 3 shows that, in this study, the U-234/U-238 isotopic ratios of the three first steps of the U-contaminated soil of the procedure of Rauret, and of both bulk contaminated soil and sediment are indistinguishable. On the contrary, the residue shows an increase of this ratio. However, in the uncontaminated soil, (a) the oxidizable and the reducible phases show relatively distinct ratios, considering the 1 sigma standard deviation and (b) the isotopic signature of the residue is close to those of the bulk sample. The low difference (< 1%) between the sum of the uranium isotopic ratio of the different extracted fractions, weighted by their uranium content, and the ratio of both contaminated and uncontaminated soils, validates the measurement procedure. Uranium from mining activities is mobile and available and trapped in the three first soil fraction defined from the procedure of Rauret (Cuvier *et al.* 2015). This uranium probably has a specific U-234/U-238 isotopic ratio. Assuming that U-234 has the highest mobility of uranium isotopes and that uranium is mainly supplied by the Balaures stream, during flooding events, i.e. from water/rock interactions, three assumptions could be possible to explain the similarity of the U-234/U-238 ratio of R1, R2 and R3 in the contaminated soil:

(1) The similar ratios of the three first fractions of the contaminated soil could be due to the successive leaching of the same mineralogical phases during the sequential extraction process, underlining the low specificity of the procedure. This assumption could be supported by the fact that the three first fractions of the uncontaminated soil are also much closed to one another.

(2) The similar ratios of the three first fractions of the contaminated soil, determined by the procedure of Rauret, could be an indication of readsorption phenomena occurring during this

procedure. This assumption must be further validated (or not) from the comparison of the U-234/U-238 activity ratio of the leachates of the procedure of Leleyter et Probst.

(3) The similar U-234/U-238 isotopic ratio measured in the three first fraction of this procedure could reflect inputs of uranium from mining activities – i.e. with a specific U-234/U-238 ratio – that could hide the initial uranium isotopic ratio of each fraction. Cuvier *et al.* (2015) found that the excess of uranium recorded in the U-contaminated soil of Bertholène was mainly explained by inputs of dissolve uranium from Balaures waters, during flooding event. Kronfeld and Vogel (1991), Zielinski *et al.* (1997, 2008), Pourcelot *et al.* (2011) and Kayzar *et al.* (2014) highlighted a decrease of the U-234/U-238 isotopic ratio of natural surface waters impacted by mining activities, due to dissolution of mining materials showing U-234/U-238 isotopic ratio lower than the unity. The U-234/U-238 isotopic ratio of the downstream sediment is close to the unity whereas a lower ratio value could be expected, due to the natural leaching processes. It could indicate inputs of uranium from mining material – i.e. showing a U-234/U-238 ratio close to the equilibrium – thus supporting this hypothesis. However, further measurement of the U-234/U-238 isotopic ratios of the Balaures stream water – upstream and downstream of the mine – and of the upstream sediment must be performed, since these data will provide the isotopic ratio of the uranium from the mining site and can help to validate this assumption.

IV- Conclusion

The main aim of this study was the comparison of the potential availability of uranium from two sequential extraction procedures commonly found in the literature: the standardized three step procedure of Rauret *et al.* (1999) and the nine step procedure of Leleyter and Probst (1999). Both procedures were applied on a soil showing an extreme enrichment in uranium (Cuvier *et al.* submitted) and its reference soil. Calculation of the coefficient of variation showed that the repeatability of both procedures is suitable (< 10 %), even if values > 15 % can be found, depending on the procedure and on the target soil. Both procedures extracted similar amounts of labile uranium for both contaminated and uncontaminated soils, but statistical analyses showed that the procedure of Leleyter and Probst was more efficient to extract uranium from the acido-soluble phase, probably due to the choice of the reactants and the split into several steps of the extraction of both fractions. Previous literature studies have already shown a better extraction of the uranium bound to the operationally carbonate fraction (corresponding to the operationally acido-soluble phase of the procedure of Leyter), from the

comparison of the procedure of Schultz and the procedure of Rauret. Thus the procedure of Rauret could lead to an underestimation of the potential availability of uranium that may be critical in the case of uranium contamination associated with uranium mining. The most common assumption used to explain the differences between the extraction of the acid-soluble fraction of the sequential extraction procedures is the lower dissociation power of 0.11 M H⁺ ions of the procedure of Rauret, compared with the 1 M NH₄⁺ or 1 M Na₂⁺ ions of the procedure of Schultz and Leleyter et Probst, respectively.

In this study, the U-234/U-238 isotopic ratios were measured in the sequential leachates of the procedure. The U-234/U-238 isotopic ratios of the three first steps of the U-contaminated soil of the procedure of Rauret, and of both bulk contaminated soil and sediment are indistinguishable. Three assumptions are expected and must be verified in further studies:

- (1) Successive leaching of the same mineral phases during the sequential extraction procedure.
- (2) Uranium readsorption phenomena on Fe-Mn oxides and organic matter occurred during the acid-soluble step. This assumption must be verified from the comparison with the uranium isotopic ratios of the sequential leachates from the procedure of Leleyter et Probst.
- (3) Potential inputs of uranium from mining material – i.e. showing a U-234/U-238 ratio close to the equilibrium – during flooding events. This uranium would be preferentially trapped in the three first fraction of the sequential extraction, hidden the initial uranium isotopic ratio of each fraction.

From the sequential extraction results, it can be concluded that the procedure of Leleyter and Probst is much more differentiating than the method of Rauret. Finally, according to the substantial literature available, two different sequential extraction procedures performed on a same sample give poorly comparable results, highlighting that the extracted fraction are mainly operationally defined and probably not totally specific of the target mineral phase.

V- References

- Arey, J. S., Seaman, J.C. and Bertsch, P.M. 1999. "Immobilization of Uranium in Contaminated Sediments by Hydroxyapatite Addition." *Environmental Science & Technology* 33 (2): 337–42.
- Aubert, D., Probst, A. and Stille, P. 2004. "Distribution and Origin of Major and Trace Elements (particularly REE, U and Th) into Labile and Residual Phases in an Acid Soil Profile (Vosges Mountains, France)." *Applied Geochemistry* 19 (6): 899–916. doi:10.1016/j.apgeochem.2003.11.005.

- Azzi, D. El, Viers, J., Guisresse, M., Probst, A., Aubert, D., Caparros, J., Charles, F., Guizien, K. and Probst, J.L. 2013. "Origin and Fate of Copper in a Small Mediterranean Vineyard Catchment: New Insights from Combined Chemical Extraction and $\delta^{65}\text{Cu}$ Isotopic Composition." *Science of The Total Environment* 463–464 (October): 91–101. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.05.058.
- Bäckström, M., Karlsson, M., and Allard, B. 2004. "Metal Leachability and Anthropogenic Signal in Roadside Soils Estimated from Sequential Extraction and Stable Lead Isotopes." *Environmental Monitoring and Assessment* 90 (1-3): 135–60. doi:10.1023/B:EMAS.0000003572.40515.31.
- Bacon, J. R., Farmer, J.G., Dunn, S.M., Graham, M.C. and Vinogradoff, S.I. 2006. "Sequential Extraction Combined with Isotope Analysis as a Tool for the Investigation of Lead Mobilisation in Soils: Application to Organic-Rich Soils in an Upland Catchment in Scotland." *Environmental Pollution* 141 (3): 469–81. doi:10.1016/j.envpol.2005.08.067.
- Blanco, P., Vera Tomé, F. and Lozano, J.C. 2004. "Sequential Extraction for Radionuclide Fractionation in Soil Samples: A Comparative Study." *Applied Radiation and Isotopes* 61 (2-3): 345–50. doi:10.1016/j.apradiso.2004.03.006.
- Bur, T., Probst, J. L. , N'Guessan, M. and Probst, A.. 2009. "Distribution and Origin of Lead in Stream Sediments from Small Agricultural Catchments Draining Miocene Molassic Deposits (SW France)." *Applied Geochemistry* 24 (7): 1324–38. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.04.004.
- Cecchi, M., Dumat, C., Alric, A., Felix-Faure, B., Pradere, P. and Guisresse, M. 2008. "Multi-Metal Contamination of a Calcic Cambisol by Fallout from a Lead-Recycling Plant." *Geoderma, Antarctic Soils and Soil Forming Processes in a Changing Environment*, 144 (1–2): 287–98. doi:10.1016/j.geoderma.2007.11.023.
- Chabaux, F., Bourdon, B. and Riotte, J. 2008. "U-Series Geochemistry in Weathering Profiles, River Waters and Lakes." In *Radioactivity in the Environment*, edited by S. Krishnaswami and J.K. Cochran, 13:49–104. U-Th Series Nuclides in Aquatic Systems. Amsterdam: Elsevier. <http://www.documentation.ird.fr/hor/fdi:010054676>.
- Chabaux, F., Riotte, J. and O. Dequincey. 2003. "U-Th-Ra Fractionation During Weathering and River Transport." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 52 (1): 533–76. doi:10.2113/0520533.
- Crespo, M.T., Pérez del Villar, L., Jiménez, A., Pelayo, M., Quejido, A.J. and M. Sanchez. 1996. "Uranium Isotopic Distribution in the Mineral Phases of Granitic Fracture Fillings by a Sequential Extraction Procedure." *Applied Radiation and Isotopes* 47 (9/10): 927–31.
- Cuvier, A., Panza, F., Pourcelot, L., Foissard, B., Cagnat, X., Prunier, J., van Beek, P., Souhaut, M. and Le Roux, G. in press. Uranium decay daughters from isolated mines: accumulation and sources. in *Journal of Environmental Radioactivity*.
- Davidson, C. M., Hursthouse, A.S., Tognarelli, D.M., Ure, A.M. and Urquhart, G.J. 2004. "Should Acid Ammonium Oxalate Replace Hydroxylammonium Chloride in Step 2 of the Revised BCR Sequential Extraction Protocol for Soil and Sediment?" *Analytica Chimica Acta* 508 (2): 193–99. doi:10.1016/j.aca.2003.11.076.
- Desideri, D., Meli, M., Roselli, C., Testa, C. and S. Degetto. 2001. "Speciation of Natural and Anthropogenic Radionuclides in Different Sea Sediment Samples." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 248 (3): 727–33.
- Dhroum, R. T., and G. J. Evans. 1998. "Evaluation of Uranium and Arsenic Retention by Soil from a Low Level Radioactive Waste Management Site Using Sequential Extraction." *Applied Geochemistry* 13 (4): 415–20.
- Feng, Z.G., Zhang, B., Duan, X.Z., Chen, R., Wang, X.L., Ma, Q. and S.L. Han. 2015. "Uranium Mobility in Waste Materials Generated by Uranium Mining and Hydrometallurgy: Implications for Its In-Situ Immobilization." *Journal of Residuals Science & Technology*, S159–63. doi:10.12783/issn.1544-8053/12/S1/23.
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I. and C. Bendicho. 2002. "Chemical Sequential Extraction for Metal Partitioning in Environmental Solid Samples." *Journal of Environmental Monitoring* 4: 823–57.

- Georges, E. 1985. "Les Minéralisations Uranifères Jurassiques Liées Spatialement à Une Discordance Hercynienne-Pétrographie, Minéralogie Etgéochimie Des Gisements Du Rouergue (Aveyron, France)." Nancy: Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Gleyzes, C., Tellier, S. and Astruc, M. 2002. "Fractionation Studies of Trace Elements in Contaminated Soils and Sediments: A Review of Sequential Extraction Procedures." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21 (6): 451–67.
- Hirner, A. V. 1992. "Trace Element Speciation in Soils and Sediments Using Sequential Chemical Extraction Methods." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 46 (1-3): 77–85. doi:10.1080/03067319208026999.
- Howe, S. E., Davidson, C.M. and M. McCartney. 2002. "Determination of Uranium Concentration and Isotopic Composition by Means of ICP-MS in Sequential Extracts of Sediment from the Vicinity of a Uranium Enrichment Plant." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (5): 497–501. doi:10.1039/b200270c.
- Humbert, J. 1986. "Le Traitement Des Minerais D'uranium à Bertholène." *Revue de L'industrie Minérale, Mines et Carrières. Les Techniques* 68 (9): 437–40.
- Johnson, W.H., Buck, B.J., Brogonia, H. and A. Brock. 2004. "Variations in Depleted Uranium Sorption and Solubility with Depth in Arid Soils." *Soil and Sediment Contamination* 13 (6): 533–44. doi:10.1080/10588330490519428.
- Jové-Colon, C. F., Sanpawanichakit, Xu, C., H., Cygan, R.T., Davis, J.A., Meece, D.M. and R.L. Hervig. 2006. "A Combined Analytical Study to Characterize Uranium Soil and Sediment Contamination: The Case of the Naturita UMTRA Site and the Role of Grain Coatings Sandia National." NUREG/CR-6898. Division of Systems Analysis and Regulatory Effectiveness Office of Nuclear Regulatory Research U.S. Nuclear Regulatory Commission.
- Kipp, G.G., Stone, J.J. and Stetler, L.D. 2009. "Arsenic and Uranium Transport in Sediments near Abandoned Uranium Mines in Harding County, South Dakota." *Applied Geochemistry* 24 (12): 2246–55. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.09.017.
- Leleyter, L., and F. Baraud. 2006. "Selectivity and Efficiency of the Acido-Soluble Extraction in Sequential Extraction Procedure." *International Journal of Soil Science* 1 (2): 168–70.
- Leleyter, L., and J. L. Probst. 1999. "A New Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Elements in River Sediments." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 73 (2): 109–28.
- Leleyter, L., Rousseau, C. Biree, L. and Baraud, F. 2012. "Comparison of EDTA, HCl and Sequential Extraction Procedures, for Selected Metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in Soils, Riverine and Marine Sediments." *Journal of Geochemical Exploration* 116-117 (May): 51–59. doi:10.1016/j.gexplo.2012.03.006.
- Martin, A. N., Dosseto, A. and L.P.J. Kinsley. 2015. "Evaluating the Removal of Non-Detrital Matter from Soils and Sediment Using Uranium Isotopes." *Chemical Geology* 396 (March): 124–33. doi:10.1016/j.chemgeo.2014.12.016.
- Martin, R., Sanchez, D. M. and Gutierrez, A. M.. 1998. "Sequential Extraction of U, Th, Ce, La and Some Heavy Metals in Sediments from Ortigas River, Spain." *Talanta* 46 (5): 1115–21.
- Meca, S, Gimenez, J, Casas, I, Marti, V. and J de Pablo. 2012. "Uranium Speciation in River Sediments Contaminated by Phosphates Ores." *Environmental Chemistry Letters* 10: 49–53. doi:10.1007/s10311-011-0327-1.
- N'Guessan, Y.M., Probst, J.L., Bur, T. and A. Probst. 2009. "Trace Elements in Stream Bed Sediments from Agricultural Catchments (Gascogne Region, S-W France): Where Do They Come From?" *Science of The Total Environment* 407 (8): 2939–52. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.12.047.
- Probst, A., Hernandez, L. and J. L. Probst. 2003. "Heavy Metals Partitioning in Three French Forest Soils by Sequential Extraction Procedure." *Journal de Physique IV - Proceedings* 107: 4. doi:10.1051/jp4:20030493.
- Rauret, G. 1998. "Extraction Procedures for the Determination of Heavy Metals in Contaminated Soil and Sediment." *Talanta* 46 (3): 449–55. doi:10.1016/S0039-9140(97)00406-2.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. and Ph Quevauviller. 1999. "Improvement of the BCR Three Step Sequential Extraction Procedure

- prior to the Certification of New Sediment and Soil Reference Materials.” *Journal of Environmental Monitoring* 1 (1): 57–61.
- Riotte, J., and F. Chabaux. 1999. “(234U/238U) Activity Ratios in Freshwaters as Tracers of Hydrological Processes: The Strengbach Watershed (Vosges, France).” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (9): 1263–75. doi:10.1016/S0016-7037(99)00009-5.
- Roh, Y., Lee, S. R., Choi, S-K., Elless, M. P. and S. Y. Lee. 2000. “Physicochemical and Mineralogical Characterization of Uranium-Contaminated Soils.” *Journal of Soil Contamination* 9 (5): 463–86. doi:10.1080/10588330091134356.
- Roussiez, V., Probst, A. and Probst, J.L.. 2013. “Significance of Floods in Metal Dynamics and Export in a Small Agricultural Catchment.” *Journal of Hydrology* 499 (August): 71–81. doi:10.1016/j.jhydrol.2013.06.013.
- Saillard, M., Riotte, J., Regard, V., Violette, A., Hérail, G., Audin, L. and R. Riquelme. 2012. “Beach Ridges U–Th Dating in Tongoy Bay and Tectonic Implications for a Peninsula–bay System, Chile.” *Journal of South American Earth Sciences* 40: 77–84. doi:10.1016/j.jsames.2012.09.001.
- Salvarredy-Aranguren, M. M., Probst, A., Roulet, M. and M.-P. Isaure. 2008. “Contamination of Surface Waters by Mining Wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): Mineralogical and Hydrological Influences.” *Applied Geochemistry* 23 (5): 1299–1324. doi:10.1016/j.apgeochem.2007.11.019.
- Salvarredy Aranguren, M.M. 2008. “Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Miluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique.” Toulouse: Université Paul Sabatier.
- Schultz, M. K., Burnett, W. , Inn, K. GW and G. Smith. 1998. “Geochemical Partitioning of Actinides Using Sequential Chemical Extractions: Comparison to Stable Elements.” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 234 (1): 251–56.
- Seh-Bardan, B. J., Othman, R., Ab Wahid, S., Husin, A. and Sadegh-Zadeh, F.. 2012. “Bioleaching of Heavy Metals from Mine Tailings by *Aspergillus Fumigatus*.” *Bioremediation Journal* 16 (2): 57–65. doi:10.1080/10889868.2012.665958.
- Siddeeg, S. M., Bryan, N.D. and F.R. Livens. 2015. “Behaviour and Mobility of U and Ra in Sediments near an Abandoned Uranium Mine, Cornwall, UK.” *Environ. Sci.: Processes Impacts* 17 (1): 235–45. doi:10.1039/C4EM00230J.
- Smodiš, B., Štok, M. and M. Černe. 2014. “Radioecology around a Closed Uranium Mine.” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 299 (1): 765–71. doi:10.1007/s10967-013-2697-2.
- Smodiš, B., Štok, M. and M. Černe 2012. “Radioecology Studies in the Vicinity of a Closed Uranium Mine.” *EPJ Web of Conferences* 24: 06008. doi:10.1051/epjconf/20122406008.
- Steinmann, M. and P. Stille. 1997. “Rare Earth Element Behavior and Pb, Sr, Nd Isotope Systematics in a Heavy Metal Contaminated Soil.” *Applied Geochemistry* 12 (5): 607–23. doi:10.1016/S0883-2927(97)00017-6.
- Strok, M. and B. Smodiš. 2010. “Comparison of Two Sequential Extraction Protocols for Fractionation of Natural Radionuclides in Soil Samples.” *Radiochimica Acta* 98 (4). doi:10.1524/ract.2010.1710.
- Štok, M., and B. Smodiš. 2013. “Partitioning of Natural Radionuclides in Sediments around a Former Uranium Mine and Mill.” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 297 (2): 201–7. doi:10.1007/s10967-012-2364-z.
- Suresh, P. O., Dosseto, A. , Handley, H. K. and P. P. Hesse. 2014. “Assessment of a Sequential Phase Extraction Procedure for Uranium-Series Isotope Analysis of Soils and Sediments.” *Applied Radiation and Isotopes* 83: 47–55.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and M. Bisson. 1979. “Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals.” *Analytical Chemistry* 51 (7): 844–51.
- Testa, C., Desideri, D., Guerra, F. , Meli, M. A., Roselli, C. and S. Degetto. 1999. “Concentration and Speciation of Plutonium, Americium, Uranium, Thorium, Potassium and ¹³⁷Cs in a Venice Canal Sediment Sample.” *Czechoslovak Journal of Physics* 49 (1): 649–56. doi:10.1007/s10582-999-1045-9.

- Vandenhove, H., Vanhoudt, N., Duquène, L., Antunes, K. and J. Wannijn. 2014. "Comparison of Two Sequential Extraction Procedures for Uranium Fractionation in Contaminated Soils." *Journal of Environmental Radioactivity* 137 (November): 1–9. doi:10.1016/j.jenvrad.2014.05.024.
- Violette, A., Riotte, J., Braun, J.J., Oliva, P., Marechal, J.C., Sekhar, M., Jeandel, C. et al. 2010. "Formation and Preservation of Pedogenic Carbonates in South India, Links with Paleo-Monsoon and Pedological Conditions: Clues from Sr Isotopes, U–Th Series and REEs." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (24): 7059–85. doi:10.1016/j.gca.2010.09.006.
- Wang, Y., Fruttschi, M., Suvorova, E., Phrommavanh, V., Descostes, M., Osman, A.A.A., Geipel, G. and R. Bernier-Latmani. 2013. "Mobile uranium(IV)-Bearing Colloids in a Mining-Impacted Wetland." *Nature Communications* 4. doi:10.1038/ncomms3942.4

VI- **Tables**

Table 1: Sequential extraction performed according to the procedures of Rauret *et al* (1999) and Leleyter and Probst (1999).

Desired fraction		Extractive reagent		Reaction time and temperature		Reagent/sample ratio	
Rauret <i>et al</i> 1999	Leleyter and Probst 1999	Rauret <i>et al</i> 1999	Leleyter and Probst 1999	Rauret <i>et al</i> 1999	Leleyter and Probst 1999	Rauret <i>et al</i> 1999	Leleyter and Probst 1999
R1 = exchangeable/water and acid-soluble	L1 = Water-soluble	0.11 M CH ₃ COOH (pH 2-3)	MiliQ water (pH 5.7)	16 h, room temperature	30 min, room temperature	40:1	20:1
	L2 = Exchangeable		1 M Mg(NO ₃) ₂ (pH 5)		2h, room temperature		10:1
	L3 = Bound to carbonates		1 M NaOAc/HOAc (pH 4.5)		5h, room temperature		10:1
R2 = reducible	L4a = Mn-oxides	0.5 M NH ₂ OH.HCl (pH 1.5 with HNO ₃)	0.1 M NH ₂ OH.HCl (pH 3.5)	16h, room temperature	30 min, room temperature	40:1	10:1
	L4b = amorphous Fe-oxides		0.2 M (NH ₄)C ₂ O ₄ /H ₂ C ₂ O ₄ (pH 3)		4h, room temperature, in dark		10:1
	L4c = crystalline Fe-oxides		0.2 M (NH ₄)C ₂ O ₄ /H ₂ C ₂ O ₄ + 0.1 M C ₆ H ₈ O ₆ (pH 2.3)		30 min, 85°C		10:1
R3 = oxidizable	L5 = organic matter	<ul style="list-style-type: none"> • 30% H₂O₂ (pH 2-3) • 30% H₂O₂ (pH 2-3) • 1 M NH₄OAc (pH 2 with HNO₃) 	<ul style="list-style-type: none"> • 0.02 M HNO₃ + 30% H₂O₂ • 3.2 M NH₄OAc + 20% HNO₃ (pH 2) + MiliQ water 	<ul style="list-style-type: none"> • 1h, room temperature + 1h, 85°C • 1h, 85°C • 16h, room temperature 	<ul style="list-style-type: none"> • 5h, 85°C • 30 min, room temperature 	<ul style="list-style-type: none"> 10:1 10:1 50:1 	<ul style="list-style-type: none"> 11:1 20:1
R4 = residual + bulk sample	L6 = sulphides		8 M HNO ₃ (pH 2)		3h, 85°C		5:1
	L7 = residual + bulk sample	<ul style="list-style-type: none"> • HF/HNO₃/H₂O₂ • HClO₄ • H₃BO₃ + HCl 6 N + MiliQ water • HNO₃ 7.5 		<ul style="list-style-type: none"> • 2 days, 70°C • 2 days, 120°C • 1 day + 1 night, 110°C • 1 day, 70°C 		<ul style="list-style-type: none"> • 4 mL + 1 mL + 0.5 mL • 1 mL • 1 mL + 2 mL + 3 mL • 10 mL 	

Table 2: Concentrations of uranium (expressed in mg.kg⁻¹ of dry soil) measured in the extracted fractions according to (a) the procedure of Leleyter and Probst (1999) and (b) the procedure of Rauret *et al* (1999).

a) Leleyter and Probst (1999)

Sample	Fraction (mg.kg ⁻¹)									Sum of L1 to L7	Bulk sample	% of recovery
	L1	L2	L3	L4a	L4b	L4c	L5	L6	L7			
uncontaminated soil (n=3)	0.07 ^a	0.02 ^a	2.18 ^a	0.07 ^a	1.89	0.85 ^a	0.52	0.67 ^a	2.08	8.35 ± 0.12	9.16 ± 0.05	91 ± 3
	±	±	±	±	±	±	^a ±	±	^a ±			
	0.00 (10%)	0.00 (15%)	0.02 (8%)	0.0 (21%)	0.02 (16%)	0.01 (8%)	0.00 (9%)	0.01 (4%)	0.12 (8%)			
U-contaminated soil (n=3)	7.85 ^a	6.56 ^a	1120 ^a	14.18	389.9	55.72	8.61	4.58 ^a	4.57	1612 ± 27	1700 ± 150	95 ± 2
	±	±	±	^a ±	±	^a ±	^a ±	±	^a ±			
	0.27 (3%)	1.14 (17%)	14 (1%)	0.99 (7%)	22.6 (6%)	1.35 (2%)	0.15 (2%)	0.73 (16%)	0.15 (3%)			

Note: % or recovery = (sum of L1 to L7) / bulk *100

Values shown in brackets are the coefficient of variation (CV) expressed in %

^a significant difference (p<0.02) between uncontaminated and U-contaminated soil

b) Rauret *et al* (1999)

Sample	Fraction (mg.kg ⁻¹)				Sum of R1 to R4	Bulk sample	% of recovery
	R1	R2	R3	R4			
uncontaminated soil (n=3)	0.95 ^a	1.97 ^a	1.87 ^a	3.88 ^a	8.68 ± 0.79	9.16 ± 0.05	95 ± 9
	±	±	±	±			
	0.03 (4%)	0.19 (10%)	0.24 (12%)	0.39 (10%)			
U-contaminated soil (n=3)	204 ^a	1023 ^a	408 ^a	61 ^a	1689 ± 75	1700 ± 150	99 ± 4
	±	±	±	±			
	4 (2%)	33 (3%)	11 (3%)	15 (24%)			

Note: % or recovery = (sum of L1 to L4) / bulk *100

Values shown in brackets are the coefficient of variation (CV) expressed in %

^a significant difference (p<0.02) between uncontaminated and U-contaminated soil

VII- Figures

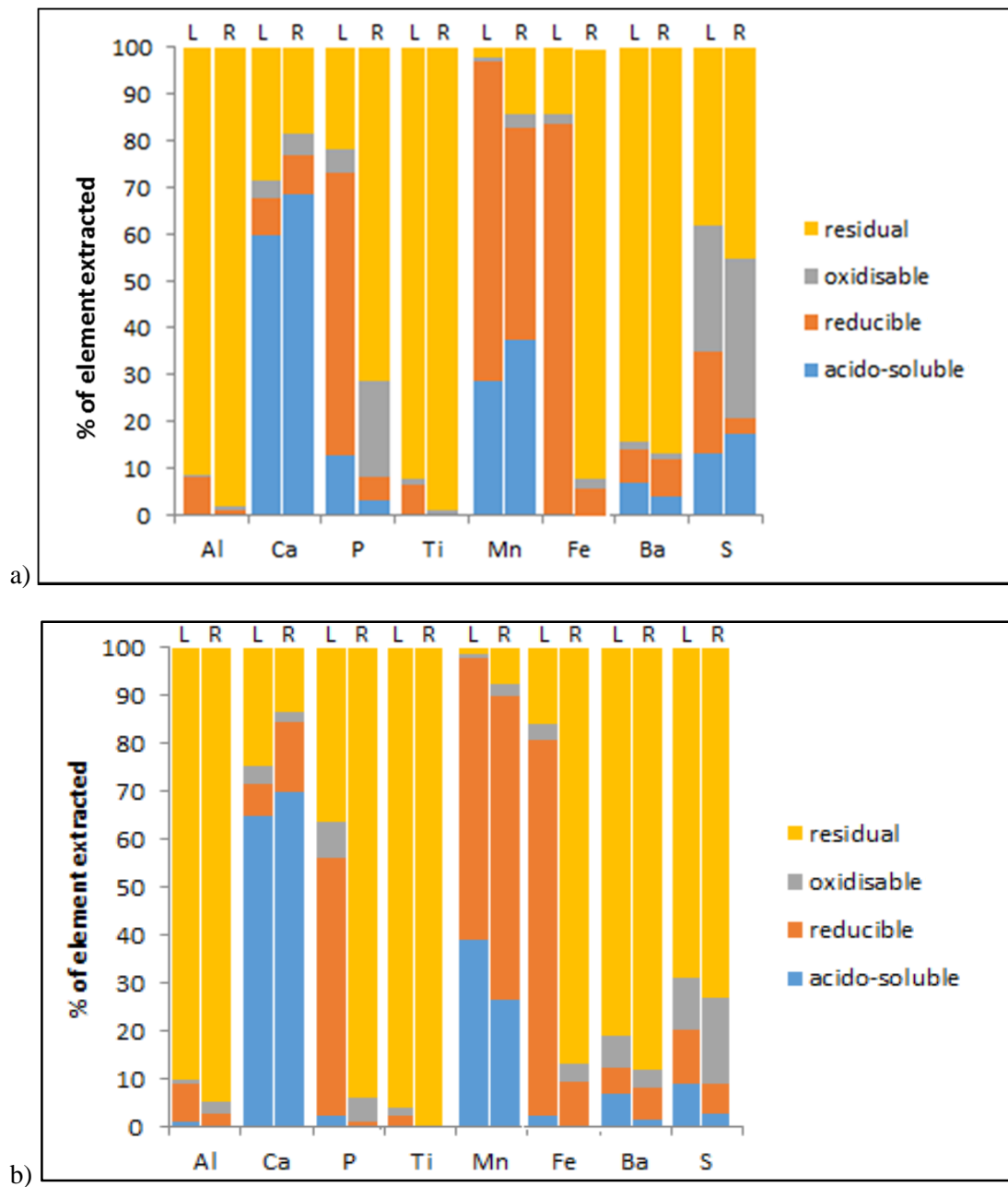


Figure 1: Comparison of the distribution of major elements (expressed in %) determined from both procedures (L = Leleyter and Probst 1999 and R = Rauret *et al* 1999), a) for the uncontaminated soil and b) for the U-contaminated soil. See text for the correspondence between the procedures.

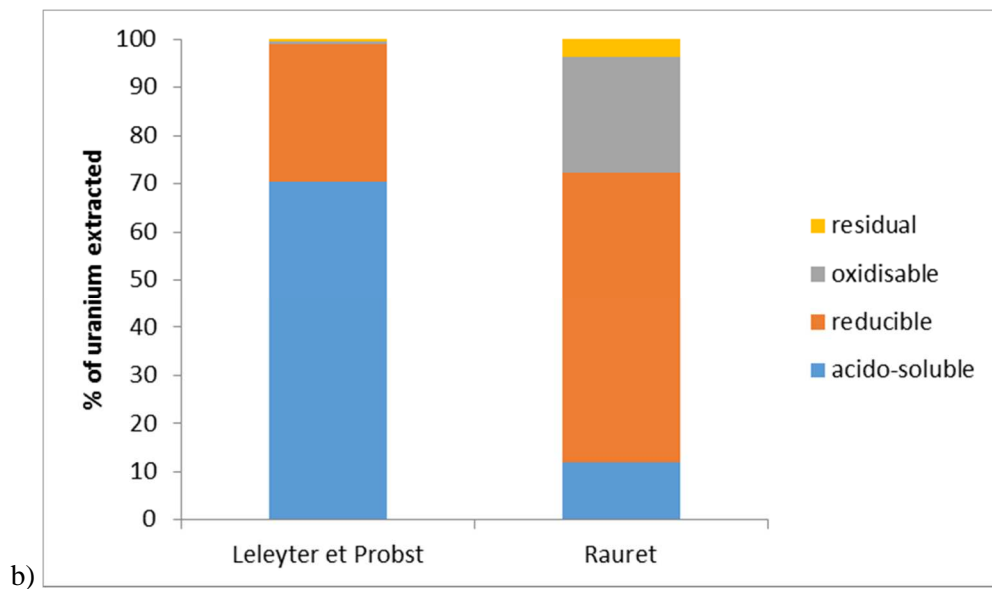
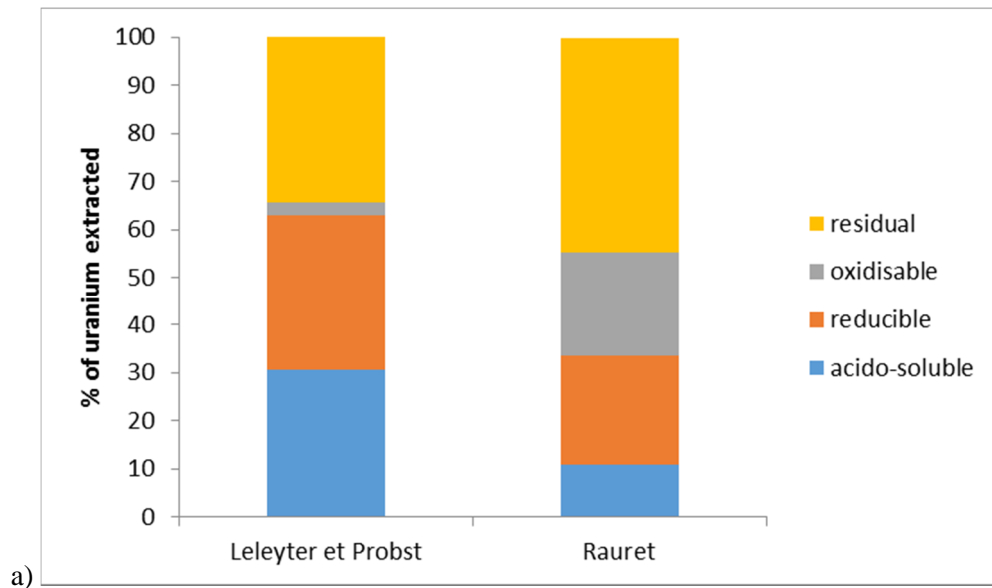


Figure 2: Comparison of the distribution of uranium determined from both procedures a) for the uncontaminated and b) for the U-contaminated soil.

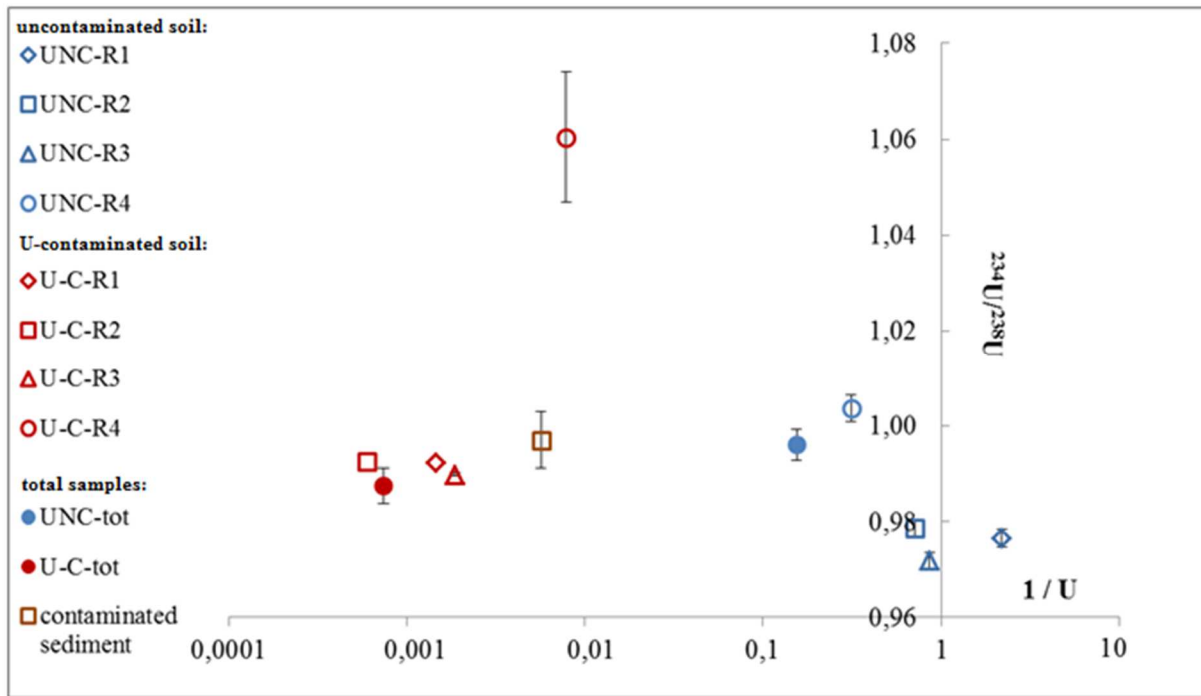


Figure 3: U-234/U-238 isotope ratios of the four sequential leachates of the contaminated and the uncontaminated soil, from the procedure of Rauret. Uranium isotope ratios of total sample of the uncontaminated soil (UNC-tot), the U-contaminated soil (U-C-tot) and the downstream sediment are also given.

VIII- Supplementary Material

Table SI-1: Concentrations of major elements extracted at each step of the sequential procedure of Rauret *et al* (1999) and in the corresponding step of the procedure of Leleyter and Probst (1999). Values are expressed in mg.kg⁻¹ of dry soil. Uncertainties correspond to the standard deviation calculated from the triplicates and are given at 1 sigma.

reference soil	Al		Ca		P		Ti		Mn		Fe		S		Ba	
	L	R	L	R	L	R	L	R	L	R	L	R	L	R	L	R
acido-soluble (mg.kg ⁻¹)	113 ± 21	81 ± 4	1245 ± 16	1973 ± 28	55 ± 28	15 ± 25	0.8 ± 0.3	0.6 ± 0.3	209 ± 18	275 ± 14	67 ± 27	22 ± 7	52 ± 2	46 ± 1	37 ± 2	20 ± 1
reducible (mg.kg ⁻¹)	3631 ± 454	449 ± 8	172 ± 11	219 ± 4	272 ± 13	25 ± 0	126 ± 10	0.6 ± 0.0	497 ± 32	334 ± 20	12170 ± 651	924 ± 15	66 ± 15	15 ± 1	38 ± 5	41 ± 4
oxidizable (mg.kg ⁻¹)	269 ± 66	405 ± 13	55 ± 16	7 ± 2	22 ± 7	87 ± 1	30 ± 24	23 ± 1	6 ± 1	23 ± 1	346 ± 68	289 ± 18	106 ± 5	119 ± 6	10 ± 2	7 ± 0
residual (mg.kg ⁻¹)	42268 ± 1314	46086 ± 2081	595 ± 36	308 ± 31	98 ± 7	339 ± 37	2188 ± 79	2885 ± 595	17 ± 1	104 ± 11	2076 ± 141	14023 ± 1111	176 ± 16	220 ± 6	423 ± 15	438 ± 22
R %	100	102	101	120	103	107	83	88	105	106	88	92	100	100	96	96

Note: % or recovery = (sum of L1 to L4) / bulk *100

U-contaminated soil	Al		Ca		P		Ti		Mn		Fe		S		Ba	
	L	R	L	R	L	R	L	R	L	R	L	R	L	R	L	R
procedure																
acido-soluble (mg.kg ⁻¹)	857 ± 70	232 ± 8	2380 ± 21	2642 ± 28	10 ± 2	3 ± 0	1 ± 0	0.3 ± 0.1	819 ± 98	517 ± 9	593 ± 64	32 ± 2	210 ± 16	59 ± 2	479 ± 32	105 ± 1
reducible (mg.kg ⁻¹)	7263 ± 197	2248 ± 116	256 ± 38	542 ± 28	222 ± 5	10 ± 0	66 ± 2	1.4 ± 0.3	1231 ± 59	1301 ± 14	20797 ± 255	2799 ± 50	277 ± 21	127 ± 2	395 ± 60	586 ± 29
oxidizable (mg.kg ⁻¹)	779 ± 1122	2006 ± 37	131 ± 19	47 ± 29	32 ± 3	26 ± 3	43 ± 1	6.7 ± 2.7	19 ± 3	46 ± 2	873 ± 216	1163 ± 1	254 ± 9	287 ± 121	464 ± 187	300 ± 13
residual (mg.kg ⁻¹)	83125 ± 2690	84434 ± 3852	915 ± 65	532 ± 91	151 ± 7	493 ± 1	2761 ± 126	3634 ± 12	26 ± 2	139 ± 1	4249 ± 217	25853 ± 462	1559 ± 143	1486 ± 21	5867 ± 206	6524 ± 112
R %	107	103	111	108	95	111	92	113	97	92	88	99	100	88	98	98

Note: % or recovery = (sum of L1 to L4) / bulk *100

Bilan de l'étude

La procédure de Rauret semble sous-estimer la disponibilité potentielle de la fraction acido-soluble de l'uranium, par rapport à la procédure de Leleyter et Probst, dans le sol de référence, et plus particulièrement dans le sol contaminé. La libération de l'uranium associé à cette fraction est liée à des variations de pH du sol. Cette fraction est donc considérée comme plus disponible que la fraction réductible, qui est contrôlée par des réactions d'oxydo-réduction, favorisant ou non la dissolution des oxydes amorphes et cristallins. Il faut remarquer que l'apparente sous-estimation de la fraction acido-soluble par la procédure de Rauret n'est pas spécifique à la comparaison avec la procédure de Leleyter et Probst, puisque la comparaison Schult (1998) / Rauret (1999) donne la même tendance pour des sols contaminés en uranium, d'origine et de degré variés. La question se pose donc de savoir si (1) cette différence est associée à une dissolution incomplète de la fraction acido-soluble par la procédure de Rauret et donc une surestimation des fractions suivantes, si (2) ce phénomène est lié à des processus de réadsorption et de redistribution de l'uranium lors de cette étape, pour ce protocole ou si (3) les procédures de type Schultz ou Leleyter libèrent précocement l'uranium associé à la fraction réductible. Ces questions sont récurrentes dans la plupart des études comparant deux protocoles d'extraction séquentielle et il est très difficile d'y répondre, en particulier en l'absence d'une caractérisation minéralogique des résidus de chaque étape. Toutefois le fait que le protocole de Leleyter and Probst ait préalablement été testé sur des phases minéralogiques pures apporte un argument supplémentaire en faveur de cette procédure. Le suivi des éléments majeurs peut aider à comprendre ces phénomènes.

Il apparaît ainsi que pour le sol de référence, l'augmentation de la proportion d'uranium extraite dans la fraction acido-soluble de la procédure de Leleyter and Probst pourrait être potentiellement associée à la dissolution de l'apatite, puisque la teneur en phosphore augmente également dans cette procédure (Aubert *et al.* 2004, Leleyter et Baraud 2006). En revanche cette hypothèse ne permet pas d'expliquer les teneurs extraites dans le sol contaminé, où l'augmentation de la proportion de manganèse voire de fer extrait pourrait cependant indiquer soit la présence d'une phase acido-soluble comportant ces deux éléments, soit une attaque précoce de la fraction réductible.

L'utilisation du rapport isotopique U-234/U-238 pourrait fournir des indices, dans la mesure où il apparaît assez étrange que les trois premières fractions de l'extraction séquentielle de Rauret possèdent une signature aussi homogène entre les fractions et les répliquats (3 par

fractions). Cela pourrait indiquer (1) soit un manque de sélectivité important de la procédure de Rauret, (2) soit un phénomène de réadsorption de l'uranium au cours de cette procédure ou encore (3) un apport d'uranium d'origine minière, présentant un rapport U-234/U-238 spécifique et masquant le rapport initial de la fraction.

7 Conclusion générale de la comparaison des procédures d'extraction séquentielle appliquées à des échantillons contaminés

La comparaison de différents protocoles d'extraction chimique, appliqués en triplicat à des échantillons identiques, indique que le partitionnement et la disponibilité potentielle des éléments traces métalliques et de l'uranium varie en fonction de la procédure appliquée. Dans le cas des sols de Bertholène, cette variation tend à s'expliquer par une meilleure extraction des fractions acido soluble et réductible par la procédure de Leleyter et Probst. La procédure de Rauret pourrait ainsi être une sous-estimation de la disponibilité potentielle de certains éléments, en particulier des terres rares et de l'uranium. Toutefois les tendances entre le sol contaminé et le sol de référence restent comparables quelle que soit la procédure employée¹.

La comparaison des deux procédures d'extraction séquentielle réalisée sur les trois échantillons étudiés souligne le questionnement inhérent à toute étude basée sur les extractions chimiques, à savoir de quelle fraction du sol proviennent réellement les éléments extraits et quels sont leurs mécanismes d'immobilisation. L'étude de l'extraction des éléments majeurs peut fournir un indice sur les phases attaquées mais n'est pas suffisante en soi. L'étude minéralogique des résidus de chaque étape, qui pourrait permettre de caractériser les phases attaquées, n'a pas été réalisée dans ces travaux, essentiellement par manque de temps, alors qu'elle aurait pu fournir des indices sur les phases attaquées à chaque étape. Cette démarche pourrait cependant devenir une étape inévitable d'une procédure d'extraction séquentielle dans des études futures.

¹ La comparaison entre le comportement des éléments traces métalliques et de l'uranium pour les échantillons contaminés et de référence de Bertholène n'a pas été développée dans ce chapitre car elle est étudiée de manière plus détaillée dans le chapitre 5, pour la procédure de Rauret uniquement.

Chapitre 4 : Accumulation des radionucléides autour des anciens sites miniers

Ce chapitre présente une étude des accumulations des radionucléides des chaînes de désintégration de l'U-238 et du Th-232, réalisée dans l'environnement de l'ancien site minier de Bertholène. Un couplage de différentes techniques de mesure de l'activité par spectrométrie gamma a permis la localisation des accumulations depuis l'échelle kilométrique jusqu'à l'échelle micrométrique. Les rapports d'activités de la chaîne de l'U-238 sont également utilisés comme traceurs des différentes sources de radionucléides mesurés dans l'environnement.

Cette étude a fait l'objet d'une publication dans *Journal of Environmental Radioactivity* sous l'intitulé « Uranium decay daughters from isolated mines: accumulation and sources »

*This chapter presents the study of the uranium decay daughter distribution around the former uranium mine of Bertholène. In this study, different techniques were combined in order to accurately locate the contamination pools, to identify the concerned radionuclides and to determine the distribution of the contaminants from soil to bearing phase scale. The potential mobility of several radionuclides is also evaluated using sequential extraction. This study was published in *Journal of Environmental Radioactivity* under the heading « Uranium decay daughters from isolated mines: accumulation and sources ».*

1 Etude de la répartition des accumulations des radionucléides autour des anciens sites miniers par spectrométrie gamma

Uranium decay daughters from isolated mines: accumulation and sources

A. Cuvier^{(1, 2,3)*}, F. Panza⁽⁴⁾, L. Pourcelot⁽²⁾, B. Foissard⁽⁴⁾, X. Cagnat⁽⁵⁾, J. Prunier⁽⁶⁾, P. van Beek⁽⁷⁾,
M. Souhaut⁽⁷⁾, G. Le Roux^{(1,3)*}

¹Université de Toulouse; INP, UPS; Ecolab (Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement); ENSAT, Avenue de l'Agrobiopole, F-31326 Castanet-Tolosan, France

²IRSN/PRP-ENV/SESURE/Laboratoire d'études radioécologiques en milieu continental et marin BP 1 13108 Saint Paul Lez Durance Cedex, France

³CNRS; Ecolab; UMR 5245, 31326 Castanet Tolosan, France

⁴IRSN/ Pôle radioprotection, Environnement, Déchets et Crises, Service d'Intervention et d'Assistance en Radioprotection (SIAR), 92262 Fontenay aux Roses Cedex, France

⁵Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, Bat 501 Bois des Rames 91400 Orsay, France

⁶Observatoire Midi-Pyrénées, laboratoire Géosciences Environnement Toulouse, CNRS/IRD/Université Paul Sabatier, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

⁷Observatoire Midi-Pyrénées, Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales UMR 5566, CNRS/CNES/IRD/Université Paul Sabatier 14 av. Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

*corresponding authors: gael.leroux@ensat.fr, alicia.cuvier@hotmail.fr

Highlights:

- 1- A multistep methodology is followed to visualize the distribution of natural radionuclides around a closed uranium mine.
- 2- Mobile gamma spectrometry quickly allows locating the main accumulation areas of U and decay products
- 3- The distribution of radionuclides is determined from kilometer to micrometer scale
- 4- A simple chemical extraction methodology is used to study the mobility of U and decay products
- 5- Two main sources of natural radionuclides are deduced from Ra-226/U-238 and Th-230/Ra-226 activity ratios

Key-words: uranium mining, *in situ* gamma spectrometry, activity mapping, multi scale distribution, sequential extraction, soils

Abstract: This study combines *in situ* gamma spectrometry performed at different scales, in order to accurately locate the contamination pools, to identify the concerned radionuclides and to determine the distribution of the contaminants from soil to bearing phase scale. The potential mobility of several radionuclides is also evaluated using sequential extraction. Using this procedure, an accumulation area located downstream of a former French uranium mine and concentrating a significant fraction of radioactivity is highlighted. We report disequilibria in the U-decay chains, which are likely related to the processes implemented on the mining area. Coupling of mineralogical analyzes with sequential extraction allow us to highlight the presence of barium sulfate, which may be the carrier of the Ra-226 activities found in the residual phase (Ba(Ra)SO₄). In contrast, uranium is essentially in the reducible fraction and potentially trapped in clay-iron coatings located on the surface of minerals.

I- Introduction

An abundant literature is available concerning the dispersion in the environment of natural radionuclides associated with uranium mining and milling activities (Neame *et al* 1982, Waite *et al* 1988, Mosinets 1991, Bunzl *et al* 1994, Jurado Vargas *et al* 1997, McConnell *et al* 1998, Fernandes *et al* 1998, Fernandes and Franklin 2001, Fernandes *et al* 2006, Lozano 2000, 2002, Vera Tomé *et al* 2002, Carvalho *et al* 2007, 2014, Frostick *et al* 2008, 2011, Kipp *et al* 2009, Momčilović *et al* 2013, Blanco Rodríguez *et al* 2014, Kayzar *et al* 2014). However, only few published studies offer maps of radionuclide distribution ((Dragović *et al.* 2014; Erenturk *et al.* 2014), in particular for uranium mining impacted environments (Vandenhove *et al.* 2006, Bollhöfer *et al.* 2006, 2014). Moreover, the considered areas usually vary from 10 to 100 km² and do not allow us to determine local accumulation areas. Clearly, there is a lack of published and accessible natural radionuclide distribution maps in the small-scale environment surrounding uranium mining sites. Especially maps that can help to consider the extent and the level of the contamination, in particular for the rehabilitation of former minor mining sites either abandoned or simply isolated.

The occurrence of soils and sediments enriched in uranium and decay products - often located downstream from former mines - may induce a local increase of the dose rate and of the external exposure to local inhabitants. The remobilization of accumulated radionuclides cannot be discarded, a process that poses a risk for biota. Thus there is a need for a precise radiological characterization of uranium and decay product accumulations. A technique widely used to understand the distribution of trace elements in the different solid phases is sequential selective chemical extraction. With that in mind, the revised standardized 3-step procedure of Rauret *et al* (1998), developed within the framework of the Standards, Measurements and Testing Program (SMTP), offers many benefits, since it is easy to use, rapid, and frequently applied in the case of environmental contamination due to uranium mining and/or processing (Dhoum and Evans 1998; Martin, Sanchez, *et al* 1998; Howe, Davidson *et al* 2002 ; Meca *et al.* 2012 ; Smodiš *et al* 2012 ; Štok and Smodiš 2013).

Consequently, we propose a methodology combining gamma spectrometer at different scales in order to better constrain the multi-scale distribution and the potential mobility of radionuclides, around uranium mines. First, an initial overview of the studied environment using a coupling of mobile and fixed *in situ* gamma spectrometers was conducted in order to determine in real time the nature and the location of the radionuclide accumulation areas. Then, activity data were interpolated using spatial modelling software to obtain activity

distribution maps. We used these maps to build the best sampling strategy. These in situ activities were then validated by collected discrete field samples and analyzing them in the laboratory. On a smaller scale, the geochemical behavior of the natural radionuclides is also investigated using geochemical and radioactive measurements coupled with sequential extraction and mineralogical analyses.

II- Methods

a) Study site

- Climate regime

The Bertholène area is characterized by a warm temperate climate with mean annual rainfall of 732 mm recorded from 1981 to 2010 by the Millau weather station (data from Météo-France 2015). The average annual temperature is 10.5 °C. Winds directions are mainly W and S-W, even if N-direction is mainly encountered in winter.

- Description of the site and of the U-ore

The Bertholène mine is located in the Palanges forest, at 1.2 km from the Bertholène village, within the Palanges orthogneissic massif. This mine is one of the nine French uranium mines with tailings disposal and effluent treatment plant and selected due to the availability of previous environmental data and the low tonnage of uranium extracted (<1000 tons) (<http://mimausabdd.irsn.fr/#>). Uranium ore and associated weathering were described by Schmitt et al (1987) and Levêque (1988), but the ore is mainly constituted by vanadates in the oxidized area and coffinite in the reduced area. The Balaures catchment covers 2.6 km² and Balaures stream flows in a north/south direction to the confluence with the Aveyron River located 2km from the mine, but the part flowing through the mine was re-directed and canalized. The flow rate recorded at the mine exit is 0.04 m³s.⁻¹

- Description of the mine operation

The exploitation of the Bertholène uranium ore was performed between 1981 and 1995 as underground (1981-1992) and open pit (1983-1995) mines, leading to the production of 744 tons of uranium and 470 000 tons of tailings. The site was equipped with an in-situ uranium ore pre-processing unit, as described by Humbert (1986). Briefly ores were sorted depend on their grade and their origin (underground or open-pit), and crushed to reach a 0-8 mm grain size. Ground ore was then placed as piles in process tanks and successively leached with

various reactants, as sulfuric acid and sodium chlorate, in order to extract uranium which then immobilized on ion-exchange resins. The resins were driven to a local processing plant. At the mine closure, between 1995 and 2001, muds from settlement of effluent waters were collected and transported to a local plant for processing. Nowadays, the muds are stocked in tanks located on the waste rock pile of the site. Since 1985, effluent waters from mines, tailings dams and barren materials were collected in tailing ponds and neutralized with lime, flocculating agents and occasionally sodium hydroxide, in order to precipitate uranium. The supernatant water was transferred in another tank for clarification and densification, then pH verification before being released in the Balaures stream. At the mine closure, during the mud recovery phase, barium chloride (BaCl_2) was added to the treatment in order to immobilize radium. Presently, same treatments, without BaCl_2 are performed on effluent waters from the open pit and underground mines, the waste rock pile and the tailing storage area, before being released back in the stream. A monitoring of the releases of U-238 and Ra-226 in the downstream part of the Balaures has been implemented by AREVA NC, since the closure of the mine. Over the 2000-2009 periods, the activity concentrations of the downstream waters ranged from 1.97 to 5.57 Bq.l^{-1} for U-238 and 0.05-0.10 Bq.l^{-1} for Ra-226 in the soluble fraction. The activity concentration of the insoluble fraction is less than 0.02 Bq.l^{-1} for Ra-226 (AREVA NC, Cadoret et al, 2010). To our knowledge, the determination of the activity ratios of the different kinds of solid wastes produced at the Bertholène mine was never performed but the Ra-226/U-238 activity ratio of the drainages from the Bertholène wastes ranged from 0.007 to 0.08, depending on the source, during the year 2013 (AREVA, 2013 annual report).

- b) Mapping : kilometer to meter scale
 - Mobile in situ gamma spectrometry

A first view of the environment was done using the self-supporting tool for mapping activity level of contaminated sites (MARCASSIN) of the French *Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire* (IRSN) (Lemercier 2007, Panza et Guarrarian, 2009, Panza 2012, Al-Masri and Doubal 2013) (figure 1), i.e. a quad equipped with a high-purity germanium (HPGe) P-type semi-conductor spectrometer of coaxial construction and of relative efficiency equal to 22%. A ZnS treated plastic scintillator detector of 3 x 3 inch was also associated with a photomultiplier. The scanned energies ranged from 23 keV to 7 MeV allowing the measurement of equivalent dose rates $\text{H}^*(10)$. The operating speed was 10 km.h^{-1} and every 2 s, nuclear measurements were stored and associated with the GPS coordinates. The calibration

was performed from equations of ICRU 53 (Bethesda 1994) and allowed calculation of the transfer coefficient between the count rate and the soil activity. Calculations of the Minimum Detectable Activity (MDA) were performed from GTN 5 (Millies-Lacroix 1994) and given in table 1.

Using the appropriate radiation energy, it was possible to select in the spectrum only gamma rays from particular radionuclides (table 1). The combination of the measurements of soil emission rate (or activity) and their distributions allowed creating accumulation radioactivity maps.

Subsequently, data were reprocessed in order to improve the estimation of the count rate by summing all spectra measured in a circle of 5 meter around the given measurement point. The number of combined spectra was a function of the measurement density and ranged from 5 (uncontaminated and low-contaminated areas) to 150 (high contaminated areas). To create the visual rendering of data distributions, activity data were processed by ArcGis software (Geographic Information System) using Inverse Distance Weighted (IDW) function, weighted by their square distance. This interpolation was performed from the 12 first neighboring sites.

- Fixed *in situ* gamma spectrometry

Fixed *in situ* gamma spectrometry measurements were also performed to validate the mobile measurements. An HPGe semi-conductor spectrometer (coaxial, type-P and 40 % of relative efficiency) was set at 1 m above the soil in the same conditions as described in the standard NF M60-810. Data were acquired during 20 min and processed with the detector response function. A spectrometry treatment was used to estimate the mass activity of radionuclides in the soil. Parameters are given in table 1. Calculations of the MDA were performed using the same procedure than for mobile measurements.

- c) Sampling: centimeter to micrometer scale

- Preparation

A total of seven soil profiles were sampled in the downstream area, using an 8 cm diameter stainless steel corer (figure 1). At each sampling site, three cores (representing around 1kg of wet soil) were collected then mixed together, in order to minimize heterogeneity. Two topsoils (0-5 cm), P1 and P4, were sampled at the exact location of the fixed *in situ* measurement points. Four soils profiles, namely Minav-1 (0-25cm), Minav-2 (0-25cm), Minav-8 (0-20cm) and Minav-13 (0-20cm) were sampled in the radionuclide mapping area. A

reference soil profile (Minav-3) was also sampled on the opposite riverbank, some 5 m above the river. Each profile was sub-sampled (5 cm) in order to investigate the vertical distribution of the radionuclides.

Three sediment samples were collected with a stainless shovel on the stream bottom. One sediment was taken upstream (Minav12) and two sediments were sampled downstream of the mining site (Minav9 and Minav11) (figure 1).

Coarse particles (gravels) and organic debris (roots) were removed after air-drying or drying at 40°C. Samples were then gently crushed and sieved at 2 mm. For the Minav-13 profile only, an aliquot of each layer was sieved using nylon sieves. No water was added to avoid loss of water-soluble radionuclides and fractionation. Three pore sizes were used 2 mm, 0.2 mm, 0.05 mm which represent the different soil particle sizes (2 mm – 0.2 mm = coarse sands, 0.2 mm – 0.05 mm = fine sands and < 0.05 mm = silts + clays). No separation was made between silts and clays which constitute the fraction <0.05 mm. The fraction > 2mm (gravels) was not analyzed.

- Analyses

Physical-chemistry analyses (pH, electrical conductivity, ion exchange capacity, percentage of organic matter) were performed on bulk samples only. Total trace metals and radionuclide content, sequential extraction and gamma spectrometry measurement were performed on bulk and sieved samples.

- Mineralogical analyses

X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) were done on selected samples (see Supplementary Material-A2).

- Chemical analyses

Trace element contents were measured in bulk soils by ALS laboratory (Sevilla, Spain) (see Supplementary Information A3). Sequential extractions were also performed on selected samples according to the revised standardized 3-step procedure of Rauret et al (1998). In this study, F1 is the acido-soluble fraction, F2 and F3 are the reducible and the oxidizable one respectively, and finally F4 is the residue. For each sample, three replicates were performed and two certified reference materials were used to assess reproducibility and accuracy of this method: BCR 701 and SUD 1 (Supplementary Information A3). The recovery of uranium of

SUD 1 were 100% for $n = 3$ replicates. An internal check is also realized by comparing the bulk concentrations of U and Th and the sum of the four sequential fractions. Thus, percentages of recovery are included between 92 % and 103 %. All blanks were negligible (less than $10^{-3} \mu\text{g.kg}^{-1}$), whereas the ICP-MS detection limit was $0.01 \mu\text{g.kg}^{-1}$ for U and Th.

- Gamma spectrometry measurements
 - Bulk samples

Gamma spectrometry measurements of bulk samples were performed by the Laboratoire de Mesure de la Radioactivité dans l'Environnement (LMRE ; Nf M60-790-6 et NF ISO 18589-3 under COFRAQ accreditation). Prior to gamma spectrometric analysis, ground soil or sediment samples were compacted in 17 ml or 60 ml cylindrical polyethylene box. These boxes were then vacuum-packed in aluminum airtight packages in order to conserve Rn-222 and to keep the same measurement geometry. Efficiency of the aluminum airtight packages to ensure radon conservation in the samples was successfully evaluated (Barker et al, 2015 Supplementary Information A-1). Measurements were performed at least 24 days after the packaging, which is the required time period for the decay products of Ra-226 to reach equilibrium. Indeed after this delay corresponding to more than 6 half-lives of Rn-222, the activity concentration of this radionuclide is closed to 99 % of the Ra-226 activity concentration, and it can therefore be assumed that equilibrium has been reached. Gamma The selected radionuclides are Th-234 (63.3 keV), Th-230 (67.7 keV), Ra-226 (186.2 keV), Pb-210 (46.5 keV), Ac-228 (911.6 and 969 keV) and K-40 (1460.8 keV), using hyper-pure germanium (HPGe) detectors (BEGe detectors from Canberra or Profile FX detectors from Ortec) with a relative efficiency greater than 50% and 80,000 s real counting times (dead time < 3%).

Calibrations were carried out using the same 17 mL or 60 ml boxes filled with standards prepared within the Laboratoire des Etalons et Intercomparaisons of IRSN (LEI, under COFRAC accreditation) filled with a epoxide resin multigamma mixture source supplied by CERCA Inc (France). These sources consist of radioactives isotopes emitting X- and gamma-rays ranging between 46 keV to 1836 keV.

Data acquisition and spectra analysis are performed using GeniePC© software (from Canberra company). Due to the contact geometry used, true coincidence summing effects were applied (Barker et al., 2003). Self-absorption correction factors were determined for each sample based on the mass-attenuation determination (Bouisset et al., 1999; Lefèvre et

al., 2003). Uncertainties are calculated according to the ISO Standard 18589-3. With all corrections included, uncertainties ranged from 2 % to 36 %, depend on the nature of the sample and the considered radionuclide. In the following parts, equilibrium is assumed between Th-234 and U-238. Thus, activity of U-238 is deduced from the activity of its short period decay product Th-234 (24.4 days).

- Sequential leachates

The determination of Th-234 (U-238), Ra-226 and Pb-210 activities in sequential leachates of the contaminated soil only was also performed using semi-planar HPGE detector of 183 cc (ORTEC/AMETEK) located at the Laboratoire de mesure des FAibles RAadioactivités (LAFARA, French Pyrénées, France; see van Beek et al. 2013 and Supplementary Material A3). Both the soil sample and the solution that result from the total digestion of the soil samples were also analyzed in the same conditions as mentioned above. The results of the comparison are given in table 2. There is a good consistency between the results of the three measurements since the sum of the activities of each individual fraction indicates that the recovery is 99 %, 91 % and 96 % for Th-234, Ra-226 and Pb-210 respectively (when comparing to the solution resulting from the dissolution of the soil).

- Statistical tests

All the statistical analyses were realized using STATISTICA 8 software. Normality of the distribution of the data was assessed using the Shapiro-Wilks test ($p\text{-value} < 0.05$), before each statistical treatment. Homogeneity of variance was also assessed using the Levene and the Brown and Forsythe tests. Correlations were evaluated using the parametric Pearson correlation coefficient.

III- Results

a) Mapping of radionuclide distribution: kilometer to centimeter scale

No specific accumulation area were detected in the Palanges forest surrounding the mine, except a slight local increase of $600 \text{ cps}\cdot\text{s}^{-1}$ on the path around the mine entrance, potentially due to the use of barren material as backfill and/or the proximity of ore deposit (figure 1). The screening of downstream grasslands reveals an increase of the dose rate, with values being higher than $250 \pm 50 \text{ nSv}\cdot\text{h}^{-1}$ on the left riverbank of the Balaures stream. The natural background, measured by mobile gamma spectrometry, has been estimated at only 100 ± 20

nSv.h⁻¹. Pa-234m and Bi-214 (U-238 decay chain), but also U-235 exhibit an increase, in particular to the north of the area, in a flood plain frequently submerged by the Balaures stream after heavy rainfall or in the beginning of spring (figure 2). However the area located to the north-northeast of the flood plain was not accessible to MARCASSIN or fixed gamma spectrometry due to the presence of the forest.

U-235 and more particularly Bi-214 and Pa-234m distributions clearly follow the stream flow with few anomalies at the edge close to the stream but essentially in the flooding area, i.e. at to the north. The low U-235 accumulation areas on the right riverbank are artifacts due to the low statistics in count rate of the characteristic pic at 143.7 keV. On the contrary, accumulation spots of K-40 are essentially located on the right riverbank. Thus, this suggest that the distribution of K-40, mapped by gamma-spectrometry, is only due to the natural distribution of K-40 carrier minerals and no K-40 was added as a result of mining activities. The U-235 and Pa-234m mass activities can be considered as proxies of the U-238 one. It highlights that the recorded mass activity of uranium is higher than the geochemical background (here recorded on the right riverbank). However disequilibrium appears in the radionuclide distribution, as the accumulation area of Pa-234m (U-238), determined by the MARCASSIN tool is different compared to Bi-214 (Ra-226).

Using the natural uranium mass activity ratio (U-238/U-235) of 21.373 determined from the specific mass activities of U-238 (12.4 Bq.mg⁻¹) and U-235 (80 Bq.mg⁻¹) and the abundance of both isotopes (respectively 99.28% and 0.72%), mass activities of U-238 can be calculated for each fixed in situ measurement point (table 3). The mass activities are under the detection level at P1 but increase from P2 to P4, as confirmed by the measurement of Th-234 mass activities (from 1220 ± 280 Bq.kg⁻¹ at P2 to 5190 ± 1070 Bq.kg⁻¹ at P4). However, an increase in the activity of Ra-226 and its daughters (from 77 ± 20 Bq.kg⁻¹ to 312 ± 63 Bq.kg⁻¹ for Ra-226) also appears at P4 with respect to P1, P2 and P3. Pb-210 is not detected below MDA at any measurement plots. This increase is not recorded for the Th-232 decay chain, as shown by the mass activities of Ac-228 ranging from 33 to 50 Bq.kg⁻¹ whatever the location. Similarly, K-40 activity doesn't show significant increase along the different measurement points, with an average of 569 ± 59.4 Bq.kg⁻¹. Thus, the Ac-228/Th-234 activity ratios (used here to approximate the Th-232/U-238 ratio) are respectively 0.04 ± 0.01, 0.03 ± 0.009 and 0.009 ± 0.003 for P2, P3 and P4, highlighting an accumulation of the head of the U-238 decay chain and a preferential input of uranium isotopes with respect to thorium.

According to the fixed gamma spectrometry measurements, the topsoil sampled at P1 shows the lowest activities of the U-decay products whereas the topsoil sampled at P4 is

characterized by a strong increase of the mass activities of the U-238 decay products, in particular at the beginning of the decay chain.

High uncertainties are obtained from the mobile measurements due to the low acquisition times of the data, the low levels of irradiation and the selected emission energy lines. Thus mass activities given by the mobile spectrometer cannot be used directly but the combination of the three techniques supports the distribution pattern of the radionuclides given by MARCASSIN. However, the coupling of MARCASSIN with other measurement techniques remains necessary in order to quantify the activity of radionuclides with precision.

b) Radiological properties of samples and grain size distribution : centimeter to millimeter scale

- Radionuclide distribution in bulk soil

Contrary to the reference one, the soil profiles sampled in the contaminated area show high mass activities of the U-decay chain daughters (table 4). Large variations of the mass activities are also noticeable within the U-238 decay chain, since the highest ones are recorded for the beginning of the U-238 decay chain whereas Th-230 and especially Ra-226 and its radioactive decay products exhibit the lowest ones. Nevertheless the comparison with the reference profile highlights a net increase of Ra-226 and its daughters in the contaminated area, indicating that the end of the U-decay chain has also been affected. On the contrary, Ac-228 (Th-232) and K-40 exhibit much lower activities than uranium daughters whatever the localization of studied profiles.

The radionuclide distribution as function of depth depends on the element; the higher accumulation of uranium isotopes is located at 10-15 cm deep at 8 meters from the riverbank (Minav1 and 8 profiles) and at 5-10 cm deep at 13 meters from the riverbank (Minav2 and 13 profiles). For Ra-226 and Pb-210, the maximal accumulation is located at 5-10 cm deep at 13 meters from the riverbank and at 8 meters, for Minav1 only. For Minav8 profile, the maximal activity of Ra-226 and its daughters is recorded in the topsoil. All radionuclides activities decrease with depth except Ac-228 (Th-232) and K-40, displaying relative homogeneous activities.

The U-238 decay chain is in equilibrium within the reference profile. The Th-232 decay products are in secular equilibrium whatever the considered soil profile or area. On the contrary, the U-contaminated soil profiles record an excess of uranium with respect to radium as shown by the Ra-226/U-238 ratio ranging from 0.03 to 0.14 (table 4). The assessment of

the Pb-210/U-238 ratio variations underlines that soils taken in the contaminated area are also enriched in uranium with respect to Pb-210 (0.03-0.1) whereas much higher values are observable in the reference profile (0.7 to 1.2).

An increase of the mass activity of the U-238 decay products is noticeable for all sediments located downstream from the mining site. K-40 and Ac-228 (Th-232) show no difference between locations (table 4). Disequilibrium between Ra-226 and U-238 also appears in the downstream sediment, with a Ra-226/U-238 ratio around 0.14.

- Radionuclide distribution according to the grain size

The soil profile is dominated by coarse sands. An increase of the contribution of the fraction < 0.05 mm (silts + clays) appears in the surface layer, probably due to inputs of suspension material from Balaures waters during floods (figure 3). The activities of all radionuclides increase as the grain size decreases for all depths, except for K-40, where the highest K-40 mass activities are observed in the coarse fraction (2-0.2 mm), except for the upper layer (0-5 cm).

Total mass activity shows better correlations with the fraction < 0.05 mm, from all depths, for U-238 ($R^2 = 0.92$, $p < 0.05$), Th-230 ($R^2 = 0.91$, $p < 0.05$), Ra-226 ($R^2 = 0.96$, $p < 0.05$) and Pb-210 ($R^2 = 0.94$, $p < 0.05$) ($n = 4$). These correlations confirm that the total mass activity of soil is mainly located in the silts + clays fraction for all radionuclides. The calculation of the mass balance indicates that activities trapped in this fraction range from 45 to 60% depend on the radionuclide and the depth. However, the K-40 mass activity is the same whatever the fraction or the depth. The contribution of the fraction <0.05 mm to the total soil activity follows the same pattern for Ac-228 (Th-232) and the U-238 decay products. This contribution is slightly higher in the two upper soil horizons than in the deeper ones. The lowest contribution is noticed at 10-15 cm deep, in particular for Ra-226 and Pb-210. This can be explained by a small increase of the fine sand fraction.

U-238 decay chain activity ratios of the different grain-size fractions are not significantly different from one another or from the bulk sample. However a tendency of an increase of the disequilibrium with depth appears for all the radionuclides of the U-238 decay chain, probably due to the differential migration of the radionuclides.

c) **Identification of radionuclide bearing phases : micrometer to nanometer scale**

X-ray analysis of samples shows that the main mineral species encountered in all samples are quartz, orthoclase, albite and micas (Supplementary Information A2). However, barite and goethite are identified only in the most contaminated layers of the soil profiles (Minav1, 2 and P4). Moreover, these soil profiles show an increased amount of albite and micas. Clay analysis shows the occurrence of illite, kaolinite and chlorite in all soil samples but smectite is encountered only in the samples taken from the left riverbank of the Balaures stream and in the sediments. An increase in kaolinite content is visible in particular in contaminated samples.

SEM coupled with EDS is used in order to determine accessory minerals and potentially uranium bearing phases (Supplementary Information A2). The Ca-Mn carbonates and barium sulfate appear only in contaminated samples. Finally accessory minerals derived from the erosion of the Palanges orthogneiss such as rutile, zircon, xenotime and monazite are observed in all samples.

- Fractionation of uranium, thorium and U-decay products

In the uncontaminated samples uranium is essentially located in the residual fraction (47 % for the reference soil and 50 % for the upstream sediment), but sequential extraction highlights that the reducible fraction represents the main fraction for contaminated soil and sediments (respectively 60 % and 57 %). Thorium is essentially located in the residual fraction for all samples (>85 %), but an increase of the thorium content in the oxidizable fraction appears in the contaminated soils and sediments (respectively 14 % and 7 %) (Supplementary Information A3).

The same extraction procedure was applied to the sample located at 5-10 cm depth of the Minav13 soil profile, to the bulk soil (<2 mm) and to the silt + clays fraction (<0.05 mm). This gives the same results for uranium, even if a significant decrease in the acid soluble fraction (6 %) and an increase in the oxidizable fraction (31 %) are noticeable in the silts + clays fraction (<0.05 mm) when compared to the bulk soil (<2 mm). Nevertheless, it suggests that uranium is located in the same fractions (reducible and oxidizable) in the contaminated area samples.

Gamma spectrometry measurements performed on the sequential leachates show that U-238 is mainly trapped in the reducible and oxidizable fractions. Pb-210 is shared between the residual (51 %) and in the reducible fractions (44 %). The oxidizable fraction represents only 5 % of the total activity. The distribution is roughly the same for Ra-226: 38 % in the

reducible fraction, 55 % in the residue and 6 % in the oxidizable fraction. The acid soluble fraction traps the lowest part of the radium (0.45 %).

IV- Discussion

a) Multi scale accumulation of radionuclides downstream of the mine

The combination of the different approaches applied in this study allowed the identification of a contaminated area located downstream from the former mining site, which is influenced by the Balaures stream overflowing. This accumulation area was never identified as a sink for radionuclides in previous studies (Cadoret 2010, Gibeaux 2012), probably because its surface is only 8 % of the total left riverbank one and because there is a dilution of the radioactive signal by the low contaminated to uncontaminated soil volumes that represent most part of the left riverbank. Moreover Ra-226 and its daughters are the main contributors to the dose rate (around 49 %). Thus, the measurement of the dose rate alone is not representative of the encountered uranium isotopes activities, since the uranium isotopes contribution to the dose rate is only 13 % at P4 (Cuvier, thesis in preparation). That is why it is necessary to use a strategy allowing the accurate determination of potential accumulation areas and the contribution of each radionuclide to the total radioactive signal recorded before the realization of the sampling campaign.

The distribution of uranium on the left riverbank follows the stream direction. The contamination seems more localized in the same area for U-238 (expected from Pa-234m and U-235 distributions) and Bi-214 attesting the impact of the mining activities on this radionuclide. Neither K-40 nor Th-232 is affected. However, the in situ measurements highlight a preferential enrichment in uranium isotopes. It involves preferential inputs as dissolved form of uranium in the flooding area, confirmed by the Ra-226/U-238 mass activity ratio of 0.02, measured in the dissolve fraction of the downstream waters. It explains the fact that at the kilometer scale, the accumulation area of U-238 visually appears larger than the Bi-214 one. Moreover in the downstream sediment, uranium is essentially located in the most mobile fractions (acid-soluble + reducible) involving easy mobilization, thus supporting this hypothesis.

On the centimeter scale, the mass activity profiles of the contaminated soils indicate that radionuclides from the U-238 decay chain are essentially located in the topsoil (0-15cm) and then decrease with increasing depth. This distribution is consistent with other contaminated soil profiles taken near former uranium mines (Blanco Rodríguez *et al* 2014). However

particular accumulation layers dependent on the radionuclide were identified. Thus, Ra-226 and Pb-210 are essentially located in the topsoil (0-10cm). The highest U-238 and Th-230 activities are mainly located between 5 and 15 cm depth underlining a potential differential migration with depth along the soil profile. This differential migration is shown by the activity ratios (table 4) indicating that uranium migrates deeper than radium, as the Ra-226/U-238 activity ratio decreases with depth (Blanco Rodríguez *et al* 2014).

On the millimeter scale, the activity is essentially located in the silts and clays fraction whatever the depth and the U-decay daughters. Globally, the activity of U and decay daughters increases as the grain size decreases. It is consistent with the activity measured in different grain size fractions of soil or sediment samples in other studies (Livens and Baxter 1988; Frindik and Vollmer, 1999; Blanco Rodríguez *et al.* 2008).

Despite clear differences in the mineralogy, no specific bearing phases of U-daughters were identified on a micrometer scale. Therefore excess U-daughters are not carried inside specific ore particle. The lack of particles derived from the ore is also confirmed by SEM/EDX analysis. Uranium found in the contaminated soils and sediments has at least two origins. The first origin is the weathering of the Palanges orthogneiss and other potential bedrocks, which is the natural source of uranium. Uranium from these sources is enclosed in rich accessory minerals such as zircon or apatite, mainly dissolved during the final step (= residue) of the sequential extraction. The other source is the mining activity which produces uranium, untrapped during the water processes and released into the Balaures stream. This uranium is soluble and mainly encountered in both steps of the sequential extraction. Indeed, the acid-soluble and the reducible fractions are characterized by strong capacities to trap anthropogenic contaminants, even radionuclides (Martin, 1998, Mihalik, 2011, Vandenhove *et al.* 2014).

- Potential uranium bearing phases

Uranium is correlated with aluminum ($R^2= 0.78$, $p<0.05$ $n = 20$) and iron ($R^2= 0.70$, $p<0.05$ $n = 20$) in bulk samples. Sequential extraction reveals that aluminum and iron are essentially located in the residue (respectively 98 % and 86 %, see Supplementary Material A3) of contaminated samples, even if a slight increase is noticed in the reducible fraction whereas uranium is essentially released. Thus uranium is not included in the structure or lattices of crystalline Fe-oxides or clays but more probably sorbed onto the mineral surfaces. The amorphous oxi-hydroxides of Fe and Mn are usually known to strongly sorb trace elements, primary in exchangeable position, then to be transformed in less mobile, specifically sorbed,

with time. The study of Arey, Seaman *et al* (1999), suggests uranium is widely dispersed as sorbed or even as possible microcrystalline phases and not concentrated as secondary uranium rich bearing phases, since no uranium bearing phases were identified using SEM/EDX or TEM/EDX analysis on uranium contaminated sediment from the Savannah River. The ability of mineral coating to modify surface properties of minerals and to affect metal sorption in porous media have been already reported (Hendershot and Lavkulich, 1983; Barber, Thurman *et al* 1992); Fuller *et al.* 1996, Knapp *et al.* 1998, Gabriel *et al.* 1998). The study of Jové Colon (2006) on uranium contaminated sediments of the Naturita site (Colorado, USA), using a combination of microprobe and spectroscopic analyses, showed that uranium sorption sites are essentially located in micron scale coatings constituted of clays (kaolinite/smectite/illite) and oxi-hydroxides of Fe. Following these studies, the mixed clays/Fe-oxides cover, located on the surface of particles of all contaminated samples - and clearly visible in SEM/EDX- could play an important role in uranium and other radionuclides trapping.

- Potential radium bearing phases

The gamma spectrometry measurements performed on the sequential leachates reveal that radium is mainly shared between the reducible and the residual fractions. The affinity of radium for the residual fraction was previously demonstrated by Blanco *et al* (2005). As most of the barium is essentially found in this fraction (~88 % of the total barium content, see Supplementary Material A2), barium sulfate could potentially constitute the radium bearing phase in the residual fraction, as the ability of this mineral to trap this radionuclide is well known. Nevertheless, no linear correlation can be established between Ra and Ba, even if strong barium enrichment was determined for all contaminated soil samples. On the other hand, statistical analyzes of contaminated samples reveal that radium appears moderately correlated with calcium and manganese ($R^2= 0.50$, $p<0.05$, $n = 20$). Correlation between radium and calcium could be explained by the common physico-chemical properties of both elements (alkaline earth metal), even if the presence of Ca-Mn carbonates like rhodochrosite can't be excluded. Calcium may come from lime used to neutralize muds inside the mining site. The origin of barium is more complex, since there are two potential assumptions explaining the precipitation of barium sulfate downstream of the mine.

The first one is the downstream precipitation of barium sulfate. Barium occurs naturally in the Balaures waters due to the geochemical composition of the Palanges orthogneiss (Infoterre data, <http://infoterre.brgm.fr/viewer/MainTileForward.do#>). The Ba concentrations of the dissolved fraction are $217\mu\text{g.l}^{-1}$ and $167\mu\text{g.l}^{-1}$ in the upstream and downstream waters

respectively. Thus, the downstream release of sulfate ions, due to the mining activities, could allow the precipitation of barium sulfate, which would then be transported by the stream and deposited in the sediments or in the soils of the flooding area.

The second assumption is that the barium and the barium sulfate particles are from mining activities. Thus, Benes *et al* (1981,1983) showed that particulate forms of Ba and Ra represented respectively around 90 % and 70 % of total released concentrations by uranium mining activities in neighboring rivers. Moreover, BaSO₄ traps around 80 % of radium and barium liberated in the river waters (Benes *et al* 1981, 1983).

b) Discriminating U decay daughters origin

Figure 4 shows activity ratios of Th-230/Ra-226 vs Ra-226/U-238 whereas the activity ratios of downstream sediments sampled by IRSN in 1994 (i.e at the time of mining operation) is reported in Gontier *et al* (1996). Ranges of Ra-226/Th-234 activity ratio of the downstream water, over the 1980-1994 and the 2000-2013 periods were also reported but the corresponding Th-230/Ra-226 ratios were not known (Cadoret *et al* 2010). The activity ratios of upstream sediments were not reported because Th-230 was under the detection level. Finally the Ra-226/U-238 ratio range of untreated mine drainages was also reported (AREVA 2013 annual report).

This diagram clearly discriminates the uncontaminated soils from the contaminated samples. Uncontaminated soils are characterized by equilibrium of the U-238 decay chain. It corresponds to uranium and thorium decay products enclosed in the orthogneiss minerals and their weathering products.

On the contrary, the contaminated soils and sediments are characterized by strong increases of the mass activities of the U-238 decay daughters with respect to Th-230 and Ra-226. Excess uranium is easily explained by inputs of dissolved uranium from the Balaures stream since the beginning of the mining operation until today. An increase of the Ra-226/U-238 activity ratios, recorded in the downstream sediments, is noticeable when 1994 data are compared to 2013 ones. Three main effects are assumed: (1) the decrease of the releases of Ra-226 in the aquatic environment since the mine closure (from 0.17 Bq.l⁻¹ in 1994 to 0.04 Bq.l⁻¹ in 2013), (2) the leaching of the mobile fraction of radium from the acid-soluble and reducible fractions of the downstream sediment with respect to time and the progressive decrease of this source, as shown by the decrease of the mass activities, between 1994 and 2013 (1050 Bq.kg⁻¹ and 495 Bq.kg⁻¹ respectively) and (3) the regular discharges of uranium under dissolved forms,

according to the similar activities recorded in 1994 and in 2013 (3100 Bq.kg⁻¹ and 3400 Bq.kg⁻¹ respectively in the downstream sediments).

Whereas the Ra-226/U-238 activity ratios of contaminated soils and downstream sediments are similar, a strong difference of Th-230/Ra-226 activity ratio is noticeable. As for Ra-226, it could suggest (1) the decrease of the Th-230 concentrations released in the downstream water since the closure of the mine (despite the lack of measurement performed by the current monitoring of AREVA). Thus, Carvalho et al (2007) showed that the Th-230 activity concentration in the dissolved fraction of the treated drainage waters of the Urgeiriça Portuguese uranium mine, where in situ heap leaching with sulfuric acid was performed, is low ($\ll 1$ Bq.L⁻¹), supporting that current inputs of Th-230 from the Bertholène mine are negligible, and (2) the decrease of the Th-230 concentration of the downstream sediments over time, as example due to the remobilization of the fine particles.

Following these assumption, the main inputs of Ra-226 and probably Th-230, in soils and sediments, should have taken place during the mine operation whereas uranium inputs still occur. Even if Ra-226/U-238 and Th-230/Ra-226 activity ratios depend on the local conditions and the type of ore processing, it is reasonable to assume that the Bertholène mill tailings are enriched in Ra-226 and Th-230 contrary to U-238, according to Carvalho et al (2007). Thus, input of mill tailings particles cannot explain the activity ratios of the contaminated soils. On the contrary, excess of activity of U-238 compared with Ra-226 were recorded in the acid-drainages from mill tailings and red muds from mine water process of the Urgeiriça mine (Carvalho et al 2007). Moreover, these authors showed that, in the Urgeiriça mine, these wastes are characterized by an excess of Th-230 with respect to Ra-226 (Th-230/Ra-226 ratio ranging from 6 to 7). The same condition (i.e. excess of Th-230 compared to Ra-226) could be also expected for the untreated drainages of Bertholène mine. In this way, assuming that the Balaures stream is the main vector of radionuclide transportation, either in dissolved or suspended forms, releases of effluent waters from mines, tailings, ore process area and waste rock piles and incomplete removal of radionuclides during processing of effluent waters, are the most likely sources of radionuclides from the mine to the environment, explaining the ratios recorded in the contaminated area.

The differences of the Th-230/Ra-226 ratios between contaminated soils and downstream sediments sampled in 2013 are probably due to the fact that the soils have recorded and preserved the mining operations whereas radiological signature of the downstream sediments

have changed since the mine closure. Unfortunately no sedimentation area (i.e. lake sediments core that might recorded the chronology of the releases) occurred downstream of the mine, that would confirm that the signature of present day releases are different from the previous ones occurring at the time of mining operations.

V- Conclusion

In this study, different technologies were combined around a former uranium mine, in order to accurately and quickly locate the radionuclide accumulations and to identify the impacted radionuclides on the field, for adapting the sampling strategy. A multi-scale characterization of radionuclide distribution was also performed from the kilometer to the micrometer scale. The Balaures stream, flowing through the mining site is identified as the main vector of radionuclides contamination. The mining influence appears essentially localized downstream of the mine and the first overview of the environment allowed the identification of a flood plain, directly impacted by stream overflowing. A fraction of the radioactivity released from the mine to the aquatic environment is highly concentrated in this small area explaining the recorded activities. A combination of different gamma spectrometry tools allowed to clearly delineate the contaminated area, which however varies according to the considered radionuclide: uranium contamination area is larger than the Ra-226 and other daughter's one. These differences are the result of the disequilibrium between the beginning and the end of the decay chains encountered at all scales of our study. The presence of barium sulfate particles, directly linked to mining activities is clearly established and could constitute a potential bearing phase for radium. Sequential extractions performed on contaminated samples reveal that an important fraction of excess uranium and radium is located in the reducible fraction, which may be remobilized in case of modifications in environmental parameters. This fact should be considered together with linear correlations between uranium, aluminum and iron and the increase of the clays content in the contaminated soil samples and could underline the role of clay/oxide coating in the trapping and the dissemination of radionuclides along the soil profile. Current inputs of uranium from stream waters contribute to the increasing of the Ra-226/U-238 disequilibria in soils and sediments. Finally, discharges from mine and incomplete removal of radionuclides during processing of effluent waters from mines, tailings and waste rock piles, before being released in the Balaures stream, are the most likely sources of excess of U-238, Th-230, Ra-226 and Pb-210 in soils and sediments.

Acknowledgements

The authors would like to thank the technicians and engineers of the different analytical platforms used for this work (clean rooms, ICP-OES and ICP-MS, SEM and XRD at Observatoire Midi Pyrénées). They also wish to thank Sophia A. Hansson for revising and correcting the English language and the two anonymous reviewers for providing useful comments. This research was funded by a grant from the Région Midi-Pyrénées and IRSN.

VI- References

- Al-Masri, M.S., and A.W. Doubal. 2013. "Validation of in Situ and Laboratory Gamma Spectrometry Measurements for Determination of ²²⁶Ra, ⁴⁰K and ¹³⁷Cs in Soil." *Applied Radiation and Isotopes* 75 (May): 50–57. doi:10.1016/j.apradiso.2013.01.009.
- AREVA 2013 Annual report 2013: Bertholène mine
- Arey, J. S., Seaman, J. C. and Bertsch, P. M. 1999. "Immobilization of Uranium in Contaminated Sediments by Hydroxyapatite Addition." *Environmental Science & Technology* 33 (2): 337–42.
- Barber II, L. B., E. Thurman, M. and Runnells, D.D. 1992. "Geochemical Heterogeneity in a Sand and Gravel Aquifer: Effect of Sediment Mineralogy and Particle Size on the Sorption of Chlorobenzenes." *Journal of Contaminant Hydrology, Chemical Mediation of Pollutant Transport in Aqueous Systems*, 9 (1–2): 35–54. doi:10.1016/0169-7722(92)90049-K.
- Barker, E., P. Bouisset, X. Cagnat, G. Kerlau, and D. Mekhlouche. 2003. "Corrections dues aux coïncidences vraies pour des détecteurs de spectrométrie gamma de gros volumes." *Bulletin du Bureau national de métrologie*, no. 123: 218–23.
- Barker, E. 2015. "Mesure de L'émanation Du Radon Pour Des échantillons Solides Conditionnés En Géométrie de Spectrométrie Gamma." Rapport interne. IRSN.
- Benes, P., Sebesta, F., Sedlacek, J., Obdrzalek, M., and Sandrik, R. 1983. "Particulate Forms of Radium and Barium in Uranium Mine Waste Waters and Receiving River Waters." *Water Research* 17 (6): 619–27.
- Benes, P., Sedlacek, J., Sebesta, F., Sandrik, R. and John. J. 1981. "Method of Selective Dissolution for Characterization of Particulate Forms of Radium and Barium in natural and Waste Waters." *Water Research* 15: 1299–1304.
- Bethesda, M. 1994. "International Commission on Radiation Units and Measurements. Gamma Ray Spectrometry in the Environment." ICRU 53.
- Blanco, P., Vera Tomé, F. and Lozano, J.C. 2005. "Fractionation of Natural Radionuclides in Soils from a Uranium Mineralized Area in the South-West of Spain." *Journal of Environmental Radioactivity* 79 (3): 315–30. doi:10.1016/j.jenvrad.2004.08.006.
- Blanco Rodríguez, P., Vera Tomé, F. and Lozano, J. C. 2014. "Assessment of the Vertical Distribution of Natural Radionuclides in a Mineralized Uranium Area in South-West Spain." *Chemosphere* 95 (January): 527–34. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.09.111.
- Blanco Rodríguez, P., Vera Tomé, F., Lozano, J.C. and Pérez-Fernández, M.A. 2008. "Influence of Soil Texture on the Distribution and Availability of ²³⁸U, ²³⁰Th, and ²²⁶Ra in Soils." *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (8): 1247–54. doi:10.1016/j.jenvrad.2008.03.004.
- Bollhöfer, A., Beraldo, A., Pfitzner, K., Esparon, A. and Doering, C. 2014. "Determining a Pre-Mining Radiological Baseline from Historic Airborne Gamma Surveys: A Case Study." *Science of The Total Environment* 468-469 (January): 764–73. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.09.001.
- Bollhöfer, A., Honeybun, R., Rosman, K. and Martin, P. 2006. "The Lead Isotopic Composition of Dust in the Vicinity of a Uranium Mine in Northern Australia and Its Use for Radiation Dose Assessment." *Science of The Total Environment* 366 (2-3): 579–89. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.11.016.

- Bunzl, K., Kretner, R., Szeles, M. and Winkler, R. 1994. "Transect Survey of ^{238}U , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{40}K in an Agricultural Soil near an Axhaust Ventilating Shaft of a Uranium Mine." *The Science of the Total Environment* 149: 225–32.
- Cadoret, G. 2010. "AREVA-Bilan Environmental: Sites Minières Uranifères de l'Aveyron." AREVA NC BG Mines / DRES/ Direction de l'Après-Mines Etablissement de Bessines.
- Carvalho, F.P., Oliveira, J.M., Lopes, I. and Batista, A. 2007a. "Radionuclides from Past Uranium Mining in Rivers of Portugal." *Journal of Environmental Radioactivity* 98 (3): 298–314. doi:10.1016/j.jenvrad.2007.05.007.
- Carvalho, F. P., Oliveira, J.M., Malta, M. and Lemos, M.E. 2014. "Radioanalytical Assessment of Environmental Contamination around Non-Remediated Uranium Mining Legacy Site and Radium Mobility." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 299 (1): 119–25. doi:10.1007/s10967-013-2734-1.
- Dhoun, R. T., and Evans, G. J. 1998. "Evaluation of Uranium and Arsenic Retention by Soil from a Low Level Radioactive Waste Management Site Using Sequential Extraction." *Applied Geochemistry* 13 (4): 415–20.
- Dragović, S., Janković-Mandić, L., Dragović, R., Đorđević, M., Đokić, M. and Kovačević, J. 2014. "Lithogenic Radionuclides in Surface Soils of Serbia: Spatial Distribution and Relation to Geological Formations." *Journal of Geochemical Exploration* 142 (July): 4–10. doi:10.1016/j.gexplo.2013.07.015.
- Erenturk, S., Yusan, S., Turkozu, D.A., Camtakan, Z., Olgen, M.K., Mahmut A., Aslani, A., Aytas, S. and Akif Isik, M. 2014. "Spatial Distribution and Risk Assessment of Radioactivity and Heavy Metal Levels of Sediment, Surface Water and Fish Samples from Lake Van, Turkey." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 300 (3): 919–31. doi:10.1007/s10967-014-3042-0.
- Fernandes, H. M., Franklin, M.R. and Veiga, L.H. 1998. "Acid Rock Drainage and Radiological Environmental Impacts. A Study Case of the Uranium Mining and Milling Facilities at Poços de Caldas." *Waste Management* 18 (3): 169–81.
- Fernandes, H. M., Lamego F., Filho, S., Perez, V., Franklin, M.R. and Gomiero, L.A. 2006. "Radioecological Characterization of a Uranium Mining Site Located in a Semi-Arid Region in Brazil." *Journal of Environmental Radioactivity* 88 (2): 140–57. doi:10.1016/j.jenvrad.2006.01.006.
- Fernandes, H. M., and Franklin, M. 2001. "Assessment of Acid Rock Drainage Pollutants Release in the Uranium Mining Site of Poços de Caldas—Brazil." *Journal of Environmental Radioactivity* 54 (1): 5–25.
- Frindik, O., and S. Vollmer. 1999. "Particle-Size Dependent Distribution of Thorium and Uranium Isotopes in Soil." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 241 (2): 291–96. doi:10.1007/BF02347464.
- Frostick, A., Bollhöfer, A., Parry, D., Munksgaard, N. and Evans, K. 2008. "Radioactive and Radiogenic Isotopes in Sediments from Cooper Creek, Western Arnhem Land." *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (3): 468–82. doi:10.1016/j.jenvrad.2007.08.015.
- Frostick, A., Bollhöfer, A. and Parry, D. 2011. "A Study of Radionuclides, Metals and Stable Lead Isotope Ratios in Sediments and Soils in the Vicinity of Natural U-Mineralisation Areas in the Northern Territory." *Journal of Environmental Radioactivity* 102 (10): 911–18. doi:10.1016/j.jenvrad.2010.04.003.
- Fuller, C., C, James D.A., Coston J., and Dixon, E. 1996. "Characterization of Metal Adsorption Variability in a Sand and Gravel Aquifer, Cape Cod, Massachusetts, U.S.A." *Journal of Contaminant Hydrology* 22: 165–87.
- Gabriel, U, Gaudet, J.P., Spadini, L. and Charlet, L. 1998. "Reactive Transport of Uranyl in a Goethite Column: An Experimental and Modelling Study." *Chemical Geology* 151: 107–28.
- Gibeaux, A. 2012. "Bertholene Recensement Usage Eau et Reponses AP.pdf." Rapport AREVA BES-DIAM-GSF-RAP-0023.
- Gontier, G., G. Lumia, Y. Baudin-Jaulent, P. Bouisset, and L. Foulquier. 1996. "Concentration En U-238 et Ra-226 (spéctrométrie Gamma) D'échantillons Prélevés Dans L'environnement Terrestre et Aquatique Du Site Minier de Bertholène." Rapport interne 96/017 (I). IPSN.

- Hendershot, W. H., and L. M. Lavkulich. 1983. "Effect of Sesquioxide Coatings on Surface Charge of Standard Mineral and Soil Samples 1." *Soil Science Society of America Journal* 47 (6): 1252. doi:10.2136/sssaj1983.03615995004700060037x.
- Howe, S.E., Davidson, C.M. and McCartney, M.. 2002. "Determination of Uranium Concentration and Isotopic Composition by Means of ICP-MS in Sequential Extracts of Sediment from the Vicinity of a Uranium Enrichment Plant." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (5): 497–501. doi:10.1039/b200270c.
- Humbert, J. 1986. "Le Traitement Des Minerais D'uranium à Bertholène." *Industrie Minérale, Mines et Carrières. Les Techniques* 68 (9): 434–40.
- Jové Colon, C.F., Sanpawanichakit, C. Xu, H., Cygan, R.T., Davis, J.A., Meece, D.M. and Hervig, R.L. 2006. "A Combined Analytical Study to Characterize Uranium Soil and Sediment Contamination: The Case of the Naturita UMTRA Site and the Role of Grain Coatings." NUREG/CR-6898 Division of Systems Analysis and Regulatory Effectiveness Office of Nuclear Regulatory Research U.S. Nuclear Regulatory Commission Washington, DC 20555-0001 NRC Job Code W6464. http://www.ornl.net/nsed/rnsd/staff/Publications/WagnerPubs/elam_nureg_cr6835.pdf.
- Jurado Vargas, M, F. Vera Tomé, A Martin Sanchez, M. T. Crespo Vasquez, and J.L. Gascon Murillo. 1997. "Distribution of Uranium and Thorium in Sediments and Plants from a Granitic Fluvial Area." *Applied Radiation and Isotopes* 48 (8): 1137–43.
- Kayzar, T.M., Villa, A.C., Lobaugh, M.L., Gaffney, A.M. and Williams, R.W. 2014. "Investigating Uranium Distribution in Surface Sediments and Waters: A Case Study of Contamination from the Juniper Uranium Mine, Stanislaus National Forest, CA." *Journal of Environmental Radioactivity* 136 (October): 85–97. doi:10.1016/j.jenvrad.2014.04.018.
- Kipp, G.G., Stone, J.J. and Stetler, L.D. 2009. "Arsenic and Uranium Transport in Sediments near Abandoned Uranium Mines in Harding County, South Dakota." *Applied Geochemistry* 24 (12): 2246–55. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.09.017.
- Knapp, E.P., Herman, J.S., Hornberger, G.M. and Mills, A.L. 1998. "The Effect of Distribution of Iron-Oxyhydroxide Grain Coatings on the Transport of Bacterial Cells in Porous Media." *Environmental Geology* 33 (4): 243–48.
- Lefèvre, O., P. Bouisset, P. Germain, E. Barker, G. Kerlau, and X. Cagnat. 2003. "Self-Absorption Correction Factor Applied to 129I Measurement by Direct Gamma-X Spectrometry for Fucus Serratus Samples." *Nuclear Instruments and Methods A506*: 173–85.
- Lemerrier, M. 2007. "Analytic Method Development to Quantify by in-Situ Gamma Spectrometry Radionuclides in the Ground." http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/45/023/45023981.pdf.
- Lévêque, Marie-Hélène. 1990. Contribution de La Géochronologie U-Pb à La Caractérisation Du Magmatisme Cadomien de La Partie Sud-Est Du Massif Central et Du Gisement D'uranium Associé de Bertholène. Montpellier 2. <http://www.theses.fr/1990MON20080>.
- Livens, F. R., and Baxter, M. S. 1988. "Particle Size and Radionuclide Levels in Some West Cumbrian Soils." *Science of The Total Environment, Environmental Radiochemical Analysis*, 70 (March): 1–17. doi:10.1016/0048-9697(88)90248-3.
- Lozano, J. C., Blanco Rodríguez, P. and Vera Tomé, F. 2002. "Distribution of Long-Lived Radionuclides of the 238 U Series in the Sediments of a Small River in a Uranium Mineralized Region of Spain." *Journal of Environmental Radioactivity* 63 (2): 153–71.
- Lozano, J.C., Vera Tomé, F., Gomez Escobar, V., and Blanco Rodriguez, P. 2000. "Radiological Characterization of a Uranium Mine with No Mining Activity." *Applied Radiation and Isotopes* 53: 337–43.
- Martin, R., Sanchez, D.M. and Gutierrez, A. M. 1998. "Sequential Extraction of U, Th, Ce, La and Some Heavy Metals in Sediments from Ortigas River, Spain." *Talanta* 46 (5): 1115–21.
- McConnell, M.A., Ramanujam, V.M, Alcock, N.W., Gabehart G.J. and Au, W.W. 1998. "Distribution of Uranium-238 in Environmental Samples from a Residential Area Impacted by Mining and Milling Activities." *Environmental Toxicology and Chemistry* 17 (5): 841–50.
- Meca, S, Gimenez, J., Casas, I., Marti, V. and de Pablo, J. 2012. "Uranium Speciation in River Sediments Contaminated by Phosphates Ores." *Environmental Chemistry Letters* 10: 49–53. doi:10.1007/s10311-011-0327-1.

- Mihalik, J., Tlustos, P. and Szakova, J. 2011. "The Impact of an Abandoned Uranium Mining Area on the Contamination of Agricultural Land in Its Surroundings." *Water Air Soil Pollution* 215: 693–700. doi:10.1007/s11270-010-0518-6.
- Millies-Lacroix, J.C. 1994. "Seuil de Décision et Limite de Détection, Application Aux Mesures de Radioactivité." *GTN* 5.
- Momčilović, M., Kovačević, J., Tanić, M., Đorđević, M., Bačić, G. and Dragović. 2013, S. "Distribution of Natural Radionuclides in Surface Soils in the Vicinity of Abandoned Uranium Mines in Serbia." *Environmental Monitoring and Assessment* 185 (2): 1319–29. doi:10.1007/s10661-012-2634-9.
- Mosinets, V. N. 1991. "Radioactive Wastes from Uranium Mining Enterprises and Their Environmental Effects." *Atomic Energy* 70 (5): 348–54.
- Neame, P. A., Dean, J. R. and Zytaruk, B. G. 1982. "Distribution and Concentrations of Naturally-Occurring Radionuclides in Sediments in a Uranium Mining Area of Northern Saskatchewan, Canada." In *Sediment/Freshwater Interaction*, 355–61. Springer. http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-009-8009-9_35.
- Panza, F., and R. Gurriaran. 2009. "Association Du Détecteur Scintillateur LaBr₃ à La Spectrométrie Gamma in Situ." *Rapport interne IRSN/STEME/LMRE 2009-09*.
- Panza, F. 2012. "Développement de La Spectrométrie Gamma in Situ Pour La Cartographie de Site." *Thèse IRSN/PRP-ENV/STEME/LMRE-2012-016*.
- Rauret, G., J. F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, and Ph Quevauviller. 1999. "Improvement of the BCR Three Step Sequential Extraction Procedure prior to the Certification of New Sediment and Soil Reference Materials." *Journal of Environmental Monitoring* 1 (1): 57–61.
- Schmitt, J. M., and M. Thiry. 1987. "Uranium Behaviour in a Gossan Type Weathering System: Example of the Bertholène Deposit (Aveyron, France)." *Bulletin de Minéralogie* 110: 197–208.
- Smodiš, B., Štrok, M. and Černe, M. 2012. "Radioecology Studies in the Vicinity of a Closed Uranium Mine." *EPJ Web of Conferences* 24: 06008. doi:10.1051/epjconf/20122406008.
- Štrok, M., and Smodiš, B. 2013. "Partitioning of Natural Radionuclides in Sediments around a Former Uranium Mine and Mill." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 297 (2): 201–7. doi:10.1007/s10967-012-2364-z.
- van Beek, P., M. Souhaut, B. Lansard, M. Bourquin, J.-L. Reyss, P. von Ballmoos, and P. Jean. 2013. "LAFARA: A New Underground Laboratory in the French Pyrénées for Ultra Low-Level Gamma-Ray Spectrometry." *Journal of Environmental Radioactivity* 116 (February): 152–58. doi:10.1016/j.jenvrad.2012.10.002.
- Vandenhove, H., Sweeck, L., Mallants, D., Vanmarcke, H., Aitkulov, A., Sadyrov, O., Savosin, M. et al 2006. "Assessment of Radiation Exposure in the Uranium Mining and Milling Area of Mailuu Suu, Kyrgyzstan." *Journal of Environmental Radioactivity* 88 (2): 118–39. doi:10.1016/j.jenvrad.2006.01.008.
- Vandenhove, H., Vanhoudt, N., Duquène, L., Antunes, K., and Wannijn, J. 2014. "Comparison of Two Sequential Extraction Procedures for Uranium Fractionation in Contaminated Soils." *Journal of Environmental Radioactivity* 137 (November): 1–9. doi:10.1016/j.jenvrad.2014.05.024.
- Vera Tomé, F., Blanco Rodríguez, P. and Lozano, J.C. 2002. "Distribution and Mobilization of U, Th and ²²⁶Ra in the Plant–soil Compartments of a Mineralized Uranium Area in South-West Spain." *Journal of Environmental Radioactivity* 59 (1): 41–60.
- Waite, D. T., Joshi, S. R. and Sommerstad, H. 1988. "The Effect of Uranium Mine Tailings on Radionuclide Concentrations in Langley Bay, Saskatchewan, Canada." *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 17 (3): 373–80.

VII- Tables

Table 1: measured radionuclides and parameters of the measurements performed by MARCASSIN and fixed in situ HPGe gamma spectrometers. The higher accuracy of MARCASSIN and fixed in situ spectrometer is for P1 and the lowest one is for P4.

instrument	radionuclide energy line (keV)	K-40	Ac-228	U-235	Th-234	Pa-234m	Th-230	Ra-226	Pb-214	Bi-214	Pb-210
		1460.8	911.6	143.7	63.3	1001.0	67.7	186.2	295.2	609.3	46.5
MARCASSIN	measurement	yes	no	yes	no	yes	no	no	no	yes	no
	field of vision	10 meters									
	volume of soil considered	230 tons									
	MDA* (Bq.kg ⁻¹)	150	-	350	-	1500	-	-	-	45	-
	accuracy (%)	40-150	-	60-250	-	40-150	-	-	-	40-100	-
fixed in situ gamma spectrometer	measurement	yes	yes	yes	yes	yes	no	no	yes	yes	yes
	field of vision	8 meters									
	volume of soil considered	160 tons									
	MDA* (Bq.kg ⁻¹)	14.3	6.4	42.6	270.1	192.5	-	-	7.3	4.4	351**
	accuracy (%)	20.6	22-24	20-31	20-86	20-60	-	-	18-19	19.5	48.1**

*MDA = minimal detected activity

** Pb-210 is detected only at P4

Table 2: Comparison between the total activities (**expressed in Bq**) measured in the solid sample, in the solution from the total attack and deduced from summing of all sequential fractions. Activities were calculated for a mass of soil of 1g. Standard deviation corresponds to the uncertainty of measurement and refers to 2sigma standard deviation.

	Solid soil sample	Solution from the digestion of soil sample	Sum of sequential leachates
Th-234	22.7 ± 0.2	25.9 ± 0.8	25.8 ± 2.8
Ra-226	2.50 ± 0.02	2.30 ± 0.04	2.10 ± 0.12
Pb-210	2.0 ± 0.1	2.6 ± 0.4	2.5 ± 0.4

Table 3: Mass activities obtained from the different measuring instruments. Measurement points are presented in figure 2. When in situ measurement is associated with soil sampling in order to validate the activity, the name of the sample is indicated in brackets. Sample activities are expressed for fresh weight of soil. Uncertainties refer to 2sigma standard deviation (n.m. = not measured, MDA = minimal detected activity).

K-40	Mobile in situ activity (Bq.kg⁻¹)	Standing in situ activity (Bq.kg⁻¹)	Sample activity (Bq.kg⁻¹)
Meas. point 1 (P1)	468 ± 121	555 ± 114	557 ± 80
Meas. point 2	589 ± 134	620 ± 127	n.m.
Meas. point 3	517 ± 138	517 ± 107	n.m.
Meas. point 4 (P4)	612 ± 57	607 ± 125	775 ± 100

U-235	Mobile in situ activity (Bq.kg⁻¹)	Standing in situ activity (Bq.kg⁻¹)	Sample activity (Bq.kg⁻¹)
Meas. point 1 (P1)	< MDA	< MDA	7 ± 1.6
Meas. point 2	< MDA	62 ± 19 (1325 ± 406)*	n.m.
Meas. point 3	200 ± 134	70 ± 22 (1496 ± 470)*	n.m.
Meas. point 4 (P4)	471 ± 68	312 ± 63 (6668 ± 1347)*	525 ± 80

* Values in brackets are the U-238 activities calculated from the natural ²³⁵U/²³⁸U activity ratio of 21.373 (see text).

Pa-234m	Mobile in situ activity (Bq.kg⁻¹)	Standing in situ activity (Bq.kg⁻¹)	Sample activity (Bq.kg⁻¹)
Meas. point 1 (P1)	< MDA	128 ± 75	130 ± 29
Meas. point 2	1029 ± 736	1028 ± 238	n.m.
Meas. point 3	1558 ± 839	1381 ± 313	n.m.
Meas. point 4 (P4)	4457 ± 520	7100 ± 1438	6610 ± 665

Bi-214	Mobile in situ activity (Bq.kg⁻¹)	Standing in situ activity (Bq.kg⁻¹)	Sample activity (Bq.kg⁻¹)
Meas. point 1 (P1)	75 ± 22	63 ± 13	113 ± 17
Meas. point 2	94 ± 26	85 ± 17	n.m.
Meas. point 3	128 ± 30	108 ± 21	n.m.
Meas. point 4 (P4)	292 ± 16	330 ± 63	432 ± 100

Table 4: Mass activities and activity ratios of radionuclides in samples taken around the mining site of Bertholène. All the activities are expressed in Bq.kg⁻¹ and uncertainties refer to 2sigma standard deviation.

name	nature	Distance to the riverbank	location *	Depth (cm)	K-40	Ac-228	Th-234	Th-230	Ra-226	Pb-210	Ra-226/Th- 234	Th-230/Ra- 226
Minav12	sediment	–	U	Surface	710±80	35±5	42±5	<60	27±11	49±6	0.6±0.27	–
Minav11	sediment	–	D	Surface	710±80	56±7	3310±300	370±80	450±80	186±18	0.14±0.03	0,82±0.23
Minav9	sediment	–	D	Surface	670±70	45±7	3500±330	180±60	270±100	145±15	0.08±0.03	0.67±0.32
Minav3	soil	5m	D.R.r	0-5	760±90	55±7	108±11	99±29	110±40	86±9	1.02±0.38	0.90±0.42
				5-10	780±80	49±6	108±11	136±31	89±18	78±8	0.82±0.19	1.53±0.47
				10-15	830±90	52±7	95±10	125±32	108±30	76±8	1.14±0.34	1.16±0.44
				15-20	790±80	52±7	82±9	126±30	111±18	77±8	1.35±0.27	1.14±0.33
Minav1	soil	8m	D.L.r	0-5	990±100	86±11	11900±1100	3800±600	1330±180	930±90	0.11±0.02	2.86±0.59
				5-10	980±100	86±11	12900±1200	4100±600	1690±240	1050±100	0.13±0.02	2.43±0.49
				10-15	1060±110	100±12	18600±1700	7100±1100	980±210	810±80	0.05±0.01	7.24±1.92
				15-20	970±120	72±9	10800±1000	2210±330	450±140	345±33	0.04±0.01	4.91±1.69
Minav2	soil	13m	D.L.r	0-5	950±100	97±12	13900±1300	4900±800	2000±260	1170±110	0.14±0.02	2.45±0.51
				5-10	1060±110	120±15	21000±1900	8300±1300	2710±310	1680±160	0.13±0.02	3.06±0.59
				10-15	1110±110	86±11	20100±1800	5300±800	520±110	600±60	0.03±0.01	10.2±2.65
				15-20	1150±120	75±10	5300±500	640±120	330±100	273±27	0.06±0.02	1.94±0.69
Minav8	soil	8m	D.L.r	0-5	870±90	53±8	2670±250	700±120	400±100	232±23	0.15±0.04	1.75±0.53
				5-10	920±100	45±6	1530±140	300±60	230±70	125±13	0.15±0.05	1.30±0.48
				10-15	900±100	44±6	2140±200	140±40	220±90	107±11	0.10±0.04	0.64±0.32
				15-20	870±90	45±6	1160±140	150±40	160±40	115±12	0.14±0.04	0.94±0.34
Minav13	soil	13m	D.L.r	0-5	840±90	58±8	5400±500	1810±270	570±100	440±50	0.11±0.02	3.18±0.73
				5-10	900±100	69±9	6200±600	2400±400	1120±180	540±60	0.18±0.03	2.14±0.50
				10-15	860±100	58±8	5100±500	1420±230	520±190	298±30	0.10±0.04	2.73±1.09
				15-20	840±90	59±8	4600±500	590±120	240±170	196±21	0.05±0.04	2.46±1.81

VIII- Figures

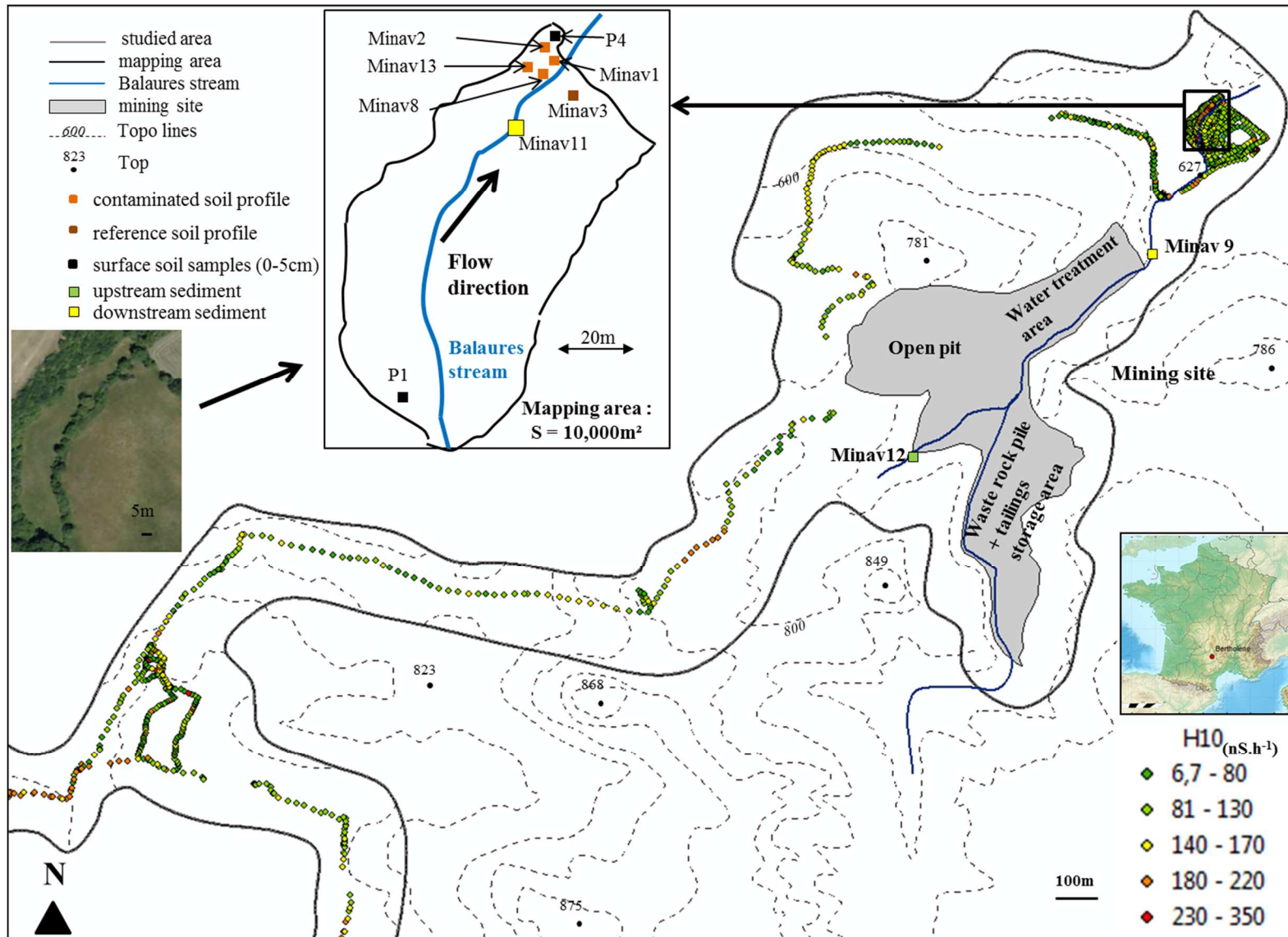


Figure 1: Location of the former uranium mine of Bertholène, the screening zone and the main downstream studied area. Colored circles show the dose rate values (nSv.h^{-1}) recorded during the first acquisition with MARCASSIN. Locations of sampling points P1 and P4 associated with *in situ* gamma spectrometry measurements, of sampled sediments (Minav-9, -11 and -12) and sampling soil profiles (Minav-1, -2, -8 and -13) are also reported

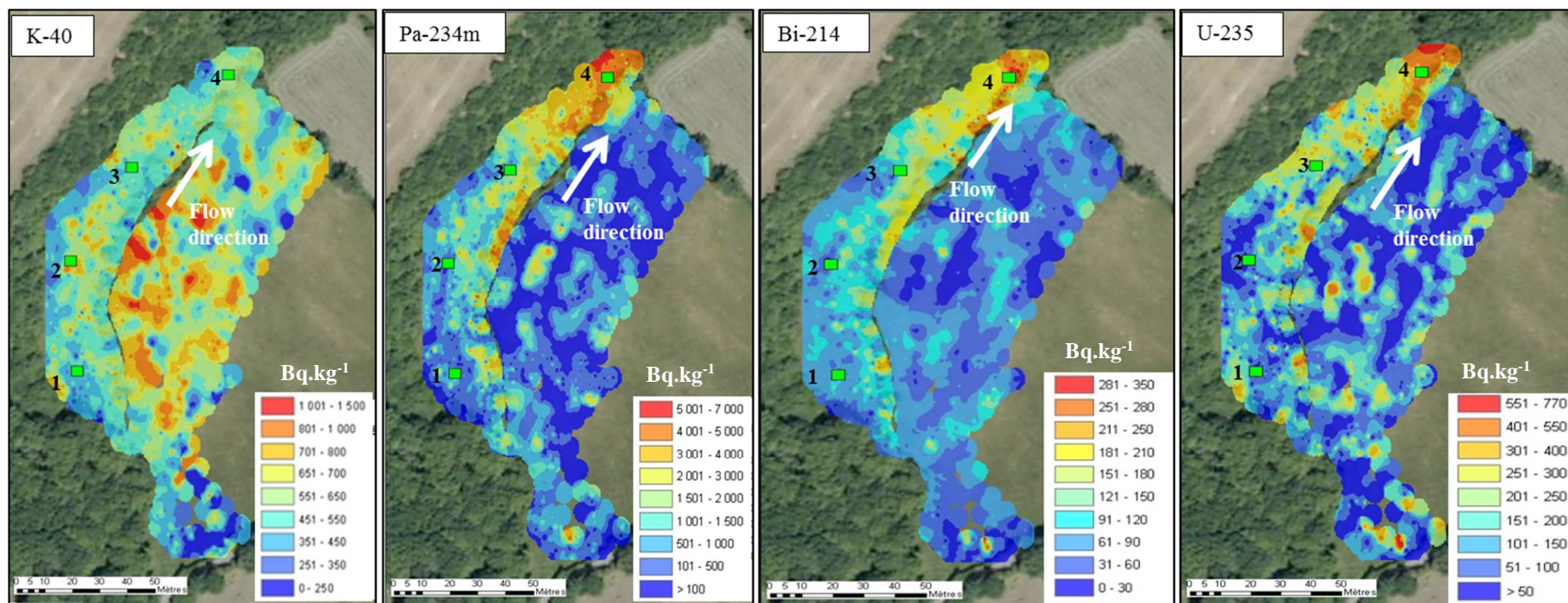


Figure 2: Maps of mass activity (Bq/kg) from mobile gamma spectrometry (MARCASSIN tool) for K-40, Pa-234m, U-235 and Bi-214 for the Bertholène site. First maps were reprocessed during data treatment phase using circles of 5m edge. Green squares localize the *in situ* measurement points.

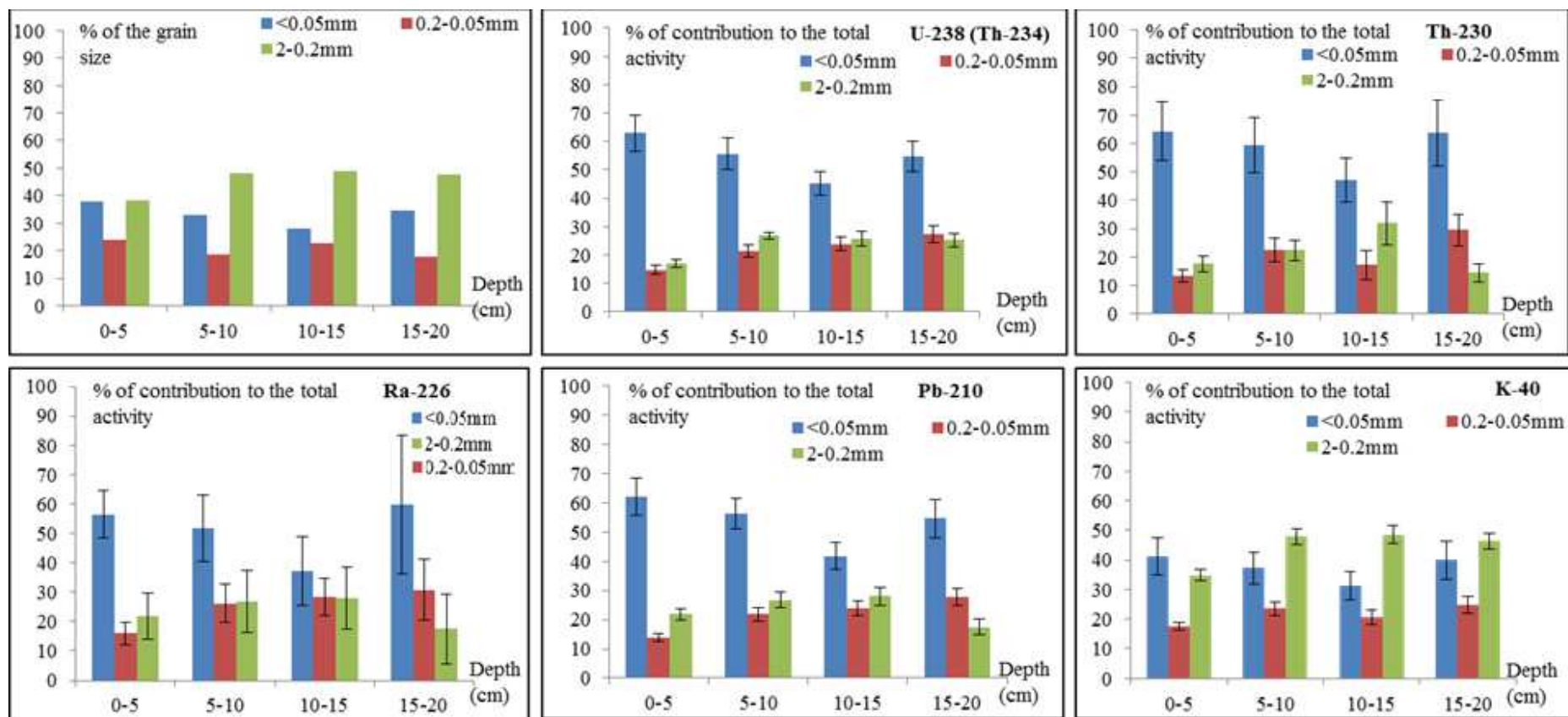


Figure 3 : Distribution of the grain size in function of depth and distribution of the activity of different radionuclides in function of the grain size and the depth for the contaminated soil profile Minav-13.

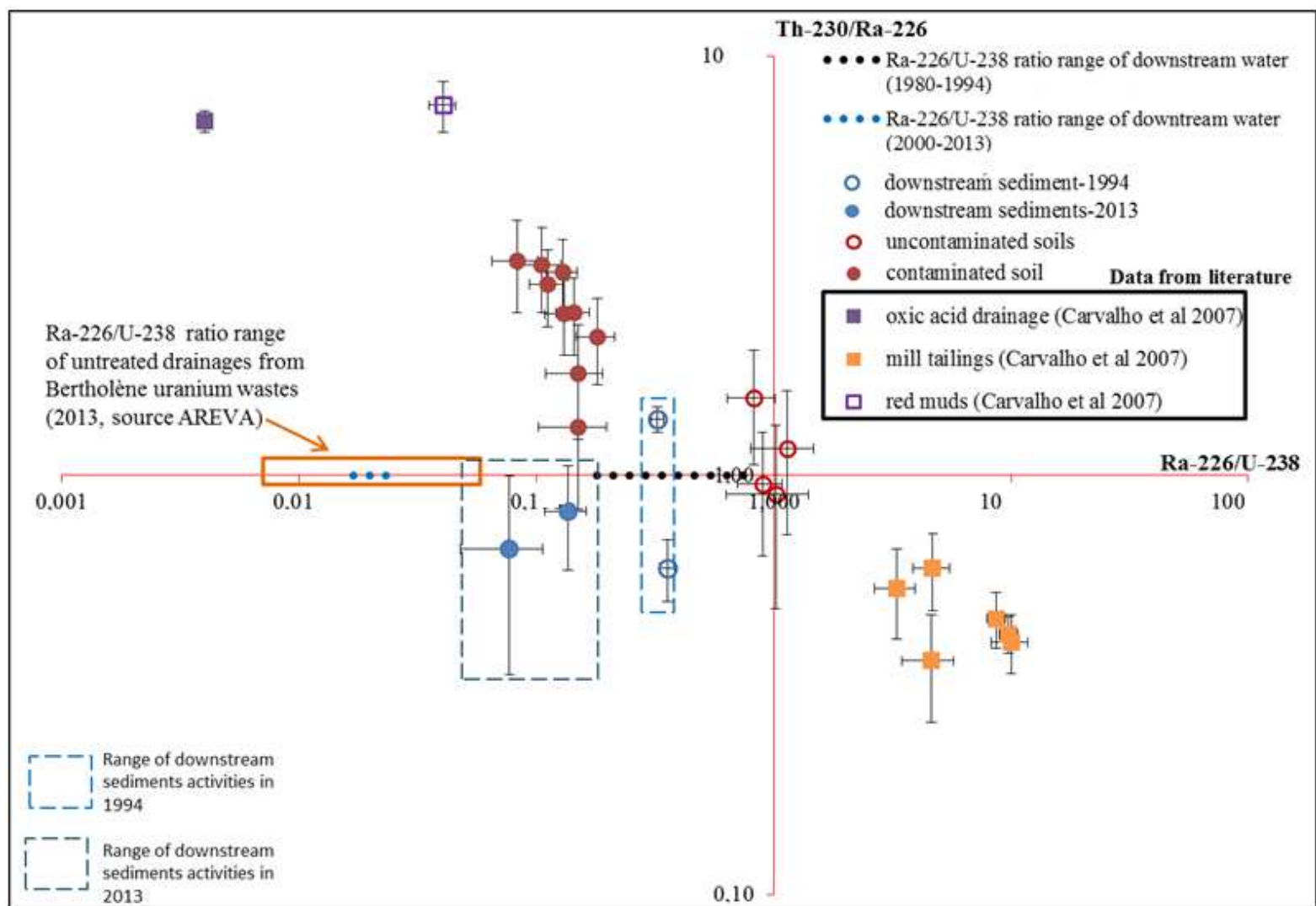


Figure 4: Activity ratios of Bertholène topsoil (0-10cm) and surface sediments samples. Literature data are from the studies of Carvalho et al. (2007, 2014). Note the logarithmic scales for x and y axis. The variation range of the Th-230/Ra-226 of downstream waters of the Balaures stream is not known.

IX- Supplementary Informations

A1- Gamma spectrometry measurements

- **Calibration method** (Panza, F. 2012)

- MARCASSIN

Calibration of mobile gamma spectrometer is realized using the equations of ICRU 53 (Bethesda 1994). This calibration allows the calculation of a coefficient of transition between the recorded count rate (N) and the soil activity (A).

$$A = N \cdot F_{atté} \cdot \frac{1}{\frac{N_f \cdot N_0 \cdot \Phi}{N_0 \cdot \Phi \cdot A}}$$

Where:

- $F_{atté}$ is a parameter to take account the quad mitigation
- $\frac{N_0}{\Phi}$ is the detection efficiency for an axial flow. It is a function of the nature of the detector
- $\frac{N_f}{N_0}$ is a parameter to take account the detection crystal geometry. It allows correcting the variation of $\frac{N_0}{\Phi}$.
- $\frac{\Phi}{A}$ is the angular distribution of the flow of photons. This parameter depends on the radionuclide distribution in the soil, the soil composition and the radionuclide.

Assumptions of measurements are:

- Activity is averaged within the field of vision of the spectrometer (10 m)
- Homogeneous deep distribution is expected for radionuclides
- $F_{atté}$ is not taking into account
- The height of the spectrometer is 1m
- The equivalent dose rate is measured at 1m
- The soil composition is type 3 (ICRU 53):

$$P = 1.6 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$H = 1.1 \%$$

$$C = 1.2 \%$$

$$O = 55.8 \%$$

Al = 7.2 %

Si = 31.6 %

Fe = 3.1 %

- The percentage moisture content of the soil is 10%

Following all above conditions, 1 $\text{gamma}\cdot\text{s}^{-1}$, recorded at the energy of Bi-234, corresponds to an activity value of $2.65 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Activities of radionuclides are quantified using different rays:

- Pa-234m → 1001.0 keV

- Bi-214 → 609.3 keV

- U-235 → 143.7 keV

- K-40 → 1460.8 keV

- **Fixed in situ spectrometry**

Assumptions of measurements using to recalculate mass activities from standing in situ gamma spectrometry are:

- Activity is averaged within the field of vision of the spectrometer (10 m)

- There is no major obstacle inside the field of vision

- The soil composition is type 3 (ICRU 53)

Activities of radionuclides are quantified using different rays:

• U-238 decay chain:

- Th-234 → 63.3 keV

- Pa-234m → 1001.0 keV

- Ra-226 → average of Bi-214 and Pb-214

- Pb-214 → 351.9 keV

- Bi-214 → 609.3 keV

- Pb-210 → 46.5 keV

• U-235 → 143.7 keV

• Th-232 (Ac-228) → 911.2 keV

• K-40 → 1460.8 keV

• **Verification of the equilibrium condition during laboratory spectrometry measurement**

To ensure that equilibrium is reached between Rn-222 and its daughters, a checking was performed recently by Barker et al (internal report of IRSN, 2015). Briefly, airtight packed and ambient conditions packed boxes of same sample was put in separate contained enclosures and measured by gamma spectrometry. Alpha spectrometry measurement was performed in parallel on the contained enclosures (standard 11665-7), using the measuring device Alphaguard, in order to evaluate the activity of Rn-222 released. Measurements show that a significant part of Rn-222 is released in the case of ambient conditions packed box whereas no release is detected in the case of the airtight packed box.

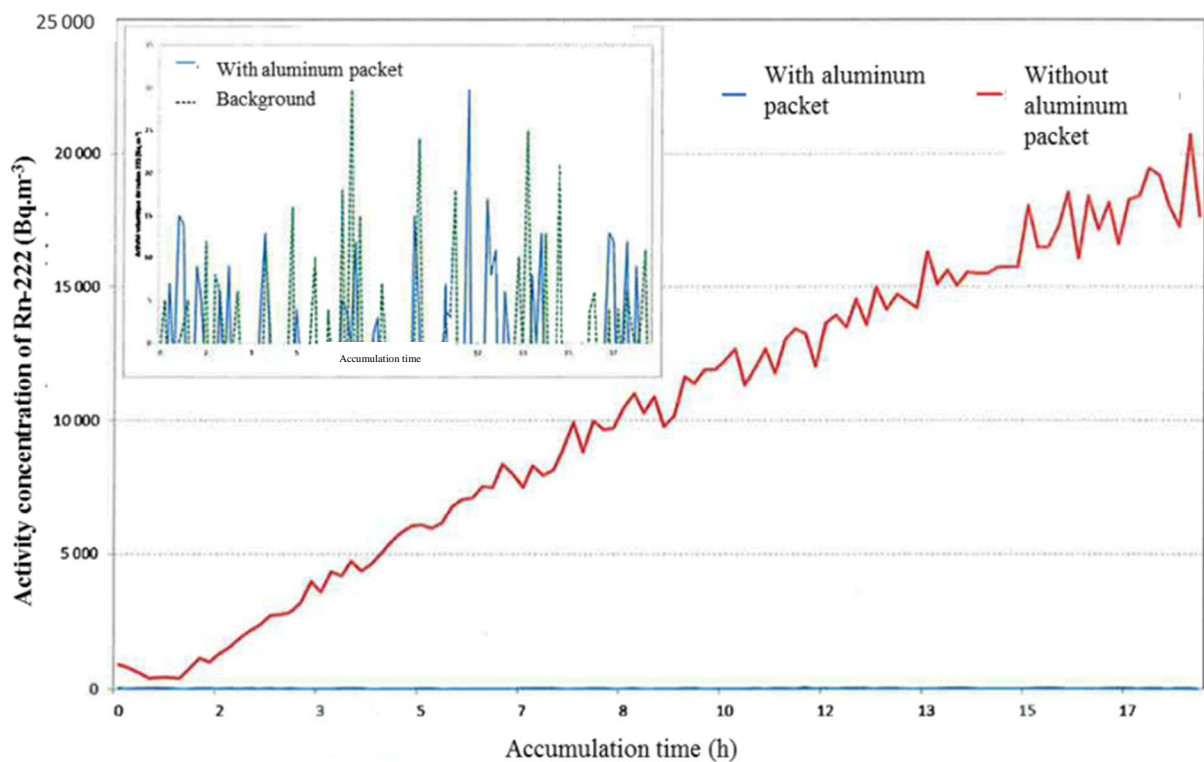


Figure A1-1: Comparison of the measurements of Rn-222 activity in the contained enclosure with and without airtight aluminum packet (modified from Barker et al, 2015).

A2- Mineralogical analysis of samples

Before mineralogical analysis, each sample was grinded down to a powder in an agate mortar. One part of this crushed aliquot was treated with H_2O_2 in order to remove organic matter, before analysis by X-ray diffraction (XRD). Firstly, diffraction was performed on the total sample in order to determine the total mineralogical composition. Secondly, clay fraction was separated by sedimentation following the Stoke's law. Clays were taken and separated in two parts, one for total analysis followed by saturation with ethylene glycol and the other one for heating at 550°C . Before Scanning Electron Microscopy, a second aliquot of sample was deposited on a carbon compact fixed on an aluminum support and covered by a carbon thin film.

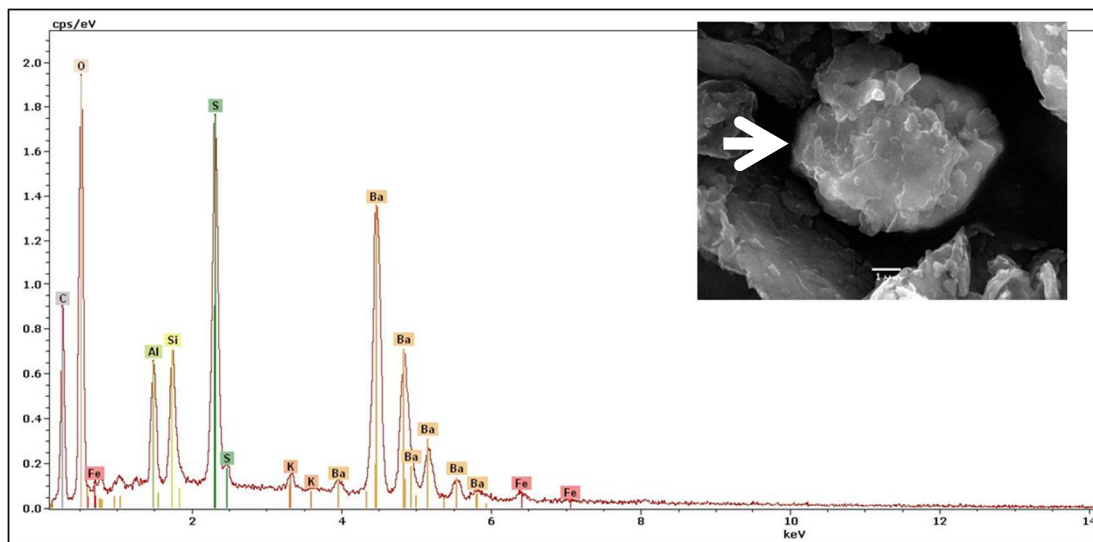


Figure A2-1: Particle of barium sulfate with clay cover found in the contaminated sample (shown by the white arrow) and EDS-spectrum associated

	name	depth(cm)	nature	grain size	quartz	albite	orthoclase	micas	barite	kaolinite	illite	smectite	chlorite	goethite
Uncontaminated samples	P1	0-5	soil	<2mm	ref	X	X	X	_	+	+	+	_	_
	Minav3-1	0-5	soil	<2mm	ref	X	XX	X	_	+	+	_	+	_
	Minav3-2	5-10	soil	<2mm	ref	X	XX	X	_	+	+	_	+	_
	Minav3-3	10-15	soil	<2mm	ref	XX	XX	X	_	+	+	_	+	_
	Minav3-4	15-20	soil	<2mm	ref	X	XX	X	_	+	+	_	+	_
	Minav3-5	20-25	soil	<2mm	ref	X	XX	X	_	+	+	_	+	_
	Minav3-6	25-35	soil	<2mm	ref	XX	XX	X	_	+	+	_	+	_
	Minav12	surface	sediment	<2mm	ref	XXX	XXX	+	_	+	+	+	+	_
Contaminated samples	Minav11	surface	sediment	<2mm	ref	X	XX	X	_	+	+	+	_	_
	Minav1-2	5-10	soil	<2mm	ref	XXX	XXX	X	+	+	+	+	+	+
	Minav1-3	10-15	soil	<2mm	ref	XXX	XXX	XX	+	X	+	+	+	+
	Minav1-4	15-20	soil	<2mm	ref	XX	XX	X	+	+	+	+	+	+
	Minav1-5	20-25	soil	<2mm	ref	X	XXX	X	_	+	+	+	_	_
	Minav2-1	0-5	soil	<2mm	ref	XXX	XXX	XX	+	X	+	+	+	+
	Minav2-2	5-10	soil	<2mm	ref	XXX	XXX	XX	+	X	+	+	+	+
	Minav2-3	10-15	soil	<2mm	ref	XXX	XXX	XX	+	X	+	+	+	+
	Minav2-4	15-20	soil	<2mm	ref	XXX	XXX	XX	+	X	+	+	+	+
	Minav2-5	20-25	soil	<2mm	ref	X	XXX	X	_	+	+	+	_	_
	P4	0-15	soil	<2mm	ref	XX	XX	XX	+	x	+	+	+	+
15-25		soil	<2mm	ref	X	XX	X	_	+	+	+	_	_	

a)

	name	depth(cm)	nature	grain size (mm)	barite	rutile	Fe oxide	monazite	Xenotime + HREE	Zircon	Titano-magnetite	Ca-Mn carbonate	Fe-Mn oxide	Fe sulfate
Uncontaminated samples	Minav12	surface	sediment	<2	_	+	+(+Zn)	+	+	+	+	_	_	_
	Minav3-2	5-10	soil	<2	_	+	+	+	+	+	+	_	+	_
Contaminated samples	Minav11	surface	sediment	<2	++	+	+	+	+	+	+	+	+	_
	Minav1-3	10-15	soil	<2	++	+	++	+	+	+	+	_	+	_
	Minav2-2	5-10	soil	<2	++	+	++	+	+	+	+	_	+	+
	Minav13-2	5-10	soil	<0.05	+++	+	++	+	+	+	+	_	+	_

b)

Table A2-1: Main mineral phases encountered in soil and sediment samples using XRD (a) and SEM/EDS (b) techniques. Quartz is present in all samples and the main diffraction pic of quartz ($2\theta=30.947^\circ$) is used as reference to estimate in first approximation the abundance of the different mineral phases. The meaning of the used symbols is: _ = not encountered, + = encountered only as traces, X = 0-5% of abundance, XX = 5-10% of abundance and XXX = 10-25% of abundance

A3- Chemical analyses of samples

Table A3-1: Total digestion and sequential extraction protocols performed on the samples (modified from Rauret et al 1999 (LAF = LAFARA (Toulouse), ALS = ALS (Sevilla, Spain)). LBGS* = Low Background Gamma Spectrometry was performed on the contaminated soil only

Target fraction	Extractive reagent	Reagent/sample ratio	temperature	pH	time	Analyze	Measured elements	Location
Bulk sample (ALS)	0.250 g of sample + HClO ₄ + HNO ₃ + HF HCl 11% HCl					ICP-AES	Al, Ca, Fe, Mn	ALS
						ICP-MS	Ba, U, Th	ALS
						LBGS*	Th-234, Ra-226, Pb-210	LAF
F1 : acido soluble	0.11M CH ₃ COOH	40:1	22±2°C	3±0.2	16h	ICP-OES	Al, Ca, Fe, Mn	Ecolab
						ICP-MS	Ba, Th, U	OMP
						LBGS*	Th-234, Ra-226, Pb-210	LAF
F2: reducible	0.5M NH ₂ OH.HCl 0.05M HNO ₃	40:1	22±2°C	1.5±0.2	16h	ICP-OES	Al, Ca, Fe, Mn	Ecolab
						ICP-MS	Ba, Th, U	OMP
						LBGS*	Th-234, Ra-226, Pb-210	LAF
F3 : oxidizable	9.79M H ₂ O ₂	10:1	22±2°C	2±0.1	1h	ICP-OES	Al, Ca, Fe, Mn	Ecolab
	9.79M H ₂ O ₂	10:1	85±2°C		1h	ICP-MS	Ba, Th, U	OMP
	1M NH ₄ Ac	50:1	85±2°C		1h	LBGS*	Th-234, Ra-226, Pb-210	LAF
			22±2°C		16h			
F4 : residue	Microwave digestion : 0.250 g of dry residue + 9 mL 14.1 M HNO ₃		200°C		20 min	ICP-OES	Al, Ca, Fe, Mn	Ecolab
						ICP-MS	Ba, Th, U	OMP
						LBGS*	Th-234, Ra-226,	LAF

	+ 2 mL 9.85M HCl + 3 mL HF 40% 500 µL of H ₂ O ₂ 30% v/v + 1 mL of HClO ₄ 1 mL H ₃ BrO ₄ + 2 mL 6M HCl + 3 mL H ₂ O MiliQ Evaporation 1 mL 7.5 N HNO ₃		70°C 120°C 100°C 150°C 90°C		2 days 2 days 1day		Pb-210	
--	---	--	---	--	--	--	--------	--

- **Low background Gamma Spectrometry performed on sequential leachates**

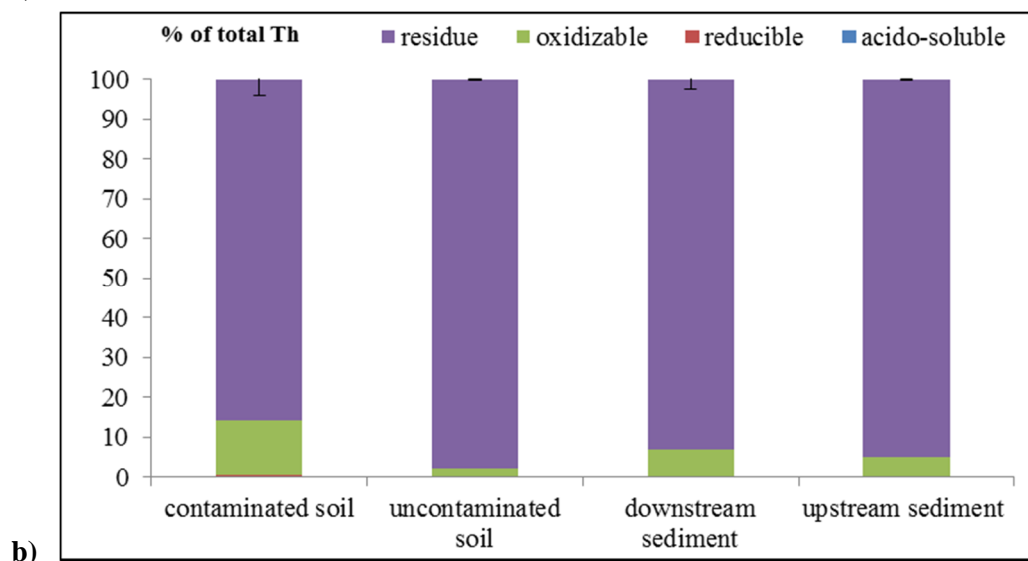
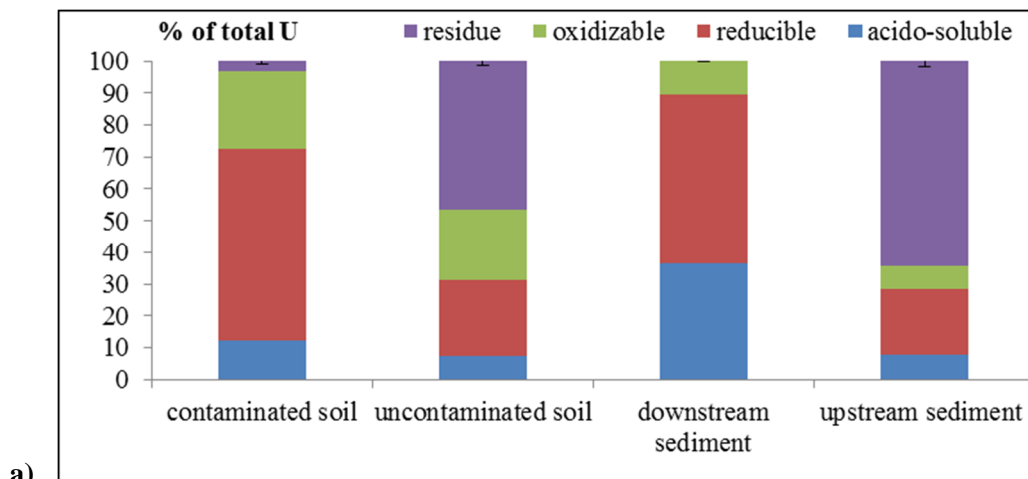
Between 10 and 20 mL of leachate were placed inside cylindrical polyethylene containers. Each container was then sealed in airtight plastic bag to avoid Rn loss. After a period of 3 weeks to ensure secular equilibrium, the samples were analyzed during approximately 2 days. The Pb-210 and Th-234 activities were determined using the 46.5 keV and 63 keV gamma rays. The Ra-226 activity was determined using the gamma rays of Pb-214 (295 keV, 352 keV) and Bi-214 (609 keV). Detection efficiencies associated with the gamma ray lines produced by the gamma ray emitters of the U-238 series are determined from the RGU-1 solid standard. Reproducibility of measurements was checked from the analysis of duplicate of sequential leachate of the U-contaminated soil indicating a good accuracy, even if only two samples of each fraction was checked. The accuracy of the measurement was checked from the comparison between the sum of the activity (in Bq) of each fraction and the total activity (in Bq) for 1 g of solid soil sample (from 85% to 113 % of recovery) and for the solution from the mineralization of 1g of soil sample (from 94% to 101% of recovery). Differences of recovery percentages between the solid soil sample and the solution from soil digestion are due to the fact that calibration are performed using solid standard materials.

Table A3-2: Validation of the BCR sequential extraction procedure performed on the CRM BCR-701 reference material for Cd, Cr, Cu, Ni Pb and Zn (mg.kg⁻¹). Concentrations are means of six determinations.

Element	F1 (mg.kg ⁻¹)		F2 (mg.kg ⁻¹)		F3 (mg.kg ⁻¹)	
	measured	certified	measured	certified	measured	certified
Cd	7 ± 0.3	7.3 ± 0.4	3.9 ± 0.3	3.8 ± 0.3	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1
Cr	2.6 ± 0.5	2.3 ± 0.2	36.1 ± 7	45.7 ± 2	155.9 ± 8.6	143 ± 7
Cu	46.2 ± 5.9	49.3 ± 1.7	129.2 ± 9.1	124 ± 3	52.3 ± 4.4	55 ± 4
Ni	14.7 ± 1.6	15.4 ± 0.9	26.2 ± 4.7	26.6 ± 1.3	15.8 ± 0.8	15.3 ± 0.9
Pb	3 ± 0.5	3.2 ± 0.2	119.6 ± 8	126 ± 3	7.5 ± 0.8	9.3 ± 2
Zn	196.8 ± 17.7	205 ± 6	104.3 ± 6.4	114 ± 5	48.4 ± 2.8	46 ± 4

Table A3-3: concentrations of Al, Fe, Ba Ca (g.kg⁻¹) measured in bulk sample and distribution of those elements (%) between each sequential fraction. Values are reported for the contaminated soil Minav2-2 only.

Element	Bulk sample (g.kg ⁻¹)	F1:acido soluble (% of total)	F2: reducible (% of total)	F3:oxidizable (% of total)	F4 : residue (% of total)
Al	85.96	0.26	2.54	2.26	94.95
Fe	29.99	0.10	9.30	3.9	86.70
Ba	7.34	1.34	6.98	3.65	88.03
Ca	3.50				



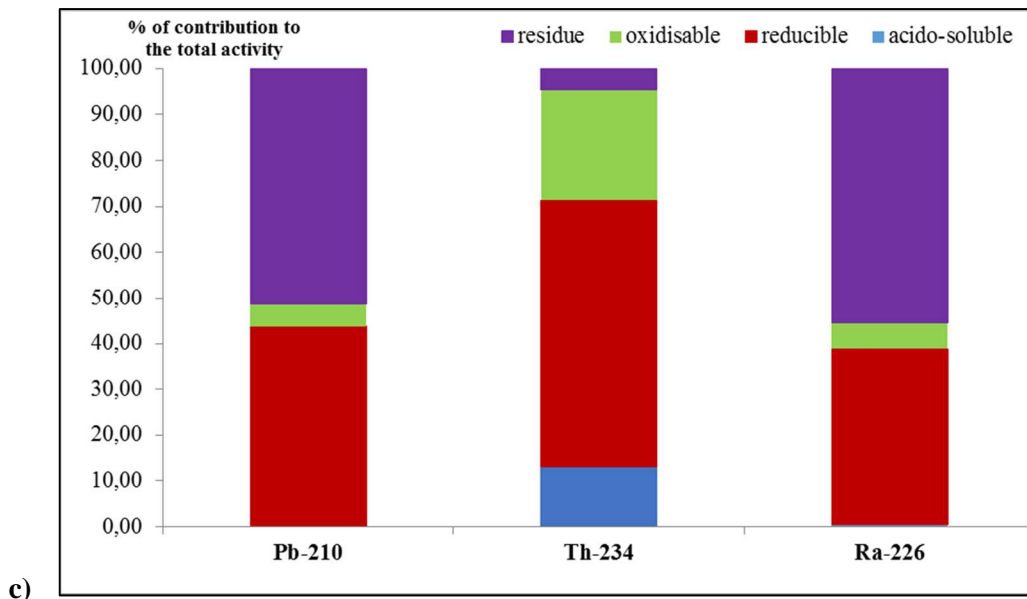


Figure A3-1: Total uranium (a), thorium (b) and others radionuclides (c) distribution in function of different phases of soil and sediment obtained from sequential extraction. Total concentrations (a and b) are measured by ICP-MS and activities (c) are obtained by gamma spectrometry measurement directly on the sequential leachates.

2 Bilan général de l'étude des accumulations en radionucléides autour du site de Bertholène

2.1 Utilisation de l'outil MARCASSIN

L'outil MARCASSIN, mis au point par l'IRSN, est un moyen rapide et efficace d'identification des accumulations de radionucléides, y compris dans le cas de contaminations de l'environnement liées à l'exploitation minière de l'uranium. Ce point n'est pas trivial, car dans ce type de contamination, les activités mesurées, les radionucléides émetteurs et les géométries d'accumulation sont très différents de ce qui peut être observé lors d'un rejet accidentel à partir d'une installation nucléaire. La comparaison des activités mesurées par MARCASSIN et celles obtenues par spectrométrie gamma *in situ* fixe et par spectrométrie gamma de laboratoire montre cependant que le couplage des trois techniques reste nécessaire, afin d'estimer au mieux les activités. La distribution et les niveaux de contamination observés à Bertholène permettent une détection et une cartographie fiable par MARCASSIN. Toutefois ces propriétés vont varier en fonction des sites et la stratégie d'étude doit également être adaptée, par exemple en augmentant le nombre de point de mesure par spectrométrie gamma fixe ou le nombre de prélèvements.

2.2 Bilan de l'étude multi échelle

L'étude multi-échelle des accumulations montre que les radionucléides issus de l'activité minière sont répartis de manière localisée, depuis l'échelle kilométrique jusqu'à l'échelle micrométrique. Aux échelles kilométrique et métrique, ce sont principalement les caractéristiques géomorphologiques de la zone, en particulier la présence d'une zone inondable, qui contrôlent la localisation de l'accumulation. L'enneiement plus ou moins régulier de la parcelle doit également jouer un rôle dans la dynamique des radionucléides, qui n'a cependant pas été identifié dans cette étude. A l'échelle centimétrique et micrométrique, la distribution des radionucléides et leur migration en profondeur dépend principalement des apports de surface, des capacités de migration des contaminants (Blanco *et al* 2014) et de la présence de phases minéralogiques susceptibles de les piéger de manière efficace. Les techniques minéralogiques employées n'ont permis aucune identification directe de minéraux radiogéniques, à l'exception d'une unique particule micrométrique de coffinite, localisée à la profondeur 5-10 cm du profil Minav13 dans la fraction granulométrique] 0.2 mm – 0.05 mm. Toutefois ce minéral n'est pas considéré comme la phase porteuse majoritaire des

radionucléides du fait notamment des résultats d'extraction séquentielle et des rapports d'activité de la chaîne de l'U-238 indiquant un net déséquilibre. Les résultats d'extraction séquentielle et d'analyse statistique semblent indiquer une affinité préférentielle de l'uranium pour la fraction réductible, toutefois cette hypothèse est à atténuer du fait des résultats de la comparaison des deux protocoles d'extraction séquentielle réalisée au chapitre 3¹. En ce qui concerne le radium, les données de la littérature indiquent que les particules de sulfate de baryum, omniprésentes dans les échantillons contaminés, constituent des phases porteuses potentielles. Cette hypothèse est appuyée par le fait que le Ra-226, comme le baryum, est principalement trouvé dans la fraction résiduelle.

2.3 Bilan de la recherche des sources

Les rapports d'activités de la chaîne de l'U-238 ont été utilisés comme traceurs des sources des radionucléides. L'idée était en effet de voir si ces rapports permettaient de discriminer les différents types de déchets et résidus présents sur le site minier et pouvant libérer des radionucléides dans l'environnement. Comme les rapports d'activités des déchets du site de Bertholène n'ont pas été mesurés, des données de la littérature, provenant de déchets issus d'un traitement du minerai similaire, ont été utilisées. Il apparaît ainsi que les rapports d'activité permettent de discriminer efficacement les résidus solides issus du traitement du minerai des effluents miniers et des boues générées par leur traitement. Ainsi, les rejets aqueux issus de la mine, qu'il s'agisse du rejet direct des effluents dans le ruisseau des Balaures ou du rejet des eaux après traitement, sont les sources les plus probables de l'augmentation importante des activités des radionucléides dans l'environnement. Les déséquilibres radioactifs (en particulier le rapport Ra-226/U-238) sont donc des bons traceurs d'une contamination due à l'activité minière ici.

¹ Voir Chapitre 3, § 7.

Chapitre 5 : Identification des contaminations en éléments trace métalliques associées à l'exploitation minière de l'uranium

Ce chapitre présente une étude de la contamination en éléments traces métalliques potentiellement associée à l'exploitation minière de l'uranium. Cette étude combine plusieurs outils couramment utilisés en géochimie pour la caractérisation des contaminations et la recherche des sources, tels que le facteur d'enrichissement, les extractions séquentielles, les corrélations entre éléments et les isotopes du plomb. Une caractérisation du transfert sol/plante des contaminants est également effectuée.

Ce chapitre débute par une publication soumise dans *Science of the Total Environment* sous l'intitulé « Trace elements and lead isotopes in soils and sediments affected by uranium mining ». Dans un second temps, des informations complémentaires à l'étude de l'accumulation des éléments traces métalliques sont fournies, incluant notamment des données de concentration en éléments traces métalliques dans les eaux du ruisseau de Bertholène. Enfin, un bilan général de la contamination en éléments traces métalliques associée à l'activité minière du site de Bertholène est réalisé.

This chapter is divided in three parts. The first part presents the assessment of the trace element contamination associated with uranium mining downstream of the mining site of Bertholène, using various geochemical proxies like sequential extraction, lead isotopes and enrichment factor. This study is submitted to Applied Geochemistry, under the heading "Trace elements and lead isotopes in soils and sediments affected by uranium mining" The second part gives complementary information about the choice of the reference material used in the enrichment factor calculation,

1 Etude de la contamination en éléments traces métalliques autour de l'ancienne mine de Bertholène

Trace elements and lead isotopes in soils and sediments affected by uranium mining

A. Cuvier^{(1, 2, 3)*}, L. Pourcelot⁽²⁾, A. Probst^(1, 3), J. Prunier⁽⁴⁾, G. Le Roux^(1, 3)

¹Université de Toulouse; INP, UPS; Ecolab (Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement); ENSAT, Avenue de l'Agrobiopole, 31326 Castanet-Tolosan, France

²IRSN/PRP-ENV/SESURE/Laboratoire d'études radioécologiques en milieu continental et marin BP 1 13108 Saint Paul Lez Durance Cedex, France

³CNRS; Ecolab; UMR5245, 31326 Castanet Tolosan, France

⁴Observatoire Midi-Pyrénées, laboratoire Géosciences Environnement Toulouse, CNRS/IRD/Université Paul Sabatier, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

*corresponding author: alicia.cuvier@hotmail.fr

Highlights:

- 1-** Metal distribution changes in soils and sediments were highlighted by a multiproxi approach
- 2-** $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios highlight inputs of exogenous radiogenic lead in the U-contaminated soils
- 3-** Radiogenic lead is mainly found in the acid-soluble and the reducible fractions of the U-contaminated samples
- 4-** Lead isotopes allow to distinguish four potential sources of lead

Key words: Sequential extraction, Trace Elements, lead isotopes, Enrichment Factor, U-mining, soils

Abstract

The purpose of this study was to evaluate the contamination in trace elements associated with high uranium activity (up to 21,000 Bq.kg⁻¹) previously found in a flooding area located downstream of a former French uranium mine. Different geochemical proxies like Enrichment Factor and sequential extraction are used to evaluate the level of contamination, the mobility and the availability of the potential contaminants. Lead isotope ratios are also determined in the bulk samples and the sequential leachates of uncontaminated and U-contaminated soils and sediments, in order to identify the sources of the contaminants.

In spite of the large contamination of uranium measured in the soils and the sediments (EF >> 40), the trace element contamination was low to moderate ($2 < EF < 5$) except for Ba ($5 < EF < 15$), due to the precipitation of barium sulfate resulting from mining activities. Most of the trace elements (U, Mn, Ni, Co, Zn and REE) are associated with the most mobile fractions of the sediments/soils, implying an enhanced potential availability.

Even if no lead enrichment is highlighted using Enrichment Factor or sequential extraction, the lead isotopic signature of the U-contaminated soils is strongly radiogenic and widely different from that of the uncontaminated soil and sediments. Measurements of lead isotopes performed on the sequential leachates reveal inputs of radiogenic lead in the most mobile fractions of the U-contaminated soils only. The residual phase shows a lead signature different from the previous ones, probably due to the contribution of immobile radiogenic lead from accessory minerals, as shown by the lead isotope ratios of the residual phase of the uncontaminated sediment. However, inputs of low-mobile radiogenic lead from mining activities may also contribute to the lead fingerprint recorded in the residual phase of the U-contaminated samples. Thus, lead isotopes are efficient tools to trace the origin and the mobility of the contaminants in environments affected by uranium mining.

I- Introduction

Mining contributes around 46 % to the total anthropogenic flux of uranium to the environment (Sen and Peucker-Ehrenbrink 2012). Uranium mining is often associated with the environmental release of non-radiological contaminants from (1) ore and waste rocks and (2) process reagents used in the extraction process. In addition to uranium, Noller (1991) found a significant increase of Mg, Mn and S (as sulfate ions) from milling process, in the aquatic ecosystem, after dilution of released waste waters. U, V, Cr, Cd, Ni, Cu, Zn, As, Mo, W and Cd were found to be enriched in soils located on a former uranium ore heap leaching area in Germany (Carlsson *et al* 2005). Fe, K, U, Zn and lanthanides were enriched in Argentinian topsoils, due to a former open-cast operation uranium mine (Bermudez *et al* 2010). Arsenic is commonly associated with uranium enrichment in sediments located near former uranium mines (Kipp *et al* 2009, Larson and Stone 2011).

Different indexes, like the enrichment factor (EF) (Chester and Stoner, 1973, Covelli and Fontolan 1997), available in the literature, can be used to evaluate the degree of contamination of a given environment. However, such indexes concern only the total concentration and do not provide any indication about the distribution of the contaminants in the different soil phases and consequently on their mobility and their potential bioavailability. If the degree of contamination is low, EF may not be significant, in particular if the reference material chosen is not appropriate (Reimann and de Caritat 2005, N'Guessan *et al* 2009). That is why these indexes must be coupled with other procedures allowing the determination of the mobility and bioavailability of the identified contaminants. Among indicators of contamination, sequential extractions offer a good compromise between information on the distribution of element among the solid fractions/components and the potential risks associated with their mobility or their potential bioavailability. In the framework of the Standards, Measurements and Testing Program (SMTP), Quevauviller *et al.* (1994) then Rauret *et al.* (1998) proposed an harmonization of extraction protocols and achieved to a standardized 3-step procedure which reproducibility and repeatability were confirmed by various studies (Whalley and Grant, 1994; Davidson *et al.*, 1998, Rauret *et al.* 1998). In this procedure, different certified materials (CRM 483, 601, 700 and 701) can be used in order to validate the extraction process (Quevauviller 2002). The enhanced BCR sequential extraction protocol has been widely adopted and applied to different media including uranium contamination (Dhoum and Evans 1998, Martin *et al* 1998, Howe *et al* 2002, Meca *et al.* 2012, Smodiš *et al* 2012, Štok and Smodiš, 2013). This procedure allows the determination

of three operationally extractable fractions that can predict the nature and the content of trace elements, potentially released in case of modifications of environmental parameters like pH or redox conditions. As example, the BCR procedure performed on two kinds of Polish uranium ores by Bartosiewicz *et al* (2015) showed that uranium ores can be potential sources of U, Mn, Co, Zn and Ni to the environment.

Several studies reported the measurement of lead isotopes in sequential leachates in order to assess the origin and the mobility of lead in the case of anthropogenic contamination (Hirner 1992, Steinmann and Stille 1997, Probst *et al.* 2003 Bäckström *et al* 2004, Bacon *et al* 2006). Lead isotopes are frequently used as potential tracers of U-mining pollution, since materials (water, soils, sediments or living organisms) contaminated by U-ore or U-mining products show specific radiogenic lead fingerprints (Bollhöfer and Martin 2003, Bollhöfer *et al.* 2006, Frostick *et al.* 2008, 2011, Santos and Tassinari 2012, Kyser *et al.* 2015). However, to our knowledge, no lead isotope measurement has ever been made on sequential leachates of soil or sediment contaminated by U-ore or U-mining products, whereas it could provide information on the origin and the distribution of exogenous radiogenic lead. Clearly there is a lack of information about the mobility of radiogenic lead in the context of uranium mining.

The study aimed to combine enrichment factor, sequential extractions and lead isotope ratios in soils and sediments highly contaminated by uranium as result of past U-mining activities (Cuvier *et al.*, 2015), in order to assess (1) other contaminations potentially associated, (2) the mobility of contaminants and (3) their potential source(s).

I- Methods

a) Studied site

The Bertholène mine is located in the Palanges forest, within the Palanges orthogneissic massif. Uranium ore and associated weathering were described by Schmitt *et al.* (1987) and Levêque (1988). The exploitation of the Bertholène uranium ore was performed between 1981 and 1995 as underground (1981-1992) and open pit (1983-1995) mines, leading to the production of 744 tons of uranium and 470 000 tons of tailings. The site was equipped with an in-situ uranium ore pre-processing unit, whose functioning is described by Humbert (1986). Briefly, ground ore was then placed as piles in process tanks and successively leached with various liquors, as sulfuric acid and sodium chlorate, in order to extract uranium which then immobilized on ion-exchange resins. Since the beginning of the mine operation, effluent waters from mines, tailings dams and barren materials have been collected in tailing ponds and neutralized with lime, sodium hydroxide and flocculating agents in order to precipitate

uranium before to be released in the Balaures stream. A previous study performed in the environment of the mine highlighted strong enrichments in U-decay products in a flooding area located downstream of the mine and frequently submerged by the Balaures stream after heavy rainfall. Activity of U-238 as high as 21000 Bq.kg⁻¹ is found in the U-contaminated area, with strong disequilibrium in the U-238 decay chain (Ra-226/U-238 ranging from 0.03 to 0.14), involving preferential inputs of uranium isotopes as dissolved form (Cuvier *et al.* 2015). The Balaures stream, flowing through the mining site, is impacted by the mining activities and had been identified as the main vector of transfer of radionuclides.

b) Sampling protocols

• Soil and sediment

A total of seven soil surface horizons (0-25cm) were sampled in the downstream area using an 8 cm diameter stainless steel corer (figure 1). At each sampling site, three cores were collected then mixed together, in order to minimize heterogeneity. Two sampling points, namely P0 and P3 were located in the non-contaminated areas, on the left and on the right riverbank of the Balaures stream. Five sampling points, namely P1, P2, P8, P13 and P10 were sampled in the radionuclide mapping area. Each soil profile was sub-sampled (5 cm) in order to investigate the vertical distribution of the radionuclides. 1kg of surface river bottom sediments of the Balaures stream was also collected by hands upstream and downstream of the mine. Soil and sediment samples were collected in plastic bag and keep to 4°C before preparation.

After air-drying of soils and sediments, coarse particles (gravels) and organic debris (roots) were removed. Soil and sediment samples were carefully homogenized, quartered and sieved at 2 mm using nylon sieves. Sieved samples were then crushed with an agate mortar, before analysis.

• Plant sampling

Aerial parts of undifferentiated grasses (1 m above the soil) were indiscriminately collected in uncontaminated and U-contaminated area, to assess the mobility of contaminants, potentially transferred from soils to leaves (figure 1). Same species were found in both locations. Samples were cut using a ceramic knife on a surface covering around 1 m². Plant samples were rinsed with ultrapure H₂O before drying at 40°C and crushing.

c) Sequential extraction procedure

Sequential extractions were performed, according to the revised BCR extraction protocol from Rauret *et al.* (1999), on the 5-10 cm layer of the selected soils (since this depth showed a preferential accumulation of uranium (Cuvier *et al.*, 2015) and sediment samples. All reactants used were ultrapure grade. In this study, F1 is the acido-soluble fraction, F2 and F3 the reducible and the oxidizable one respectively and finally F4 is the residue. For each sample, three replicates were performed and the accuracy of sequential extraction process was confirmed by analyses of CRM BCR-701 (see Supplementary Information SI-1). An internal check is also realized by comparing the bulk concentrations of the target element (determined by ALS laboratory (Sevilla, Spain)) and the sum of the four sequential fractions. Most of the percentages of recovery are included between 90% and 110% even if some values are ranging from 80% to 90%, depending on the sample (table 3). All blanks were negligible (less than 10^{-4} mg.kg⁻¹).

d) Analytical measurements

- Major and trace element analysis

All experiments and analyses performed on the different samples are summarized in table 1. Trace element concentrations were measured in bulk soils by ALS laboratory. The accuracy of the ICP-MS measurements was checked using natural river water (SLRS-5), a multi element standard solution EPOND diluted in order to obtain a final concentration of 10.5 µg.kg⁻¹ and a certified reference material (SUD-1). The detection limit range from 0.01 and 0.1 µg.kg⁻¹ depend on the element.

- Determination of (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb) and (²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb) isotope ratios in bulk samples, sequential leachates and plant samples.

Selected samples were diluted in HNO₃ 2% to reach a final total lead concentration of 500 ng.kg⁻¹. The lead isotope ratios of samples were determined by HR-Q-ICP-MS at the OMP platform (Laboratoire Géoscience Environnement, Toulouse, France). The model used here to correct mass bias effect was an external mass bias correction (standard-sample bracketing technique) using NIST SRM 981 (concentration of standard solution = 500 ng.kg⁻¹) as the reference standard (Krachler *et al.* 2004).

e) Calculations

• Statistical tests

All the statistical analyses were realized using STATISTICA 8 software. For the vegetation data set, assumptions of differences, between the groups growing on the U-contaminated and the uncontaminated (reference) areas, were tested using parametric t-test. Normality of the distribution of the data was assessed using the Shapiro-Wilks test ($p\text{-value} < 0.05$), before each statistical treatment. Homogeneity of variance was also assessed using the Levene and the Brown and Forsythe tests. Correlations were evaluated using the parametric Pearson correlation coefficient.

- Enrichment Factor

EF is defined as the concentration ratio of a considered element to a reference element in a given sample, divided by the same ratio in a reference material (Chester and Stoner 1973):

$$EF = \frac{\left[\frac{\text{Element}}{\text{Reference element}} \right]_{\text{sample}}}{\left[\frac{\text{Element}}{\text{Reference element}} \right]_{\text{reference material}}} \quad (1)$$

The earth crust can be chosen as reference material if no data are available about the local background values. Nevertheless, the use of local background values as reference material is an alternative method often more suitable to take into account local background specificity, as already mentioned in the literature (Blaser *et al.* 2000, Hernandez *et al.* 2003, Bourennane *et al.* 2010). In this study, the local background values are expected from the deepest layer (25-35 cm) of the reference profile (P3), namely P3₂₅₋₃₅. The normalization of the trace element concentration of this sample by the upper continental crust (UCC) (Wedepohl 1995) shows that P3₂₅₋₃₅ is significantly enriched in U, As, and Pb and depleted in Co, Cu and Ni compared to the UCC. To overcome this potential bias, two EF values will be calculated for the U-contaminated soils, using (1) the deepest layer P3₂₅₋₃₅ and (2) the UCC as references.

Moreover, the choice of the reference element depends on some requirements previously defined in the literature (Luoma 1990, N'Guessan *et al.* 2009). Different elements like Al (Windom *et al.* 1989), Fe (Schiff and Weisberg 1999), Cs (N'Guessan *et al.* 2009), Zr (Blaser *et al.* 2000), Sc (Hernandez *et al.* 2003) or Ti have been already used. However, sequential extractions highlighted that Fe, Sc and Cs are mobile, since their proportions in the residual fraction are respectively 86.7 %, 75.8 % and 88.3 %. On the opposite, the proportions of Al, Ti and Zr in the residual phase (respectively 94.9 %, 99.8 % and 98.9 %) indicated that these elements were conservative in soils. However, the plot of the bulk concentrations in Ti and Al highlighted two different behaviors between the reference and the U-concerned soils, explained by an increase of the concentration of Al in these last ones (see Supplementary

Information SI-2). Consequently, Al was not retained as a reference element, neither Zr, which showed no significant linear correlation with any studied element. Finally, Ti was selected as the reference element (R^2 ranging from 0.24 to 0.92 depending on the element, $p < 0.05$, $n = 20$, see Supplementary Information SI-3) and the enrichment factors (EF) was calculated, using UCC (Wedepohl 1995) and P3₂₅₋₃₅ as the reference material.

II- Results

1- Trace elements contents in soils, sediments and plants

If no particular quality norms exist for sediments potentially affected by uranium mining activities, Thompson *et al.* (2005) presented sediment quality guideline (SQGs) for Al, Cu, Pb, Ni, U, V and radionuclides released to the aquatic environment during mining or milling of uranium ore. The concentration of all trace elements were increased in downstream sediment, compared to the upstream one (table 2). They are significantly higher than the LEL (Lowest Effect Level, i.e. the concentration that 95% of benthic biota can tolerate) for U, As and Ni but are still well below the Severe Effect Level (SEL (weighted) (concentration at which pronounced effects can be expected), respectively 5874, 346 and 484 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Thompson *et al.* 2005).

Despite the presence of the uranium ore, the concentration of U, Ba, Mn, V, As, Co, Ni, Zn and Rare Earth Elements (REE) in the uncontaminated soil samples are included in the range of the European topsoil concentrations (FOREGS Database) or in the world range of topsoil concentrations (respectively 0.7-9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for U and 200-1000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for manganese, according to Hooda (2010)). On the contrary, significant increases of the concentrations of U, Ba, V, As, Co, Ni and Zn and Rare Earth Elements (REE) like La, Gd and Yb are noticed in the U-contaminated soil samples compare to the uncontaminated ones (table 2).

A significant increase of Mn, Ba, Ni, Zn, La and U concentrations is highlighted in the vegetation growing on the U-contaminated area (table 2). Moreover, a slight but significant increase of Sc and Cs can be detected in those samples (parametric t-test, $p < 0.01$, $n = 6$), supporting the relative mobility of those elements and validating the choice of Ti to normalize the concentrations. On the contrary, arsenic decrease in the U-contaminated samples compare to the uncontaminated ones.

2- Distribution and partitioning of trace elements in soils and sediments

The U-contaminated samples (soils and sediments) are characterized by an increase of the concentrations of the non-residual fraction (i.e the sum of the three operationally defined

sequential fractions) of nickel, cobalt, uranium, zinc and REE (table 3). Moreover the concentrations of those elements (in particular uranium but also barium) increase in the acid-soluble fraction, which is supposed to bear the most available ones. Trace elements can be divided into five groups, depending on their distribution among the different fractions (figure 2 and table 3):

- **Group A** is constituted by **Cu and Ni**, which have a similar distribution, but which depends on the nature of the sample. The acid-soluble fraction of both elements increases in the downstream sediment compare to the upstream one, whereas the reducible and/or the oxidizable fraction increase in the U-contaminated soil compare with the uncontaminated one.
- **Group B** consists of elements mainly located in the residual fraction, i.e. **As, Ba, V**, whatever the nature of the samples or the presence of contamination. Zn was associated to this group since it is mainly located in the residual fraction of both soils and the upstream sediment. On the opposite, the downstream sediment has a particular behavior since Zn in the acid-soluble fraction of Zn shows strongly increases compared with the others samples.
- **Group C** includes trace elements mainly located in the acid-soluble and in the reducible fraction as **Mn and Co** in both uncontaminated and contaminated samples. Both elements show an increase of the reducible fraction of the U-contaminated samples compare to the uncontaminated ones.
- **Group D** contains trace elements mainly shared between the reducible and the residual phase as **Pb, La, Gd and Yb**. REE are mainly located in the residual fraction of both uncontaminated samples but the U-contaminated ones are characterized by a strong increase of the reducible and, to a lesser extent, of the oxidizable phases. Moreover downstream sediment shows an increase of the acid-soluble phase compare to the others samples. Lead is shared between the reducible and the residual phase of both soils but downstream sediment shows a strong increase of the reducible fraction in respect to the upstream one.
- **Group E** includes **U** only. This element has an intermediate behavior between group C and group D, depending on the considered samples. Indeed, the U-contaminated samples are characterized by a strong increase of the acid-soluble and the reducible fraction (no more residual fraction) compare with the uncontaminated ones, where uranium is mainly shared between the reducible and the residual phases.

3- Determination of lead isotope ratios

- in soils, sediments and plants

The figure 3 presents the lead isotope ratios of the soils, the downstream sediment and the geochemical background. The background ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.09$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.193$) was determined as the mean of bottom samples (0.9-1 m depth) from a peat core (around 1m depth) sampled upstream of the mine and out of mining influence (Cuvier, thesis in preparation). Uncontaminated soil shows lead fingerprint close to the geochemical background with $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios of 2.060 ± 0.002 and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of 1.20 ± 0.001 . Downstream sediment shows a slight enrichment in ^{206}Pb and ^{207}Pb compared to the geochemical background. On the contrary, the U-contaminated soils are characterized by a strong enrichment in lead isotopes from the U-decay chains (^{206}Pb and ^{207}Pb) with ratio values of 1.520 ± 0.001 and 1.620 ± 0.002 for the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios. Especially, the $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio indicates that enrichment concerns mainly the radiogenic lead isotopes from the U-238 decay chain and not from the Th-232 decay chain.

Plants sampled in the uncontaminated area show lead isotope ratios of 1.16 ± 0.003 for the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio and 2.1 ± 0.003 for the $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio. In the vegetation growing in the U-contaminated area, lead isotope ratios are 1.18 ± 0.009 and 2.07 ± 0.003 for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, respectively.

- in sequential leachates

Lead isotope ratios are also measured in the sequential leachates of the contaminated and uncontaminated samples (table 3). The low difference ($< 3\%$) between the sum of the lead isotopic ratio of the different extracted fractions, weighted by their lead content, and the ratio of both contaminated and uncontaminated bulk samples, validates the sequential extraction and the measurement procedures.

In the uncontaminated soil, the lead isotope ratios of the residue (F4) are similar to those of the bulk soil, indicating that this fraction controls the fingerprint of the bulk sample (figure 3). On the contrary, in the contaminated soil, the most radiogenic ratios are encountered in the acido-soluble (F1) and in the reducible (F2) fractions. The oxidizable fraction (F3) shows ratio values close to those encountered in the bulk sample. Finally, the lead isotope ratios encountered in the residue differ from the previous fractions even if the values remain strongly radiogenic compare to the uncontaminated samples.

In the downstream sediment, the lead isotope ratios of the three first fractions (F1, F2 and F3) are significantly different from the upstream one, but not particularly radiogenic. On the

opposite, the residual fractions (F4) of the upstream sediment and one replicate of the downstream one show radiogenic lead isotope ratios. Moreover, the lead isotopes ratios of the residual phase (F4) of the downstream sediment are highly heterogeneous.

III- Discussion

1- Evaluation of the degree of contamination

EF values ranging between 0.5 and 2 can be considered in the range of natural variability, whereas ratios greater than 2 indicate some enrichments corresponding to anthropogenic inputs (Hernandez et al. 2003, Ettler et al. 2006). Significant enrichments in U, Ba, S, Gd, Mn, Sr, Cu, As, Yb, Zn and La are found in the U-contaminated soils, whatever the reference material used (figure 4 and Supplementary Information SI-5). Co and Ni are concerned only if P3₂₅₋₃₅ is used as reference material, due to the depletion of the geochemical background in those elements, compared to the UCC, as evidenced for soils from non-mining area (Hernandez et al., 2003) (see Supplementary Information SI-5). Vanadium and lead are not significantly enriched (EF<2). Both EFs of U (P3₂₅₋₃₅ or UCC >> 40) underline the extreme degree of contamination of this element in the topsoil and in the sediment. A significant anthropic contribution (5<EF<20) is highlighted for barium, sulfur, gadolinium and manganese, depend on the nature of the U-contaminated samples (soil or sediment). The background concentrations in As, Gd, Pb and Yb are higher than the UCC ones, as already observed for As in stream sediments from the Midi-Pyrénées region (N'Guessan *et al.* 2009) and the EF UCC (Ti) values are probably overestimated. If considering the local reference background, low contamination (2≤EF≤5) is expected for those elements.

2- Location of the contaminants in the affected soils and sediments

Correlations existing between enrichment factors and soil parameters can provide information on the location of the contaminants among the different soil grain size or soil phases and help to identify parameters controlling the deposition and the accumulation.

Significant correlations ($r = 0.79-0.93$, $R^2 = 0.63-0.86$, $p < 0.05$, $n=9$) are found between the EFs of V, As, Cu, U and REE and the percentage of the fine fraction (<0.05 mm, i.e. % of clays + % of silts) in the contaminated soils and sediment. Co EF and Ni EF are moderately correlated with the percentage of silts only ($r=0.74-0.76$, $R^2 = 0.55-0.57$, $p < 0.05$, $n=8$). Fe and Al total concentrations are strongly correlated with the Enrichment Factor of REE, U, V, Cu and As ($r=0.77-0.99$, $R^2 = 0.59-0.97$, $p < 0.01$, $n=10$), but moderately correlated with the EFs of Co and Ni and Pb ($r=0.67-0.87$, $R^2=0.45-0.75$, $p < 0.05$, $n=10$). EF Zn is moderately

correlated with the EF of Mn only ($r = 0.78$, $R^2 = 0.61$, $p < 0.01$, $n = 10$). These statements support the idea that metal enrichments are essentially located in the fine fraction (<0.05 mm), as previously found for the radionuclides of the U-decay chains (Cuvier *et al.* 2015). It could be explained either by an input of fine particles (clays and/or Al-, Fe-Mn-oxides) carrying those elements and/or by an input of those elements as colloidal or dissolve forms following by a trapping in the U-contaminated soil, through adsorption, complexation, co-precipitation or ion-exchange reactions on fine particles.

3- Changes of the partitioning of trace elements in the U-contaminated samples

The Enrichment Factor is calculated from the total concentration and does not reflect the availability of the contaminants. As an example, in the downstream sediment, the arsenic concentration is around 3 times higher than the LEL but, as indicated by sequential extraction, it is mainly located in the residual fraction, thus under a non-available form. Also, the calculation of the enrichment factor (EF) is not sensitive enough to confirm the contamination in cobalt and nickel in the U-contaminated soils. The sequential extractions highlight clear changes in the distribution of Ni and Co, involving an increase of the potential availability of both elements from uncontaminated to contaminated soils. These results are consistent with the study of Skipperud *et al.* (2013), showing that Ni is mainly found as low molecular mass species, i.e. mobile and potentially available, in stream waters contaminated by tailing material from uranium heap leaching. Finally, anthropogenic origin can be also expected for Ni and Co, explaining the modification of the distribution of both elements in sediments/soils from the U-contaminated and the reference samples.

Despite the calculation of EFs of Ba and As confirming the enrichment of both elements in the U-contaminated samples, their relative distribution show only a slight increase of the residual fraction (table 3). In the case of barium, it can be associated with the increase of strongly insoluble barium sulfate minerals. On the opposite, the little increase of the arsenic concentration in the residual fraction could be explained by a strong retention of this element inside the clay fraction.

The trace metal contamination, evidenced by the EFs in the U-contaminated samples, is associated with an increase of the REE content, in the following order $Gd > Yb > La$. According to Rao *et al.* (2010), the REE are mainly distributed between the reducible and the residual fractions of the contaminated samples. More generally, the operationally-defined reducible fraction appears as a major trace metal carrier of U and REE in the U-contaminated samples (figure 2).

4- Calculation of the Transfer Factors in vegetation

In order to assess the bio-availability of the contaminants, calculation of the Transfer Factors was performed on the contaminated and the uncontaminated vegetation, using the concentration of the acido-soluble fraction (expressed in $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of dry soil) of the 5-10 cm depth of the contaminated and uncontaminated soils (figure 5). The TF values of Al, Mn, Fe, As, Pb and U are similar between both locations, but a significant decrease of the TF values of Mg, Ca, Ni, Cu, Co, Ba and La appears in plants sampled on the contaminated area. Zn is the only trace element showing a low increase of TF in the contaminated vegetation compared with the uncontaminated one.

These results must be interpreted with caution since (1) the major and trace element fraction really available for plant uptake is not defined using this sequential extraction procedure and (2) since the acido-soluble fraction of the upper soil layer (0-5 cm) was not determined. Additionally, the major and trace elements concentrations in roots were not determined, whereas they are main storage organs of trace elements, in particular in the case of mining contaminated soils (Liu *et al.* 2005, Probst *et al.* 2009). However, even if the total concentrations of trace elements are higher in the U-contaminated than in the uncontaminated samples, a decrease of the relative mobility of Ni, Cu, Co, Ba and La of the U-contaminated samples can be expected from the comparison with the reference vegetation. It could suggest (1) a decrease of the bio-available content in trace elements of the U-contaminated soil and/or (2) a decrease of the transfer from roots to stems and leaves, as previously shown for Pb (Liu *et al.* 2005, Probst *et al.* 2009). According to (1), Ni and Cu show an increase of their oxidizable and reducible fractions in the U-contaminated soils, resulting in a decrease of the soil bio-available content in these elements. The decrease of the Mg and Ca content of the U-contaminated samples could be also explained by the increase of the competition with bio-available elements showing same physico-chemical behavior, for uptake from the soil solution, as barium, strontium and radium.

5- Identification of the potential sources of the contaminants

a) Using the lead isotopes

In the reference soil, each fraction shows a specific lead isotope signature involving that lead is delivered by the different soil phases. As example, Bacon *et al.* (2006) showed that anthropogenic lead tends to be trapped in the two first mobile fractions of soils whereas Probst *et al.* (2003) identified organic matter and oxides as the main trapping compounds of

atmospheric gasoline originated lead. In this study, the most mobile fraction of the reference soil or the upstream sediment (i.e the acido soluble fraction) does not exhibit lead isotopic values typical of industrial emission or leaded gasoline (Monna *et al.* 1997, Véron *et al.* 1999). This suggests that contamination by atmospheric lead remains negligible and that lead mainly originates from soil minerals. However, it is inconsistent with the lead fingerprint of aerial parts of plants sampled in the uncontaminated area, showing inputs of gasoline anthropogenic lead. According to Hernandez *et al.* (2003), one explanation could be that lead isotope ratios measured in plants are reflective of the soil exchangeable fraction which could have trapped exogenous lead from past atmospheric inputs. Indeed, the differences encountered between the lead isotopic ratios in plants and total soils could be explained by the fact that the acido-soluble fraction results from the mixing of lead signatures of different soil phases easy to desorb (water soluble, exchangeable and acido-soluble), but we do not have access to the exchangeable fraction alone. Atmospheric lead is thus probably strongly retained in the topsoil (0-5 cm) without deep migration.

Natural origin is also expected for the reducible and the oxidizable fraction of the reference soil and the upstream sediment, as traced by lead isotope signatures. However, differences appear between residual fractions of both samples (figure 3). In the reference soil, the lead isotope ratios of the residual fraction is closed to Bertholène galena ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.210$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.051$) (Lévêque 1990), underlining that this mineral could contribute to explain the ratio encountered in the residual phase. On the contrary, the residual fraction of the upstream sediment shows radiogenic lead isotope ratios. The low content in uranium and the radiological equilibria of the U-238 decay chain of this sediment exclude inputs of uranium contaminated material from mining activities (Cuvier *et al.* 2015). Radiogenic lead isotope ratios of this fraction could be explained by the presence of natural U/Th bearing accessory minerals, like monazite or zircon, previously identified by SEM and mineralized only at this last step, as shown by the proportion of REE extracted in the residue. The increase of the $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio compare with the bulk lead signature of the U-contaminated soil is consistent with this hypothesis. Finally, a natural origin, i.e. erosion of the uraniferous orthogneiss, is also expected for lead isotope of this fraction. However, past and actual operations realized in the Bertholène mine could have increased erosion of the surrounding rocks having a radiogenic lead component. The erosion products would be then collected in the upstream part of the Balaures stream. Same explanation was previously invoked by Bollhöfer *et al.* (2003)

to explain particular lead fingerprint ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.49 - 2.8$) in surface scrape sediments in a catchment affected by U-mining activities in Australia .

High radiogenic ratios are encountered in the bulk samples of U-contaminated soils. Inputs of radiogenic lead from mining activities are the best way to explain the strong enrichment in ^{206}Pb and ^{207}Pb in respect to ^{208}Pb in the U-contaminated soils. Indeed, Frostick *et al.* (2008) underlines that sediments contaminated by radiogenic material from U-mining activities exhibit only an increase of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio (depend on the U/Th ratio of ore). Santos *et al.* (2012) found $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios ranging from respectively, 1.33 to 2.35 and from 0.991 to 1.905, in cores sampled in tailings located on a Portuguese uranium mine. Moreover, the most mobile fraction of the sequential procedure (i.e. the acido-soluble step) records high radiogenic lead ratio, confirming the exogenous and mining origin of these inputs, consistency with strong enrichments in U-238, Th-230 and Ra-226 and disequilibrium in the U-238 decay chain found in the U-contaminated area. It is interesting to note that the radiogenic lead is probably no bio-available since lead isotope ratios measured in the aerial part of plant samples are strongly different from the U-contaminated soil ones. On the other hand the residual fraction of the U-contaminated soil shows lead isotope ratios relatively close to those of the upstream sediment (figure 3). This could result of the presence of accessory minerals in this fraction, previously identified by SEM. However, the presence of others phases carrying radiogenic lead and poorly extracted in the previous steps is not excluded. The fact that the residual fraction of the uncontaminated soil does not show this particular fingerprint underlines that the radiogenic minerals are probably mainly delivered from the Balaures stream and deposited during flooding events.

Even if mining activities are recorded in the downstream part of the Balaures stream, as highlighted by uranium concentration, downstream sediments show only a slight increase in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio with respect to the background value. Moreover, only one replicate of the residual fraction of the downstream sediment has radiogenic lead ratios ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.454$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 1.681$) whereas these ratios are respectively 1.237 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) and 2.004 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) for both other replicates. It highlights the fact that radiogenic lead must be carried by scarce and specific phases and diluted by common lead bearing phases. Accessory minerals probably contribute to the radiogenic signature of the residue but the presence of other phases having radiogenic lead signatures can be assumed, since the $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio is significantly different from the upstream sediment and the U-contaminated soil. Moreover, differences in the lead isotope ratios between the U-contaminated soil and the downstream

sediment could be explained by the fact that the downstream part of the Balaures stream does not exhibit sedimentation areas, involving that former sediments (in particular the fine fraction) were quickly re-mobilized and carried downstream. Thus, sediments recently sampled probably do not show the same characteristic than former sediments, in particular due to the mine closure and the mine releases processes. On the contrary, soils located on the U-contaminated area must have preserved the mining signal. Unfortunately, the plot of bulk soil and sediment data in a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ in function of $1/\text{Pb}$ diagram does not show any significant linear correlation between the U-contaminated soil samples, preventing the calculation of the lead fingerprint of the radiogenic mining source but underlines the existence of one or several mining radiogenic sources explaining the lead isotope ratios encountered (see Supplementary Information SI-3).

Finally lead isotope ratios (in particular the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ one) highlight four potential lead sources measured in soils, sediments and vegetation: (1) the geochemical background determined in the upstream peat, the uncontaminated soil, the U-contaminated plant samples and the downstream sediment, (2) the industrial emissions or leaded gasoline, explaining the ratios measured in the uncontaminated plant samples, (3) the releases from uranium mining processes (ore and wastes), which are the sources of exogenous radiogenic and mobile lead, identified in the first sequential fractions of the U-contaminated soil and finally (4) a probable mixing between natural radiogenic background due to the presence of accessory minerals and mining activities, which is the source of the immobile radiogenic lead measured only in the residual fraction of both sediments and U-contaminated soil.

b) using the Enrichment Factors and the sequential extractions

In the U-contaminated samples, high Pearson correlation coefficients are found between EFs of S and Ba ($r=0.99$, $R^2 = 0.986$, $p<0.05$, $n=20$). Considering the Ti-normalized data, a significant correlation is also found between EF of barium and EF of strontium ($r=0.99$, $R^2 = 0.99$, $p<0.05$, $n=20$) and between EF of sulfur and EF of strontium ($r=0.98$, $R^2 = 0.97$, $p<0.05$, $n=20$). This can be explained by the presence of barium sulfate in all U-contaminated soils and potentially linked to the U-mining activities. EDS probe analyses confirm the presence of Sr in the barite mineral (Cuvier et al, submitted).

Strong correlations are also found between EF of U and EF of REE, V, As, Co, Cu and Ni in the U-contaminated samples ($r = 0.83-0.98$, $R^2 = 0.69-0.96$, $p<0.01$, $n = 10$). Such correlations can highlight similar chemical behavior, similar bearing phases, or similar source. In the case

of REE, the similar physical-chemistry properties of lanthanides and uranium can explain the encountered correlations (Aubert *et al.* 2004). Moreover the sequential extractions reveal that those elements, such as Co and Ni, are trapped in the same sequential fractions than uranium. On the opposite, V and As have different properties than U and are essentially located in the residual phase. The correlations between EF of U and EFs of V and As could be explained in this case by a common origin of these three elements, i.e. from uranium bearing minerals and sulfide minerals from mining ore. Indeed, these trace elements are often associated with uranium contamination in the environment of uranium mine (Carlsson *et al.*, 2005; Kipp *et al.* 2009; Bermudez *et al.*, 2010; Larson and Stone 2011; Bartosiewicz *et al.* 2015). Moreover, uranium vanadate minerals such as carnotite are found in the Bertholène uranium ore (Schmitt *et al.* 1987). A strong correlation also appears between the EFs of U, V, As, Co, Ni, Zn and REE and the total concentration of Pb ($r = 0.71 - 0.90$, $R^2 = 0.52 - 0.81$, $n = 10$, $p < 0.05$). Finally, according to the correlation between the elements and the lead isotope ratios of the U-contaminated samples, a mining origin is also expected for V, As, Co, Ni, Cu, Zn and REE. In both cases, the Balaures stream is the main vector of trace elements. The hypothesis of regular inputs from an upstream source, i.e. the mining site, to the downstream sediment is further supported by the observed high concentration of trace elements in the acido-soluble fraction. As a whole, the potential availability of trace elements is higher in the downstream sediment than in the U-contaminated soils (as shown by the concentration of the acido-soluble fraction), favoring their possible remobilization then their preferential trapping in the reducible fraction of soils, carried by Al- and Fe-oxides.

IV- Conclusion

The calculation of Enrichment Factor revealed that trace element concentration are enriched compare to the geochemical background but the level of contamination remains low ($2 < EF < 5$) except for U, S and Ba. However, sequential extractions highlighted the modification of the partitioning and the increase of the potential availability of Ni, Co, Cu, Mn, Zn, U and REE in the U-contaminated samples. The operationally-defined reducible fraction appeared as a major trace metal carrier in the U-contaminated samples. Despite of the increase of the total concentration of trace element (like Mn, Co, Ni, Zn and U) in the labile fraction of the contaminated samples and in the aerial parts of plants growing on the U-contaminated area, a decrease of the transfer of Ni, Cu, Ba and La from soil to stems and leaves was highlighted. The decrease of the barium bio-availability could be associated with the high insolubility of barium sulfate mineral.

The determination of the lead isotope ratios, used for the contaminant source research, highlighted a complete change of the lead fingerprint of the U-contaminated soils. Lead isotope ratios are strongly radiogenic, probably due to inputs of mobile radiogenic lead (^{206}Pb and ^{207}Pb) from uranium ore. As for the others contaminants, the acido-soluble, the reducible and, in a less extent, the oxidizable fraction showed the most radiogenic signal, involving a preferential trapping of anthropogenic radiogenic lead. However, the residual fractions of the U-contaminated soil, the upstream sediment and, in a lesser extent, the downstream sediment, showed also an increase of the radiogenic lead compare to the reference soil. The lead signature of this fraction is probably partially associated with natural radiogenic accessory mineral like monazite or zircon (containing also ^{208}Pb) carried by the Balaures stream but inputs of immobile radiogenic lead from mining activities could also be expected. Inputs of anthropogenic lead from industrial emissions or leaded gasoline are also invoked to explain the lead fingerprint measured in plant samples taken in the reference area. Additionally, the linear correlation found between the Enrichment Factor of the studied trace elements was likely the result of similar behavior and bearing phases but could also indicate a common origin of those elements, i.e. the uranium ore and associated sulfide minerals, in particular to explain the correlation with trace elements having different properties or carried phases like V and As.

The different geochemical tools used in this study underline that soils from the studied flooding surface have recorded and preserved the mining signal whereas geochemical characteristics of downstream sediment have changed since the mine closure. This is probably partly due to the lack of sedimentation areas in the downstream part of the Balaures stream, involving that former sediments (in particular the fine fraction) were re-mobilized and carried, preventing the conservation of the mining fingerprint.

Finally, a future work will be required in order to perform a detailed study on the contaminant transfer from soil to roots and the further translocation to stems and leaves.

V- References

- Aubert, D., Probst, A. and Stille, P. 2004. "Distribution and Origin of Major and Trace Elements (particularly REE, U and Th) into Labile and Residual Phases in an Acid Soil Profile (Vosges Mountains, France)." *Applied Geochemistry* 19 (6): 899–916. doi:10.1016/j.apgeochem.2003.11.005.
- Bäckström, M., Karlsson, S. and Allard, B. 2004. "Metal Leachability and Anthropogenic Signal in Roadside Soils Estimated from Sequential Extraction and Stable Lead Isotopes." *Environmental Monitoring and Assessment* 90 (1-3): 135–60. doi:10.1023/B:EMAS.0000003572.40515.31.

- Bacon, J.R., Farmer, J.G., Dunn, S.M., Graham, M.C. and Vinogradoff, S.I. 2006. "Sequential Extraction Combined with Isotope Analysis as a Tool for the Investigation of Lead Mobilisation in Soils: Application to Organic-Rich Soils in an Upland Catchment in Scotland." *Environmental Pollution* 141 (3): 469–81. doi:10.1016/j.envpol.2005.08.067.
- Bartosiewicz, I., Chwastowska, J. and Polkowska-Motrenko, H. 2015. "Fractionation Studies of Trace Elements in Polish Uranium-Bearing Geological Materials: Potential Environmental Impact." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 95 (2): 121–34. doi:10.1080/03067319.2014.994613.
- Bermudez, G.M.A., Moreno, M., Invernizzi, R., Plá, R. and Pignata, M.L. 2010. "Evaluating Top Soil Trace Element Pollution in the Vicinity of a Cement Plant and a Former Open-Cast Uranium Mine in Central Argentina." *Journal of Soils and Sediments* 10 (7): 1308–23. doi:10.1007/s11368-010-0243-1.
- Blaser, P., Zimmermann, S., Luster, J. and Shotyk, W. 2000. "Critical Examination of Trace Element Enrichments and Depletions in Soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss Forest Soils." *The Science of the Total Environment* 249: 257–80.
- Bollhöfer, A., and Martin, P. 2003a. "Radioactive and Radiogenic Isotopes in Ngarradj (Swift Creek) Sediments: A Baseline Study." Internal Report 404, February, Supervising Scientist, Darwin. Unpublished paper. <http://cutlass.deh.gov.au/ssd/publications/ir/pubs/ir404.pdf>.
- Bollhöfer, A., Honeybun, R., Rosman, K. and Martin, P. 2006. "The Lead Isotopic Composition of Dust in the Vicinity of a Uranium Mine in Northern Australia and Its Use for Radiation Dose Assessment." *Science of The Total Environment* 366 (2-3): 579–89. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.11.016.
- Bourennane, H., Douay, F., Sterckeman, T., Villanneau, E., Ciesielski, H., King, D. and Baize, D. 2010. "Mapping of Anthropogenic Trace Elements Inputs in Agricultural Topsoil from Northern France Using Enrichment Factors." *Geoderma* 157 (3-4): 165–74. doi:10.1016/j.geoderma.2010.04.009.
- Carlsson, E., and Büchel, G. 2005. "Screening of Residual Contamination at a Former Uranium Heap Leaching Site, Thuringia, Germany." *Chemie Der Erde - Geochemistry* 65 (September): 75–95. doi:10.1016/j.chemer.2005.06.007.
- Chester, R., and Stoner, J.H. 1973. "Pb in Particulates from the Lower Atmosphere of the Eastern Atlantic." *Nature* 245: 27–28.
- Covelli, S., and Fontolan, G. 1997. "Application of a Normalization Procedure in Determining Regional Geochemical Baselines." *Environmental Geology* 30 (1-2): 34–45.
- Cuvier, A., Panza, F., Pourcelot, L., Foissard, B., Cagnat, X., Prunier, J., van Beek, P., Souhaut, M. and Le Roux, G. in press. Uranium decay daughters from isolated mines: accumulation and sources. in *Journal of Environmental Radioactivity*.
- Dhoun, R. T., and Evans, G. J. 1998. "Evaluation of Uranium and Arsenic Retention by Soil from a Low Level Radioactive Waste Management Site Using Sequential Extraction." *Applied Geochemistry* 13 (4): 415–20.
- Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Molek, M., Grygar, T. and Zeman, J. 2006. "Geochemical and Pb Isotopic Evidence for Sources and Dispersal of Metal Contamination in Stream Sediments from the Mining and Smelting District of Příbram, Czech Republic." *Environmental Pollution* 142 (3): 409–17. doi:10.1016/j.envpol.2005.10.024.
- Frostick, A., Bollhöfer, A. and Parry, D. 2011. "A Study of Radionuclides, Metals and Stable Lead Isotope Ratios in Sediments and Soils in the Vicinity of Natural U-Mineralisation Areas in the Northern Territory." *Journal of Environmental Radioactivity* 102 (10): 911–18. doi:10.1016/j.jenvrad.2010.04.003.
- Frostick, A., Bollhöfer, A., Parry, D., Munksgaard, N., and Evans, K. 2008. "Radioactive and Radiogenic Isotopes in Sediments from Cooper Creek, Western Arnhem Land." *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (3): 468–82. doi:10.1016/j.jenvrad.2007.08.015.
- Hernandez, L., Probst, A., Probst, J.-L. and Ulrich, E. 2003. "Heavy Metal Distribution in Some French Forest Soils: Evidence for Atmospheric Contamination." *Science of the Total Environment* 312 (1): 195–219.

- Hirner, A. V. 1992. "Trace Element Speciation in Soils and Sediments Using Sequential Chemical Extraction Methods." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 46 (1-3): 77–85. doi:10.1080/03067319208026999.
- Hooda, P.S., ed. 2010. "Front Matter." In *Trace Elements in Soils*, i – xix. John Wiley & Sons, Ltd. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781444319477.fmatter/summary>.
- Howe, S.E., Davidson, C.M., and McCartney, M. 2002. "Determination of Uranium Concentration and Isotopic Composition by Means of ICP-MS in Sequential Extracts of Sediment from the Vicinity of a Uranium Enrichment Plant." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (5): 497–501. doi:10.1039/b200270c.
- Kipp, G.G., Stone, J.J. and Stetler, L.D. 2009. "Arsenic and Uranium Transport in Sediments near Abandoned Uranium Mines in Harding County, South Dakota." *Applied Geochemistry* 24 (12): 2246–55. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.09.017.
- Krachler, M., Le Roux, G., Kober, B. and Shoty, W. 2004. "Optimizing Accuracy and Precision of Lead Isotope Measurement (206Pb, 207Pb, 208Pb) in Acid Digests of Peat with ICP-SMS Using Individual Mass Discrimination Correction." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19 (3): 354. doi:10.1039/b314956k.
- Larson, L.N., and Stone, J.J. 2011. "Sediment-Bound Arsenic and Uranium Within the Bowman–Haley Reservoir, North Dakota." *Water, Air, & Soil Pollution* 219 (1-4): 27–42. doi:10.1007/s11270-010-0681-9.
- Lévêque, M.-H. 1990. Contribution de La Géochronologie U-Pb À La Caractérisation Du Magmatisme Cadomien de La Partie Sud-Est Du Massif Central et Du Gisement D'uranium Associé de Bertholène. Montpellier 2. <http://www.theses.fr/1990MON20080>.
- Liu, H., Probst, A. and Liao, B.. 2005. "Metal Contamination of Soils and Crops Affected by the Chenzhou Lead/zinc Mine Spill (Hunan, China)." *Science of The Total Environment* 339 (1-3): 153–66. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.07.030.
- Luoma, S.N. 1990. "Processes Affecting Metal Concentrations in Estuarine and Coastal Marine Sediments." In *Heavy Metals in Marine Environment*, Boca Raton FL: CRC Press, 51–66.
- Martin, R., D. M. Sanchez, and A. M. Gutierrez. 1998. "Sequential Extraction of U, Th, Ce, La and Some Heavy Metals in Sediments from Ortigas River, Spain." *Talanta* 46 (5): 1115–21.
- Meca, S, J Gimenez, I Casas, V Marti, and J de Pablo. 2012. "Uranium Speciation in River Sediments Contaminated by Phosphates Ores." *Environmental Chemistry Letters* 10: 49–53. doi:10.1007/s10311-011-0327-1.
- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B. and Lewis, J.T. 1997. "Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas." *Environmental Science & Technology* 31 (8): 2277–86.
- N'Guessan, Y.M., Probst, J.L., Bur, T. and Probst, A.. 2009. "Trace Elements in Stream Bed Sediments from Agricultural Catchments (Gascogne Region, S-W France): Where Do They Come From?" *Science of The Total Environment* 407 (8): 2939–52. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.12.047.
- Noller, B. N. 1991. "Non-Radiological Contaminants from Uranium Mining and Milling at Ranger, Jabiru, Northern Territory, Australia." *Environmental Monitoring and Assessment* 19 (1-3): 383–400. doi:10.1007/BF00401327.
- Probst, A., Hernandez, L. and Probst, J. L. 2003. "Heavy Metals Partitioning in Three French Forest Soils by Sequential Extraction Procedure." *Journal de Physique IV - Proceedings* 107: 4. doi:10.1051/jp4:20030493.
- Probst, A., Liu, H., Fanjul, M., Liao, B. and Hollande, E. 2009. "Response of Vicia Faba L. to Metal Toxicity on Mine Tailing Substrate: Geochemical and Morphological Changes in Leaf and Root." *Environmental and Experimental Botany* 66 (2): 297–308. doi:10.1016/j.envexpbot.2009.02.003.
- Quevauviller, Ph. 2002. "Operationally-Defined Extraction Procedures for Soil and Sediment Analysis. Part 3: New CRMs for Trace-Element Extractable Contents." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21 (11): 774–85. doi:10.1016/S0165-9936(02)01105-6.
- Quevauviller, Ph, Rauret, G., Muntau, H., Ure, A.M., Rubio, R., Lopez Sanchez, J.F., Fielder, H.D. and Griepink, B. 1994. "Evaluation of a Sequential Extraction Procedure for the

- Determination of Extractable Trace Metal Contents in Sediments.” *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 349: 808–14.
- Rao, C.R.M., Sahuquillo, A. and Lopez-Sanchez, J.F. 2010. “Comparison of Single and Sequential Extraction Procedures for the Study of Rare Earth Elements Remobilisation in Different Types of Soils.” *Analytica Chimica Acta* 662 (2): 128–36. doi:10.1016/j.aca.2010.01.006.
- Rauret, G. 1998. “Extraction Procedures for the Determination of Heavy Metals in Contaminated Soil and Sediment.” *Talanta* 46 (3): 449–55. doi:10.1016/S0039-9140(97)00406-2.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A.M. and Quevauviller, Ph. 1999a. “Improvement of the BCR Three Step Sequential Extraction Procedure prior to the Certification of New Sediment and Soil Reference Materials.” *Journal of Environmental Monitoring* 1 (1): 57–61.
- Reimann, C., and de Caritat, P. 2005. “Distinguishing between Natural and Anthropogenic Sources for Elements in the Environment: Regional Geochemical Surveys versus Enrichment Factors.” *Science of The Total Environment* 337 (1-3): 91–107. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.06.011.
- Sandström, H., Reeder, S., Bartha, A., Birke, M., Berge, F., Davidsen, B., Grimstedt, A., Hagel-Brunnström, M. L., Kantor, W. and Kallio, E. 2005. “Sample Preparation and Analysis.” Salminen, R.(Chief-Editor): *Geochemical Atlas of Europe. Part 1.* http://www.researchgate.net/profile/Bertil_Van_Os2/publication/268291766_SAMPLE_PREPARATION_AND_ANALYSIS/links/54d317490cf2b0c6146cc747.pdf.
- Santos, R. M. P., and Tassinari, C. C. G. 2012. “Different Lead Sources in an Abandoned Uranium Mine (Urgeirica - Central Portugal) and Its Environment Impact - Isotopic Evidence.” *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 12 (3): 241–52. doi:10.1144/1467-7873/11-RA-076.
- Schiff, K. C., and Weisberg, S.B. 1999. “Iron as a Reference Element for Determining Trace Metal Enrichment in Southern California Coastal Shelf Sediments.” *Marine Environmental Research* 48 (2): 161–76.
- Schmitt, J. M., Baubron, J. C. and Bonhomme, M. G. 1984. “Pétrographie et Datations K-Ar Des Transformations Minérales Affectant Le Gîte Uranifère de Bertholène (Aveyron—France).” *Mineralium Deposita* 19 (2): 123–31.
- Sen, Indra S., and Bernhard Peucker-Ehrenbrink. 2012. “Anthropogenic Disturbance of Element Cycles at the Earth’s Surface.” *Environmental Science & Technology* 46 (16): 8601–9. doi:10.1021/es301261x.
- Skipperud, L., Strømman, G., Yunusov, M., Stegnar, P., Uralbekov, B., Tilloboev, H., Zjazjev, G., Heier, L.S., Rosseland, B.O. and Salbu, B. 2013. “Environmental Impact Assessment of Radionuclide and Metal Contamination at the Former U Sites Taboshar and Digmai, Tajikistan.” *Journal of Environmental Radioactivity* 123 (September): 50–62. doi:10.1016/j.jenvrad.2012.05.007.
- Smodiš, B., Štok, M. and Černe, M. 2012. “Radioecology Studies In The Vicinity Of Closed Uranium Mine.” *EPJ Web of Conferences* 24: 06008. doi:10.1051/epjconf/20122406008.
- Steinmann, M., and Stille, P. 1997. “Rare Earth Element Behavior and Pb, Sr, Nd Isotope Systematics in a Heavy Metal Contaminated Soil.” *Applied Geochemistry* 12 (5): 607–23. doi:10.1016/S0883-2927(97)00017-6.
- Štok, M. and Smodiš, B. 2013. “Partitioning of Natural Radionuclides in Sediments around a Former Uranium Mine and Mill.” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 297 (2): 201–7. doi:10.1007/s10967-012-2364-z.
- Thompson, P. A., Kurias, J. and Mihok, S. 2005. “Derivation and Use of Sediment Quality Guidelines for Ecological Risk Assessment of Metals and Radionuclides Released to the Environment from Uranium Mining and Milling Activities in Canada.” *Environmental Monitoring and Assessment* 110 (1-3): 71–85. doi:10.1007/s10661-005-6291-0.
- Véron, A., Flament, P., Bertho, M.-L., Alleman, A., Flegal, R. and Hamelin, B. 1999. “Isotopic Evidence of Pollutant Lead Sources in Northwestern France.” *Atmospheric Environment* 33 (20): 3377–88. doi:10.1016/S1352-2310(98)00376-8.
- Wedepohl, K.H. 1995. “The Composition of the Continental Crust.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (9): 1217–32.

Windom, H.L., Schropp, S.J., Calder, F.D., Ryan, J.D., Smith Jr, R.G., Burney, L.C., Lewis, F.G. and Rawlinson, C.H. 1989. "Natural Trace Metal Concentrations in Estuarine and Coastal Marine Sediments of the Southeastern United States." *Environmental Science & Technology* 23 (3): 314-20.

Table 1: Analyses performed on soils, sediments and plants samples. The reagents used, the measuring devices, the measured elements and the location of measurements are also specified (OMP = GET (OMP, Toulouse); ALS = ALS (Sevilla, Spain)). Sequential extractions are performed following the protocol of Rauret et al. (1999).

Target fraction	Extractive reagent	Reagent/sample ratio	temperature	pH	time	Analyze	Measured elements	Location
Bulk sample (ALS)	0.250 g of sample + HClO ₄ +					ICP-AES	Al, Ca, Fe, Mn	ALS
	HNO ₃ + HF					Q-ICP-MS	Ba, U, Th, REE,	ALS
	HCl						Co, Ni, Zn, As	OMP
	11% HCl					HR-ICP-MS	²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb	
F1 : acido soluble	0.11M CH ₃ COOH	40:1	22±2°C	3±0.2	16h	ICP-AES	Al, Ca, Fe, Mn	Ecolab
						Q-ICP-MS	Ba, U, Th, REE,	OMP
						HR-ICP-MS	Co, Ni, Zn, Cd, As ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb	OMP
F2: reducible	0.5M NH ₂ OH.HCl	40:1	22±2°C	1.5± 0.2	16h	ICP-AES	Al, Ca, Fe, Mn	Ecolab
	0.05M HNO ₃					Q-ICP-MS	Ba, U, Th, REE,	OMP
						HR-ICP-MS	Co, Ni, Zn, Cd, As ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb	OMP
F3 : oxidizable	9.79M H ₂ O ₂	10:1	22±2°C		1h	ICP-AES	Al, Ca, Fe, Mn	Ecolab
			85±2°C		1h	Q-ICP-MS	Ba, U, Th, REE,	OMP
	9.79M H ₂ O ₂	10:1	85±2°C		1h		Co, Ni, Zn, Cd, As	OMP
	1M NH ₄ Ac	50:1	22±2°C	2±0.1	16h	HR-ICP-MS	²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb	
F4 : residue	Microwave digestion : 0.250 g		200°C		20 min	ICP-AES	Al, Ca, Fe, Mn	Ecolab
	of dry residue + 14.1 M HNO ₃		70°C			Q-ICP-MS	Ba, U, Th, REE,	OMP

	+ 9.85M HCl + HF 40% H ₂ O ₂ 30% v/v + HClO ₄ H ₃ BrO ₄ + 6M HCl + H ₂ O MiliQ Evaporation 7.5 N HNO ₃		120°C 100°C 150°C 90°C			HR-ICP-MS	Co, Ni, Zn, Cd, As ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb	OMP
Plant samples	HNO ₃ 69% 8.8M H ₂ O ₂ + H ₂ O MiliQ		85°C		2 days	Q-ICP-MS HR-ICP-MS	Major + trace elements, REE, U/Th ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb	OMP OMP

Table 2: Concentration in major and trace elements measured in bulk samples (soils and sediments). Values are in % for Al, Ca, Mg, P, Fe, Ti, Mn, S and Ba and in mg.kg⁻¹ for the others elements. P3₂₅₋₃₅ is the deepest layer of the soil profile taken in P3 (see figure 1).

nature	area	pH	OM	clay	Al ^a	Fe ^c	Ti	Mn ^b	S ^b	Ba ^b	U ^{*b}	V ^a	As ^b	Co ^a	Cu	Ni ^b	Pb	Zn ^a	La ^a	Gd ^b	Yb ^a		
																						%	
sediment	UPS* n = 1	5.6	2.1	2.6	4.4	0.3	0.1	0.01	0.02	0.09	4.4	4	0.9	1	2	1	18	11	21	5.2	3.4		
	DWS* n = 1	7	4.1	4.6	4.3	1.8	0.2	0.27	0.10	0.14	273	40	32.3	19	18	31	31	122	38	8.8	4.1		
soil	UNC** n = 4	6.4 ± 0.3	4.5 ± 1	17.1 ± 1.4	4.93 ± 0.31	1.91 ± 0.35	0.3 ± 0.1	0.08 ± 0.01	0.06 ± 0.02	0.08 ± 0.05	11 ± 3	59 ± 10	27 ± 5	9 ± 4	46 ± 43	16 ± 6	49 ± 8	107 ± 57	35 ± 2	5.2 ± 0.3	3.5 ± 0.3		
	U-C** n = 10	6.6 ± 0.1	7.6 ± 2.6	13.8 ± 2.9	6.8 ± 0.9	2.2 ± 0.4	0.3 ± 0.0	0.22 ± 0.03	0.20 ± 0.02	0.65 ± 0.12	1005 ± 370	92 ± 27	62 ± 13	29 ± 8	43 ± 14	44 ± 10	54 ± 6	179 ± 35	76 ± 20	24 ± 8	10 ± 3		
	REF P3 ₂₅₋₃₅ n=1	5.7	2	17.2	5.2	1.8	3	0.07	0.04	0.05	8.7	54	23	7	10	12	46	72	39	5.7	3.8		
	Plant samples	UNC** n=3				0.002 ± 0.001	0.003 ± 0.000	- -	0.004 ± 0.000	- -	0.002 ± 0.000	- -	- -	0.034 ± 0.005	- -	1.9 ± 0.6	0.5 ± 0.1	0.11 ± 0.01	18 ± 3	0.030 ± 0.006	- -	- -	
	U-C** n=3				0.003 ± 0.002	0.005 ± 0.001	- -	0.007 ± 0.001	- -	0.004 ± 0.000	0.4 ± 0.2	- -	0.020 ± 0.005	- -	1.9 ± 0.5	1.5 ± 0.3	0.14 ± 0.08	25 ± 1	0.040 ± 0.007	- -	- -		
LEL (weighted) (Thompson <i>et al</i> 2005)											101	35	9.8	22	21	38							
FOREGS Database (European topsoil concentration range) (n = 836-843)***								0.0005	0.003	0.0003	0.2	3	0.4	2	1	1	2	2	1	0.2	0.1		
								-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
								0.6483	11.23	0.1873	53.2	537	282.0	249	256	2690	886	2900	143	36.0	25.0		

*UPS = upstream, DWS= downstream, **UNC = uncontaminated area, U-C = U-contaminated area, _ = under the detection level of Q-ICP-MS

T-test, n=14, ^a p<0.05, ^b p<0.001 and ^c only for vegetation (n = 12).

***See (Sandström et al., 2005) for details on the preparation and analysis of European topsoil samples of FOREGS database.

Table 3: Concentration in mg.kg⁻¹ (based on the weight of dry sample) and average distribution of each element (expressed in % of the total and normalized to 100) measured in each leachate. R% is the percentage of recovery calculated from total concentrations. Lead isotope ratios measured in each sequential leachate of the uncontaminated and the U-contaminated samples are also indicated. For the downstream sediment, values of the residual fraction of each replicates are given.

Element		As		Ba		Co		Cu		Gd		La		Mn	
sample	fraction	mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	%
upstream sediment n=3	F1	0.03±0.00	2.1	151±4	17.8	0.2±0.0	39	0.3±0.0	14.4	–	–	0.2±0.0	0.8	36±1	58.2
	F2	0.1±0.0	6.9	32±4	3.8	0.1±0.0	23.2	0.5±0.0	21.9	0.6±0.0	10.8	1.5±0.1	6.2	11±2	17.9
	F3	0.1±0.0	4.3	11±1	1.3	0.03±0.00	7.7	0.5±0.0	24	–	–	0.3±0.0	1.1	3.6±0.3	5.6
	F4	1.2±0.3	86.7	3.4±0.4	77.1	0.1±0.0	30.6	0.9±0.1	39.6	5.1±1.6	86.4	25±10	91.9	9.8±2	17.9
	R %	98±19		99±2		82±4		90±9		110±31		104±39		80±3	
downstream sediment n=3	F1	0.4±0.0	1.1	117±8	9.1	6.3±0.8	33.1	3.9±0.3	21.8	1±0.1	9.9	3.2±0.3	8	1549±143	57.2
	F2	1.5±0.1	4.6	200±4	15.1	7.7±0.3	40.6	4.6±0.3	25.4	4.4±0.3	44.5	13±1	31.7	942±14	34.8
	F3	0.4±0.1	1.3	55±4	4.4	1.6±0.1	8.6	3.7±0.9	20.7	0.6±0.1	6	1.6±0.4	4	59±3	2.2
	F4	30±4	93.1	947±225	71.4	1.3±0.2	17.7	8.3±2.1	32	4±0.6	39.5	23±3	56.3	55±13	5.9
	R %	101±11		97±17		89±7		108±4		109±6		106±9		96±5	
uncontaminated soil (5-10 cm) n=3	F1	0.2±0.0	0.9	19±1	3.9	1.6±0.1	23.7	0.5±0.0	4.3	–	–	0.1±0.0	–	275±14	37.3
	F2	1.5±0.0	6.2	41±4	8	2.4±0.1	36.3	1.6±0.1	14.4	–	–	1.7±0.0	5.5	334±20	45.3
	F3	0.9±0.0	3.8	6.3±0.2	1.3	0.2±0.0	3.4	0.5±0.0	4.9	–	–	0.3±0.0	–	23±1	3.2
	F4	22±3	89.1	441±23	86.8	2.4±0.2	36.6	8.3±0.4	76.5	4.2±0.7	100	31±3	93.4	104±11	14.2
	R %	88±5		96±4		94±3		108±4		104±14		95±10		106±3	
U-contaminated soil (5-10 cm) n=3	F1	0.3±0.0	0.2	101±2	1.3	3.3±0.1	10.1	1.9±0.0	2.7	0.9±0.0	2.2	2±0.0	1.8	509±14	26.4
	F2	3.6±0.1	3.5	540±24	7	18±1	53.2	11±1	15.2	22±1	55.2	47±3	42.8	1243±58	63.6
	F3	3.5±0.5	3.5	278±12	3.7	3.1±0.2	9.5	23±2	32	8.1±0.7	20	10±1	9.7	48±3	2.5
	F4	94±2	92.8	6706±105	88	8.9±0.2	27.2	36±2	50.1	9.1±0.2	22.6	49±1	45.7	142±0	7.4
	R %	104±2		100±2		91±1		102±0		104±6		99±2		93±0	

Table 3 (continued)		Ni		Pb		U		V		Yb		Zn		²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb
sample	fraction	mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	%		
upstream sediment n=3	F1	0.2±0.0	9.8	0.4±0.0	2	0.3±0.0	10.9	0.1±0.0	2.9	–	–	1.6±0.2	10.5	1,193 ± 0,001	2,074 ± 0,002
	F2	0.7±0.0	38.3	2.4±0.2	13	0.9±0.1	29	0.7±0.0	20.5	0.1±0.0	5.7	0.9±0.1	5.8	1,191 ± 0,001	2,076 ± 0,001
	F3	0.1±0.0	6.7	0.4±0.0	2.1	0.3±0.0	10.4	0.4±0.0	12.3	–	–	1.2±0.1	7.9	1,197 ± 0,002	2,070 ± 0,003
	F4	0.7±0.1	45.1	16±1	82.9	1.6±0.4	49.8	2.3±0.4	64.3	2.1 ±0.3	92.38	12±3	75.7	1,432 ± 0,004	1,722 ± 0,004
	R %	86±9		104±4		85±3		82±12		110±16		91±20		n.m.	n.m.
downstream sediment n=3	F1	13±1	39.6	0.7±0.0	1.9	108±9	35.6	0.1±0.0	0.2	0.3±0.0	7.5	51±4	39	1,226 ± 0,001	2,009 ± 0,001
	F2	7.6±0.3	23.9	19±2	52.7	156±12	51.4	3.1±0.1	7.6	1.3±0.1	30.9	19±1	14.8	1,220 ± 0,005	2,020 ± 0,009
	F3	5.9±0.3	18.5	2.5±0.7	7	31±2	9.9	1.8±1	4.5	0.2±0.0	3.9	16±2	12.6	1,222 ± 0,016	2,015 ± 0,036
	F4	5.7±0.4	17.9	14±3	38.4	9±4	3.2	33±1	87.8	2±0.4	57.7	44±8	33.6	1,454 (n=1)	1,681 (n=1)
	R %	102±6		107±2		111±9		95±4		90±9		106±9		1.226±0.001**	2.013±0.002**
uncontaminated soil (5-10 cm) n=3	F1	0.4±0.0	3.7	0.6±0.1	1.3	0.6±0.0	7.5	0.1±0.0	0.3	–	–	4.1±0.2	5.2	1,183 ± 0,006	2,076 ± 0,004
	F2	0.8±0.1	6.4	21±1	48.2	2±0.2	23.6	3.9±0.0	9	–	–	2.7±0.1	3.4	1,191 ± 0,001	2,072 ± 0,001
	F3	0.4±0.0	3.5	0.9±0.1	2.2	1.9±0.2	22.3	2.9±0.1	6.6	–	–	2.7±0.1	3.5	1,193 ± 0,001	2,069 ± 0,001
	F4	10±1	86.3	21±2	48.3	3.9±0.4	46.5	37±6	84.1	3.1±0.4	100	71±5	89.1	1,205 ± 0,004	2,059 ± 0,005
	R %	100±7		106±4		91±9		85±12		92±1		97±5		1.20±0.001**	2.060±0.002**
U-contaminated soil (5-10 cm) n=3	F1	4.2±0.1	7.3	0.3±0.0	0.5	204± 4	12.1	0.1±0.0	0.1	0.3±0.0	2.1	11±1	4.6	1,547 ± 0,002	1,568 ± 0,001
	F2	10.7±0.5	18.1	27±1	44.3	1023±33	60.1	15±0	10.7	7.8±0.3	54	43±1	16	1,541 ± 0,003	1,574 ± 0,004
	F3	16.6±0.4	28.9	5.0±0.2	8.3	408±11	24.2	12±6	8.9	2.8±0.2	19	28±2	11.9	1,512 ± 0,009	1,599 ± 0,021
	F4	27.9±0.9	45.7	28±0	46.9	62±26	3.6	111±9	80.4	3.5±0.0	26	162±34	67.3	1,445 ± 0,001	1,702 ± 0,001
	R %	100±1		98±1		99±4		94±2		94±3		104±1		1.520±0.001**	1.620±0.002**

*R% = (F1 + F2 + F3 + F4) / bulk *100

F1 = acido-soluble, F2 = reducible, F3 = oxidizable and F4 = residue

n.m. = not measured

– = under the detection level of Q-ICP-MS

** lead isotope ratios of bulk sample

Plant sampling areas

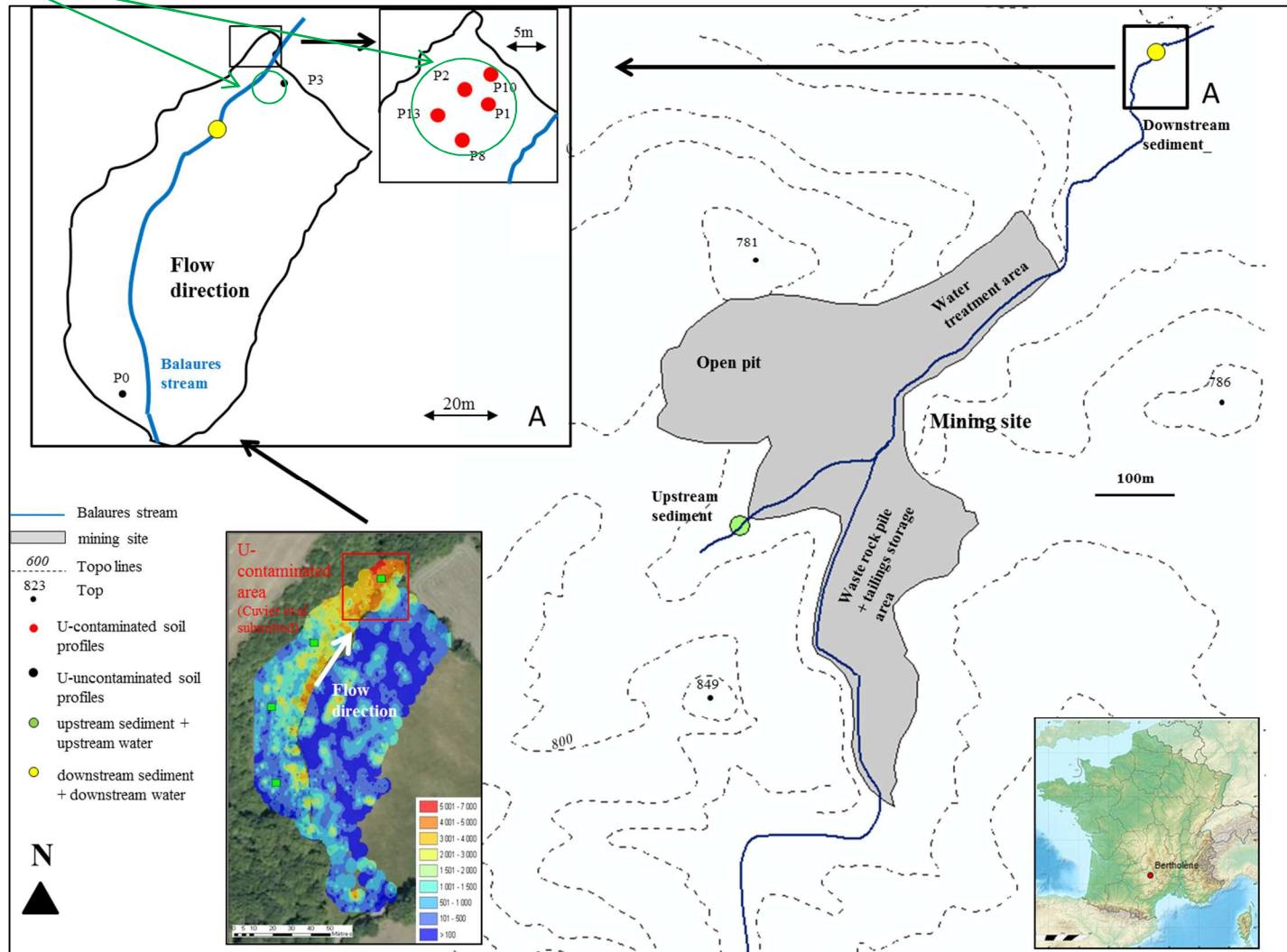


Figure 1: Location of the former uranium mine of Bertholène, the downstream U-contaminated area and the main sampling points (soils, plants and sediment). Map of the distribution of the activity of Pa-234m (U-238) is from the study of Cuvier *et al.*, 2015).

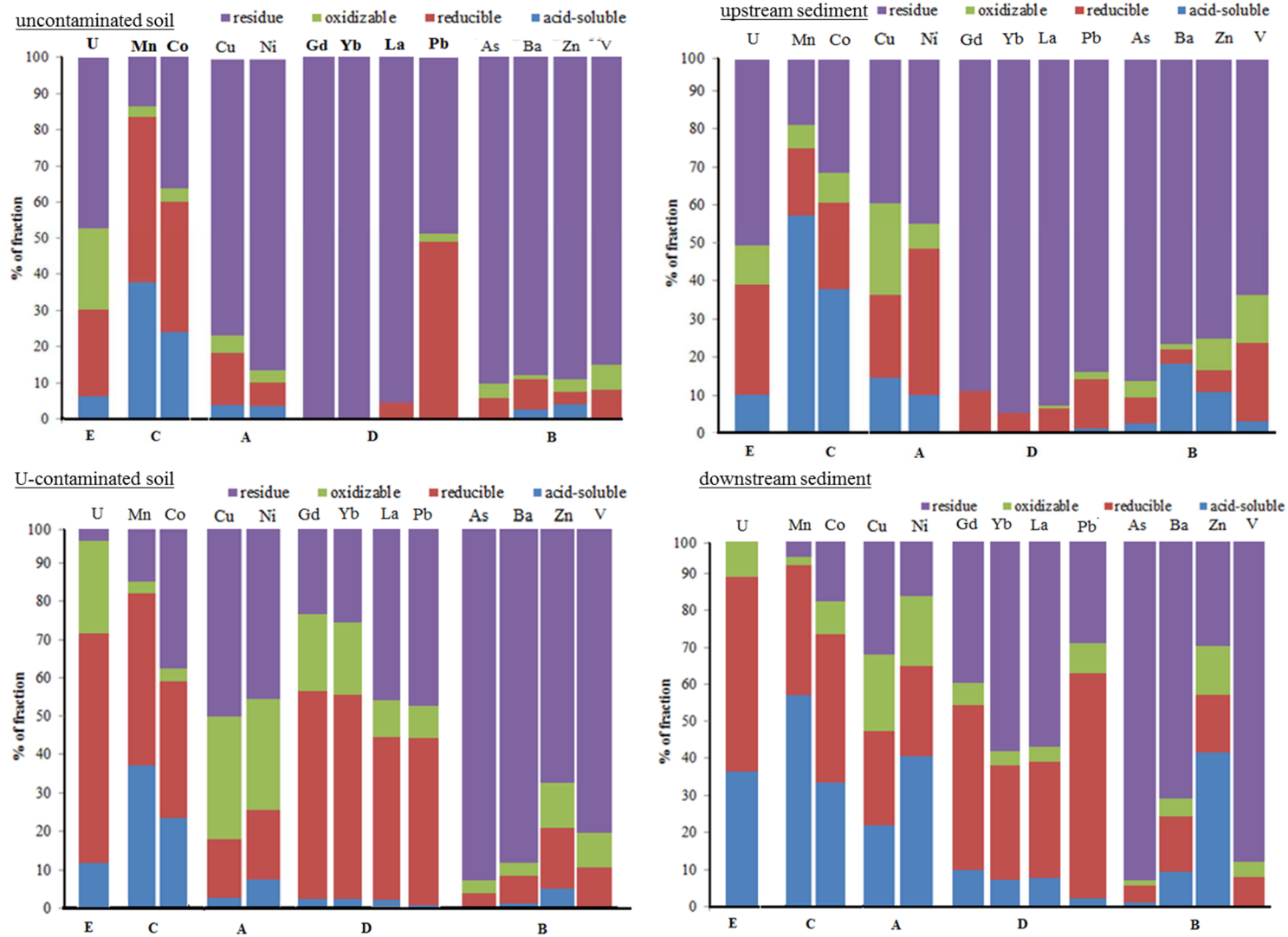


Figure 2: Distribution of trace elements in uncontaminated and U-contaminated samples given by sequential extraction.

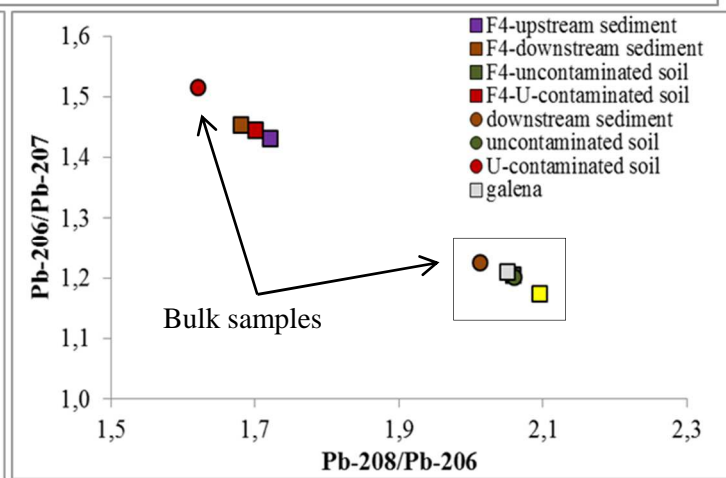
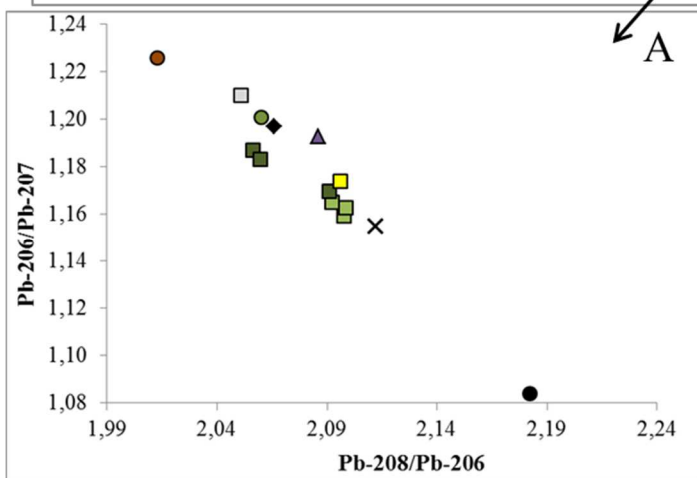
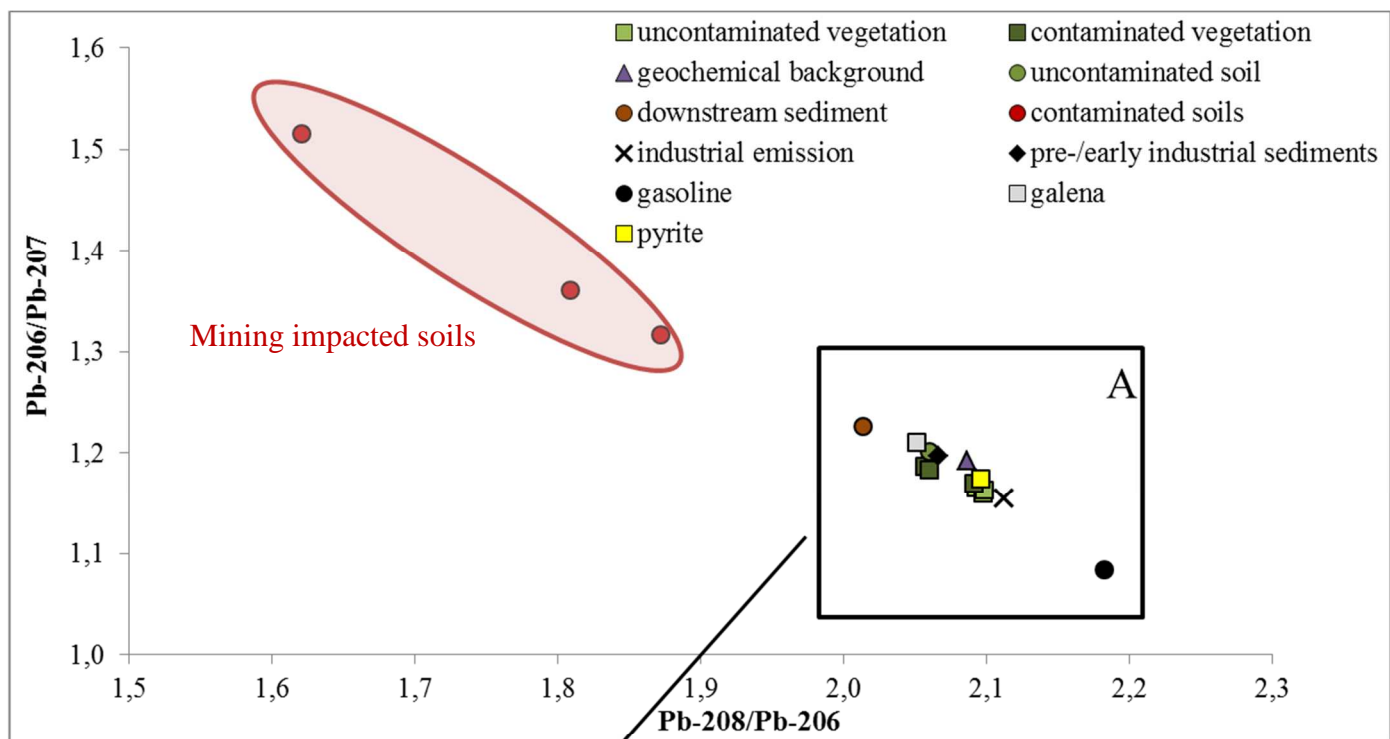


Figure 3: Lead isotope ratios measured in bulk samples of the uncontaminated and the U-contaminated soils and sediments. Lead isotope ratios of plant samples and of the residual fraction (F4) from the sequential extraction are also reported. Data of industrial emission, pre/early industrial sediment and gasoline are from Monna *et al.* (1997) and Véron *et al.* (1999). Data of galena and pyrite are from Lévêque (1990).

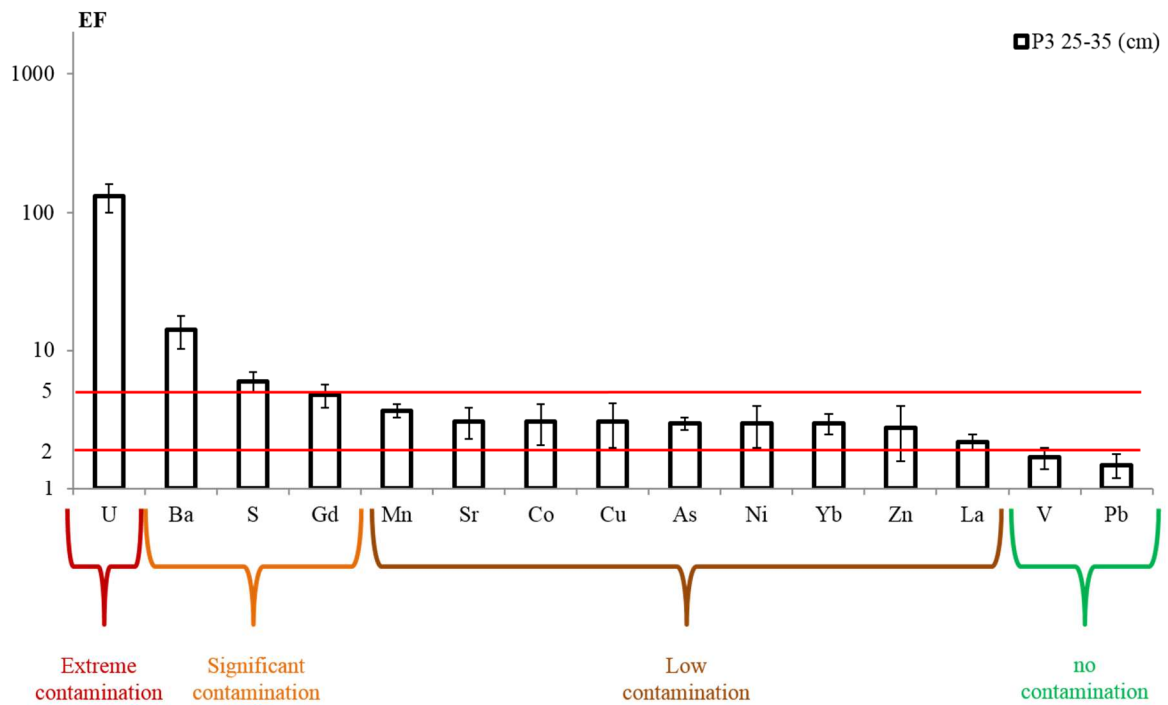


Figure 4: Enrichment Factor calculated for the U-contaminated soils (0-10cm, n = 8) using P3₍₂₅₋₃₅₎ as reference material and Ti as reference element.

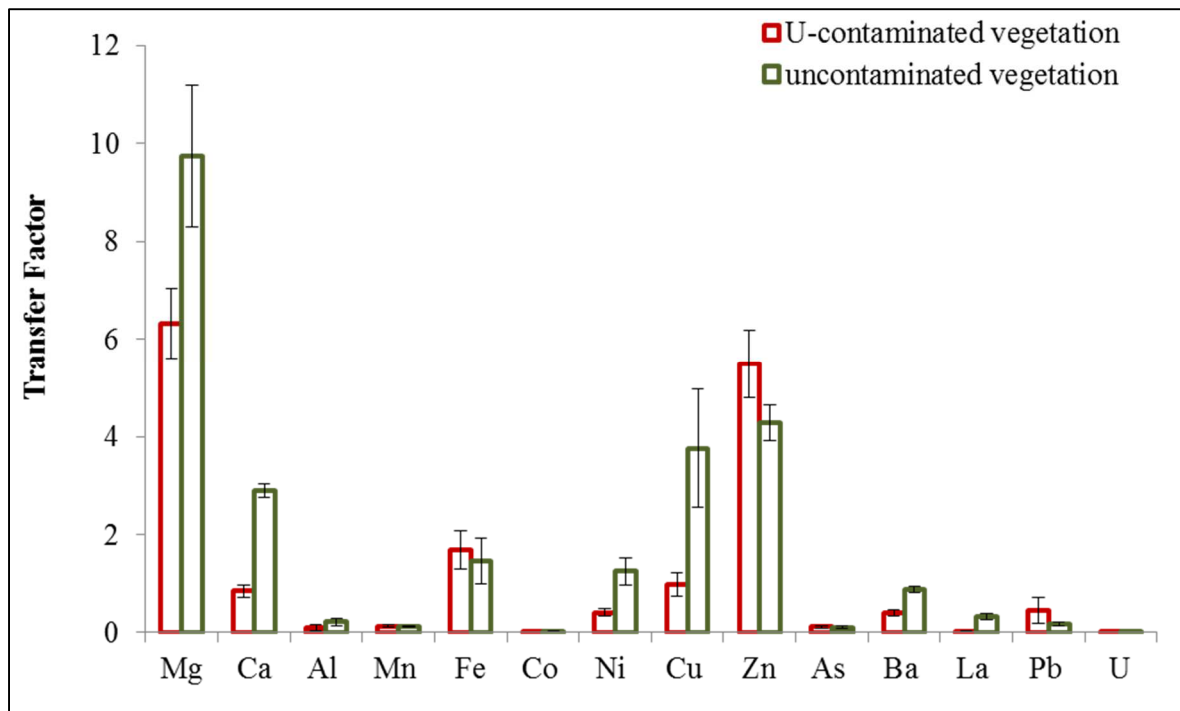


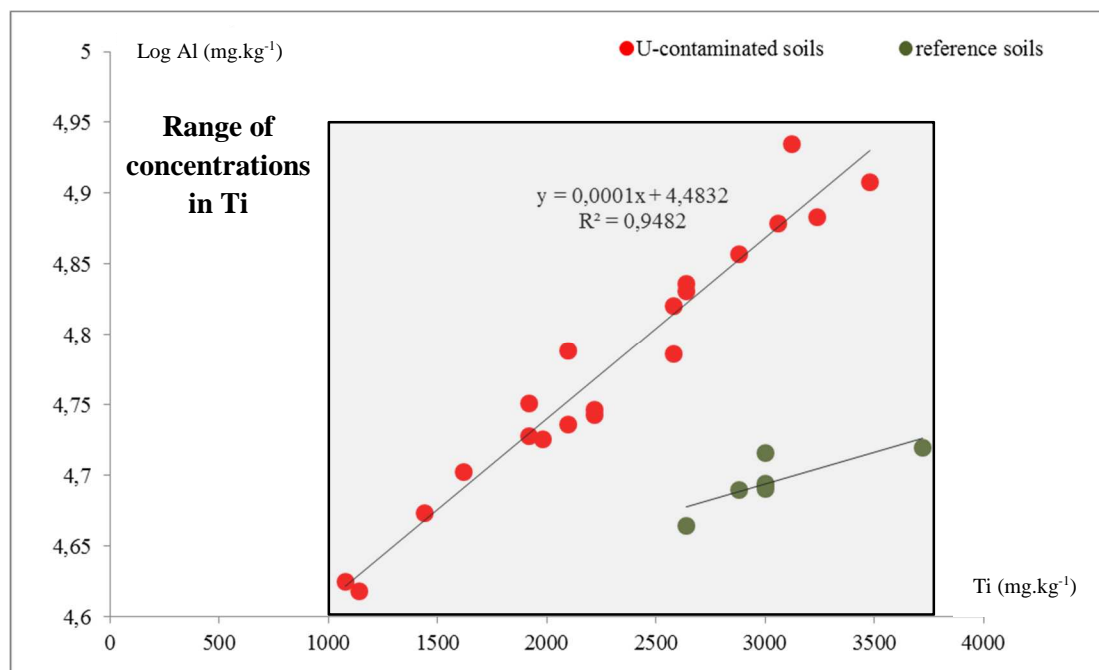
Figure 5: calculation of the Transfer Factor for both uncontaminated and U-contaminated plant sample

VI- Supplementary Information

SI-1: Validation of the BCR sequential extraction procedure performed on the CRM BCR-701 reference material for Cd, Cr, Cu, Ni Pb and Zn (mg.kg⁻¹). Concentrations are means of six determinations.

Element	F1 (mg.kg ⁻¹)		F2 (mg.kg ⁻¹)		F3 (mg.kg ⁻¹)		F4 (mg.kg-1)	Total (mg.kg-1)
	measured	certified	measured	certified	measured	certified	measured	F1 + F2 + F3 + F4
Cd	7 ± 0.3	7.3 ± 0.4	3.9 ± 0.3	3.8 ± 0.3	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.2	11.4 ± 0.4
Cr	2.6 ± 0.5	2.3 ± 0.2	36.1 ± 7	45.7 ± 2	155.9 ± 8.6	143 ± 7	156.5 ± 10.3	351 ± 15.1
Cu	46.2 ± 5.9	49.3 ± 1.7	129.2 ± 9.1	124 ± 3	52.3 ± 4.4	55 ± 4	43.4 ± 15.2	271.1 ± 19.2
Ni	14.7 ± 1.6	15.4 ± 0.9	26.2 ± 4.7	26.6 ± 1.3	15.8 ± 0.8	15.3 ± 0.9	56.7 ± 3.7	113.4 ± 6.2
Pb	3 ± 0.5	3.2 ± 0.2	119.6 ± 8	126 ± 3	7.5 ± 0.8	9.3 ± 2	28 ± 5.6	158 ± 9.8
Zn	196.8 ± 17.7	205 ± 6	104.3 ± 6.4	114 ± 5	48.4 ± 2.8	46 ± 4	133.2 ± 20.4	428.8 ± 27.9

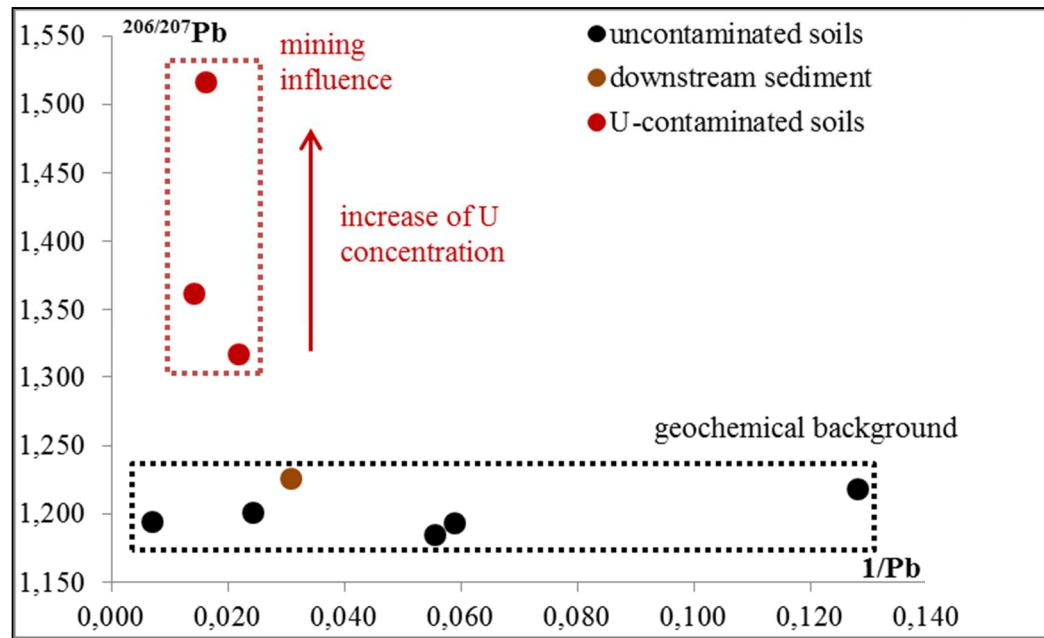
SI-2: Plot of the bulk concentration in Ti (mg.kg⁻¹) against the log₁₀ of the bulk concentrations of Al showing the different behavior between the two kinds of soils with respect to aluminum. On the contrary, the concentrations of Ti are in the same range between the U-impacted and the reference soils.



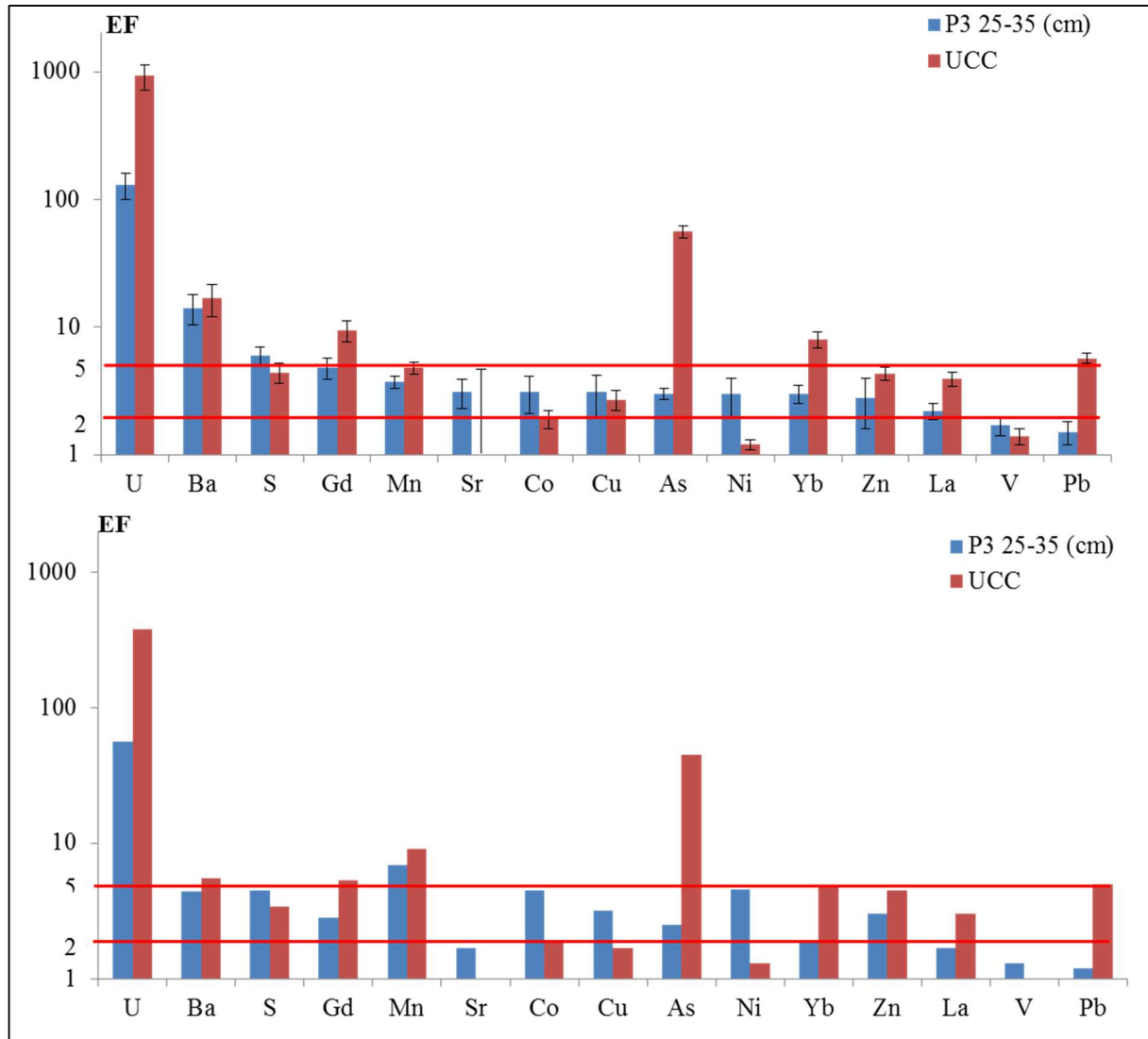
SI-3: Pearson correlation coefficient values (r and R^2) between Ti and different trace and rare earth elements calculated from all the layers of the U-contaminated soils profiles ($n = 20$) (P8, P13, P1, P2 and P10). Significant correlation coefficients ($p < 0.05$) are highlighted in red.

element	Al	Fe	Mn	S	Ba	V	Sr	As	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	La	Gd	Yb	U
R (Ti)	0.96	0.92	0.91	-0.49	-0.82	0.92	-0.76	0.90	0.84	0.88	0.85	0.86	0.76	0.90	0.88	0.87	0.91
R² (Ti)	0.93	0.85	0.83	0.24	0.68	0.94	0.58	0.81	0.71	0.77	0.72	0.72	0.56	0.80	0.78	0.76	0.83

SI-4 Plot of the $1/Pb$ vs the $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios



SI-5: calculation of the enrichment factor using Ti as reference element and P3 (25-35 cm) or UCC as reference material for a) U-contaminated soils and b) downstream sediments



2 Informations complémentaires concernant l'étude de la contamination en éléments traces métalliques en aval du site minier de Bertholène

2.1 Choix du matériau normalisateur pour le calcul du facteur d'enrichissement

Le calcul d'un facteur d'enrichissement est fortement dépendant du fond géochimique et ne doit pas surestimer la contamination, ce qui peut être le cas si la croûte continentale est utilisée comme référence de manière inadaptée. Le choix de la référence a été un exercice délicat, dans la mesure où la zone d'étude est située de l'autre côté de la faille des Palanges, dans les calcaires du Dogger. Le granite des Palanges ne peut donc pas être utilisé comme normalisateur, d'autant plus que les analyses géochimiques fournies par la thèse de M.H. Lévêque (1990) ne prennent pas en compte plusieurs des éléments traces étudiés ici. Aucune donnée n'a été trouvée dans la littérature concernant la composition chimique des calcaires du Dogger, toutefois les teneurs modérées en calcium et l'absence des pics caractéristiques des carbonates au MEB et en DRX ont montré que les horizons de surface (0-20 cm) des sols étudiés doivent posséder une composition différente du substratum calcaire sous-jacent, via notamment des processus de décarbonatation, comme suggéré par les pH variant entre 6.5 et 7 des horizons de surface. Par ailleurs la zone d'étude étant située à proximité d'une faille et dans le bassin versant du ruisseau des Balaures, le substratum n'est probablement pas uniquement constitué de calcaires mais plus vraisemblablement d'un mélange des deux grandes unités lithologiques principales (calcaires du Dogger et orthogneiss des Palanges). La composition minéralogique des sols est de plus fortement influencée par les apports provenant du ruisseau, en particulier dans la zone contaminée. En considérant toutes ces raisons, la couche la plus profonde du profil du sol de référence (25-35 cm) est apparue comme le meilleur normalisateur disponible.

2.2 Calcul du facteur de transfert sol/plante

Le calcul du facteur de transfert, selon la procédure de Rauret *et al* (1999), utilise les concentrations de la fraction acido-soluble totale qui est considérée ici comme la plus bio-disponible. Or, il a été montré précédemment¹ que cette fraction regroupe les fractions : soluble à l'eau, échangeable et acido-soluble, les fractions soluble à l'eau et échangeable étant les deux principales fractions bio-disponibles du sol. Ainsi une sous-estimation du facteur de

¹ Voir chapitre 3

transfert peut être induite, du fait que les fractions soluble à l'eau et échangeable uniquement ne sont pas connues dans cette procédure. Toutefois, l'application du protocole d'extraction séquentielle de Leleyter et Probst (1999) sur les horizons 5-10 cm des sols non contaminés et contaminés a permis d'obtenir ces valeurs et de calculer de nouveaux facteurs de transfert TF, à partir de la somme des fractions soluble à l'eau et échangeable du sol (figure 5-1).

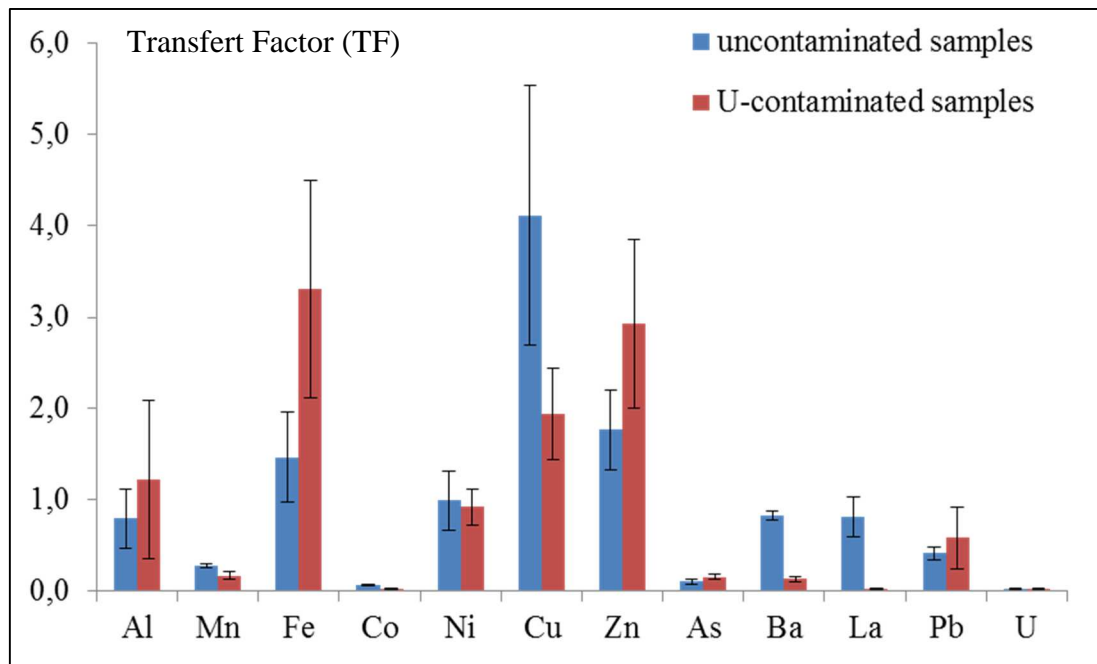


Figure 5-1 : Détermination du facteur de transfert des échantillons contaminés et non contaminés à partir du protocole Leleyter et Probst (1999) (les écarts types correspondent à une déviation standard de 1 sigma).

Figure 5-1: Calculation of the transfer factor of the contaminated and uncontaminated vegetation, from the sequential extraction procedure of Leleyter et Probst (1999). The standard deviations are 1 sigma.

On peut voir ainsi que, indépendamment du protocole utilisé, les facteurs de transfert des éléments traces métalliques des végétaux non contaminés, présentés ci-dessus, sont toujours supérieurs ou compris dans l'intervalle d'incertitude, y compris pour le zinc. Ceci semble valider à priori une tendance à la diminution de la biodisponibilité de ces éléments dans les sols contaminés. Toutefois il faut préciser de nouveau que le calcul a été effectué en utilisant les profondeurs 5-10 cm des deux types de sol et les concentrations de la partie aérienne des végétaux. Des travaux ultérieurs resteront nécessaires, afin de calculer le facteur de transfert

depuis l'horizon de surface (0-5 cm), d'étudier le comportement des éléments traces dans les racines et leur transfert vers les tiges et les feuilles.

2.3 Transfert des éléments traces métalliques en aval du site minier

L'apport de métaux par voie dissoute depuis la mine est confirmé par la comparaison de la fraction dissoute ($<0.22 \mu\text{m}$) de l'eau des Balaures, prélevée en aval et en amont du site minier (table 4), mais également par les valeurs moyennes mesurées dans les eaux prélevées en aval du site minier entre 2000 et 2009 (Cadoret et al 2010) (toutefois cette référence ne mentionnant pas le traitement des eaux avant mesure, on ne sait pas s'il s'agit de la fraction dissoute et/ou particulaire). Le calcul du facteur de distribution entre la fraction dissoute et la concentration totale des sédiments montre ainsi que l'uranium, le nickel et le manganèse sont les éléments les plus mobiles (dans l'ordre $\text{U} > \text{Mn} > \text{Ni}$), ce qui est cohérent avec les données de la littérature, pour des environnements similaires. Toutefois les valeurs de concentrations mesurées uniquement dans la fraction dissoute ne rendent pas compte de la quantité totale de métaux transférés en aval du site, dans la mesure où le transport via la fraction particulaire est probablement important, voire majoritaire, pour des éléments comme l'arsenic ou le plomb, qui présentent des coefficients de distribution faibles ici. On peut noter également la présence de ligands potentiels, comme les sulfates, qui peuvent jouer un rôle important dans le transport des éléments traces métalliques. La moyenne des métaux totaux présent en solution dans la fraction dissoute entre 2000 et 2009 étant de 0.69 mg.l^{-1} (Cadoret et al, 2010), on peut calculer que, pour un débit de $0.04 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ du ruisseau au sortir de la mine, au minimum 875 kg de métaux – incluant l'uranium – sont transférés chaque année. Cette valeur est très faible par rapport à ce qui peut être mesuré sur d'autres sites miniers uranifères (Neiva *et al.* 2014) ou impactés par des activités industrielles, où les flux annuels totaux pour un élément peuvent atteindre plusieurs dizaines de milliers de tonnes (voir Salvarredy Aranguren 2008 et références citées à l'intérieur). Cela explique les faibles facteurs d'enrichissement mesurés dans les sols, en aval du site. Toutefois, la caractérisation des mécanismes de transport des contaminants depuis la mine vers la zone inondable ne peut pas être réalisée ici et nécessitera des études ultérieures, portant notamment sur l'hydrologie du ruisseau en aval de la mine et sur la spéciation des éléments traces au sortir du site. Il faut également noter que, comme pour les radionucléides, l'arrêt des activités minières a probablement eu pour conséquence une diminution de la quantité d'éléments traces métalliques transférés en aval du site et que la dynamique actuelle est uniquement due aux traitements des eaux d'exhaure.

location	pH	COD	S-SO ₄	Na	Mg	Ca	Al	Mn	Fe	Ba	U	Ni	Cu	Zn	Sr	Co	As	Pb	^{206/207} Pb	^{208/206} Pb
upstream	6,12	3,471	0,92	1,85	0,44	1,34	26.43	7.895	42.79	218	~LD	~LD	0.27	1.17	11.3	~LD	~LD	~LD	–	–
downstream 2000-2009*	6,89	1,526	24,79	14,32	4,54	21,63	102.86	355.3	126.6	168	208.15	4.99	2.78	36.36	34.57	0.43	0.67	0.40	1.20±0.005	2.04±0.016
distribution factor (L.kg ⁻¹)			(Lind <i>et al.</i> 2013)					n.a.	n.a.	n.a.	3.5.10 ²	3.7.10 ³	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	4.1.10 ³	2.2.10 ⁵		
			(Salbu <i>et al.</i> 2013)					n.a.	n.a.	n.a.	9.1.10 ¹	6.8.10 ³	2.10 ⁵	n.a.	n.a.	n.a.	7.1.10 ³	1.10 ⁵		
			(Skipperud <i>et al.</i> 2013)					n.a.	n.a.	n.a.	3.3.10 ²	1.5.10 ³	1.5.10 ⁴	n.a.	n.a.	n.a.	6.10 ³	3.5.10 ⁵		
			This study					7.9.10³	–	1.4.10⁴	9.6.10²	9.2.10³	3.7.10⁴	1.4.10⁴	–	4.3.10⁴	4.3.10⁴	1.09.10⁵		

*average concentration calculated between 2000 and 2009 (Cadoret *et al* 2010).

Tableau 4: Concentrations des éléments majeurs et traces et valeurs des rapports isotopiques du plomb de la fraction dissoute (<0.22 µm) de l'eau échantillonnée en amont et en aval du ruisseau des Balaures (voir la figure 2-9 pour la localisation). Les concentrations en carbone organique dissous (COD), SO₄, Na, Mg and Ca sont exprimées en in mg.L⁻¹ et toutes les autres en µg.L⁻¹. La limite de détection ICP-MS (LD) est égale à 0.01 µg.L⁻¹. Les coefficients de distribution entre la fraction dissoute des eaux aval (fraction<0.22µm) et les sédiments aval sont également calculés et comparés avec les données disponibles dans la littérature (n.a. = non disponible).

Table 4: Major and trace element concentrations measured in the dissolve fraction (< 0.22 µm) of the downstream Balaures water. The concentrations of organic dissolve carbone (COD), SO₄, Na, Mg and Ca are in mg.L⁻¹ and the others in µg.L⁻¹. The ICP-MS detection limit (LD) is 0.01 µg.L⁻¹. The distribution coefficient between downstream water and downstream sediments in the Balaures stream are compared with literature data (n.a. = not available).

3 Conclusion générale de l'étude de l'accumulation en éléments traces métalliques autour des anciens sites miniers uranifères

L'exploitation minière génère des flux de contaminants vers les différents compartiments (sols, sédiments et végétaux) de l'environnement. Dans le cas des mines d'uranium, l'analyse des données de la littérature indique que les degrés de contamination en éléments traces métalliques, mesurés dans l'environnement des sites miniers, sont variables (Kipp *et al.* 2009, Larson and Stone 2011, Lind *et al.* 2013, Salbu *et al.* 2013, Skipperud *et al.* 2013, Neiva *et al.* 2014) (voir chapitre 1, § 3.4). Les sols et les sédiments de Bertholène impactés par l'activité minière présentent une contamination faible à modérée pour l'ensemble des éléments traces métalliques à l'exception de l'uranium, du baryum, voire du manganèse. Les corrélations statistiques et les analyses isotopiques semblent mettre en évidence une origine commune de l'ensemble des contaminants, c'est-à-dire l'exploitation minière située en amont des zones de prélèvements.

Comme pour les radionucléides, les éléments traces métalliques présents dans l'eau des Balaures ont pour source probable les effluents miniers et les eaux d'exhaure. La nature et la quantité d'éléments traces métalliques de ces effluents dépend (1) de la teneur initiale du minerai, (2) des processus de traitement et donc de la minéralogie finale des résidus et des boues et (3) des mécanismes d'altération et d'infiltration des eaux météoriques et souterraines qui percolent à travers l'ensemble des stériles et des résidus et des réactions chimiques associées. Les concentrations en métaux des eaux d'exhaure du site de Bertholène ne sont pas disponibles, mais de manière plus générale, ces concentrations peuvent être relativement importantes dans les eaux d'exhaure de mines d'uranium, excédant les normes mondiales des eaux potables (Neiva *et al.* 2014), en particulier du fait des processus de drainages miniers acides entraînant la dissolution des sulfures et des oxydes et donc la libération des éléments traces piégés dans la gangue, les stériles et les résidus (Fernandes *et al.* 1998, Salvarredy-Aranguren *et al.* 2008, AREVA NC 2009, Peng *et al.* 2009). On peut ainsi supposer que le traitement des eaux d'exhaure, réalisé en amont du rejet dans le ruisseau, doit permettre une diminution importante du flux d'éléments traces métalliques relargués en aval du site minier. L'étude de la fraction dissoute ($< 0.22 \mu\text{m}$) des eaux aval du ruisseau souligne ainsi une exportation faible mais régulière de métaux en aval du site minier, qui alimente périodiquement les fractions géochimiques disponibles des sédiments aval. Les matières en suspension contribuent probablement à ce phénomène, même si ce compartiment reste à

caractériser. Les apports directs – c'est-à-dire depuis les fractions dissoutes et particulaires des eaux aval – et indirects – c'est-à-dire issus de la remobilisation des éléments, sous forme dissoute et/ou particulaire, depuis les sédiments – expliquent les enrichissements et l'augmentation de la fraction potentiellement disponible des éléments traces métalliques, dans les sols contaminés situés au niveau de la zone inondable. La fraction réductible, et en particulier les oxydes amorphes, semble jouer un rôle prépondérant dans le piégeage des éléments traces métalliques, ce qui est cohérent avec ce qui a pu être précédemment observé dans l'environnement d'anciennes mines d'uranium, en particulier pour l'arsenic (Carlsson *et al.* 2005, Kipp *et al.* 2009, Lind *et al.* 2013, Salbu *et al.* 2013, Skipperud *et al.* 2013, Neiva *et al.* 2014). Toutefois, cette contamination ne se traduit pas ici par une augmentation du transfert des éléments traces métalliques depuis le sol vers les parties aériennes, soit que ceux-ci soient présent sous une forme moins disponible ou qu'ils soient piégés au niveau des racines. A l'exception du fer et du zinc, les facteurs de transfert calculés sont en général proches des intervalles précédemment déterminés par Véra Tomé *et al.* (2003) pour des végétaux prélevés dans l'environnement de mines d'uranium (voir Annexe 3).

Les isotopes du plomb peuvent constituer de bons indicateurs d'apport de matériel radiogénique, à la fois dans les sols totaux et dans les lixiviats issus de l'extraction séquentielle. L'analyse des spectres des terres rares et la comparaison entre les échantillons contaminés et non contaminés semblent également indiquer que les lanthanides pourraient être utilisés pour discriminer les échantillons impactés par l'activité minière, puisque les échantillons contaminés possèdent un profil similaire, caractérisé par une tendance à l'enrichissement en MREE (Gd à Ho), après normalisation au sédiment amont, considéré comme la référence (figure 5-2) et que l'enrichissement total en lanthanides est étroitement corrélé avec l'augmentation de la teneur en uranium ($r = 0.97$, $R^2 = 0.94$, $p < 0.0001$, $n = 25$). Les deux protocoles d'extraction séquentielle mettent en évidence une tendance à l'augmentation de la disponibilité des REE, et plus particulièrement des MREE, dans les échantillons contaminés, soulignant ainsi leur origine exogène.¹ Il reste cependant à déterminer si le profil observé dans les échantillons contaminés reflète celui de la source, par exemple le minerai de Bertholène (Johannesson and Zhou 1999, Hannigan and Sholkovitz 2001, Wolkersdorfer 2002, Mercadier *et al.* 2011), s'il est caractéristique des drainages miniers acides se produisant sur le site minier (Merten *et al.* 2005) ou s'il reflète les mécanismes de fractionnement des lanthanides générés par les paramètres physico-chimiques

¹ Voir chapitre 3

du milieu (pH, présence de ligands spécifiques, nature et caractéristique de la fraction particulaire,...) se produisant lors du transport et du dépôt dans les sols et les sédiments (Goldstein and Jacobsen 1988, Elderfield *et al.* 1990, Smedley 1991, Fee *et al.* 1992, Gosselin *et al.* 1992, Bau and Möller 1993, Sholkovitz and Shen 1995).

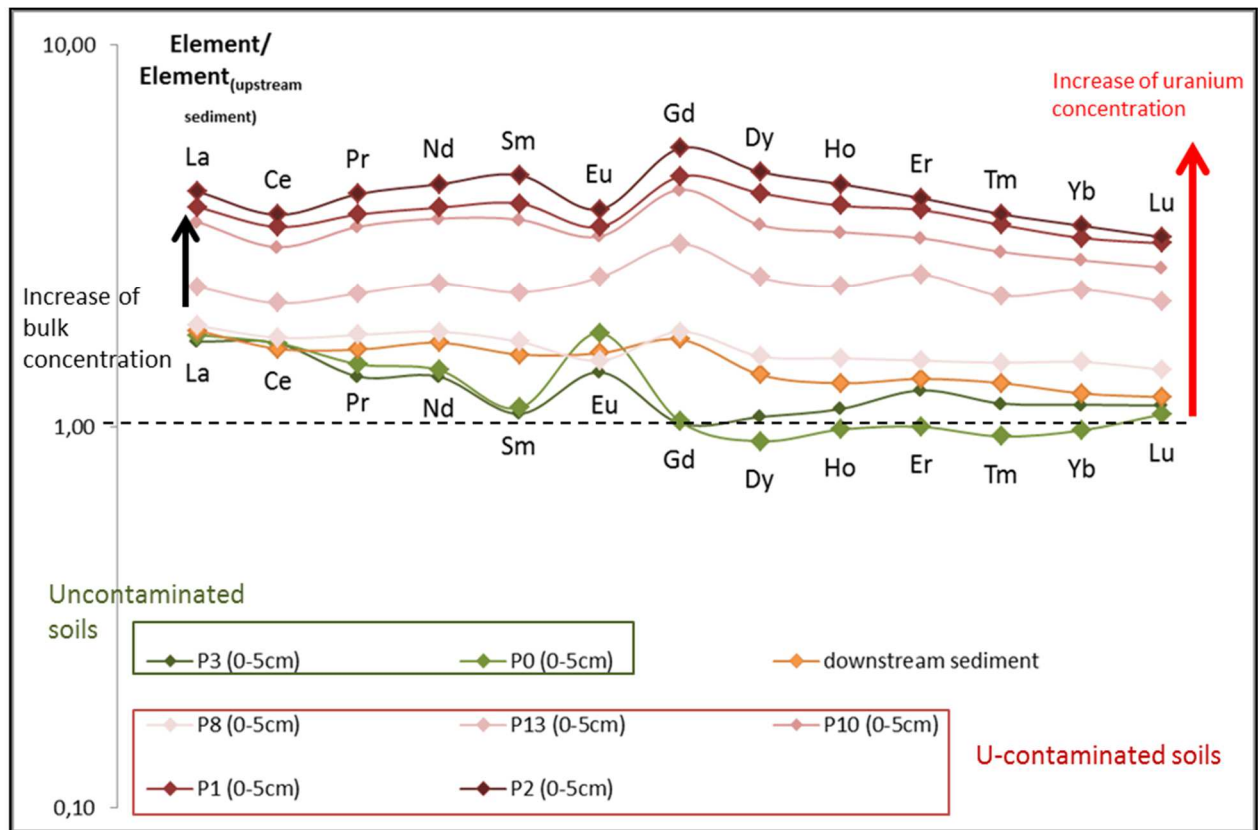


Figure 5-2: Présentation des profils de terre rares normalisés au sédiment amont des sols contaminés et non contaminés et du sédiment aval (la localisation des échantillons est donnée à la figure 1).

Figure 5-2: Patterns of rare earth elements of both contaminated and uncontaminated samples normalized to the upstream sediment (the location of the samples is given in figure 5-1).

4 Références bibliographiques complémentaires

- AREVA NC. 2009. "Caractérisation Géochimique Des Résidus de Traitement de Minerais D'uranium." BUM/DI/QSSE CE 09/006 -PCN/MAN.
- Bau, M., and P. Möller. 1993. "Rare Earth Element Systematics of the Chemically Precipitated Component in Early Precambrian Iron Formations and the Evolution of the Terrestrial Atmosphere-Hydrosphere-Lithosphere System." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (10): 2239–49. doi:10.1016/0016-7037(93)90566-F.
- Carlsson, E., and G. Büchel. 2005. "Screening of Residual Contamination at a Former Uranium Heap Leaching Site, Thuringia, Germany." *Chemie Der Erde - Geochemistry* 65 (September): 75–95. doi:10.1016/j.chemer.2005.06.007.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R. and E. R. Sholkovitz. 1990. "The Rare Earth Elements in Rivers, Estuaries, and Coastal Seas and Their Significance to the Composition of Ocean Waters." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54 (4): 971–91. doi:10.1016/0016-7037(90)90432-K.
- Fee, J.A., Gaudette, H.E., Lyons, W.B. and D.T. Long. 1992. "Rare-Earth Element Distribution in Lake Tyrrell Groundwaters, Victoria, Australia." *Chemical Geology, The Geochemistry of Acid Groundwater Systems*, 96 (1–2): 67–93. doi:10.1016/0009-2541(92)90122-L.
- Fernandes, H.M., Franklin, M.R. and L.H. Veiga. 1998. "Acid Rock Drainage and Radiological Environmental Impacts. A Study Case of the Uranium Mining and Milling Facilities at Poços de Caldas." *Waste Management* 18 (3): 169–81.
- Goldstein, S.J., and S.B. Jacobsen. 1988. "Rare Earth Elements in River Waters." *Earth and Planetary Science Letters* 89 (1): 35–47. doi:10.1016/0012-821X(88)90031-3.
- Gosselin, D.C, Smith, M.R., Lepel, E.A. and J. C Laul. 1992. "Rare Earth Elements in Chloride-Rich Groundwater, Palo Duro Basin, Texas, USA." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56 (4): 1495–1505. doi:10.1016/0016-7037(92)90219-9.
- Hannigan, R.E., and E. R. Sholkovitz. 2001. "The Development of Middle Rare Earth Element Enrichments in Freshwaters: Weathering of Phosphate Minerals." *Chemical Geology* 175: 495–508.
- Johannesson, K.H., and X.Zhou. 1999. "Origin of Middle Rare Earth Element Enrichments in Acid Waters of a Canadian High Arctic Lake." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (1): 153–65.
- Kipp, G.G., J. J. Stone, and Larry D. Stetler. 2009. "Arsenic and Uranium Transport in Sediments near Abandoned Uranium Mines in Harding County, South Dakota." *Applied Geochemistry* 24 (12): 2246–55. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.09.017.
- Larson, L.N., and J. J. Stone. 2011. "Sediment-Bound Arsenic and Uranium Within the Bowman–Haley Reservoir, North Dakota." *Water, Air, & Soil Pollution* 219 (1-4): 27–42. doi:10.1007/s11270-010-0681-9.
- Lind, O.C., Stegnar, P., Tolongutov, B., Rosseland, B.O., Strømman, G., Uralbekov, B. , Usabalieva, A. et al. 2013. "Environmental Impact Assessment of Radionuclide and Metal Contamination at the Former U Site at Kadji Sai, Kyrgyzstan." *Journal of Environmental Radioactivity* 123 (September): 37–49. doi:10.1016/j.jenvrad.2012.07.010.
- Mercadier, J., Cuney, M., Lach, P., Boiron, M.C., Bonhoure, J., Richard, A., Leisen, M. and P. Kister. 2011. "Origin of Uranium Deposits Revealed by Their Rare Earth Element Signature: Origin of U Deposits Revealed by the Rare Earth Elements." *Terra Nova* 23 (4): 264–69. doi:10.1111/j.1365-3121.2011.01008.x.
- Merten, D., Geletneky, J., Bergmann, H., Haferburg, G., Kothe, E. and G.Büchel. 2005. "Rare Earth Element Patterns: A Tool for Understanding Processes in Remediation of Acid Mine Drainage." *Chemie Der Erde - Geochemistry* 65 (September): 97–114. doi:10.1016/j.chemer.2005.06.002.
- Neiva, A.M.R., Carvalho, P.C.S., Antunes, I.M.H.R., Silva, M.M.V.G. , Santos, A.C.T., Cabral Pinto, M.M.S. and P.P. Cunha. 2014. "Contaminated Water, Stream Sediments and Soils close to the Abandoned Pinhal Do Souto Uranium Mine, Central Portugal." *Journal of Geochemical Exploration* 136 (January): 102–17. doi:10.1016/j.gexplo.2013.10.014.

- Peng, B., Tang, X., Yu, C., Xie, S., Xiao, M., Song, Z. and X. Tu. 2009. "Heavy Metal Geochemistry of the Acid Mine Drainage Discharged from the Hejiacun Uranium Mine in Central Hunan, China." *Environmental Geology* 57 (2): 421–34. doi:10.1007/s00254-008-1313-1.
- Salbu, B., Burkitbaev, M., Strømman, G., Shishkov, I., Kayukov, P., Uralbekov, B. and B.O. Rosseland. 2013. "Environmental Impact Assessment of Radionuclides and Trace Elements at the Kurday U Mining Site, Kazakhstan." *Journal of Environmental Radioactivity* 123 (September): 14–27. doi:10.1016/j.jenvrad.2012.05.001.
- Salvarredy-Aranguren, M. M., Probst, A., Roulet, M. and M.P. Isaure. 2008. "Contamination of Surface Waters by Mining Wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): Mineralogical and Hydrological Influences." *Applied Geochemistry* 23 (5): 1299–1324. doi:10.1016/j.apgeochem.2007.11.019.
- Sholkovitz, E. and G. T. Shen. 1995. "The Incorporation of Rare Earth Elements in Modern Coral." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (13): 2749–56. doi:10.1016/0016-7037(95)00170-5.
- Skipperud, L., Strømman, G., Yunusov, M., Stegnar, P., Uralbekov, B., Tillboev, H., Zjazjev, G., Heier, L.S., Rosseland, B.O. and B. Salbu. 2013. "Environmental Impact Assessment of Radionuclide and Metal Contamination at the Former U Sites Taboshar and Digmai, Tajikistan." *Journal of Environmental Radioactivity* 123 (September): 50–62. doi:10.1016/j.jenvrad.2012.05.007.
- Smedley, P. L. 1991. "The Geochemistry of Rare Earth Elements in Groundwater from the Carnmenellis Area, Southwest England." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (10): 2767–79. doi:10.1016/0016-7037(91)90443-9.
- Vera Tome, F, M. Blanco Rodríguez, P. and J.C Lozano. 2003. "Soil-to-Plant Transfer Factors for Natural Radionuclides and Stable Elements in a Mediterranean Area." *Journal of Environmental Radioactivity* 65 (2): 161–75. doi:10.1016/S0265-931X(02)00094-2.

Chapitre 6 : Contamination atmosphérique associée à l'extraction minière de l'uranium

La voie atmosphérique représente une source de transfert des radionucléides et des éléments traces métalliques à l'environnement, via notamment l'émission de particules radioactives – depuis la mine à ciel ouvert et les zones de stockage du minerai et des résidus – et de radon, (Rn-222 principalement) issu de la décroissance de l'U-238. Sur le site de Bertholène, les données d'émissions atmosphériques sont ponctuelles et ne couvrent pas la période principale d'activité de la mine. Une alternative a cependant consisté à étudier une tourbière située en amont de la mine ayant pu potentiellement enregistrer les contaminations atmosphériques générées par l'extraction et le traitement du minerai uranifère. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article en français, actuellement en préparation

The main objective of this chapter is the identification of the atmospheric contaminations associated with uranium mining. This chapter presents a study combining geochemical, radiological and isotopic measurements, performed on a peat core sampled upstream of the mining site of Bertholène – and potentially under atmospheric influence of the uranium mine – in order to determine if atmospheric emissions from uranium mine was recorded by the peatland.

Evaluation de l'impact atmosphérique d'une mine d'uranium sur l'enregistrement des radionucléides et des ETM dans une tourbière ombrotrophe

A. Cuvier ^{(1, 2,3)*}, L. Pourcelot ⁽²⁾, A. Claustres ^(1,3), G. Le Roux ^(1,3)

¹Université de Toulouse; INP, UPS; Ecolab (Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement); ENSAT, Avenue de l'Agrobiopole, 31326 Castanet-Tolosan, France

²IRSN/PRP-ENV/SESURE/Laboratoire d'études radioécologiques en milieu continental et marin BP 1 13108 Saint Paul Lez Durance Cedex, France

³CNRS; Ecolab; UMR5245, 31326 Castanet Tolosan, France

*corresponding author: alicia.cuvier@hotmail.fr, gzel.leroux@ensat.fr

Points clés :

- 1-** Les concentrations des ETM ne semblent pas significativement affectées par l'activité de la mine d'uranium.
- 2-** Les rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ non radiogéniques soulignent une contamination par du plomb atmosphérique d'origine industrielle,
- 3-** Parmi les radionucléides de la chaîne de l'U-238, seul l'activité du Pb-210 est significativement impactée par l'extraction minière.
- 4-** La comparaison des modèles d'âge Pb-210 (crs) et radiocarbone met en évidence une incohérence, associée aux émanations de Rn-222 lors de l'activité minière.

Mots clés : ETM, radionucléides, tourbière, ombrotrophe, Pb-210 (crs), radiocarbone, radon

Résumé :

L'étude vise à identifier la contamination atmosphérique générée par l'exploitation minière d'un gisement d'uranium. Un profil de tourbe présentant une section supérieure ombrotrophe a été analysée, du fait de l'absence de données bibliographiques couvrant la période principale d'activité de la mine située en aval du site d'étude. Entre 20 et 100 cm de profondeur, les éléments traces métalliques (U, Th, REE, V, Zn, Cu, Pb et As) sont principalement d'origine terrigène, ce qui est corroboré par les rapports isotopiques du plomb et les rapports d'activité proches de l'équilibre de la chaîne de l'U-238. La partie supérieure de la tourbière (0-20 cm) présente une transition vers un régime ombrotrophe, qui devient prédominant entre 0 et 8 cm de profondeur et est caractérisée par :

- (1) un pic d'enrichissement en Pb et As ($5 \leq FE \leq 15$) correspondant chronologiquement à la période d'exploitation d'une mine de charbon située à proximité du site d'étude.
- (2) un pic d'enrichissement préférentiel en Mn, Co et Zn associé à un déséquilibre Ra-226/U-238 et Pb-210/U-238 en faveur d'un enrichissement en radium et en plomb radioactif à cette profondeur. Le rapport isotopique Pb-206/Pb-207 montre cependant que les sources du plomb les plus probables sont les activités industrielles sans contribution évidente d'une source de plomb radiogénique.

L'inventaire total de Pb-210 en excès est environ 6 fois supérieur à celui enregistré dans une tourbière ombrotrophique développée sur substratum granitique. Cela suggère une augmentation locale du flux de Pb-210 vers la surface, à partir de l'augmentation des émissions de radon. L'inversion du modèle de datation CRS, basée sur les âges radiocarbone – validés notamment grâce à la présence du pic d'activité du Cs-137 associé à l'accident de Tchernobyl – et sur l'inventaire de Pb-210 en excès d'origine atmosphérique en l'absence d'activité minière, a permis de proposer un modèle de distribution du flux de Pb-210 ayant pu être généré par l'activité minière en fonction du temps.

I- Introduction

Les zones naturellement enrichies en uranium ou situées dans l'environnement d'un gisement uranifère peuvent présenter des émissions de radon (dont l'isotope Rn-222 issu de la chaîne de l'U-238¹) naturellement élevées (Pettersson *et al.* 1988, Wan *et al.* 2008), variant entre 0.02 et $> 10 \text{ Bq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, dépendamment du gisement et de la distance à la zone minéralisée (Mudd 2008). L'extraction minière de l'uranium et les processus de traitement associés provoquent une augmentation importante à la fois des émissions de Rn-222 – sur des distances variant entre 1 km (Shearer and Sill 1969, Goldsmith *et al.* 1980) et 3 km (Krizman *et al.* 1992) – et des particules radioactives dans l'atmosphère (Beverly *et al.* 1983, Bunzl *et al.* 1994). Fernandes *et al.* (2006) estiment ainsi que les impacts générés par le transport atmosphérique des aérosols et du radon sont relativement minimes et limités à une aire de 15 km² autour du site minier. Les rapports isotopiques du plomb à proximité des gisements uranifères sont caractérisés par des apports de plomb radiogénique (Bollhöfer and Martin 2003, Frostick *et al.* 2008, 2011, Kyser *et al.* 2015). Les poussières atmosphériques peuvent donc être utilisées pour tracer l'apport d'aérosols issus des mines d'uranium (Bollhöfer *et al.* 2006).

Les bouches de ventilation de la mine souterraine (Jackson *et al.* 1981), les zones de stockage des résidus ou du minerai, le gisement, la zone de concassage et les zones de traitement des déchets constituent les principales sources de radon (Krizman *et al.* 1992, Mudd 2008). L'estimation de la quantité de Rn-222 émis varie entre 6.9 GBq.d⁻¹ – zones de stockage et de broyage du minerai – et 449 GBq.d⁻¹ – zones de stockage des résidus – (USNRC 1980). Les émissions de Rn-222 diminuent de 27.8 GBq.d⁻¹ à 1.8 GBq.d⁻¹ après couverture des résidus de traitement (Crouch *et al.* 1988). Toutefois cette diminution est sujette à caution, du fait des problèmes d'érosion par exemple Mudd (2008).

Les dépôts atmosphériques de Pb-210 générés par l'augmentation des émissions de Rn-222 associées à l'activité minière, dans l'environnement proximal des sites, sont relativement peu étudiés. Ce radionucléide tend à être transporté sur de plus longues distances que l'uranium et le thorium, du fait de son association avec des particules inférieures au micromètre (Pettersson and Koperski 1991). Dans le cas de la mine de Ranger (Australie), Lawrence (2006) reporte l'absence de corrélation entre l'excès de Pb-210 d'origine atmosphérique des sols et la distance à la mine, impliquant ainsi que le Rn-222 est facilement mélangé à l'atmosphère et redistribué. Cette étude met également en évidence le dépôt préférentiel de Pb-210 dans les

¹ Voir chapitre 1, figure 1-1.

sols, sous forme de poussières issues des zones de stockage des résidus, dans un rayon de 200 m. Thomas (2000) souligne une augmentation des taux de dépôt de U-238 – à proximité des zones de stockage du minerai et des zones de broyage – et de Ra-226 – à proximité des zones de stockage des résidus – générée par le transport de poussières atmosphériques.

Les données de mesures disponibles des émissions de radon depuis le site minier de Bertholène sont relativement récentes et ne couvrent pas la période principale d'activité survenue avant les années 1990 (tableau 1). De plus, aucune mesure de flux de Pb-210 émis depuis la mine et/ou déposé à la surface du sol ne semble avoir été effectuée au niveau de la mine, du village ou de l'environnement naturel. L'absence de ces informations constitue a priori un obstacle à l'étude de l'impact et des contaminations atmosphériques générés par l'extraction minière à Bertholène.

Toutefois les tourbières et plus particulièrement les tourbières ombrotrophes – dont l'alimentation est uniquement fournie par les eaux météoriques (pluies, neiges et brouillards) – constituent des archives des apports atmosphériques, couramment utilisées pour reconstituer l'histoire des contaminations d'origine atmosphérique (MacKenzie *et al.* 1998, Kempter and Frenzel 2000, Shotyk *et al.* 2001, Martínez Cortizas *et al.* 2002, Nieminen *et al.* 2002, Givelet *et al.* 2003, Le Roux *et al.* 2004, Shotyk *et al.* 2004, De Vleeschouwer *et al.* 2007). L'identification des zones ombrotrophes des tourbières repose sur des méthodes biologiques et chimiques (Shotyk and Steinmann 1994, Shotyk 1996). L'utilisation des âges radiocarbone, estimés à partir de la décroissance de l'isotope radioactif du carbone au cours du temps (Arnold and Libby 1949, Libby 1955, Taylor 1997) couplée ou non à des modèles d'âges basés sur le Pb-210 en excès d'origine atmosphérique (Appleby *et al.* 1997, 2001, Turetsky *et al.* 2004, Gallagher *et al.* 2006) permet de reconstituer la chronologie des contaminations, du fait de la capacité de ces milieux à immobiliser le plomb (Vile *et al.* 1999, Shotyk *et al.* 2001). Le modèle de datation Pb-210 CRS (Constant Rate Supply) est couramment employé pour la datation de carottes récentes de sédiments lacustres (Oldfield, *et al.* 1978, Appleby *et al.* 1979) et de tourbes (Appleby *et al.* 1997, Shotyk *et al.* 2005, Rausch *et al.* 2005, Le Roux and Marshall 2011) puisqu'il prend en compte l'accumulation non linéaire avec la profondeur.

En l'absence d'enregistrement atmosphérique des émissions de poussières radioactives, de Rn-222 et de Pb-210 pendant une grande partie de la période d'activité de la mine de Bertholène, l'analyse géochimique, radiologique et isotopique d'un profil de tourbe, en amont

du site minier, dans le massif des Palanges, a été réalisée. Cette étude a pour but de déterminer si ce milieu a enregistré et préservé les contaminations atmosphériques, ayant pu être générées par l'exploitation et la réhabilitation de la mine.

II- Matériel et Méthodes

• Localisation de la zone étudiée

Le massif des Palanges comporte un groupement de 8 zones humides classées en ZNIEFF (ZNIEFF continentale de type 1, identifiant : 730011356 ; <http://inpn.mnhn.fr/docs/ZNIEFF/znieffpdf/730011356.pdf>). Dans cette zone, une tourbière à sphaignes – dite de la Source Captée – a été échantillonnée (figure 1).

• Prélèvement et découpe de la carotte de tourbe

Dans la tourbière de la Source Captée (figure 1), le profil de tourbe a été prélevé au niveau d'un bombement caractérisant un micro-habitat de sphaignes, à l'aide d'un carottier waardenar suivant la procédure de Givelet *et al.* (2004). La carotte prélevée mesure environ 10 cm x 10 cm x 100 cm. Après emballage dans du film plastique, le carottier et son contenu ont été conservés au congélateur (-18°C) jusqu'à la découpe et le sous échantillonnage, réalisés suivant le protocole de Givelet *et al.* (2004)¹.

• Préparation des échantillons

a) Séchage et homogénéisation des échantillons

Le séchage des sous échantillons dédiés à l'analyse géochimique est réalisé par lyophilisation. Ce procédé permet de retirer l'eau interstitielle sans modification du volume ou de la structure des échantillons (Boës and Fagel 2005). Ces sous échantillons sont ensuite broyés dans un moulin. Les sous échantillons dédiés à la détermination du taux de cendres sont séchés à l'étuve à 40°C puis broyés dans un mortier en agate¹.

b) Préparation des échantillons pour l'analyse des radionucléides

Les sous échantillons dédiés à l'analyse par spectrométrie gamma – moins l'aliquote prélevé pour la géochimie – sont compactés dans des boîtes cylindriques en polyéthylène de 17 ml, préalablement lavées à HNO₃ 2%, rincées à l'eau MiliQ et séchées. Ces boîtes sont ensuite

¹ Ce procédé est décrit de manière détaillée au § 2.2.2 du chapitre 2.

emballées sous vide dans des sachets en aluminium, permettant la conservation de la géométrie lors de la mesure et empêchant l'émission du radon (Barker 2015).

c) Séparation des macro-fossiles

L'échantillon dédié à l'étude des macro-fossiles est décongelé puis placé dans un petit tamis et rincé à l'eau désionisée jusqu'à élimination de la majeure partie des particules fines mêlées aux restes végétaux. Ceux-ci sont rincés à l'eau MiliQ puis un aliquote d'environ 1 à 2 g est prélevé et trié sous une loupe binoculaire afin d'isoler les sphaignes, les graines et les fruits. Ces éléments sont stockés dans des eppendorfs de 2 ml et conservé dans de l'eau MiliQ. Cette opération est répétée jusqu'à ce que la totalité de l'échantillon soit triée. Le tri des macrofossiles réalisé à partir de l'échantillon dédié a permis de récolter entre 0.5 et 1 g de matériel pour les profondeurs étudiées. Les eppendorfs sont ensuite scellés et stockés à 4°C.

- Analyse des échantillons

a) Détermination de la densité et de la teneur en cendres

La densité de la tourbe est déterminée pour chaque profondeur¹. La teneur en cendres est déterminée par calcination : 1 à 2 g d'échantillon sont pesés et introduits dans des creusets en porcelaine – préalablement séchés ½ journée à 105°C dans une étuve puis refroidis 1 h dans un dessiccateur – séchés pendant ½ journée à 105 °c et pesé après un refroidissement d'une heure dans un dessiccateur. Les échantillons sont ensuite placés dans un four et calcinés à 550°C (4°C.min⁻¹) pendant 5 h puis maintenus à 105°C pendant 7 h. Après refroidissement dans un dessiccateur, les échantillons sont pesés et le pourcentage de cendres est calculé¹.

¹ Voir chapitre 2, § 2.3.1 c.

b) Géochimie élémentaire

▪ Attaque chimique

Les concentrations des sous échantillons sont déterminées par attaque triacide dans la salle blanche du laboratoire Ecolab¹. Tous les réactifs utilisés sont de grade ultra pur. L'efficacité de la procédure de dissolution est certifiée par l'attaque de trois matériaux de référence NIST, NJV Carex et NJV Sphagnum².

▪ Mesure des concentrations par ICP-OES et ICP-MS

Les concentrations en éléments majeurs (Al, Fe, Mn, Ca et P) sont mesurées après dilution par ICP-OES Thermo IRIS INTREPID II XDL au laboratoire Ecolab. Les concentrations en éléments traces sont analysées par ICP-MS (Perkin-ELMER ELAN 6000), disponible sur la plateforme analytique de l'Observatoire Midi-Pyrénées (OMP). Les solutions mères sont diluées puis spikées via l'ajout d'un standard interne ¹¹⁵In/¹⁸⁷Re de concentration connue, permettant de corriger la dérive analytique. A chaque passage ICP-MS, la qualité des analyses est vérifiée avec le standard international d'eau de rivière SLRS 5 (Yeghicheyan *et al.* 2013) L'incertitude analytique est en général inférieure à 10 %. Les blancs de chimie sont en général inférieurs à 10 µg.kg⁻¹ pour les éléments majeurs et 0.001 µg.kg⁻¹ pour les éléments traces.

c) Isotopie du Plomb

Les rapports isotopiques Pb-206/Pb-207 et Pb-208/Pb-206 des solutions issues de l'attaque acide des tourbes sont déterminés par HR-ICP-MS de la plateforme OMP, après dilution dans HNO₃ 2% afin d'atteindre une concentration totale en plomb de 500 ng.kg⁻¹. La correction de masse est effectuée suivant la méthode du *standard-sample bracketing*, en utilisant le matériau de référence NIST SRM 981, de concentration totale en plomb de 500 ng.kg⁻¹, comme référence (Krachler *et al.* 2004).

d) Spectrométrie Gamma

L'ensemble des mesures par spectrométrie gamma sur échantillons solides est réalisé au Laboratoire de Mesure de la Radioactivité dans l'Environnement (LMRE) de l'IRSN à Orsay, suivant les normes de mesure NF M60-790-6 et NF ISO 18589-3 et sous accréditation COFRAC. L'étalonnage en efficacité et en résolution est effectué en utilisant des géométries

¹ Voir chapitre 2.

² Voir Annexe 2, § 2.3.

de 17 ml remplies d'une source solide multi élémentaire. Les raies d'émission utilisées sont de 63.3 keV pour le Th-234, 295.2 et 351.9 keV pour le Pb-214, 603.3 et 1020.3 keV pour le Bi-214 et 46.5 keV pour le Pb-210. L'activité du Ra-226 est calculée comme la moyenne de celles du Pb-214 et du Bi-214. L'incertitude fournie par le LMRE est donnée avec un facteur d'élargissement de 2 ($k = 2$) et prend en compte l'incertitude sur le comptage et sur l'étalonnage en efficacité, qui dépend de l'incertitude sur l'aire nette du pic. Les limites de détection sont calculées à 2 sigma (Pinera et Pringent 1990) et sont de 90 Bq.kg^{-1} et 80 Bq.kg^{-1} pour respectivement Th-234 et Ra-226. La limite de détection du Pb-210 n'a pas été atteinte.

- Datation

- a) Datation au Carbone 14

Cette datation est réalisée par mesure de l'activité du C-14 des échantillons, par spectrométrie de masse par accélérateur (AMS) grâce au spectromètre de masse Tandem ARTEMIS. Des informations détaillées sur le principe de mesure, la préparation des échantillons et la méthode de mesure sont fournies par Cottureau *et al.* (2007). Les âges C-14 obtenus sont ensuite calibrés suivant la courbe de calibration IntCal09 (Reimer *et al.* 2009).

- b) Datation au Pb-210 à partir du modèle CRS

Ce modèle repose sur le calcul du Pb-210 d'origine atmosphérique en déséquilibre avec le Ra-226 – calculé à partir de l'équation (1) – et le calcul d'un inventaire, intégré sur toute la profondeur du dépôt et permettant d'estimer l'activité totale de Pb-210 en excès stockée dans une carotte de tourbe ou de sédiment (équation 2) (Oldfield, *et al.* 1978, Appleby *et al.* 1979).

$$A^{210}\text{Pb}_{\text{excès}} = A^{210}\text{Pb}_{\text{total}} - A^{226}\text{Ra} \quad (1)$$

$$I = \sum \rho_i C_i \quad (2)$$

Où I est l'inventaire recherché (en Bq.m^2), ρ_i est la densité de la tranche de tourbe ou de sédiment et C_i est l'activité du Pb-210 (en Bq.m^2) dans la tranche i considérée.

Ce modèle est établi sous des hypothèses de conditions environnementales spécifiques : sédimentation (dépôt) ordonnée et continue dans le temps, absence de redistribution mécanique ou chimique du radioélément et flux initial constant (Robbins 1978). Les apports de Pb-210 sont supposés constants dans le temps. Ainsi l'activité du Pb-210 diminue par tranche lorsque les apports de matière et le taux de dépôt ou de sédimentation augmentent. Ce modèle est calculé à partir de l'équation de datation (3).

$$A_{excès} = A(o) e^{-\lambda t} \quad (3)$$

Où A est l'inventaire de Pb-210 en excès situé sous la tranche d'intérêt et A(o) correspond au Pb-210 en excès résiduel total, calculé à partir de t = 0 suivant :

$$A(o) = \frac{A}{\lambda} \quad (\text{Où } \lambda \text{ correspond à la constante de désintégration du Pb-210}) \quad (4)$$

L'âge t de la couche est alors donné par :

$$t = \left(\frac{1}{\lambda}\right) \ln\left(\frac{A(o)}{A}\right) \quad (5)$$

- Statistiques

Les analyses statistiques ont été réalisées en utilisant le logiciel STATISTICA 8. Les corrélations sont évaluées grâce au test paramétrique de Pearson.

III- Résultats

a) Propriétés physico-chimiques de la tourbière

Les variations de densité, de concentration en titane et de teneur en cendres, en fonction de la profondeur, sont présentées à la figure 2.

Les 8 premiers centimètres du profil sont caractérisés par (1) une végétation majoritairement constituée de sphaignes, (2) une densité faible (< 0.1 g.cm⁻³), (3) des concentrations en titane variant entre 50 et 500 mg.kg⁻¹ et (4) une teneur en cendres comprise entre 7 et 19 %. A partir de 10 cm environ la végétation est dominée par les Carex et la teneur en cendres augmente, pour se stabiliser entre 40 et 60 % entre 20 cm et 85 cm de profondeur. Elle croît ensuite fortement pour atteindre 76 % à 96 cm, marquant ainsi la section basale riche en matériel minéral de la tourbière et la transition vers la roche mère sous-jacente. Celle-ci est soulignée également par l'augmentation de la densité à partir de 85 cm de profondeur –.

La comparaison des profils de densité, de teneur en cendres et de concentration en titane (choisi comme élément lithophile et conservateur), associée à la corrélation statistique existant entre la densité et la concentration en titane (r = 0.79, R² = 0.62, p = 0.000, n = 41), montre que les augmentations de densité observées le long du profil de tourbe sont principalement provoquées par un apport de matière minérale. Il existe également une corrélation significative entre l'aluminium et le titane (voir Annexe 1, tableau A1), indiquant

que cette matière minérale peut être de nature argileuse. A 75 cm de profondeur cependant, le pic de titane ne correspond pas à une augmentation de la densité.

Le bilan des données de teneurs en cendres, de matière organique et de densité montre que la tourbière est principalement de type minérotrophe, c'est-à-dire qu'elle présente une connexion à des eaux de ruissellement, des sources ou des nappes. (Naucke 1980, Shotyk and Steinmann 1994). Toutefois la présence de sphaignes dans les 8^{ers} centimètres de la carotte, associée à la faible densité et à la faible teneur en cendres de ce niveau suggère une transition de la tourbière, à partir de 10 cm de profondeur, vers un régime ombrotrophe qui devient dominant entre 0 et 8 cm.

b) Comportement des éléments en fonction de la profondeur

• Variations des concentrations et corrélations statistiques

A partir des corrélations statistiques (voir Annexe 1, tableau A1) et de l'analyse des profils de concentrations (tableau 2), les éléments traces métalliques (Mn, Ba, U, V, Th, As, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, La) sont classés par groupe (figure 3).

• Groupe A

Ce groupe est constitué des éléments U, Th, La, Cu et V, qui présentent des profils similaires à ceux du titane et de l'aluminium (figure 3). Les profils sont caractérisés par un pic principal à 10 cm de profondeur, un bombement entre 20 et 30 cm et un petit pic à 75 cm. Les concentrations augmentent à partir de 85 cm de profondeur, du fait de la proximité de la roche mère. Toutefois, seul le profil du cuivre présente un pic à 30 cm. La similarité des comportements de ces éléments est confirmée par les corrélations statistiques (voir Annexe 1, tableau A1). Les éléments du groupe A tendent également à être anti-corrélés au calcium mais présentent des corrélations significatives avec le phosphore.

• Groupe B

Ce groupe est constitué des éléments As et Pb. Les profils de concentration totale de ces éléments présentent un pic principal à 11 cm de profondeur (figure 3). Les concentrations en As deviennent relativement stables à partir de 13 cm de profondeur et les concentrations en Pb varient de la même manière que celles du fer, à l'exception d'un pic à 23 cm qui n'apparaît ni pour le fer ou l'arsenic, mais qui est observé pour les éléments du groupe A. En revanche, les profils d'As et de Fe présentent également un pic à 30 cm de profondeur, précédemment observé pour Cu. Le pic à 75 cm de profondeur est également observé sur ces trois profils.

Ces trois éléments sont significativement corrélés le long du profil de tourbe (voir Annexe 1, tableau A1).

- Groupe C

Ce groupe est constitué des éléments Mn, Co et Zn. Les profils de concentration totale de ces éléments sont caractérisés par la présence d'un pic principal entre 7 et 8 cm de profondeur. Le manganèse présente un second pic à 15 cm de profondeur environ. Le pic à 75 cm est également retrouvé pour ces trois éléments. Mn, Co et Zn sont significativement corrélés le long du profil et présentent également une corrélation avec le calcium (voir Annexe 1, tableau A1).

- Cas du nickel et du baryum

Les éléments Ni et Ba présentent des comportements intermédiaires entre les groupes B et C (figure 3). Leurs profils sont proches de ceux du fer et des éléments du groupe C entre 40 et 100 cm de profondeur. Les deux éléments présentent des pics de concentrations totales entre 5 et 15 cm et à 75 cm de profondeur. Un léger bombement apparaît à 23 cm de profondeur dans le profil du baryum, qui correspond à deux pics successifs dans le profil du nickel. Le nickel est corrélé aux éléments du groupe B comme le fer et le plomb alors que le baryum est également corrélé aux éléments du groupe C (Mn, Zn et Co) (voir Annexe 1, tableau A1).

- Variations des activités et des rapports d'activités des radionucléides naturels

La figure 4 présente les activités et les rapports d'activités des radionucléides de la chaîne de l'U-238 et du Th-232 en fonction de la profondeur (voir également annexe 3, tableau A4). Les activités de l'U-238 sont déduites de celles du Th-234 et celles du Th-232 proviennent de l'Ac-228. Les activités du Ra-226 sont calculées comme la moyenne de celles du Pb-214 et du Bi-214.

Entre 0 et 4 cm, seul le Pb-210 est détecté. Entre 5 et 8 cm de profondeur, la tourbière présente un pic d'activité en Ra-226 et en Pb-210, qui n'apparaît pas pour l'uranium. Les rapports Ra-226/U-238 et Pb-210/U-238 $\gg 1$ indiquent un fort excès de Pb-210 et de Ra-226 à cette profondeur.

La tranche située entre 10 et 45 cm de profondeur présente des activités en Ra-226 et en Pb-210 supérieures à celles de l'U-238. Les rapports d'activités Ra-226/U-238 et Pb-210/Ra-226 varient entre 1.83 ± 0.51 et 7.62 ± 1.72 et entre 1.07 ± 0.20 et 4.89 ± 1.84 respectivement. La profondeur 30 cm présente des conditions proches de l'équilibre dans la chaîne de l'U-238.

Finalement, entre 50 et 100 cm de profondeur, la chaîne de l'U-238 est proche des conditions d'équilibre, au regard des intervalles d'incertitude, puisque les rapports d'activités varient entre 0.87 ± 0.17 et 1.51 ± 0.39 et entre 0.97 ± 0.20 et 1.45 ± 0.32 , pour les rapports Ra-226/U-238 et Pb-210/Ra-226 respectivement.

c) Chronologie par datation radiocarbone

Les âges C-14 – classiques ainsi que ceux s'appuyant sur les variations atmosphériques dues aux essais nucléaires aériens depuis 1950 – des macrofossiles prélevés le long de la carotte de tourbe permettent d'obtenir un modèle de datation CLAM (figure 5 et annexe 3, tableau A4). La couche située à 92.5 cm de profondeur est datée dans l'intervalle 790 – 973 ans. Le modèle est ensuite comparé à la distribution de l'activité du Cs-137 en fonction de la profondeur (encart A de la figure 5). Ce radionucléide n'est détectable qu'entre 3.4 et 25 cm de profondeur et semble valider la distribution des âges de la période récente, puisque le pic d'activité de ce radioélément, situé entre 7 et 9 cm de profondeur, a été mesuré dans une tranche datée à 1985 ± 5 ans (intervalle de confiance de 95 %), en cohérence avec des apports atmosphériques générés par l'accident de Tchernobyl. L'activité du Cs-137 issu des tirs atmosphériques des années 1960 n'a pas été mesurée, du fait de la quantité insuffisante de matériel aux profondeurs correspondantes. Toutefois, une migration en profondeur de ce radionucléide peut être supposée, puisque son activité est encore détectable entre 15 et 25 cm de profondeur.

IV- Discussion

a) Identification des sources potentielles des éléments traces métalliques

- Calcul des facteurs d'enrichissement
- Groupe A

L'existence de la relation linéaire entre le titane et les éléments du groupe A permet de calculer un facteur d'enrichissement¹ par rapport à une référence : l'orthogneiss des Palanges. Les rapports de concentrations de l'orthogneiss sont de 0.027, 0.011, 0.014 et pour V/Ti, U/Ti et Th/Ti respectivement (Lévêque 1990). Les rapports La/Ti et Cu/Ti n'étant pas connus, la couche la plus profonde de la tourbière – la plus proche du substratum – a été choisie comme référence. Les facteurs d'enrichissement sont inférieurs à 2 pour tous les éléments, quelle que soit la profondeur considérée (figure 6), soulignant une origine naturelle.

¹ Voir chapitre 5

- Groupe B

L'analyse statistique des échantillons de tourbe entre 21 et 100 cm de profondeur montre l'existence d'une relation linéaire entre le titane, l'arsenic et le plomb (voir Annexe 1, tableau A2). Un facteur d'enrichissement est calculé pour ces deux éléments (figure 6). Les rapports As/Ti et Pb/Ti de l'orthogneiss des Palanges n'étant pas connus, la couche la plus profonde de la tourbière a été choisie comme référence. Les pics à 7 et 13 cm d'épaisseur présentent des facteurs d'enrichissement en l'arsenic et en plomb compris entre 5 et 15, indiquant une contamination de la tourbière à ces profondeurs.

- Groupe C, calcium et baryum

Il existe une relation linéaire positive entre le titane, le manganèse, le cobalt, le zinc et le baryum et négative entre le titane et le calcium, entre 21 et 100 cm de profondeur (voir Annexe 1, tableau A2). Des facteurs d'enrichissement sont donc être calculés pour ces cinq éléments (figure 6). Les rapports Mn/Ti, Ca/Ti et Ba/Ti de l'orthogneiss sont respectivement de 0.184, 3.884 et 0.783 (Lévêque 1990). Les rapports Co/Ti et Zn/Ti de l'orthogneiss n'étant pas connus, la couche la plus profonde de la tourbière a été choisie comme référence.

La tourbière ne présente aucun enrichissement en Mn, Co et Zn ($EF < 2$) entre 21 et 100 cm de profondeur mais un enrichissement important ($10 \leq FE \leq 100$) dans la partie supérieure (0 - 21 cm), en particulier à 7 cm de profondeur. Les enrichissements en Ca et Ba sont plus faibles ($2 \leq FE \leq 10$) et essentiellement situés entre 0 et 7 cm de profondeur. Contrairement au groupe B, le pic situé à 13 cm de profondeur de Mn, Co et Zn présente des facteurs d'enrichissement plus faibles.

Le facteur d'enrichissement du calcium est anti-corrélé à la densité, à l'aluminium et au thorium, le long du profil de tourbe. Il montre cependant une corrélation significative avec le baryum, le zinc et le cobalt. Il présente également une forte corrélation avec le manganèse, à condition d'exclure les valeurs situées entre 6 et 8 cm de profondeur ($r = 0.97$, $R^2 = 0.94$, $p < 0.0001$, $n = 38$). Ces corrélations supposent à la fois une origine à dominante organique du calcium et une association probable du zinc, du cobalt, du baryum et du manganèse avec la matière organique. L'enrichissement important en manganèse et en cobalt, observé entre 6 et 8 cm de profondeur, ne semble toutefois pas d'origine organique.

• Apports des isotopes du plomb

L'isotopie du plomb est communément employée afin de déterminer l'origine du plomb et les contaminants associés (Shotyk *et al.* 1996, Shotyk *et al.* 1998, Novák *et al.* 2003, Komárek *et al.* 2008).

- Identification des sources potentielles du plomb

La tranche 25 – 100 cm de profondeur montre des rapports Pb-206/Pb-207 similaires et compris entre 1.191 et 1.194, à l'exception du niveau situé à 86 cm de profondeur – Pb-206/Pb-207 = 1.188 (tableau 2). Ces rapports Pb-206/Pb-207 sont inclus dans la gamme des valeurs naturelles (1.18-1.22, Weiss *et al.* 1999). La tranche supérieure (0-20 cm) présente des rapports Pb-206/207 distincts, variant entre 1.155 et 1.169. La comparaison de l'ensemble des sources potentielles montre que l'enrichissement en plomb – $2 \leq FE \leq 7$ – observé dans la tranche 0-15 cm de profondeur de la tourbière est associé à des apports de plomb atmosphérique d'origine anthropique. Les émissions industrielles et l'essence pourraient constituer les sources majoritaires potentielles du plomb (Monna *et al.* 1997, Véron *et al.* 1999) (figure 7a).

Les rapports Pb-206/Pb-207 mesurés le long du profil de tourbe ont été reportés en fonction des rapports Ti/Pb (figure 7b). Cela permet de s'affranchir des variations naturelles et de fixer le pôle fond géochimique, pour déterminer la source naturelle (Annexe 2, figure A1) (Monna 2011). Il existe ainsi une corrélation satisfaisante entre les variables Ti/Pb et Pb-206/Pb-207 le long du profil de tourbe (STATISTICA 8, $r = 0.91$, $R^2 = 0.83$, $p < 0.0001$, $n=17$), indiquant un mélange de deux sources : le fond géochimique et une source anthropique. Le fond géochimique, déterminé à partir de l'intervalle 90 cm - 100 cm de la tourbière, correspond à un rapport Pb-206/Pb-207 de 1.193. La corrélation est améliorée si on ne prend pas en compte les mesures effectuées à 0.9 cm, 2.3 cm, 15 cm et 63 cm (STATISTICA 8, $r = 0.99$, $R^2 = 0.98$, $p < 0.0001$, $n=13$). Le rapport Pb-206/Pb-207 de 1.148 obtenu correspond à la signature de la source externe du plomb entre 3 et 10 cm de profondeur. Cette source fournie entre 60 et 80 % du plomb total, dans cet intervalle de profondeur (voir Annexe 2 pour les détails du calcul). Les profondeurs 0.9 cm (Pb-206/Pb-207 = 1.166), 2.3 cm (Pb-206/Pb-207 = 1.169) et 15 cm (Pb-206/Pb-207 = 1.169) sont en dehors de l'intervalle de confiance à 95 % de la droite de mélange. Un modèle de mélange à deux sources uniquement n'est pas suffisant pour expliquer la signature isotopique du plomb à ces profondeurs. Une ou plusieurs autres sources anthropiques de plomb ont donc contribué au signal enregistré. Le point situé à 0.9 cm étant très près de l'intervalle de confiance à 95 %, le modèle de mélange entre une source naturelle (Pb-206 / Pb-207 = 1.193) et une source anthropique (Pb-206 / Pb-207 = 1.148) doit

cependant être dominant, même si une troisième source indéterminée peut contribuer à la signature mesurée.

- Chronologie de la contamination en plomb

Le plomb situé dans la tranche inférieure de la carotte (20-100 cm), d'origine lithogénique ($Pb-206/Pb-207 = 1.188 - 1.194$), correspond à la période préindustrielle (< 1800) alors que le plomb de la partie supérieure de la carotte, d'origine anthropique ($Pb-206/Pb-207 = 1.155 - 1.169$), est situé dans l'ère industrielle (pour des points datés entre 1875 et 2012) (figure 7c). Le point situé à 15 cm de profondeur ($Pb-206/Pb-207 = 1.169$) a été daté à 1910 ± 30 ans, ce qui coïncide avec la période d'exploitation de la mine de houille de Bertholène (1820 – 1950) (Cottard *et al.* 2003), et plus généralement avec la période de pollution au charbon communément enregistrée par les tourbières régionales (Le Roux, communication personnelle). Contrairement à ce qui peut être observé en aval du site minier, la tourbière ne présente pas d'enrichissement en plomb radiogénique – $Pb-206$ et $Pb-207$ – que ce soit en profondeur ou dans les niveaux présentant une contamination atmosphérique (figure 7d). Cela signifie d'une part que l'altération et l'érosion de l'orthogneiss des Palanges – qui constitue la source la plus probable du plomb d'origine lithogénique – ne fournit pas de plomb radiogénique ici et d'autre part que si des aérosols contenant du plomb radiogénique ont été émis dans l'atmosphère lors de la période d'activité de la mine d'uranium (Bollhöfer *et al.* 2006), ceux-ci n'ont pas été archivés par la tourbière *a priori*.

- Bilan des sources potentielles

- Entre 20 et 100 cm de profondeur

A partir des connaissances géochimiques du granite des Palanges (Lévêque 1990) et des corrélations existants avec les éléments lithophiles dépourvu d'origine anthropique comme le titane (Grousset *et al.* 1995, Martínez-Cortizas *et al.* 1997, Schettler and Romer 1998), il apparaît que les éléments du groupe A sont essentiellement d'origine lithogénique. Les fluctuations des concentrations avec la profondeur peuvent avoir été contrôlées par la source, la composition minéralogique, la fréquence et les intensités des apports terrigènes, en provenance de l'orthogneiss des Palanges, au cours du temps, mais aussi par les variations du taux de croissance de la tourbière. Toutefois, l'absence de corrélation entre le facteur d'enrichissement du calcium et ceux des éléments du groupe A suggère que la fraction organique n'a pas d'influence significative sur les variations des concentrations de ces éléments. Les corrélations existantes entre les concentrations totales en P, U, Th, La, V et Cu

semblent indiquer que des minéraux phosphatés pourraient constituer les principales phases porteuses de ces éléments le long du profil de tourbe (voir Annexe 1, tableau A1).

Pour le plomb et l'arsenic, la comparaison des profils de concentration totale des groupes A et B suggère également une origine terrigène de ces deux éléments entre 20 et 100 cm de profondeur. Cette hypothèse semble appuyée par les rapports isotopiques d'origine lithogénique du plomb dans cet intervalle.

Parmi les autres éléments, seuls le facteur d'enrichissement du zinc présente une corrélation statistique avec les éléments du groupe A, dans la tranche 20-100 cm de profondeur ($r = 0.62 - 0.78$, $R^2 = 0.4 - 0.6$, $p < 0.001$, $n=26$), indiquant une origine lithogénique partielle dans cet intervalle de profondeur. Les facteurs d'enrichissement de Ca, Mn, Co et Ba sont fortement corrélés ($r = 0.94 - 0.97$, $R^2 = 0.88 - 0.94$, $p < 0.0001$, $n=26$), impliquant soit que ces éléments sont présents au sein d'une même phase minérale, ou plus vraisemblablement qu'ils sont associés à la fraction organique de la tourbe.

- Entre 0 et 20 cm de profondeur

Cette tranche est caractérisée par deux pics de facteur d'enrichissement principaux – pour les éléments des groupes B et C, le calcium et le baryum uniquement – (figure 6) : (1) un pic situé entre 6 et 8 cm de profondeur qui apparaît pour tous les éléments traces étudiés ici – U, Th, REE, V, As, Pb, Cu, Ba et Zn – et (2) un pic situé à 13 cm de profondeur environ, qui n'apparaît pas cependant sur les profils des éléments du groupe A. L'intensité des deux pics diffère également entre les groupes B et C, puisque les éléments du groupe B présentent un facteur d'enrichissement du pic localisé à 13 cm de profondeur égal ou supérieur à celui du pic situé entre 6 et 8 cm, alors que c'est l'inverse pour les éléments du groupe C.

Dans cette section, les facteurs d'enrichissement du plomb sont corrélés à ceux de l'arsenic uniquement (STATISTICA 8, $r = 0.92$, $R^2 = 0.85$, $p < 0.0001$, $n=16$). La signature isotopique spécifique de la tourbe au niveau du pic à 13 cm de profondeur est située dans la période d'activité de la mine de charbon de Bertholène. Ce pic est caractérisé par un enrichissement important en plomb et en arsenic – $FE = 12$ et $FE = 6$ respectivement – uniquement. Dans la mesure où le plomb est immobile dans une tourbière (Vile *et al.* 1999), le facteur d'enrichissement mesuré n'a pas été impacté par des mécanismes de migration post dépôt du plomb et doit refléter l'enrichissement initial. La houille de Bertholène présente des concentrations importantes de ces deux éléments (As > 111 mg.kg⁻¹ et Pb = 143 mg.kg⁻¹)

(Cottard *et al.* 2003, cette étude). Ce pic de contamination pourrait correspondre à l'enregistrement par la tourbière de l'exploitation de la mine de charbon de Bertholène, ce qui semble cohérent avec l'âge C-14 et l'isotopie du plomb. Le fait que cette signature soit différente de celle de l'échantillon prélevé sur le terril situé près de la mine d'uranium pourrait être expliqué par le fait que celui-ci possède principalement les caractéristiques isotopiques de la roche encaissant le gisement de charbon et/ou que cet échantillon a été prélevé sur la partie superficielle re-végétalisée du terril.

Le pic situé entre 6 et 8 cm de profondeur, daté entre 1985 et 1996, est caractérisé par un enrichissement préférentiel en Mn, Co et Zn. Les rapports isotopiques du plomb indiquent que cet élément est principalement fourni par les activités industrielles. L'hypothèse d'une origine atmosphérique des contaminants peut également être formulée pour expliquer la présence du pic de contamination des éléments des B et C – mais aussi du petit pic des éléments du groupe A – en tenant compte du régime ombrotrophique de cette section. Une partie des enrichissements en Mn et en Zn observés est générée par des mécanismes biologiques, puisque le manganèse et le zinc sont des micronutriments des organismes végétaux. Le front d'oxydoréduction n'a pas été déterminé dans cette étude et peut contribuer aux enrichissements via notamment l'oxydation des ions Fe^{2+} et Mn^{2+} dissous (conditions réductrices) et leur précipitation (conditions oxydantes). Cela conduit à la remobilisation et la précipitation au niveau du front redox des éléments sidérophiles ou des éléments associés au fer ou au manganèse, générant une augmentation du rapport élément / titane. L'hypothèse d'une contamination en cobalt et en manganèse reste cependant vraisemblable au vu des valeurs élevées (> 100) des facteurs d'enrichissement. Toutefois la source des éléments traces métalliques à cette profondeur reste à déterminer.

b) Chronologie du dépôt des radionucléides et sources potentielles

Entre 962 et 1610 après J.C. (âges calibrés), les rapports Ra-226/U-238 et Pb-210/U-238 sont à l'équilibre séculaire, en considérant les intervalles d'incertitude (figure 8). La décroissance de l'U-238 est donc la principale source du Ra-226 et du Pb-210 dans la tourbière. Il existe une corrélation statistique entre les concentrations totales en Ra-226 calculées à partir des activités et les concentrations en lanthane, en phosphore et en aluminium ($r = 0.81 - 0.96$, $R^2 = 0.66 - 0.92$, $p < 0.01$, $n = 9$) – dans l'intervalle de profondeur correspondant à cette période – indiquant que ce radionucléide pourrait être situé dans les minéraux accessoires phosphatés issus de l'érosion de l'orthogneiss des Palanges.

A partir de 1650 après J.C., il apparaît cependant une tendance au déséquilibre en faveur du Ra-226 et du Pb-210, qui tend à s'accroître à partir de 1910, et en particulier lors de la période d'exploitation et de réhabilitation de la mine d'uranium entre 1985 et 2000. L'activité en excès du Pb-210 est principalement expliquée par les apports atmosphériques, ce qui est mis en évidence par le rapport Pb-210/Ra-226. Pour le Ra-226, deux hypothèses peuvent être envisagées :

(1) soit un excès généré par des apports récents, en particulier pour la période 1985-2000

(2) soit un excès expliqué par un départ préférentiel d'U-238, via par exemple des mécanismes de lessivage au sein de la tourbière (Read *et al.* 1993, Dowdall and O'Dea 2002), puisque cet élément peut être mobile y compris en conditions anoxiques (Wang *et al.* 2013). La figure 6 montre en effet que le facteur d'enrichissement de l'uranium est compris entre 0.2 et 0.4 entre 0 et 40 cm – soit l'intervalle de temps 1650-2012 – ce qui signifie soit que le rapport U/Ti des apports de matière minérale enregistré par cette tranche de la tourbière est différent de celui de l'orthogneiss choisi comme référence, ou soit qu'une partie de l'uranium présent initialement a été lessivé. Des analyses ultérieures de l'eau interstitielle le long du profil de tourbe, ainsi que des extractions séquentielles sont nécessaires pour étudier la mobilité de l'uranium dans cette partie de la tourbe.

Alternativement, la question d'un apport de Ra-226 d'origine atmosphérique se pose, en particulier au niveau du pic d'activité situé entre 1985 ± 5 ans et 2000 ± 5 ans. Cet intervalle présente un déséquilibre important en faveur du radium ($Ra-226/U-238 = 7-8$). Au niveau de ce pic, le Ra-226 et le Pb-210 sont relativement proches de l'équilibre séculaire ($Pb-210/Ra-226 = 1.33 \pm 0.30 - 1.90 \pm 0.56$) (figure 8). Une hypothèse, serait que ce pic correspondrait à un apport atmosphérique de Ra-226 et de Pb-210 à l'équilibre. En effet, l'intervalle de temps défini par les âges calibrés indique que la durée nécessaire à un retour à l'équilibre Pb-210-Ra-226 n'est pas atteinte. On pourrait supposer que l'activité en excès du Ra-226 est associée à l'activité minière, par exemple du fait de l'émission et du transport atmosphérique de particules en provenance des zones de stockage des résidus de traitement, caractérisées par un rapport $Ra-226/U-238 > 1^1$. Toutefois Thomas (2000) et Fernandes *et al.* (2006) ont montré que les aérosols émis dans l'environnement d'une mine d'uranium sont caractérisés par des rapports $Ra-226 / U-238 \leq 1$, même à proximité des zones de traitement ou de stockage des résidus miniers. Ces valeurs sont cohérentes avec les rapports Ra-226/U-238 d'origine

¹ Voir chapitre 1.

atmosphérique, proches de l'équilibre mesurés dans les mousses terrestres en aval de la mine de Bertholène en 1994 (Gontier *et al.* 1996). Thomas (2000) reporte cependant un rapport moyen Ra-226/U-238 de 1.76 dans les dépôts dus aux précipitations, au niveau d'une zone de stockage des résidus. Bollhöfer *et al.* (2006) mettent en évidence que les poussières émises par l'exploitation des mines d'uranium présentent une signature radiogénique spécifique, ce qui n'est pas le cas ici. On ne peut donc pas conclure avec certitude sur le fait que l'augmentation de l'activité du Ra-226 enregistrée entre 1985 et 2000 soit associée à l'exploitation de la mine d'uranium et des mécanismes d'enrichissement naturels – provoqués par exemple par un lessivage préférentiel de l'uranium par rapport au radium et au plomb – ne peuvent être exclus. Toutefois l'absence de données importantes – telles que l'évolution des conditions d'oxydo-réduction le long du profil, à la fois dans la tourbe et dans la solution de tourbe, l'évolution de la composition et des déséquilibres radiologiques de la solution de tourbe en fonction la profondeur, ou encore la mobilité des radionucléides U-238 et Ra-226 avec la profondeur – ne permet pas d'étudier ces mécanismes ici.

c) Cas du Pb-210

- Comparaison des modèles d'âge C-14 et Pb-210

Il est possible d'établir un modèle d'âge CRS pour la tourbière de la Source Captée, à partir de l'inventaire total du Pb-210 en excès établi suivant les équations 1 et 2 – soit $29218 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-2}$ – sur 0-100 cm. Le choix de considérer la totalité de la tourbière pour le calcul de l'inventaire en Pb-210 total implique que l'on considère que le Pb-210 en excès provient uniquement des apports atmosphériques, à partir des dépôts secs et humides d'origine atmosphérique en surface ou des eaux de surface (ruissellements ou sources pouvant être en contact avec la partie minérotrophe de la tourbière). Le fait de prendre en compte la totalité de l'inventaire permet d'utiliser le modèle CRS et de tenir compte de la base de l'inventaire (le point 0). Les âges obtenus ont été comparés aux âges radiocarbone, pour la période 1950-2011 (figure 9). Cette approche de comparaison des deux modèles a été également appliquée à la tourbière W 1652 A (Pyrénées ariégeoises), développée sur un substratum granitique et validée grâce aux rapports isotopiques du plomb, caractéristiques des activités industrielles à partir des années 1850 (Claustres *et al.* submitted).

Le modèle de datation radiocarbone – Pb-210 (CRS) de la tourbière W 1652 A fourni des âges concordants entre les deux méthodes de datation, soulignés par la tendance linéaire (droite d'équation $y = x$, $R^2 = 0.998$) entre les deux groupes d'âges (figure 9). Ceci est

cohérent avec d'autres études montrant une bonne concordance entre les datations radiocarbone et plomb-210 (Le Roux and Marshall 2011) Dans la tourbière de la source Captée, les âges calculés à partir du modèle CRS sont plus récents que ceux calibrés à partir du radiocarbone. Le pic d'activité du Cs-137 attribué à l'accident de Tchernobyl et daté à 1985 ± 5 ans par radiocarbone correspond à l'année 1999 dans le modèle de datation CRS - Pb-210. Le rajeunissement des dates CRS Pb-210 par rapport aux dates radiocarbone tend à être particulièrement marqué entre les années 60 et la fin des années 1990 (entre 8 et 25 ans de différence), ce qui correspond à la période d'activité minière. Un excès de Pb-210 par rapport au flux atmosphérique « normal » – cas de la tourbière W 1652 A – est ainsi mis en évidence. Cet excès peut être généré par l'augmentation des émissions de Rn-222 associée à l'exploitation de l'uranium et éventuellement du charbon.

- Estimation du Pb-210 en excès généré par l'activité minière

L'inventaire total de Pb-210 en excès de la tourbière W 1652 A est de 5406 Bq.m^{-2} (Claustres *et al.* submitted). Cette valeur a été choisie comme référence de l'activité du Pb-210 d'origine atmosphérique normalement enregistrée dans une tourbière développée sur un substratum granitique – c'est-à-dire qui peut présenter des émissions de radon supérieures à celles mesurées dans d'autres types d'environnement – en l'absence d'activité minière. En postulant que cette valeur correspond au paramètre $A(o)$ de l'équation (4) du modèle CRS, on peut calculer l'inventaire de Pb-210 d'origine atmosphérique sans influence minière de chaque couche comprise entre 0 et 100 cm de profondeur dans la tourbière de la Source Captée. La transformation de l'équation (5) permet d'obtenir l'inventaire mesuré à chaque couche de profondeur i , à partir de l'inventaire total $I(o)$ et des âges C-14 calibrés (équation 6) :

$$I_i = e^{\left[\frac{\lambda}{\lambda \times \ln I(o)} - t_i\right]} \times \lambda \quad (6)$$

Où I_i correspond à l'inventaire de Pb-210 en excès calculé pour la couche de profondeur i , λ est la constante de désintégration du Pb-210 (soit 0.03114 an^{-1}), t_i correspond à l'intervalle de temps écoulé entre la couche et la surface (où $t_i = \text{date C-14 de la surface} - \text{date C-14 de la couche}$) et $I(o)$ représente l'inventaire totale de l'activité de Pb-210 en excès dans le profil de tourbe considéré.

On peut donc calculer l'activité A_i du Pb-210 en excès d'origine atmosphérique sans influence de la mine, pour chaque profondeur i :

$$A_i = I_i - I_{i-1} \quad (7)$$

Où I_i et I_{i-1} correspondent aux inventaires de Pb-210 en excès hors influence minière, calculés pour les couches de profondeur i et $i-1$ respectivement.

On peut enfin retrouver le flux de Pb-210 en excès potentiellement généré par l'activité minière (A_m) au moment du dépôt – c'est-à-dire corrigé de la décroissance du Pb-210 :

$$A_m = \frac{A_{tot} - A_i}{t'_i} \times e^{\lambda \times t'_i} \quad (8)$$

Où A_{tot} représente l'activité totale de Pb-210 en excès mesuré à la profondeur i et t'_i est la durée de dépôt correspondant à la couche étudiée.

Le calcul du flux de Pb-210 supposé produit uniquement par l'activité minière est présenté à la figure 10, pour l'intervalle 0-45 cm de profondeur. En dessous de 15 cm de profondeur (daté à 1910 ± 30 ans par C-14), le profil est relativement homogène. Les teneurs de Pb-210 en excès par rapport à un inventaire total « normal » de 5406 Bq.m^{-2} varient entre 15 et $50 \text{ Bq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ et sont trop faibles pour être quantifiées avec précisions.

A partir de 15 cm de profondeur jusque vers la surface – ce qui correspond à la période 1875 – 2011 ; datée par radiocarbone – le profil se caractérise par une tendance à l'augmentation du flux de Pb-210 en excès par rapport au flux normal depuis l'atmosphère. Il présente notamment de fortes variations – entre 60 et $850 \text{ Bq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ – et montre deux pics datés à 1991 (1985-1996) et 2004 (2000-2009) respectivement (intervalles d'âges radiocarbones calibrés à 95 %). A partir de témoignages d'anciens mineurs de charbon de Bertholène, Gibeaux (2012) reporte que la période 1945 – 1958 a connu une exploitation industrielle de la mine de houille, ce qui aurait pu provoquer une augmentation des émissions de Rn-222 et donc du flux de Pb-210 vers la surface et expliquer l'augmentation à $210 \text{ Bq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ enregistré en 1957 ± 6 ans. Fişne et al. (2005) et Baldık et al. (2006) reportent des activités moyennes du Rn-222 variant entre 117 et 705 Bq.m^{-3} dans des mines souterraines de charbon en Turquie. Le gisement de houille de Bertholène a été exploité en souterrain, ce qui limite les émanations de radon vers la surface, toutefois les conduits de ventilation et les points d'accès à la mine souterraine ainsi que les stockages extérieurs des haldes de stériles et des terrils ont pu constituer des sources d'émission de radon vers l'atmosphère lors de l'exploitation de la mine, voire encore à l'actuel.

Le pic de 1991 ± 5 ans est situé dans la période d'exploitation de la mine et pourrait être attribué à l'exploitation de la mine d'uranium, alors que le pic principal daté à 2004 ± 5 ans intervient après la fermeture et la réhabilitation du site. Toutefois Cadoret (2010) reporte qu'à partir de 2005, les boues radioactives produites à partir du traitement des eaux d'exhaure – initialement traitées pour récupérer l'uranium piégé (1995-2001) puis entreposées dans le bassin tampon (2001-2005) – sont stockées dans un casier situé sur la verse à stériles. Une hypothèse pour expliquer la présence de ce pic pourrait être que les travaux de construction du casier de stockage intervenus entre 2001 et 2005 aient provoqués une augmentation significative des émissions de radon dans l'atmosphère – du fait du remaniement des stériles et des résidus stockés au niveau de la verse – et donc du Pb-210 enregistré dans la tourbière. Il n'existe toutefois pas de mesure directe du flux de Pb-210 atmosphérique généré par le site minier et les mesures des EAP du radon (220 et 222) enregistrées durant cette période (tableau 1) ne peuvent pas être utilisées pour valider ou infirmer le calcul et les hypothèses énoncées, puisque le dosimètre utilisé pour mesurer les énergies potentielles n'a été placé en position fixe à l'entrée de la mine que depuis 2004. De la même manière, aucune mesure du radon émis vers l'atmosphère et du flux de Pb-210 n'a été effectuée autour des entrées de l'ancienne mine de charbon ou des zones de stockage des stériles houillers, pour savoir si ceux-ci contribuaient significativement aux émissions de radon actuelles et passées.

V- Conclusion

Le but de cette étude était d'identifier la contamination atmosphérique générée par l'exploitation minière du gisement d'uranium de Bertholène. Un profil de tourbe présentant une section supérieure ombrotrophe a été analysée, du fait de l'absence de données bibliographiques couvrant la période principale d'activité de la mine. L'étude des éléments traces métalliques – via le calcul des facteurs d'enrichissement et des corrélations statistiques – a mis en évidence que, dans la section minérotrophe de la tourbe, comprise entre 20 cm et 100 cm de profondeur et développée avant les années 1800 (datation C-14), les apports d'U, Th, REE, V, Zn, Cu, Pb et As étaient principalement d'origine terrigène. L'orthogneiss des Palanges et les lithologies associées constituent les sources les plus probables des éléments traces métalliques, ce qui est corroboré par les rapports isotopiques du plomb compris dans la gamme des valeurs naturelles. Les radionucléides de la chaîne de l'U-238 sont proches des conditions d'équilibre entre 50 et 100 cm de profondeur, indiquant que ceux-ci sont situés dans des minéraux accessoires apportés par l'érosion du faciès orthogneissique.

La partie supérieure de la tourbière (0-20 cm) présente une transition vers un régime ombrotrophe qui devient prédominant entre 0 et 8 cm de profondeur. Cette section est caractérisée par deux pics d'enrichissement en éléments traces métalliques :

- Un pic d'enrichissement en Pb et As ($5 \leq FE \leq 15$), situé entre 11 et 15 cm de profondeur et daté par radiocarbone entre 1875 et 1962, ce qui correspond chronologiquement à la période d'exploitation artisanale puis industrielle de la mine de charbon de Bertholène. L'hypothèse d'une contamination atmosphérique générée par l'exploitation minière semble corroborée par la signature isotopique Pb-206/Pb-207 de 1.169, enregistrée à 15 cm de profondeur et incluse dans la gamme de rapport des charbons européens.
- Un pic d'enrichissement préférentiel en Mn, Co et Zn, et dans une moindre mesure en Pb et As, situé entre 6 et 7 cm de profondeur et daté entre 1985 et 2001. L'analyse des radionucléides montre de plus un déséquilibre Ra-226/U-238 et Pb-210/U-238 en faveur d'un enrichissement en radium et en plomb radioactif à cette profondeur et un rapport Pb-210/Ra-226 plus ou moins proche de l'équilibre, en considérant les écarts types. L'intervalle de datation correspond à la période d'exploitation de la mine d'uranium, toutefois le rapport isotopique Pb-206/Pb-207 montre clairement que les sources du plomb les plus probables sont les activités industrielles sans contribution évidente d'une source de plomb radiogénique, contrairement à ce qui a pu être mis en évidence en aval de la mine. Aussi l'hypothèse d'un enregistrement de l'extraction minière de l'uranium, via l'apport de poussières radioactives, ne peut pas être justifiée avec certitude au niveau de ce pic et la source des éléments traces métalliques reste à déterminer.

Il faut toutefois rappeler (1) que l'étude de l'enrichissement en éléments traces métalliques n'a pas pris en compte les variations des conditions d'oxydoréduction le long du profil de tourbe, qui peuvent influencer sur la dynamique d'éléments traces sensibles aux conditions d'oxydoréduction comme l'uranium ou des éléments associés aux oxydes de fer et de manganèse. Ces éléments peuvent se retrouver piégés ou libérés en fonction de la précipitation ou de la dissolution des oxydes dépendamment des conditions rédox et des processus de respiration bactérienne comme la sulfato-réduction, intervenant en conditions anoxiques. De plus, (2) la normalisation par le titane réalisée ici ne tient compte que des facteurs lithologiques et ne prend pas en compte le contrôle des concentrations en éléments traces métalliques par les processus biologiques, au sein de la carotte (Damman 1978, Espi et

al. 1997). Ainsi une partie de l'enrichissement en manganèse et en zinc entre 0 et 10 cm de profondeur est en réalité générée par des mécanismes biologiques puisque ces éléments sont des micronutriments. La non prise en compte des facteurs (1) et (2) a pu provoquer une sur ou une sous-estimation des enrichissements de certains éléments dans la partie à dominante ombrotrophe de la tourbière.

L'activité en excès du Pb-210 est principalement concentrée dans la tranche 0-10 cm de la tourbière. L'inventaire total de Pb-210 en excès le long de la carotte de tourbe est environ 6 fois supérieur à ce qui peut être enregistré dans une tourbière ombrotrophique développée sur un substratum granitique, ce qui semble suggérer que l'activité minière a généré une augmentation locale du flux de Pb-210 vers la surface, plus vraisemblablement à partir de l'augmentation des émissions de radon. L'inversion du modèle de datation CRS, basée sur les âges radiocarbone – validés notamment grâce à la présence du pic d'activité du Cs-137 associé à l'accident de Tchernobyl – et sur l'inventaire de Pb-210 en excès d'origine atmosphérique en l'absence d'activité minière, a permis de proposer un modèle de distribution du flux de Pb-210 ayant pu être généré par l'activité minière en fonction du temps. Il faut toutefois préciser que le site de Bertholène présente des conditions particulières du fait de la présence d'une ancienne mine de charbon – exploitée entre les années 1820 et 1958, ayant également pu contribuer à l'augmentation des émissions de radon et de Pb-210 enregistrées au cours du 20^{ème} siècle. La comparaison des âges radiocarbone avec les âges Pb-210 obtenus à partir du modèle CRS – calculés en prenant en compte la totalité de la tourbière – montre un rajeunissement important des âges Pb-210, alors que pour une tourbière développée sur un substratum granitique, sans exploitation minière, les deux types de datation fournissent des âges cohérents. Cela semble corroborer l'hypothèse d'une augmentation du flux de Pb-210 vers la surface en contexte d'exploitation minière de l'uranium et donc que les modèles de datation utilisant le Pb-210 ne doivent en aucun cas être utilisés dans ce type d'environnement.

VI- Références bibliographiques

- Appleby, P. G. 2001. "Chronostratigraphic Techniques in Recent Sediments." In *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Volume 1: Basin Analysis, Coring, and Chronological Techniques*, Kluwer Academic Publishers. Netherlands.
- Appleby, P. G., F. Oldfield, R. Thompson, P. Huttunen, and K. Tolonen. 1979. "210Pb Dating of Annually Laminated Lake Sediments from Finland." *Nature* 280 (5717): 53–55. doi:10.1038/280053a0.

- Appleby, P. G., W. Shotyk, and A. Fankhauser. 1997. "Lead-210 Age Dating of Three Peat Cores in the Jura Mountains, Switzerland." *Water, Air, and Soil Pollution* 100 (3-4): 223–31. doi:10.1023/A:1018380922280.
- Arnold, J.R., and W.F. Libby. 1949. "Age Determinations by Radiocarbon Content: Checks with Samples of Known Age." *Science* 110. <http://hbar.phys.msu.ru/gorm/fomenko/libby.htm>.
- Baldık, R., H. Aytakin, N. Çelebi, B. Ataksor, and M. Taşdelen. 2006. "Radon Concentration Measurements in the AMASRA Coal Mine, Turkey." *Radiation Protection Dosimetry* 118 (1): 122–25. doi:10.1093/rpd/nci374.
- Barker, E. 2015. "Mesure de L'émanation Du Radon Pour Des échantillons Solides Conditionnés En Géométrie de Spectrométrie Gamma." Rapport interne. IRSN.
- Beverly, Robert G., James E. Cleveland, and Philip R. Hughes. 1983. Impacts of Uranium Mining on the Environment. publisher not identified. http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/15/069/15069930.pdf.
- Boës, Xavier, and Nathalie Fagel. 2005. "Impregnation Method for Detecting Annual Laminations in Sediment Cores: An Overview." *Sedimentary Geology* 179 (3–4): 185–94. doi:10.1016/j.sedgeo.2005.05.001.
- Bollhöfer, A., and P. Martin. 2003. "Radioactive and Radiogenic Isotopes in Ngarradj (Swift Creek) Sediments: A Baseline Study." Internal Report 404, February, Supervising Scientist, Darwin. Unpublished paper. <http://cutlass.deh.gov.au/ssd/publications/ir/pubs/ir404.pdf>.
- Bollhöfer, Andreas, Russell Honeybun, Kevin Rosman, and Paul Martin. 2006. "The Lead Isotopic Composition of Dust in the Vicinity of a Uranium Mine in Northern Australia and Its Use for Radiation Dose Assessment." *Science of The Total Environment* 366 (2-3): 579–89. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.11.016.
- Bunzl, K., R. Kretner, M. Szeles, and R. Winkler. 1994. "Transect Survey of 238U, 228Ra, 226Ra, 210Pb, 137Cs and 40K in an Agricultural Soil near an Axhaust Ventilating Shaft of a Uranium Mine." *The Science of the Total Environment* 149: 225–32.
- Cadore, Gwénaëlle. 2010. "AREVA-Bilan Environmental: Sites Miniers Uranifères de l'Aveyron." AREVA NC BG Mines / DRES/ Direction de l'Après-Mines Etablissement de Bessines.
- Cottard, F., I. Bouroullec, P. Dutartre, and J. Arnaud. 2003. "Diagnostic Environnementaux de Trois Mines Fermées Ou Abandonnées de l'Aveyron et Du Tarn." BRGM/RP-52082-FR. France: BRGM.
- Cottreau, E., M. Arnold, C. Moreau, D. Baqué, D. Bavay, I. Caffy, C. Comby, et al. 2007. "Artemis, the New ^{14}C AMS at LMC14 in Saclay, France." *Radiocarbon* 49 (2): 291–99.
- Crouch, P.C., A.D. Johnston, and G. Palmer. 1988. "Effectiveness of a 1.5 M Thick Cover of Smelter Slag in Reducing Radon Emanation from Uranium Tailings." In , 365–68. Sydney.
- Damman, A. W. H. 1978. "Distribution and Movement of Elements in Ombrotrophic Peat Bogs." *Oikos* 30 (3): 480–95. doi:10.2307/3543344.
- De Vleeschouwer, François, Laëtitia Gérard, Catherine Goormaghtigh, Nadine Mattielli, Gaël Le Roux, and Nathalie Fagel. 2007. "Atmospheric Lead and Heavy Metal Pollution Records from a Belgian Peat Bog Spanning the Last Two Millenia: Human Impact on a Regional to Global Scale." *Science of The Total Environment* 377 (2-3): 282–95. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.02.017.
- Dowdall, M., and J. O'Dea. 2002. "Ra-226/U-238 Disequilibrium in an Upland Organic Soil Exhibiting Elevated Natural Radioactivity." *Journal of Environmental Radioactivity* 59: 91–104.
- Espi, E., C. F. Boutron, S. Hong, M. Pourchet, C. Ferrari, W. Shotyk, and L. Charlet. 1997. "Changing Concentrations of Cu, Zn, Cd and Pb in a High Altitude Peat Bog from Bolivia during the Past Three Centuries." *Water, Air, and Soil Pollution* 100 (3-4): 289–96. doi:10.1023/A:1018364208168.
- Fernandes, Horst M., F. Fernando Lamego Simoes Filho, Valeska Perez, Mariza Ramalho Franklin, and Luiz Alberto Gomiero. 2006. "Radioecological Characterization of a Uranium Mining Site Located in a Semi-Arid Region in Brazil." *Journal of Environmental Radioactivity* 88 (2): 140–57. doi:10.1016/j.jenvrad.2006.01.006.

- Fişne, Abdullah, Gündüz Ökten, and Nilgün Çelebi. 2005. "Radon Concentration Measurements in Bituminous Coal Mines." *Radiation Protection Dosimetry* 113 (2): 173–77. doi:10.1093/rpd/nch449.
- Frostick, A., A. Bollhöfer, and D. Parry. 2011. "A Study of Radionuclides, Metals and Stable Lead Isotope Ratios in Sediments and Soils in the Vicinity of Natural U-Mineralisation Areas in the Northern Territory." *Journal of Environmental Radioactivity* 102 (10): 911–18. doi:10.1016/j.jenvrad.2010.04.003.
- Frostick, A., A. Bollhöfer, D. Parry, N. Munksgaard, and K. Evans. 2008. "Radioactive and Radiogenic Isotopes in Sediments from Cooper Creek, Western Arnhem Land." *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (3): 468–82. doi:10.1016/j.jenvrad.2007.08.015.
- Gallagher, Donal, E. J. McGee, and P. I. Mitchell. 2006. "A Recent History of (super 14) C, (super 137) Cs, (super 210) Pb, and (super 241) Am Accumulation at Two Irish Peat Bog Sites; an East versus West Coast Comparison." *Radiocarbon* 43 (2B): 517–25. doi:10.2458/azu_js_rc.43.3883.
- Givelet, Nicolas, Gael Le Roux, Andriy Cheburkin, Bin Chen, Jutta Frank, Michael E. Goodsite, Heike Kempter, et al. 2004. "Suggested Protocol for Collecting, Handling and Preparing Peat Cores and Peat Samples for Physical, Chemical, Mineralogical and Isotopic analyses Presented as Part of the Archives of Environmental Contamination at the 6th International Symposium on Environmental Geochemistry, Edinburgh, Scotland, 7–11 September 2003." *Journal of Environmental Monitoring* 6 (5): 481. doi:10.1039/b401601g.
- Givelet, N., F. Roos-Barraclough, M. E. Goodsite, and W. Shotyk. 2003. "A 6,000-Years Record of Atmospheric Mercury Accumulation in the High Arctic from Peat Deposits on Bathurst Island, Nunavut, Canada." *Journal de Physique IV - Proceedings* 107: 4. doi:10.1051/jp4:20030361.
- Goldsmith, W.A., F.F. Haywood, and R.W. Legget. 1980. "Transport of Radon Which Diffuses from Uranium Mill Tailings." In *Natural Radiation Environment III*, 1548–1600. Washington D.C.: T.F. Gessel and W.M. Lowder.
- Gontier, G., G. Lumia, Y. Baudin-Jalant, P. Bouisset, and L. Foulquier. 1996. "Concentration En U-238 et Ra-226 (spéctrométrie Gamma) D'échantillons Prélevés Dans L'environnement Terrestre et Aquatique Du Site Minier de Bertholène." *Rapport interne 96/017 (I)*. IPSN.
- Grousset, F. E., C. R. Quétel, B. Thomas, O. F. X. Donard, C. E. Lambert, F. Guillard, and A. Monaco. 1995. "Anthropogenic vs. Lithogenic Origins of Trace Elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in Water Column Particles: Northwestern Mediterranean Sea." *Marine Chemistry* 48 (3–4): 291–310. doi:10.1016/0304-4203(94)00056-J.
- Hernandez, Laura, Anne Probst, Jean Luc Probst, and Erwin Ulrich. 2003. "Heavy Metal Distribution in Some French Forest Soils: Evidence for Atmospheric Contamination." *Science of the Total Environment* 312 (1): 195–219.
- Jackson, P.O., J.A. Glissmeyer, W.I. Enderlin, and K.B. Olsen. 1981. "Radon-222 Emission in Ventilation Air Exhausted from Underground Uranium Mines." In , 779–86. Colorado School of Mines, Golden, Colorado, USA: Gomez M.
- Kempter, H., and B. Frenzel. 2000. "The Impact of Early Mining and Smelting on the Local Tropospheric Aerosol Detected in Ombrotrophic Peat Bogs in the Harz, Germany." *Water, Air, and Soil Pollution* 121 (1-4): 93–108. doi:10.1023/A:1005253716497.
- Komárek, Michael, Vojtěch Ettler, Vladislav Chrástný, and Martin Mihaljevič. 2008. "Lead Isotopes in Environmental Sciences: A Review." *Environment International* 34 (4): 562–77. doi:10.1016/j.envint.2007.10.005.
- Krachler, Michael, Gael Le Roux, Bernd Kober, and William Shotyk. 2004. "Optimising Accuracy and Precision of Lead Isotope Measurement (206Pb, 207Pb, 208Pb) in Acid Digests of Peat with ICP-SMS Using Individual Mass Discrimination Correction." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19 (3): 354. doi:10.1039/b314956k.
- Krizman, M., and P. Stegnar. 1992. "Environmental Impact of the Zirovski VRH Uranium Mine on the Enhancement of Outdoor Radon Concentrations." *Radiation Protection Dosimetry* 45 (1/4): 723–28.
- Kyser, Kurt, Larry Lahusen, Garth Drever, Colin Dunn, Evelyne Leduc, and Don Chipley. 2015. "Using Pb Isotopes in Surface Media to Distinguish Anthropogenic Sources from Undercover

- Uranium Sources.” *Comptes Rendus Geoscience*. Accessed September 8. doi:10.1016/j.crte.2015.06.003.
- Lawrence, C.E. 2006. “Measurement of ²²²Rn Exhalation Rates and ²¹⁰Pb Deposition Rates in a Tropical Environment.” Queensland: Queensland University Technology.
- Le Roux, Gael, Dominik Weiss, John Grattan, Nicolas Givelet, Michael Krachler, Andriy Cheburkin, Nicole Rausch, Bernd Kober, and William Shotyk. 2004. “Identifying the Sources and Timing of Ancient and Medieval Atmospheric Lead Pollution in England Using a Peat Profile from Lindow Bog, Manchester.” *Electronic Supplementary Information (ESI) Available: Two Tables and Two Figures Showing Modelling of the Age?depth Relationship in Sediments and Pb Isotope Results*. See <http://www.rsc.org/suppdata/em/b4/b401500b/>.” *Journal of Environmental Monitoring* 6 (5): 502. doi:10.1039/b401500b.
- Le Roux, G., and W. A. Marshall. 2011. “Constructing Recent Peat Accumulation Chronologies Using Atmospheric Fall-out Radionuclides.” *Mires and Peat* 7 (1): e14.
- Lévêque, Marie-Hélène. 1990. *Contribution de La Géochronologie U-Pb à La Caractérisation Du Magmatisme Cadomien de La Partie Sud-Est Du Massif Central et Du Gisement D’uranium Associé de Bertholène*. Montpellier 2. <http://www.theses.fr/1990MON20080>.
- Libby, W.F. 1955. *Radiocarbon Dating* 2nd Ed. University of Chicago Press. Chicago, IL, USA.
- MacKenzie, A. B., E. M Logan, G. T Cook, and I. D Pulford. 1998. “A Historical Record of Atmospheric Depositional Fluxes of Contaminants in West-Central Scotland Derived from an Ombrotrophic Peat Core.” *Science of The Total Environment* 222 (3): 157–66. doi:10.1016/S0048-9697(98)00301-5.
- Martínez-Cortizas, A., X. Pontevedra-Pombal, J. C. Nóvoa Muñoz, and E. García-Rodeja. 1997. “Four Thousand Years of Atmospheric Pb, Cd and Zn Deposition Recorded by the Ombrotrophic Peat Bog of Penido Vello (Northwestern Spain).” *Water, Air, and Soil Pollution* 100 (3-4): 387–403. doi:10.1023/A:1018312223189.
- Martínez Cortizas, A., E. García-Rodeja, X. Pontevedra Pombal, J. C. Nóvoa Muñoz, D. Weiss, and A. Cheburkin. 2002. “Atmospheric Pb Deposition in Spain during the Last 4600 Years Recorded by Two Ombrotrophic Peat Bogs and Implications for the Use of Peat as Archive.” *Science of The Total Environment, Peat Bog Archives of Atmospheric Metal Deposition*, 292 (1–2): 33–44. doi:10.1016/S0048-9697(02)00031-1.
- Monna, Fabrice. 2011. “Cycle Biogéochimiques Des éléments Traces Métalliques Aux Interfaces de L’environnement.” *Habilitation à diriger les recherches*. Université de Bourgogne.
- Monna, Fabrice, Joël Lancelot, Ian W. Croudace, Andrew B. Cundy, and James T. Lewis. 1997. “Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas.” *Environmental Science & Technology* 31 (8): 2277–86.
- Mudd, Gavin M. 2008. “Radon Releases from Australian Uranium Mining and Milling Projects: Assessing the UNSCEAR Approach.” *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (2): 288–315. doi:10.1016/j.jenvrad.2007.08.001.
- Naucke, W. 1980. “Characterization of Peats by Their Components and the Reliability of the Determination of Individual Components.” In *Moor-Und Torfkunde*. K. G Tlib E. Schweizerbert’sche Verlagsbuchhandlung, 185–91.
- Nieminen, T. M., L. Ukonmaanaho, and W. Shotyk. 2002. “Enrichment of Cu, Ni, Zn, Pb and As in an Ombrotrophic Peat Bog near a Cu-Ni Smelter in Southwest Finland.” *Science of The Total Environment, Peat Bog Archives of Atmospheric Metal Deposition*, 292 (1–2): 81–89. doi:10.1016/S0048-9697(02)00028-1.
- Novák, Martin, Simon Emmanuel, Melanie A. Vile, Yigal Erel, Alain Véron, Tomáš Pačes, R. Kelman Wieder, et al. 2003. “Origin of Lead in Eight Central European Peat Bogs Determined from Isotope Ratios, Strengths, and Operation Times of Regional Pollution Sources.” *Environmental Science & Technology* 37 (3): 437–45. doi:10.1021/es0200387.
- Oldfield, F., P. G. Appleby, and R. W. Battarbee. 1978. “Alternative ²¹⁰Pb Dating: Results from the New Guinea Highlands and Lough Erne.” *Nature* 271 (5643): 339–42. doi:10.1038/271339a0.
- Petersson, H.B.L., L. Hallstadius, R. Hedvall, and E. Holm. 1988. “Radioecology in the Vicinity of Prospected Uranium Mining Sites in a Subarctic Environment.” *Journal of Environmental Radioactivity* 6: 25–40.

- Petersson, H.B.L., and J. Koperski. 1991. "Investigation of Aerial Dispersion of Radioactive Dust from an Open-Pit Uranium Mine by Passive Vinyl Collectors." *Health Physics* 60: 681–90.
- Pinera, T., and R. Pringent. 1990. "Comité D'instrumentation de Radioprotection et Centre Technique D'homologation de L'instrumentation de Radioprotection. Fiche de Synthèse: Limites de Détection." CEA.
- Rausch, Nicole, Tiina Nieminen, Liisa Ukonmaanaho, Gaël Le Roux, Michael Krachler, Andriy K. Cheburkin, Georges Bonani, and William Shotyk. 2005. "Comparison of Atmospheric Deposition of Copper, Nickel, Cobalt, Zinc, and Cadmium Recorded by Finnish Peat Cores with Monitoring Data and Emission Records." *Environmental Science & Technology* 39 (16): 5989–98. doi:10.1021/es050260m.
- Read, D., D. G. Bennett, P. J. Hooker, M. Ivanovich, G. Longworth, A. E. Milodowski, and D. J. Noy. 1993. "The Migration of Uranium into Peat-Rich Soils at Broubster, Caithness, Scotland, U.K." *Journal of Contaminant Hydrology, Chemistry and Migration of Actinides and Fission Products*, 13 (1–4): 291–308. doi:10.1016/0169-7722(93)90067-3.
- Reimer, Paula J., Michael G. L. Baillie, Edouard Bard, Alexandra Bayliss, J. Warren Beck, Paul G. Blackwell, Ramsey Christopher Bronk, et al. 2009. "IntCal09 and Marine09 Radiocarbon Age Calibration Curves, 0-50,000 Years Cal BP." <http://dspace.stir.ac.uk/handle/1893/19151>.
- Robbins, J.A. 1978. "Geochemical and Geophysical Applications of Radioactive Lead." In *Biogeochemistry of Lead in the Environment*, Elsevier Scientific, 285–393. Amsterdam: J.O. Nriagu.
- Roussiez, Vincent, Wolfgang Ludwig, Jean-Luc Probst, and André Monaco. 2005. "Background Levels of Heavy Metals in Surficial Sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): An Approach Based on ¹³³Cs Normalization and Lead Isotope Measurements." *Environmental Pollution* 138 (1): 167–77. doi:10.1016/j.envpol.2005.02.004.
- Schettler, Georg, and Rolf L. Romer. 1998. "Anthropogenic Influences on Pb/Al and Lead Isotope Signature in Annually Layered Holocene Maar Lake Sediments." *Applied Geochemistry* 13 (6): 787–97. doi:10.1016/S0883-2927(98)00010-9.
- Shearer, S.D., and C.W. Sill. 1969. "Evaluation of Atmospheric Radon Concentration in the Vicinity of Uranium Mill Tailings." *Health Physics* 17: 77–88.
- Shotyk, W., M. E. Goodsite, F. Roos-Barraclough, N. Givelet, G. Le Roux, D. Weiss, A. K. Cheburkin, et al. 2005. "Accumulation Rates and Predominant Atmospheric Sources of Natural and Anthropogenic Hg and Pb on the Faroe Islands." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (1): 1–17. doi:10.1016/j.gca.2004.06.011.
- Shotyk, William. 1996. "Peat Bog Archives of Atmospheric Metal Deposition: Geochemical Evaluation of Peat Profiles, Natural Variations in Metal Concentrations, and Metal Enrichment Factors." *Environmental Reviews* 4 (2): 149–83. doi:10.1139/a96-010.
- Shotyk, William, Andriy K. Cheburkin, Peter G. Appleby, Andreas Fankhauser, and Jan D. Kramers. 1996. "Two Thousand Years of Atmospheric Arsenic, Antimony, and Lead Deposition Recorded in an Ombrotrophic Peat Bog Profile, Jura Mountains, Switzerland." *Earth and Planetary Science Letters* 145 (1–4): E1–7. doi:10.1016/S0012-821X(96)00197-5.
- Shotyk, William, Michael Krachler, and Bin Chen. 2004. "Antimony in Recent, Ombrotrophic Peat from Switzerland and Scotland: Comparison with Natural Background Values (5,320 to 8,020 ¹⁴C Yr BP) and Implications for the Global Atmospheric Sb Cycle." *Global Biogeochemical Cycles* 18 (1): GB1016. doi:10.1029/2003GB002113.
- Shotyk, William, and Philipp Steinmann. 1994. "Pore-Water Indicators of Rainwater-Dominated versus Groundwater-Dominated Peat Bog Profiles (Jura Mountains, Switzerland)." *Chemical Geology* 116 (1–2): 137–46. doi:10.1016/0009-2541(94)90162-7.
- Shotyk, W., D. Weiss, A. K. Cheburkin, R. Frei, M. Gloor, J. D. Kramers, S. Reese, and W. O. van Der Knaap. 1998. "History of Atmospheric Lead Deposition Since 12,370 ¹⁴C Yr BP from a Peat Bog, Jura Mountains, Switzerland." *Science* 281 (5383): 1635–40.
- Shotyk, W., D. Weiss, J. D. Kramers, R. Frei, A. K. Cheburkin, M. Gloor, and S. Reese. 2001. "Geochemistry of the Peat Bog at Etang de La Gruère, Jura Mountains, Switzerland, and Its Record of Atmospheric Pb and Lithogenic Trace Metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12,370 ¹⁴C Yr BP." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (14): 2337–60. doi:10.1016/S0016-7037(01)00586-5.

- Taylor, R. E. 1997. "Radiocarbon Dating." In *Chronometric Dating in Archaeology*, edited by R. E. Taylor and Martin J. Aitken, 65–96. *Advances in Archaeological and Museum Science* 2. Springer US. http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4757-9694-0_3.
- Thomas, P. A. 2000. "Radionuclides in the Terrestrial Ecosystem near a Canadian Uranium Mill—part III: Atmospheric Deposition Rates (pilot Test)." *Health Physics* 78 (6): 633–40.
- Turetsky, Merritt R., Sturt W. Manning, and R. Kelman Wieder. 2004. "Dating Recent Peat Deposits." *Wetlands* 24 (2): 324–56. doi:10.1672/0277-5212(2004)024[0324:DRPD]2.0.CO;2.
- USNRC. 1980. "Vol. I, Final Generic Environmental Impact Statement on Uranium Milling, Project M-25." NUREG-0706. Washington D.C. USA. <http://pbadupws.nrc.gov/docs/ML0327/ML032751663.pdf#page=9&zoom=auto,-264,603>.
- Véron, Alain, Pascal Flament, Marie Laure Bertho, Laurent Alleman, Russell Flegal, and Bruno Hamelin. 1999. "Isotopic Evidence of Pollutant Lead Sources in Northwestern France." *Atmospheric Environment* 33 (20): 3377–88. doi:10.1016/S1352-2310(98)00376-8.
- Vile, Melanie A., R. Kelman Wieder, and Martin Novák. 1999. "Mobility of Pb in Sphagnum-Derived Peat." *Biogeochemistry* 45 (1): 35–52. doi:10.1007/BF00992872.
- Wan, G. J., H. N. Lee, E. Y. Wan, S. L. Wang, W. Yang, F. C. Wu, J. A. Chen, and C. S. Wang. 2008. "Analyses of ²¹⁰Pb Concentrations in Surface Air and in Rain Water at the Central Guizhou, China: ²¹⁰Pb CONCENTRATIONS IN SURFACE AIR AND IN RAIN WATER." *Tellus B* 60 (1): 32–41. doi:10.1111/j.1600-0889.2007.00316.x.
- Wang, Yuheng, Manon Fruttschi, Elena Suvorova, Vannapha Phrommavanh, Michael Descostes, Alfatih A. A. Osman, Gerhard Geipel, and Rizlan Bernier-Latmani. 2013. "Mobile uranium(IV)-Bearing Colloids in a Mining-Impacted Wetland." *Nature Communications* 4. doi:10.1038/ncomms3942.
- Weiss, Dominik, William Shotyk, Jan D. Kramers, and Marlies Gloor. 1999. "Sphagnum Mosses as Archives of Recent and Past Atmospheric Lead Deposition in Switzerland." *Atmospheric Environment* 33 (23): 3751–63. doi:10.1016/S1352-2310(99)00093-X.
- Yeghicheyan, Delphine, Cécile Bossy, Martine Bounnik Le Coz, Chantal Douchet, Guy Granier, Alexie Heimburger, Francois Lacan, et al. 2013. "A Compilation of Silicon, Rare Earth Element and Twenty-One Other Trace Element Concentrations in the Natural River Water Reference Material SLRS-5 (NRC-CNRC)." *Geostandards and Geoanalytical Research* 37 (4): 449–67. doi:10.1111/j.1751-908X.2013.00232.x.

VII- Tableaux

source		ALGADE				AREVA (Cadoret 2010, Corbrejaud 2013)											
lieu	measurement	1991	1992	1993	1994 ^a	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2013 ^a
mining area ^b 1999 = open pit 2000 = tailings 2001 = office 2002 = plant 2003 = underground mine	EAP* Rn-220	14	n.r. ****	18	18	30	11	14	18	20	13	20	18	17	20	23	19
	EAP Rn-222	59	n.r.	48	48	223	26	76	91	112	89	114	114	141	131	116	114
	radioactive particles**	< 1	n.r.	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 0.2
	dose rate E.E.***	420	n.r.	4440	4060	790	550	150	270	250	260	210	220	250	230	240	260
Bertholène village	EAP* Rn-220	25	16	25	15	17	16	15	15	15	11	13	13	10	10	11	7
	EAP Rn-222	37	29	37	36	50	44	52	40	47	40	47	41	55	46	50	34
	radioactive particles**	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 0.2
	dose rate E.E.***	200	160	200	80	80	90	90	130	70	80	80	60	130	82	90	100
background	EAP* Rn-220	n.r.	n.r.	n.r.	14	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	11
	EAP Rn-222	n.r.	n.r.	n.r.	37	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	22
	radioactive particles**	n.r.	n.r.	n.r.	< 1	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	< 0.3
	dose rate E.E.***	n.r.	n.r.	n.r.	150	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	140

* E.A.P. = inhaled potential alpha energy (nJ.m⁻³)

** en mBq.m⁻³

*** E.E. = external exposure (nGy.h⁻¹)

**** n.r. = not available

^a background = Palanges massif (outside the mining influence) in 1994 and Agen d'Aveyron in 2013

^b dates indicate the different measurement areas on the Bertholène mine. Since 2004, measurements are performed at the mine entrance only.

Tableau 1 : Suivi des émissions atmosphériques de radon et de particules radioactives dans l'environnement de la mine de Bertholène de 1991 à 2013.

Table 1: Monitoring of the atmospheric emissions of radon and radioactive particles in the environment of the Bertholène mine (1991-2013).

Depth	density	Ca	Al	Ti	Fe	Mn	Ba	Zn	Co	Cu	As	Pb	V	La	U	Th	Ni	Pb – 206 Pb – 207	Pb – 208 Pb – 206		
cm	g.cm ⁻³	g.kg ⁻¹						mg.kg ⁻¹													
0,9	0,02	2,3	1,1	0,1	0,6	0,4	0,1	54,3	0,3	6,8	0,3	2,1	1,5	1,2	0,2	0,4	2,3	1.166 ^a	2.103 ^a		
2,3	0,03	3,3	2,8	0,1	1,4	0,4	0,1	51,3	0,5	6,7	0,6	3,4	3,3	2,8	0,2	0,9	2,9	1.169 ^a	2.102 ^a		
3,4	0,04	3,2	2,0	0,1	1,4	0,6	0,1	47,3	0,6	6,1	0,5	4,5	2,6	2,1	0,2	0,4	2,5	1.162 ^a	2.087 ^a		
4,6	0,05	3,8	2,4	0,1	1,9	1,0	0,5	101,2	1,5	12,1	0,9	7,9	3,5	5,7	0,5	1,1	4,1	1.164 ^a	2.102 ^a		
5,8	0,06	4,7	4,8	0,2	6,2	3,5	1,0	161,4	5,4	28,6	2,1	15,3	5,4	17,2	1,4	2,4	9,5	1.157 ^a	2.108 ^a		
6,9	0,07	4,2	8,3	0,2	21,9	8,1	0,9	166,0	22,2	38,6	4,3	23,4	9,2	22,5	1,6	3,2	15,6	1.155 ^b	2.110 ^b		
7,9	0,10	2,9	11,9	0,5	23,6	6,7	1,2	182,4	28,3	54,9	6,4	50,3	16,3	35,2	2,6	6,0	19,2	n.m.	n.m.		
9,2	0,16	1,7	38,8	0,9	26,8	0,7	0,6	90,4	6,1	59,9	10,2	90,6	23,2	60,4	4,2	14,4	14,3	1.162 ^c	2.114 ^c		
10,5	0,19	1,8	34,1	1,0	28,4	0,7	0,7	99,6	7,5	51,8	11,3	96,8	22,1	56,5	3,8	14,0	20,0	1.162 ^a	2.105 ^a		
11,9	0,18	2,0	24,2	0,5	16,9	0,4	0,5	79,5	4,6	31,2	7,4	69,9	11,5	25,3	2,0	6,3	19,6	1.162 ^a	2.106 ^a		
13,4	0,12	2,3	8,9	0,3	14,2	0,4	0,4	67,1	3,2	23,1	6,1	62,8	7,1	8,7	1,0	2,3	10,2	n.m	n.m		
14,9	0,11	2,6	11,2	0,3	14,9	0,4	0,3	52,5	2,8	13,8	4,7	40,4	8,2	7,3	1,0	2,3	8,1	1.169 ^a	2.105 ^a		
16,3	0,11	2,7	13,1	0,6	9,7	0,1	0,7	73,9	2,2	31,1	6,8	43,1	19,5	17,8	2,1	4,8	12,8	n.m.	n.m.		
17,8	0,12	2,4	21,8	0,6	8,1	0,1	0,4	37,3	1,1	23,9	4,2	23,2	12,5	18,7	1,9	7,0	8,9	1.185 ^d	2.082 ^d		
19,3	0,15	1,9	29,5	0,9	7,5	0,1	0,5	37,1	1,5	26,6	4,2	26,3	16,8	23,5	2,5	9,8	16,9	n.m.	n.m.		
20,8	0,28	0,8	45,7	1,4	6,4	0,1	0,5	46,4	1,3	30,1	3,1	30,0	20,9	28,4	3,1	16,4	21,7	1.187 ^d	2.088 ^d		
22,7	0,24	1,1	50,6	1,6	6,0	0,1	0,6	50,2	1,2	25,1	3,0	35,5	21,0	29,1	3,0	16,1	14,6	n.m.	n.m.		
24,9	0,14	1,8	32,8	1,3	5,3	0,1	0,6	40,7	1,3	31,8	4,3	24,9	22,4	27,9	3,3	12,7	16,2	1.191 ^a	2.084 ^a		
27,1	0,12	2,0	26,2	0,8	6,5	0,1	0,5	30,3	1,0	26,4	3,2	17,7	15,3	20,3	2,6	8,9	8,4	n.m.	n.m.		
29,4	0,11	2,3	17,4	0,5	7,5	0,1	0,5	27,3	1,1	35,9	3,3	13,0	12,2	17,3	2,6	5,7	7,9	n.m.	n.m.		
31,5	0,11	2,4	15,6	0,4	3,9	0,0	0,4	20,5	0,8	21,3	2,0	9,9	7,7	13,0	1,5	3,9	5,4	1.189 ^a	2.086 ^a		

33,5	0,13	1,7	27,9	0,9	4,5	0,0	0,5	30,4	0,9	24,7	2,8	14,1	12,7	25,1	2,8	8,8	9,2	n.m.	n.m.
35,4	0,14	1,8	28,6	0,9	4,2	0,1	0,5	30,4	1,1	32,7	2,7	18,2	14,6	32,7	3,6	10,8	14,8	1.192 ^a	2.086 ^a
37,1	0,16	2,0	25,7	0,8	4,2	0,1	0,5	28,8	1,0	32,0	2,5	19,7	13,8	29,8	3,5	8,2	10,1	n.m.	n.m.
39,2	0,18	1,6	34,1	1,2	5,3	0,1	0,6	37,7	1,3	47,2	3,2	23,6	18,5	43,2	5,4	13,0	15,9	n.m.	n.m.
45,6	0,12	2,2	30,2	0,8	5,2	0,0	0,6	36,2	1,1	56,5	3,5	18,6	17,2	43,8	5,1	10,7	9,0	1.191 ^a	2.087 ^a
50,4	0,18	1,7	42,7	1,1	5,0	0,1	0,5	38,3	1,0	79,4	3,9	25,2	22,3	50,5	7,5	14,7	8,9	1.191 ^a	2.084 ^a
60,0	0,08	1,6	31,9	0,8	3,7	0,0	0,5	36,6	1,2	114,0	4,6	27,8	28,3	48,8	8,9	15,4	9,2	1.192 ^d	2.086 ^d
62,6	0,07	2,1	42,9	1,0	5,2	0,1	0,5	42,6	1,1	107,5	3,8	29,0	28,7	54,8	9,1	16,4	8,7	1.192 ^a	2.090 ^a
64,9	0,14	2,0	38,3	0,9	4,4	0,1	0,5	34,9	1,0	88,8	4,0	23,9	25,0	54,0	7,4	14,0	9,3	n.m.	n.m.
67,1	0,10	1,9	31,4	0,7	3,8	0,0	0,5	36,1	1,1	110,6	4,2	20,1	26,1	44,5	7,6	12,7	9,6	n.m.	n.m.
69,4	0,12	2,1	44,6	1,1	5,0	0,1	0,6	45,8	1,3	106,5	5,0	25,4	30,9	63,4	9,6	17,9	12,0	n.m.	n.m.
71,3	0,22	2,0	38,1	0,8	4,6	0,1	0,5	45,8	1,1	91,8	4,2	17,3	23,2	53,4	8,3	14,6	8,5	1.194 ^a	2.100 ^a
72,6	0,11	1,8	31,0	0,6	3,6	0,0	0,4	37,3	0,9	120,2	4,3	16,8	26,7	45,7	8,5	11,9	13,2	n.m.	n.m.
74,5	0,11	2,0	40,3	1,3	4,9	0,0	0,7	66,2	1,7	246,1	8,3	33,8	65,0	93,7	18,0	27,4	15,8	n.m.	n.m.
76,6	0,12	2,1	46,0	1,2	5,9	0,1	0,7	63,2	1,6	189,0	6,5	30,1	45,8	83,3	16,2	27,0	10,9	1.192 ^a	2.088 ^a
78,6	0,12	1,9	36,2	0,8	4,0	0,0	0,5	39,2	1,1	122,8	4,8	32,5	26,2	56,5	9,2	15,8	8,2	n.m.	n.m.
83,5	0,16	1,6	52,1	1,2	5,8	0,1	0,6	50,3	1,2	119,8	5,7	29,6	36,7	69,9	10,8	21,7	8,3	n.m.	n.m.
86,1	0,17	1,5	56,4	1,5	6,4	0,1	0,7	59,4	1,3	141,4	6,2	36,0	39,8	79,5	12,8	26,8	9,1	1.188 ^a	2.091 ^a
93,8	0,28	1,4	61,8	2,0	7,0	0,1	0,8	70,9	1,4	210,0	7,4	43,1	43,4	70,5	15,9	26,9	11,1	n.m.	n.m.
99,1	0,21	1,3	59,9	1,8	7,1	0,1	0,7	65,7	1,4	233,0	7,0	36,7	43,9	102,2	16,6	32,7	10,1	1.197 ^a	2.076 ^a

^a Uncertainties of the Pb-206/Pb-207 and Pb-208/Pb-206 isotopic ratios are 0.003 and 0.008 respectively.

^b Uncertainties of the Pb-206/Pb-207 and Pb-208/Pb-206 isotopic ratios are 0.002 and 0.007 respectively.

^c Uncertainties of the Pb-206/Pb-207 and Pb-208/Pb-206 isotopic ratios are 0.004 and 0.005 respectively.

^d Uncertainties of the Pb-206/Pb-207 and Pb-208/Pb-206 isotopic ratios are 0.001 and 0.002 respectively.

Tableau 2: Concentrations des éléments majeurs et des éléments traces métalliques et rapports isotopiques du plomb mesurés le long du profil de tourbe de la Source Captée.

Table 2: Concentrations of major and trace elements and lead isotopic ratios measured along the Source Captée peat core.

VIII- Figures

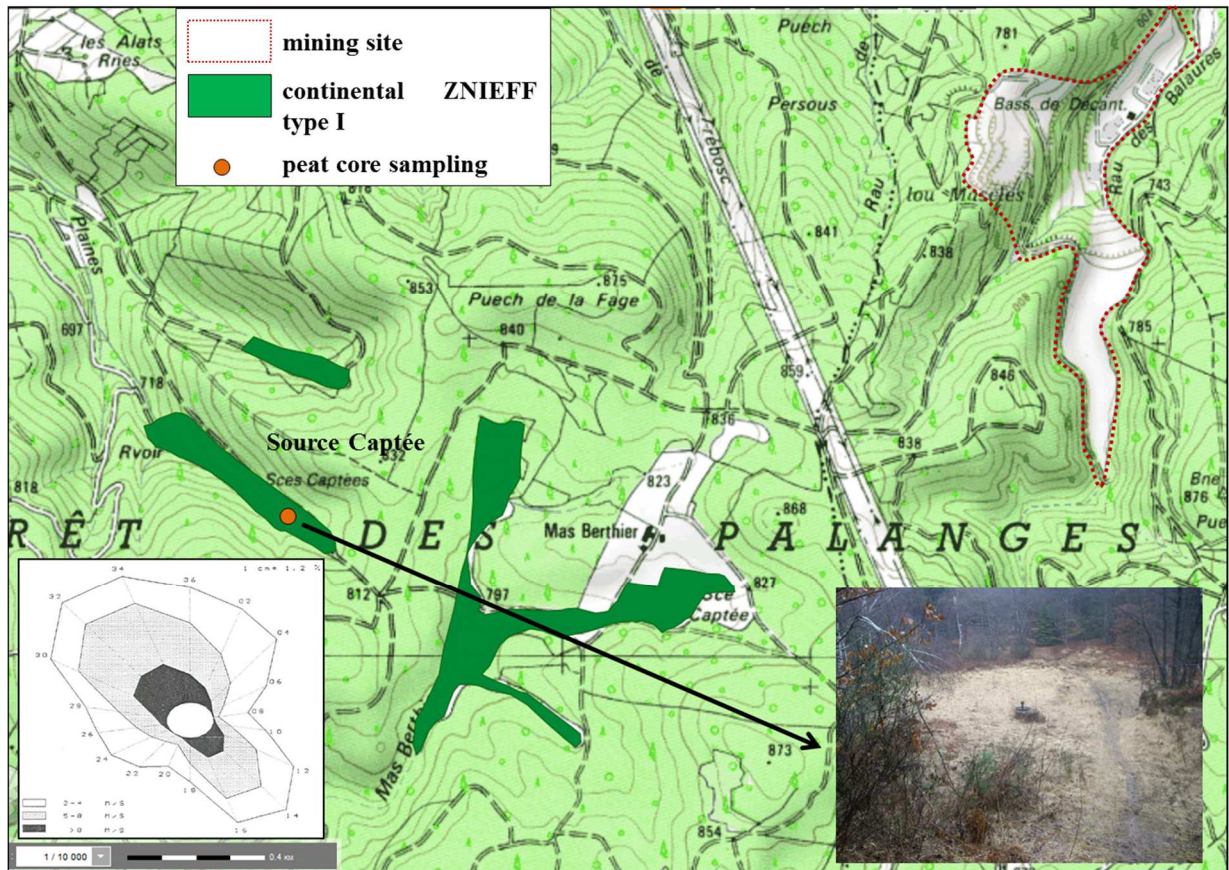


Figure 1 : Localisation des zones humides du massif des Palanges et du profil de tourbe prélevé

Figure 1: Location of the Palanges wetlands and of the peat core sampled.

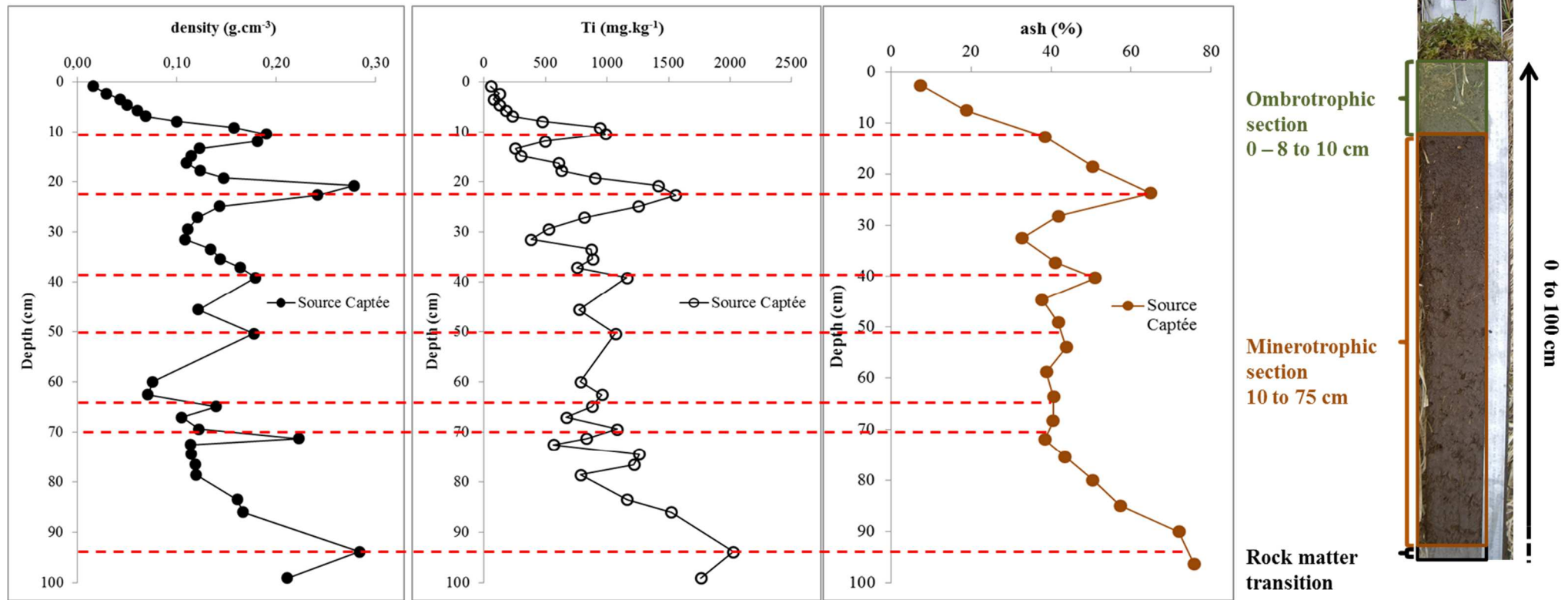


Figure 2: Densité, teneur en cendres et concentration en titane mesurées le long de la carotte de tourbe de la Source Captée.

Figure 2: Variation of the density, of the percentage of ashes and of the Ti concentration with depth, recorded in the peat core of Source Captée.

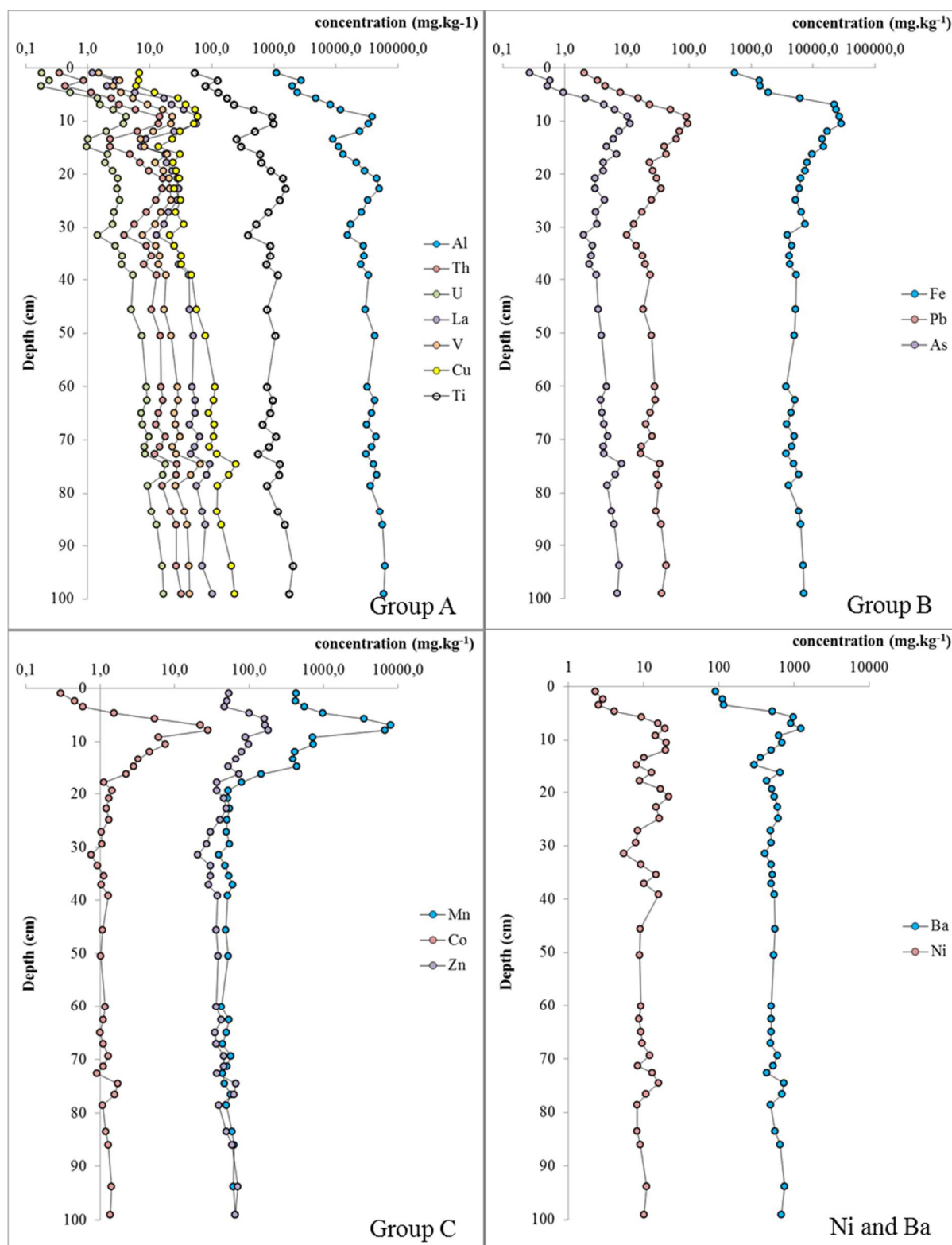


Figure 3: Variations des concentrations totales (mg.kg⁻¹) des éléments des groupes A, B, C, du nickel et du baryum avec la profondeur.

Figure 3: Variations with depth of the total concentrations (mg.kg⁻¹) of the groups A, B, C, and of the nickel and barium.

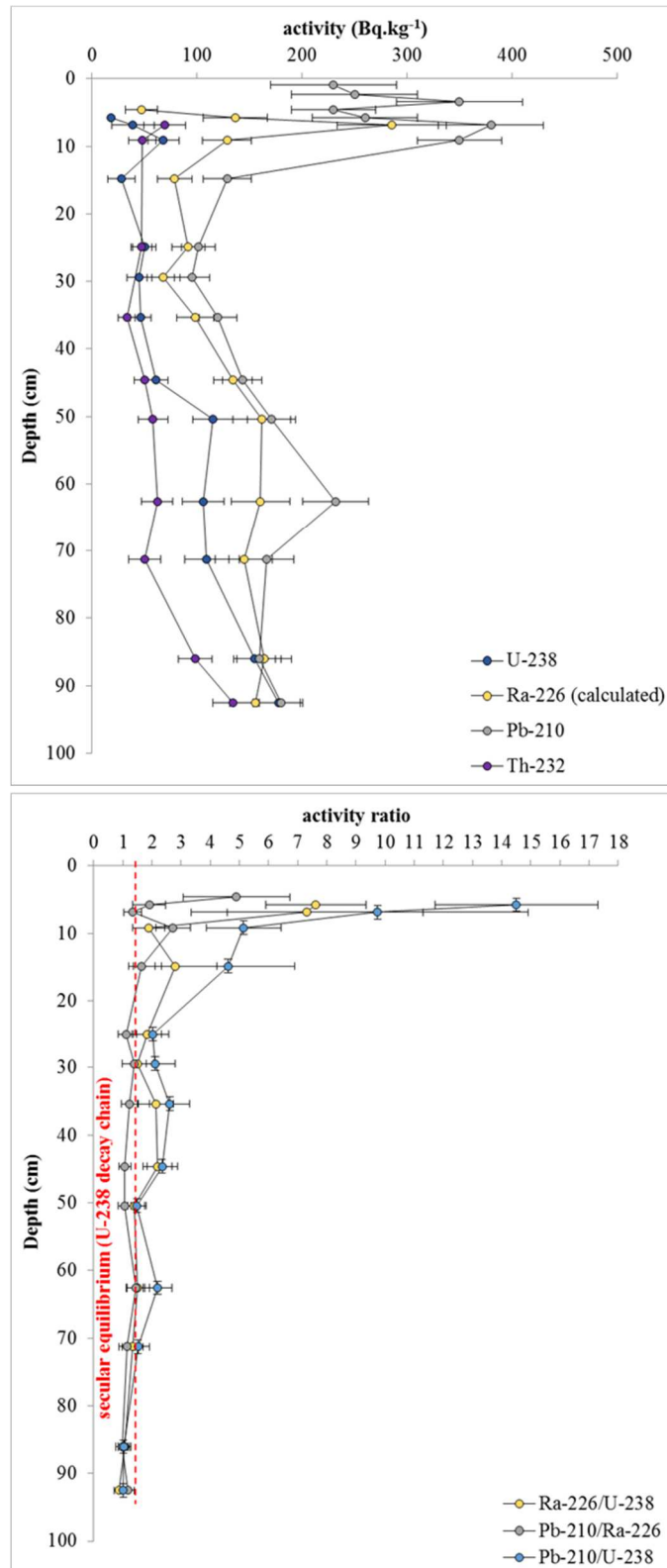


Figure 4: Variations des activités (Bq.kg⁻¹) et des rapports d'activités des radionucléides de la chaîne de l'U-238 et du Th-232 avec la profondeur.

Figure 4: Variations with depth of the activities (Bq.kg⁻¹) and the activity ratios of the radionuclides of the U-Th decay chain.

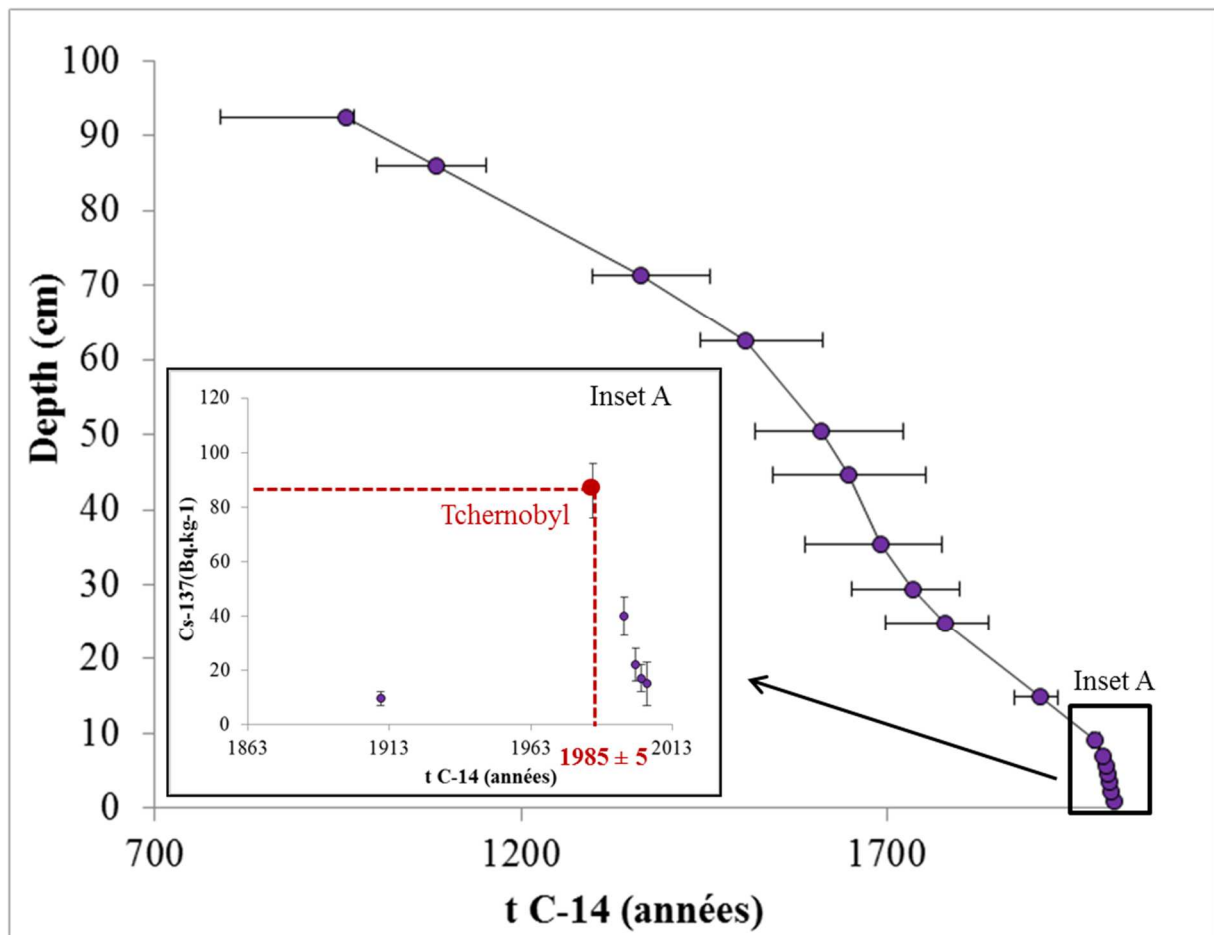


Figure 5: Modèle d'âge radiocarbone et bomb pulse de la tourbière de la source Captée. L'encart A présente les activités du Cs-137 en fonction du temps dans la tranche 0-10 cm et le pic d'activité associé à l'accident de Tchernobyl, situé entre 7 et 9 cm de profondeur.

Figure 5: C14 age model in function of depth. The inset A shows the Cs-137 activities with depth for the 0-10 cm peat section. Inputs of atmospheric Cs-137 associated with Chernobyl are located from 7 to 9 cm of depth.

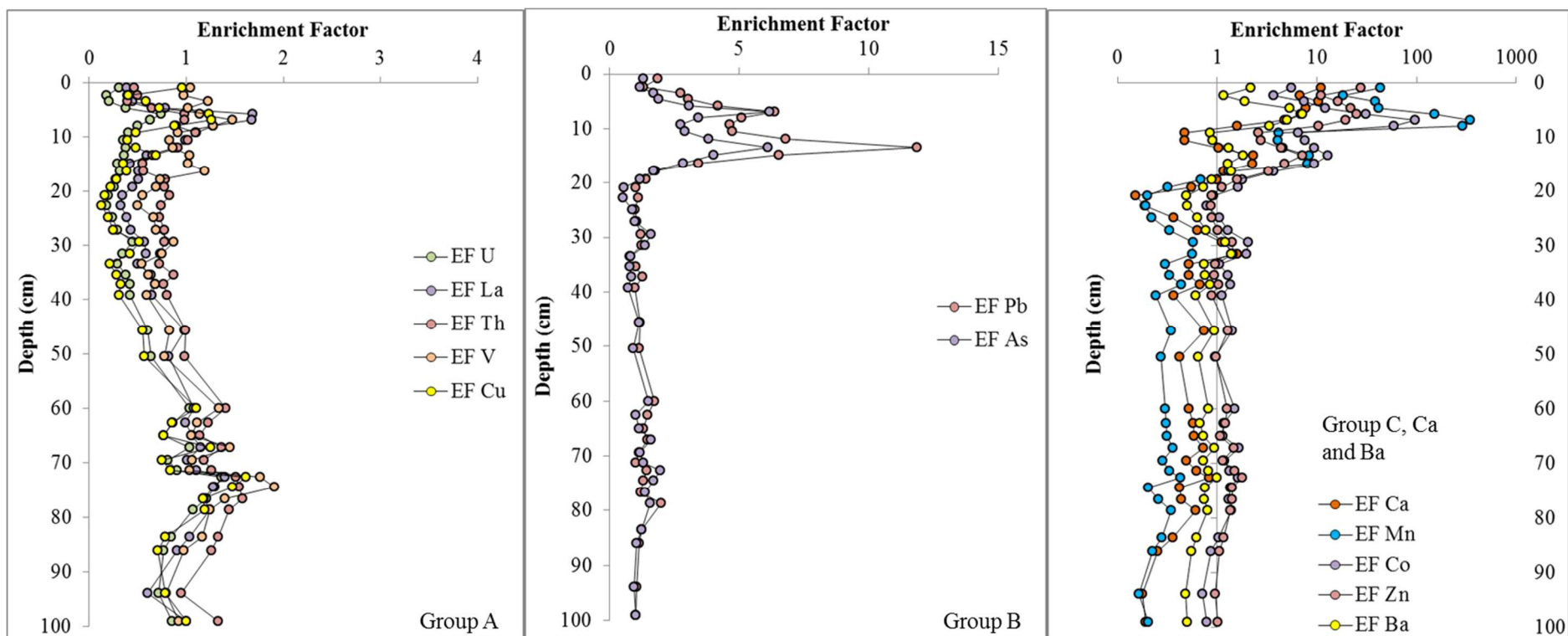


Figure 6: Variation du Facteur d'Enrichissement des éléments du groupe A, du groupe B, du groupe C, du calcium et du baryum le long de la carotte de tourbe de la Source Captée.

Figure 6: Enrichment Factor calculations of U, Th, V, La and Cu (group A), of Pb and As (group B), of Mn, Co and Zn (group C) and of calcium and barium in function of depth in the Source Captée peat core.

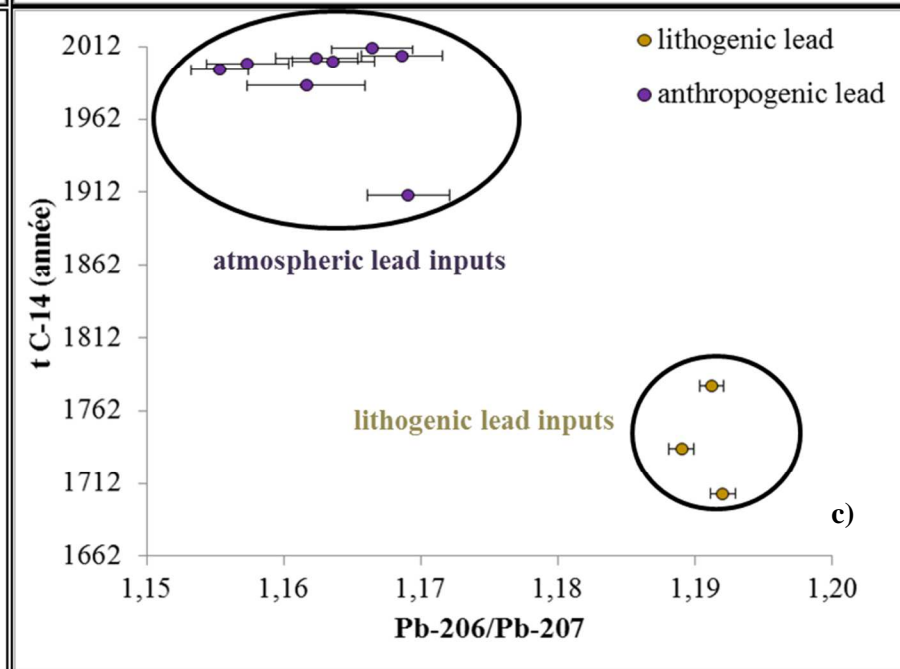
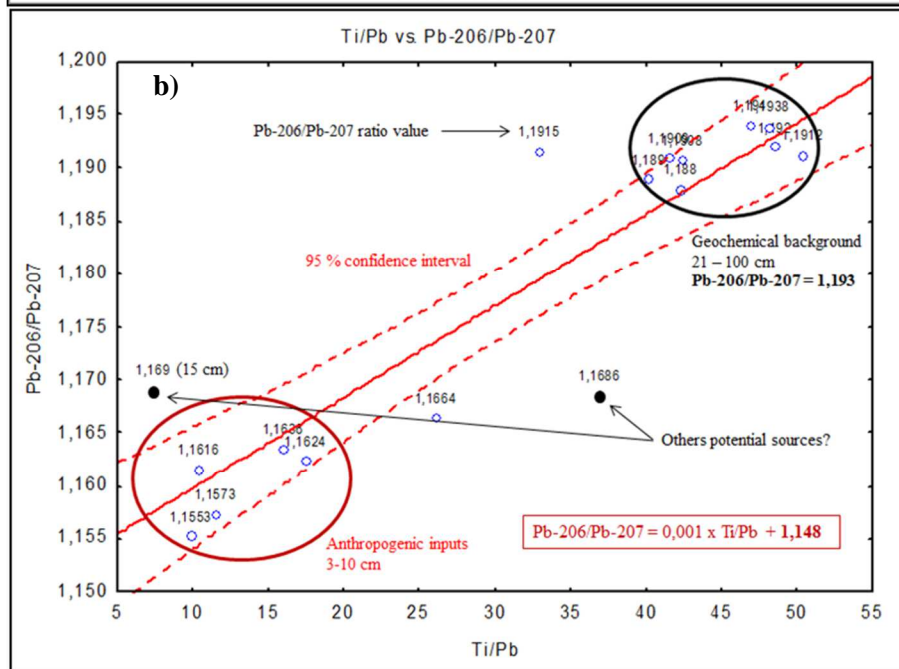
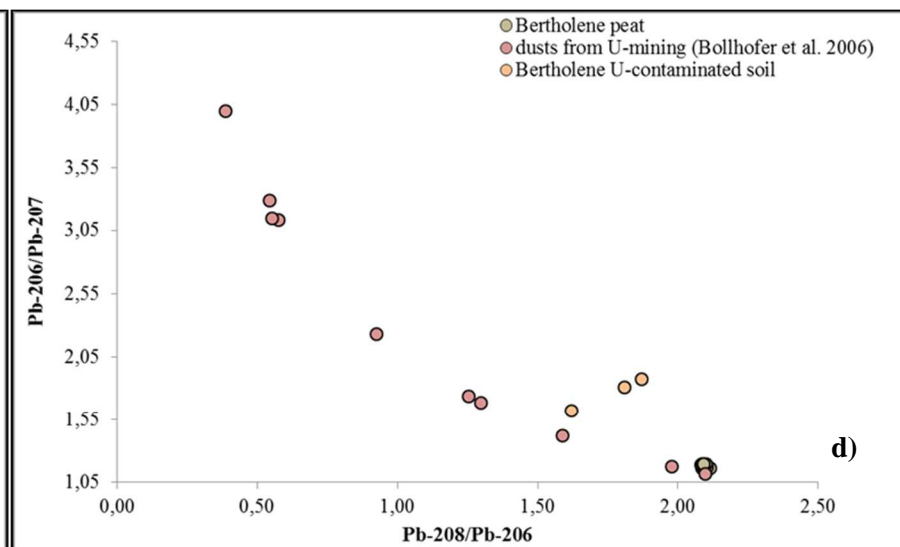
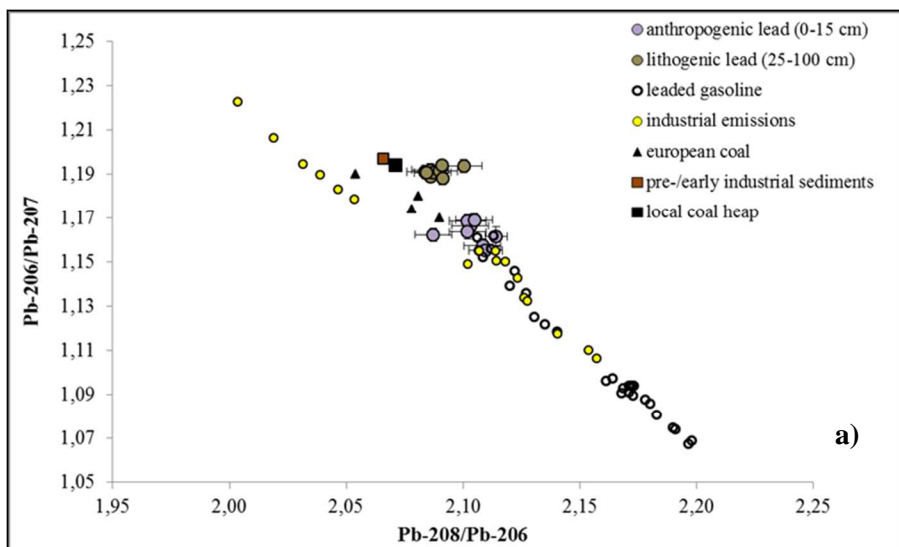


Figure 7 :

7a) Comparaison des rapports Pb-206/Pb-207 et Pb-208/Pb-206 de la tourbière et des sédiments préindustriels (Elbaz-Poulichet *et al.* 1986), de l'essence plombée (Chow *et al.* 1975, Alleman 1997, Monna *et al.* 1997, Bollhöfer and Rosman 2001), des émissions industrielles (Monna *et al.* 1997, Véron *et al.* 1999), et de la combustion du charbon (Walraven *et al.* 1997, Weiss *et al.* 1999, Díaz-Somoano *et al.* 2009);

7b) Identification du rapport Pb-206/Pb-207 de la source anthropique de plomb pour la tranche 3-10 cm de profondeur de la tourbière

7c) Chronologie de la contamination en plomb

7d) Comparaison des rapports Pb-206/Pb-207 et Pb-208/Pb-206 de la tourbière et des valeurs mesurées dans les sols contaminés de Bertholène ou dans les aérosols issus de l'exploitation minière de l'uranium (Bollhöfer *et al.* 2006).

Figure 7:

7a) Comparison of the lead isotope ratios of the peat core, of the pre/early industrial sediments (Elbaz-Poulichet *et al.* 1986), of gasoline (Chow *et al.* 1975, Alleman 1997, Monna *et al.* 1997, Bollhöfer and Rosman 2001), of the industrial emissions (Monna *et al.* 1997, Véron *et al.* 1999) and of the coal burning (Walraven *et al.* 1997, Weiss *et al.* 1999, Díaz-Somoano *et al.* 2009).

7b) Plot of the Ti/Pb vs Pb-206/Pb-207 ratios.

7c) Chronology of the lead contamination

7d) Comparison of the lead isotope ratios of the peat core, of the U-contaminated soils and of the dusts from uranium mining (Bollhöfer *et al.* 2006).

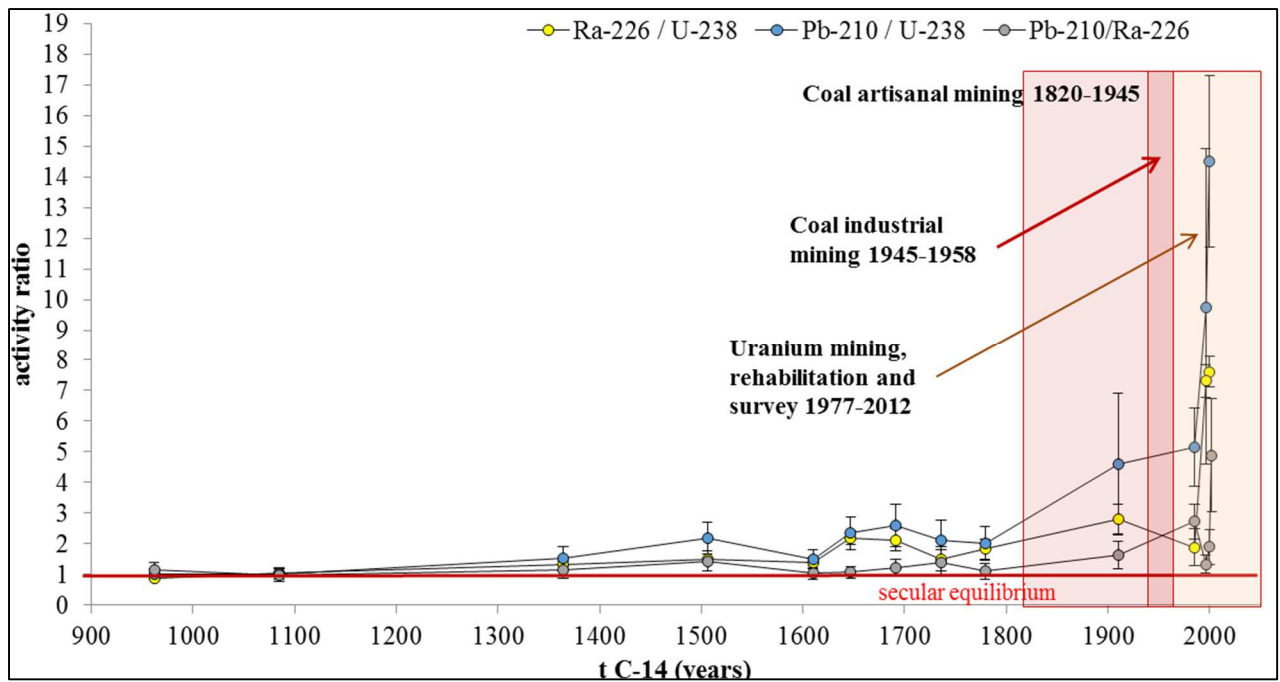


Figure 8: Variations des rapports d'activités Ra-226/U-238, Pb-210/U-238 et Pb-210/Ra-226 de la tourbière en fonction du temps.

Figure 8: Variations in function of time of the Ra-226/U-238, Pb-210/U-238 and Pb-210/Ra-226 activity ratios.

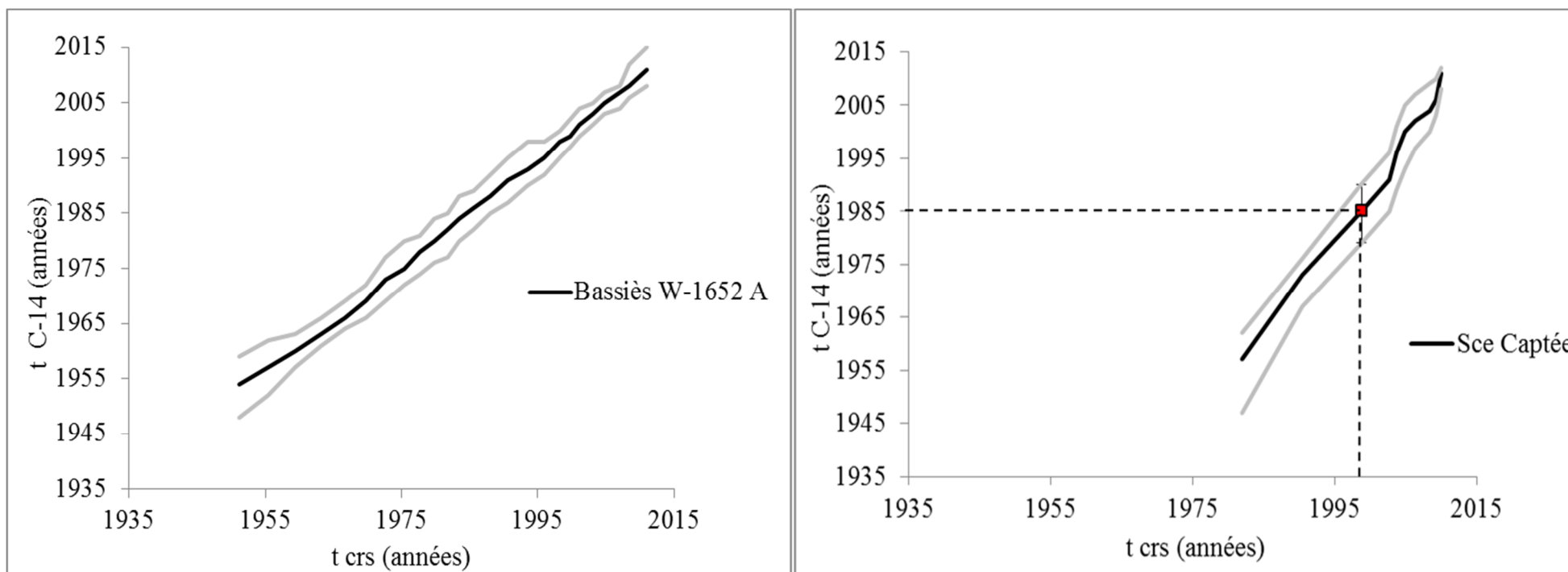


Figure 9: Comparaison entre le modèle d'âge CRS Pb-210 calculé à partir de l'inventaire total et les âges radiocarbones pour la période post 1950 dans la tourbière W 1652 A (Pyrénées Ariégeoises, substratum granitique) et dans la tourbière de la Source Captée.

Figure 9: Comparison between the CRS Pb-210 age model (from the total Pb-210 inventory) and the radiocarbon ages (after 1950) in the W 1652 A (French Pyrenees) and the Source Captée peat cores.

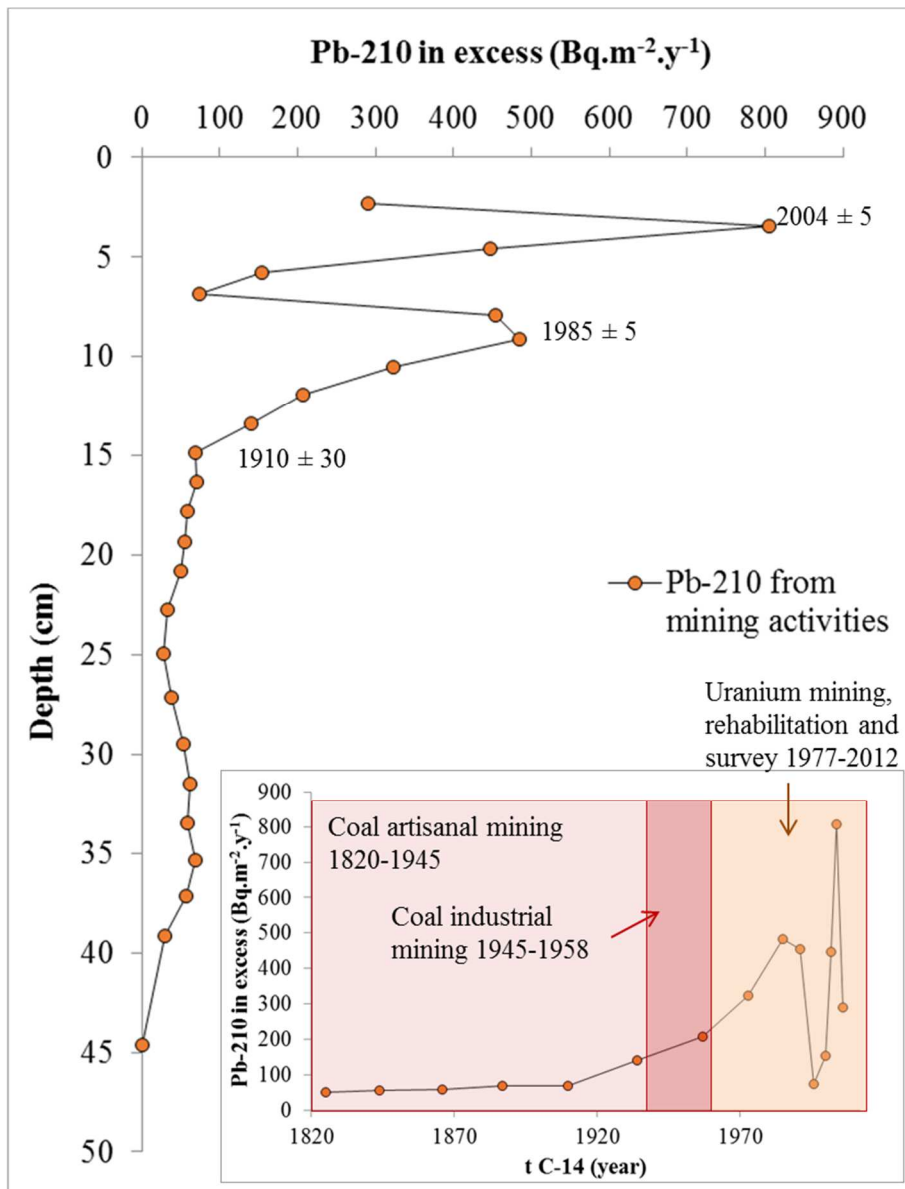


Figure 10: Variations du flux de Pb-210 en excès, potentiellement généré par l'activité minière, en fonction du temps et de la profondeur, dans la tourbière de la Source Captée et comparaison avec les périodes d'activités minières.

Figure 10: Variations in function of time and depth of the excess of the Pb-210 flux from mining activity in the Source Captée peat core and comparison with coal and uranium mining periods.

IX- Annexes

Annexe 1: Corrélations statistiques

	P	Al	Fe	Mn	S	Ba	La	Pb	Th	U	Ti	V	Co	Ni	Cu	Zn	As
Ca	-0.16	-0.78	0.11	0.64	-0.13	0.12	-0.51	-0.27	-0.65	-0.47	-0.76	-0.53	0.42	-0.32	-0.38	0.61	-0.33
P		0.58	0.10	0.07	0.59	0.40	0.76	0.22	0.63	0.73	0.40	0.65	0.11	0.04	0.72	0.11	0.45
Al			-0.07	-0.39	0.19	0.27	0.85	0.27	0.94	0.79	0.94	0.82	-0.27	0.32	0.71	-0.30	0.47
Fe				0.53	-0.01	0.47	0.05	0.83	-0.09	-0.19	-0.05	-0.06	0.71	0.57	-0.12	0.62	0.70
Mn					-0.15	0.60	-0.18	0.08	-0.31	-0.26	-0.35	-0.25	0.93	0.25	-0.17	0.86	0.03
S						0.09	0.37	0.09	0.22	0.40	0.00	0.39	-0.06	0.06	0.40	-0.22	0.32
Ba							0.42	0.35	0.34	0.30	0.34	0.38	0.66	0.58	0.34	0.69	0.49
La								0.32	0.95	0.94	0.76	0.93	0.06	0.25	0.92	-0.03	0.62
Pb									0.24	0.11	0.27	0.24	0.32	0.59	0.15	0.35	0.88
Th										0.93	0.90	0.94	-0.21	0.26	0.88	-0.17	0.53
U											0.72	0.95	-0.19	0.07	0.98	-0.13	0.47
Ti												0.78	-0.23	0.40	0.65	-0.23	0.45
V													-0.13	0.27	0.93	-0.10	0.59
Co														0.43	-0.10	0.83	0.27
Ni															0.07	0.31	0.57
Cu																-0.03	0.51
Zn																	0.29
As																	

Black = no significant

Blue = significant with $p < 0.05$

Orange = significant with $p < 0.01$

Red = significant with $p < 0.0001$

Tableau A1 : Coefficients de corrélation des concentrations totales le long du profil de tourbe (0-100 cm)

Tableau A1: Linear Pearson correlation coefficients of the total concentrations, depending on the depth (0-100 cm)

	P	Al	Fe	Mn	S	Ba	La	Pb	Th	U	Ti	V	Co	Ni	Cu	Zn	As
Ca	0.10	-0.63	-0.35	-0.36	0.63	-0.33	-0.15	-0.62	-0.43	-0.11	-0.70	-0.18	-0.33	-0.57	-0.09	-0.44	-0.16
P		0.55	-0.00	0.31	0.52	0.31	0.78	0.42	0.60	0.74	0.21	0.60	0.26	-0.37	0.70	0.48	0.61
Al			0.49	0.68	-0.28	0.74	0.75	0.89	0.89	0.70	0.89	0.69	0.62	0.21	0.64	0.88	0.69
Fe				0.69	-0.58	0.56	0.22	0.43	0.43	0.22	0.63	0.25	0.45	0.12	0.19	0.50	0.32
Mn					-0.43	0.59	0.47	0.56	0.58	0.39	0.68	0.34	0.44	0.05	0.32	0.57	0.39
S						-0.26	0.26	-0.25	-0.05	0.29	-0.58	0.21	-0.10	-0.37	0.32	-0.13	0.18
Ba							0.72	0.77	0.85	0.73	0.85	0.79	0.91	0.32	0.68	0.91	0.81
La								0.70	0.93	0.97	0.56	0.91	0.68	-0.02	0.93	0.84	0.91
Pb									0.86	0.70	0.87	0.74	0.73	0.28	0.66	0.86	0.73
Th										0.91	0.80	0.91	0.80	0.17	0.87	0.96	0.90
U											0.54	0.95	0.70	-0.04	0.98	0.86	0.95
Ti												0.59	0.72	0.42	0.49	0.85	0.61
V													0.81	0.16	0.94	0.89	0.96
Co														0.50	0.66	0.85	0.78
Ni															-0.05	0.26	0.05
Cu																0.82	0.95
Zn																	0.89
As																	

Black = no significant

Blue = significant with $p < 0.05$

Orange = significant with $p < 0.01$

Red = significant with $p < 0.0001$

Tableau A2 : Coefficients de corrélation des concentrations totales entre 21 et 100 cm de profondeur.

Tableau A2: Linear Pearson correlation coefficients of the total concentrations in the 21-100 cm depth interval.

n = 41	EF Al	EF Mn	EF Ba	EF La	EF Pb	EF Th	EF U	EF V	EF Co	EF Cu	EF Zn	EF As
EF Ca	-0.54	0.35	0.63	-0.08	0.22	-0.51	-0.28	0.19	0.30	0.15	0.92	0.23
EF Al		-0.25	-0.38	0.45	-0.02	0.68	0.58	0.25	-0.17	0.34	-0.52	0.02
EF Mn			0.73	0.48	0.40	-0.09	-0.03	0.30	0.98	0.31	0.59	0.58
EF Ba				0.41	0.43	-0.21	-0.07	0.26	0.70	0.31	0.84	0.53
EF La					0.15	0.74	0.76	0.68	0.48	0.80	0.15	0.34
EF Pb						-0.24	-0.21	0.18	0.51	0.06	0.36	0.94
EF Th							0.92	0.55	-0.08	0.69	-0.40	-0.13
EF U								0.74	-0.04	0.86	-0.20	-0.07
EF V									0.30	0.89	0.25	0.36
EF Co										0.29	0.55	0.70
EF Cu											0.27	0.24
EF Zn												0.41

Black = no significant

Blue = significant with $p < 0.05$

Orange = significant with $p < 0.01$

Red = significant with $p < 0.0001$

Tableau A3 : Coefficients de corrélation des facteurs d'enrichissement entre 0 et 100 cm de profondeur.

Tableau A3: Linear Pearson correlation coefficients of Enrichment Factors along the Source Captée peat core (0-100 cm).

Annexe 2 : Isotopie du plomb

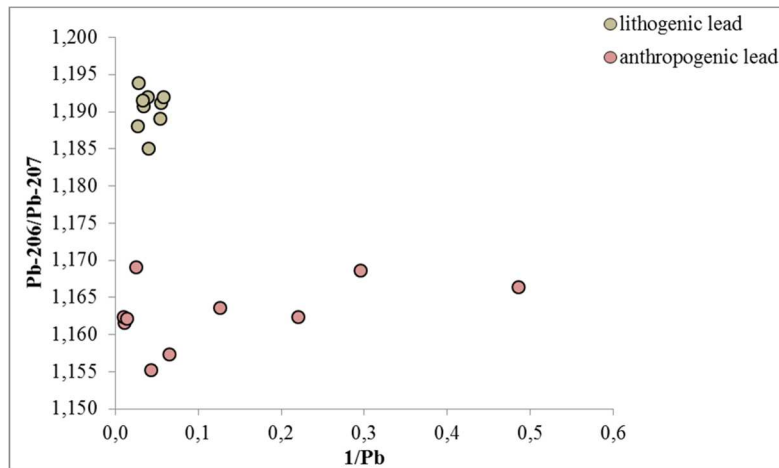


Figure A1: Rapport Pb-206/Pb-207 en fonction de 1/Pb des échantillons de tourbe

Figure A1: *Pb-206/Pb-207 vs 1/Pb ratios in the peat samples*

- Quantification des contributions respectives de chaque source de plomb

Dans un modèle de mélange binaire faisant intervenir une source naturelle – le fond géochimique – et une source anthropique de plomb, deux outils géochimiques peuvent être utilisés pour calculer les contributions de chacune des sources mis en jeu : (1) la méthode isotopique et (2) la méthode géochimique (N'Guessan *et al.* 2009).

(1) Pour chaque échantillon impacté, la contribution de la source anthropique potentielle est calculée directement à partir du rapport isotopique Pb-206/Pb-207 de l'échantillon total, de la source naturelle et de la source anthropique selon l'équation (1).

$$\text{Pb anthropogenic (\%)} = \frac{\frac{206\text{Pb}}{207\text{Pb}}_{\text{sample}} - \frac{206\text{Pb}}{207\text{Pb}}_{\text{natural}}}{\frac{206\text{Pb}}{207\text{Pb}}_{\text{anthropogenic}} - \frac{206\text{Pb}}{207\text{Pb}}_{\text{natural}}} \times 100 \quad (1)$$

(2) Cette approche consiste à mesurer la concentration totale du plomb d'un échantillon. La discrimination origine anthropique vs origine naturelle est effectuée grâce à la normalisation par un élément lithophile – ici le titane – dépourvu d'origine anthropique (Grousset *et al.* 1995, Martínez-Cortizas *et al.* 1997, Schettler and Romer 1998). Celle-ci repose sur l'hypothèse d'une relation de proportionnalité existant entre les métaux géogènes comme le plomb et les éléments lithophiles, en conditions naturelles. Cette relation a été vérifiée pour le plomb (voir chapitre 6) et le titane est immobile le long du profil de tourbe. Quand le rapport Pb/Ti en conditions naturelles – correspondant ici au rapport Pb/Ti de l'orthogneiss des Palanges, qui est le faciès lithologique dominant de la zone dans laquelle le profil de tourbe a été prélevé – est connu, on peut alors calculer la

contribution de la source anthropique soustrayant la part de plomb d'origine naturelle, estimée à partir de la teneur en Ti et de la concentration totale du Pb (équation 2).

$$Pb_{\text{anthropogenic}} = Pb_{\text{total}} - Ti \times \left[\frac{Pb}{Ti} \right]_{\text{natural}} \quad (2)$$

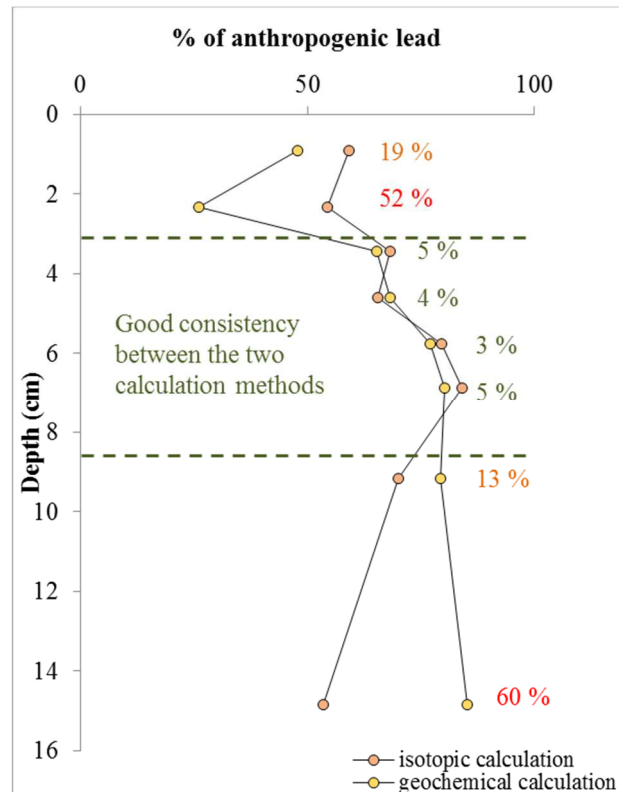


Figure A2: Evolution du % de plomb anthropique calculé selon la méthode isotopique et la méthode géochimique avec la profondeur dans la partie supérieure la tourbière (0-16 cm). Les valeurs correspondent aux pourcentages de différence entre les deux méthodes, pour chaque point de mesure.

Figure A2: Percentage of anthropogenic lead – calculated from both isotopical (1) and (2) geochemical methods – in function of depth in the peat core of Source Captée. The values are the percentage difference between the two methods for each measurement point.

Pour les points de mesure situés entre 3 et 9 cm de profondeur environ, il existe une bonne concordance entre le calcul géochimique et le calcul isotopique puisque le pourcentage de différence entre les deux types de valeurs est inférieur ou égal à 13 %. Pour les profondeurs 0.9 cm, 2.3 cm et 15 cm, les deux méthodes de calcul fournissent des résultats très différents – les pourcentages d'erreur étant de 19 %, 52 % et 60 % respectivement. Le calcul isotopique tend à sur- ou sous-estimer l'apport de plomb anthropique par rapport au calcul géochimique, dépendamment du point de mesure. Cela semble confirmer la présence d'autres sources de plomb pour ces profondeurs.

Annexe 3: Activités des radionucléides

Depth	C-14 age (95 %)	Pb-210 age (crs)	Cs-137	Ac-228	Th-234	Ra-226 calculated	Pb-210	Pb-210 unsupported
cm	year		Bq.kg ⁻¹					
0.9	2011 (2012-2008)	2010	<LD	<LD	<LD	<LD	230 ± 60	230
2.3	2006 (2010-2003)	2009	<LD	<LD	<LD	<LD	250 ± 60	250
3.4	2004 (2009-2000)	2008	15 ± 8	<LD	<LD	<LD	350 ± 60	350
4.6	2002 (2007-1997)	2006	17 ± 5	<LD	<LD	47 ± 16	230 ± 40	183
5.8	2000 (2005-1993)	2005	22 ± 6	<LD	17.9	137 ± 31	260 ± 50	124
6.9	1996 (2001-1989)	2004	40 ± 7	69 ± 20	39 ± 20	286 ± 52	380 ± 50	95
9.2	1985 (1990-1979)	1998.8	86 ± 10	48 ± 13	68 ± 15	129 ± 23	350 ± 40	222
14.9	1910 (1933-1875)	1966.6	9.5 ± 2.6	<LD	28 ± 13	79 ± 16	129 ± 23	51
24.9	1779 (1838-1699)	1943.2	1.7 ± 0.9	47 ± 10	50 ± 11	92 ± 16	101 ± 16	10
29.4	1736 (1799-1652)	1936.1	<LD	<LD	45 ± 12	68 ± 16	95 ± 17	27
35.4	1691 (1775-1588)	1910	<LD	33 ± 8	46 ± 10	98 ± 18	120 ± 18	22
44.6	1647 (1752-1543)		<LD	50 ± 10	61 ± 11	134 ± 18	143 ± 19	9
50.4	1610 (1722-1519)		<LD	58 ± 14	115 ± 19	162 ± 28	171 ± 23	10
62.6	1506 (1613-1446)		<LD	62 ± 15	106 ± 20	161 ± 28	232 ± 31	72
71.3	1364 (1458-1297)		<LD	50 ± 15	109 ± 21	145 ± 27	166 ± 26	22
86.1	1085 (1153-1003)		<LD	98 ± 16	155 ± 20	164 ± 26	159 ± 21	-5
92.5	962 (973-790)		<LD	134 ± 19	178 ± 20	156 ± 24	180 ± 21	25

Tableau A4: Activités des radionucléides et âges C-14 et P-210 (crs) déterminés pour les profondeurs de tourbe analysées.

Tableau A4: Radionuclide activities and C-14 and Pb-210 (crs) ages along the Source Captée peat core.

Conclusions générales

L'ensemble des travaux effectués durant la thèse sont synthétisés dans le tableau 1. La conclusion générale proposée reprend et prolonge l'ensemble des résultats selon deux thématiques, donnant lieu à deux paragraphes distincts. Le premier paragraphe propose un modèle conceptuel de la contamination de l'environnement par le site minier de Bertholène et présente un bilan des sources potentielles et des transferts. Le second paragraphe propose un bilan des méthodes engagées sur le thème de la localisation des accumulations des contaminants.

1 Synthèse de l'ensemble des résultats acquis au cours des travaux de thèse

Questions scientifiques	Approches de la thèse	Données de la littérature	Réponses de la thèse
⇒ Où sont localisées les accumulations de radionucléides en aval des sites miniers ?	Mise au point d'une méthodologie permettant la localisation rapide et des accumulations, applicable à tous les sites miniers.	<ul style="list-style-type: none"> ● Importance des zones humides : tourbières (Moulin 2008, Wang <i>et al.</i> 2013), terres de berges (Barth <i>et al.</i> 1998, Michel <i>et al.</i> 2005, GEP 2010, Bister <i>et al.</i> 2015) et sédiments (GEP 2010). ● Echantillonnage ± mesure du débit de dose ou du nombre de coups. Cartographie : échelle du kilomètre (Vandenhove <i>et al.</i> 2006, Bollhöfer <i>et al.</i> 2006, 2014). 	⇒ Rôle de rétention majeur des zones inondables proximales situées sur les berges des rivières, en aval du site minier. ⇒ Couplage de la spectrométrie gamma mobile et fixe : <ul style="list-style-type: none"> - MARCASSIN + spectrométrie gamma <i>in situ</i> fixe = échelle du m² au km² - échantillonnage = échelle du cm au μm
⇒ Quelles sont les contaminations en ETM associées ? ⇒ Quelles sont leurs intensités ?	Identification et quantification des contaminations en éléments traces métalliques de l'environnement, associées à l'extraction minière de l'uranium.	<ul style="list-style-type: none"> ● Contamination dépendante de la composition du minerai et des processus de traitements appliqués (en général U, As, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb et REE). ● Contamination extrêmement variable dépendante : <ul style="list-style-type: none"> - des caractéristiques géomorphologiques, géologiques et géochimiques du site et du minerai 	⇒ Contamination principale en U, Ba, S et REE moyennes ⇒ Contamination modérée en Mn, Co, Cu, As, Ni, Zn et REE légères et lourdes ⇒ Pas de contamination en Pb (a priori) et V

		<ul style="list-style-type: none"> - des traitements du minerai passés - de l'existence d'un processus de traitement des rejets miniers actuels (drainage miniers acides, eaux d'exhaure). • Facteur d'enrichissement variant entre 1 et > 65 (Bermudez <i>et al.</i> 2010) 	
<p>⇒ Quelles sont les sources des contaminants dans l'environnement des sites miniers ?</p>	<p>✓ Identification des sources de contaminants par l'utilisation de traceurs radiologiques et géochimiques adaptés</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Utilisation des rapport isotopique du plomb : Pb-206/Pb-207 et Pb-208/Pb-206 dans les échantillons totaux (Bollhöfer and Martin 2003, 2006 ; Frostick <i>et al.</i> 2008, 2011). • Utilisation des déséquilibres Ra-226/U-238, Pb-210/Ra-226 et du rapport Ra-228/U-238 (Michel <i>et al.</i> 2005, Bister <i>et al.</i> 2015). 	<p>⇒ Utilisation des rapports Pb-206/Pb-207 et Pb-208/Pb-206 : apport de plomb radiogénique mobile (extraction séquentielle)</p> <p>⇒ Utilisation des déséquilibres de la chaîne de l'U-238 : Ra-226/U-238 et Th-230/Ra-226</p> <p>⇒ Traceurs à envisager : U-234/U-238 et REE</p> <p>⇒ Marquage radiologique des échantillons contaminés + traçage des sources</p>
<p>⇒ Quelles est la mobilité et la bio-disponibilité des contaminants ?</p> <p>⇒ Quels sont les risques de relargage et de transfert potentiels dans la biosphère ?</p>	<p>✓ Caractérisation minéralogique et géochimique des contaminants.</p> <p>✓ Estimation de leur mobilité à travers des protocoles d'extractions chimiques. Caractérisation des transferts à la végétation.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Identification du rôle important des micro- à nano-aggrégats argiles-oxydes (Fe, Mn) à la surface des minéraux, dans le piégeage des radionucléides (Jové Colon <i>et al.</i> 2006, Wang <i>et al.</i> 2013). Présence de précipités (oxydes d'uranium, silicates Ca-U) potentiels (Roh <i>et al.</i> 2000). Difficultés dans l'observation directe des phases porteuses des radionucléides (Arey <i>et al.</i> 1999). • Utilisation des extractions séquentielles (Schultz <i>et al.</i> 1998) pour localiser uranium/radium/thorium et identifier leur disponibilité potentielle. • Facteurs de transfert d'U-238, Th-230 et Ra- 	<p>⇒ Aucune phase porteuse des radionucléides identifiée directement mais 3 hypothèses:</p> <ul style="list-style-type: none"> - micro- à nano-aggrégats argiles-oxydes (Fe, Mn) à la surface des minéraux : pièges des isotopes de U + Th-230 - barytine → piège du Ra-226 - rôle d'une phase carbonatée Fe-Mn non identifiée (cf extraction Leleyter et Probst 1999) ? <p>⇒ Mobilité de l'uranium variable en fonction des procédures d'extraction séquentielle mais globalement uranium localisée dans les fractions mobiles (acido-soluble et oxydes amorphes). Risque de relargage en cas de</p>

		226 indépendants du substrat et de la zone d'étude. Transfert préférentiel de Ra-226 à la végétation (similarité avec Ca et Ba) (Vera Tome <i>et al.</i> 2003)	variation du pH ou des paramètres rédox. ⇒ Absence de modification significative du coefficient de transfert à la végétation.
⇒ Quels sont les conséquences de l'extraction minière de l'uranium dans l'atmosphère ? Sur l'émission de poussières ? Sur l'émission de radon ?	✓ Identification et analyse des émissions atmosphériques en provenance de la mine dans une tourbière.	<ul style="list-style-type: none"> • Emission de poussières radioactives caractérisées par la présence de Pb radiogénique (Bollhöfer <i>et al.</i> 2006) et un rapport U-238/Ra-226 à l'équilibre ou enrichi en U-238 (Thomas 2000, Fernandes <i>et al.</i> 2006). • Augmentation des émissions de Rn-222 autour du site minier (1 km à 3 km) (Shearer and Sill 1969, Goldsmith <i>et al.</i> 1980, Krizman <i>et al.</i> 1992). • Augmentation des émissions de Pb-210 mais flux dans l'environnement proximal du site minier peu étudié (Petersson and Koperski 1991, Lawrence 2006). 	⇒ Absence de preuve incontestable de l'apport de poussières radioactives dans la tourbière lors de la période d'exploitation de la mine. ⇒ Augmentation de l'inventaire total en Pb-210 atmosphérique potentiellement générée par l'augmentation des émissions de Rn-222. ⇒ Rajeunissement du modèle d'âge CRS Pb-210 probablement lié aux émissions minières. ⇒ Impact potentiel de la mine de charbon (spécifique au site de Bertholène).

Tableau 1 : Synthèse des travaux de thèse

Table 1: Summary of the main results acquired during this study.

2 Modèle conceptuel de la contamination de l'environnement par l'ancien site minier uranifère de Bertholène

2.1 Bilan des sources potentielles et des transferts à l'environnement

Deux grandes voies de contamination ont été identifiées (figures 7-1 et 7-2):

- La voie aquatique, via le ruisseau des Balaures, qui influence l'environnement en aval du site minier et permet le transfert des radionucléides et des éléments traces

métalliques depuis les rejets liquides jusqu'à la zone d'accumulation. Les transferts des contaminants peuvent être effectués sous forme particulaire et/ou dissoute.

- La voie atmosphérique. Dans le cadre de ce travail de thèse, il s'agit essentiellement de la désintégration du Rn-222 dans l'atmosphère qui induit une augmentation du Pb-210 en excès, à la fois dans les tourbières environnantes (cette étude) et dans les mousses terrestres (Gontier *et al.* 1996), via des dépôts secs et/ou humides. La contamination par des poussières radioactives émises à partir de la mine d'uranium peut être suspectée, à partir de l'étude de Gontier *et al.* (1996), mais n'a pas été mise en évidence dans le cadre de ce travail de thèse, du fait notamment de l'absence d'isotopes radiogéniques du Pb dans la tourbière.

La voie aquatique apparait comme le mode de transfert principal des radionucléides (excepté pour le Rn-222 et éventuellement le Pb-210) et des éléments traces métalliques (figure 7-2 encart A).

Le flux actuel de métaux totaux (incluant l'uranium) rejeté en aval du site minier – estimé à 875 kg.an⁻¹ – est plus faible que la quantité émise lors de la période d'activité de la mine, en particulier durant la période 1980-1985, puisque l'unité de traitement des eaux n'a été installée qu'à partir de 1985. Une estimation de l'impact environnemental d'un site minier, basée uniquement sur l'analyse de sédiments de rivière ou de ruisseaux, est inadaptée puisque ces sédiments constituent un « instantané » des rejets miniers, en particulier pour des granulométries sableuses et en l'absence de zone de sédimentation (GEP 2010) (figure 7-2). Ceci est illustré par les déséquilibres de la chaîne de l'U-238 et les rapports isotopiques du plomb, des sédiments aval du site de Bertholène. L'échantillonnage de zones d'accumulations potentielles aquatiques (lacs/sédiments) ou terrestres (zones humides) doit donc être privilégié.

Le mode de transport des contaminants n'a pas été étudié directement au cours de ce travail¹.
². Toutefois, l'analyse des eaux du ruisseau des Balaures et la comparaison des concentrations amont/aval, montre que l'uranium est essentiellement transporté par voie dissoute – correspondant ici à la fraction < 0.22 µm – en cohérence avec les bilans annuels réalisés par AREVA, qui mesurent la fraction dissoute et la fraction particulaire. Le radium semble

¹ Voir Introduction générale.

² Voir chapitre 5, § 2.3 pour la discussion sur le transfert des éléments traces métalliques.

principalement transféré par voie soluble dans le ruisseau – pour des activités mesurées au point de rejet variant entre 0.01 - 0.3 Bq.l⁻¹ entre 1990-1994 et en 2013 – même si des valeurs d’activité de Ra-226 insoluble peuvent être ponctuellement supérieures (ALGADE 1994, Corbrejaud 2013). Le sulfate de barium est l’un des pièges potentiels du radium, puisque la précipitation de ces particules se produirait en aval du site minier, avant un dépôt dans les sédiments et dans le sol de la zone inondable. Pour le Th-230, du fait du pH proche de la neutralité des eaux du ruisseau, de l’insolubilité du thorium et de son affinité pour la fraction colloïdale ou particulaire, on pourrait supposer que son transfert est lié à cette phase. Toutefois la présence en solution d’ions phosphates, chlorures, nitrates ou encore carbonates – générés par les réactifs utilisés pour le traitement du minerai et des eaux d’exhaure – a pu potentiellement augmenter la solubilité et faciliter la migration de ce radionucléide (Langmuir and Herman 1980). L’utilisation de logiciels de modélisation géochimique (comme WATEQ4F ou PHREEQC) est à envisager pour déterminer la spéciation des radionucléides et des ETM dans l’eau du ruisseau.

En ce qui concerne le plomb radiogénique (Pb-206 et Pb-207), l’analyse de la fraction dissoute montre que cet élément n’est pas transféré en aval de la mine suivant cette voie¹. Les rapports isotopiques du plomb de la fraction acido-soluble des sédiments aval ne sont pas radiogéniques, ce qui pourrait suggérer qu’actuellement, il n’y a plus d’apports de plomb radiogénique en provenance de la mine. L’analyse isotopique de la fraction particulaire doit être réalisée afin de confirmer cette hypothèse.

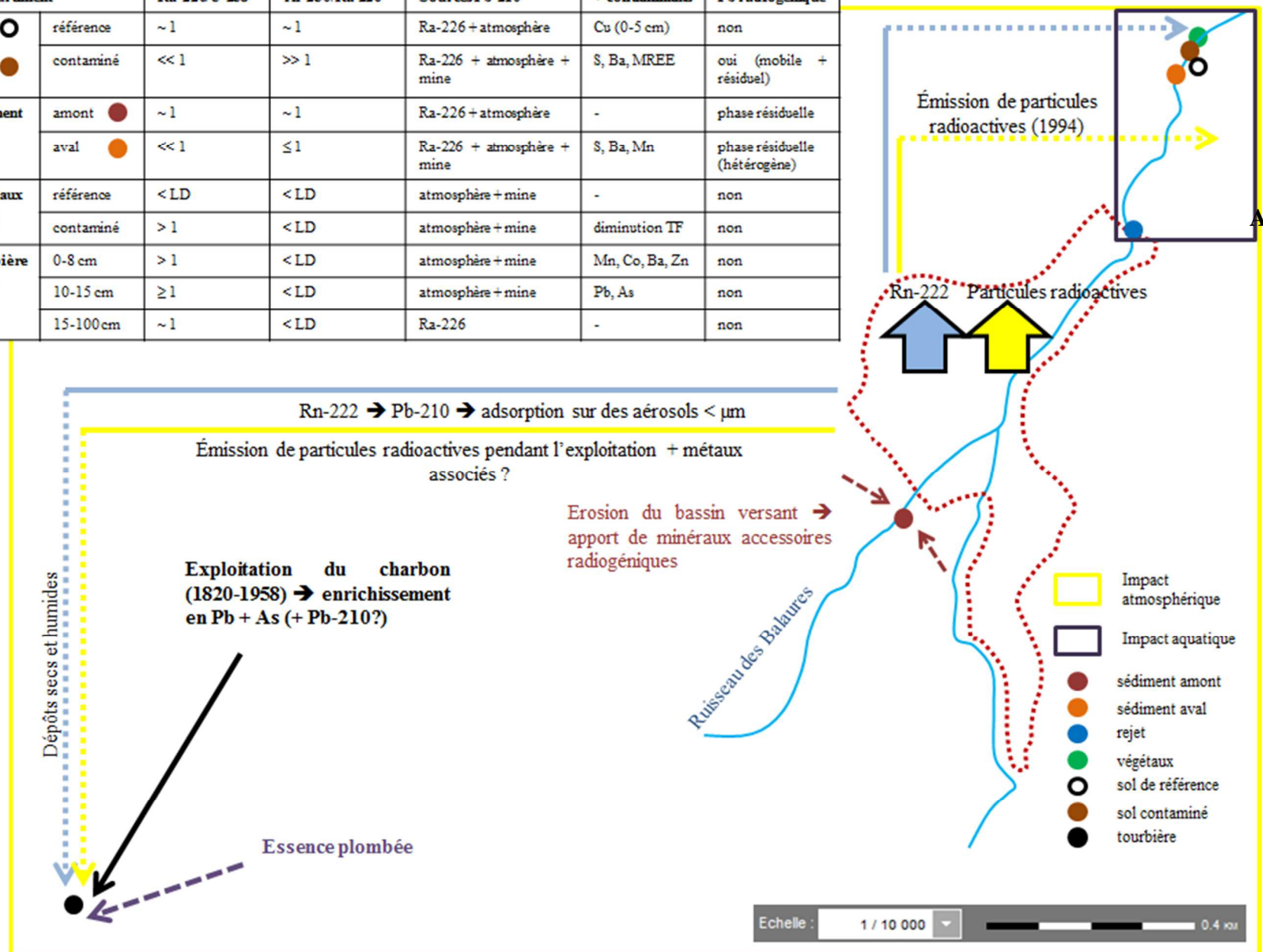
La contamination générée par l’exploitation de la mine d’uranium concerne l’uranium et, dans une moindre mesure, ses descendants. Le principal risque environnemental identifié par cette étude correspond à un scénario de diminution du pH et/ou du potentiel d’oxydo-réduction dans la zone d’accumulation, entraînant un relargage majeur d’uranium et de radium dans le ruisseau des Balaures.

Figure 7-1 : Modèle conceptuel du transfert et de l’accumulation des radionucléides et des ETM à partir des sources potentielles, à l’issu du travail de thèse mené dans l’environnement de l’ancien site minier de Bertholène.

Figure 7-1: Conceptual scheme illustrating both transfer and accumulation mechanisms of radionuclides and trace elements, around the former uranium mine of Bertholène.

¹ Voir chapitre 5, § 1.

compartiment		Ra-226/U-238	Th-230/Ra-226	Sources Pb-210	+ contaminants	Pb radiogénique
Sol	référence	~1	~1	Ra-226 + atmosphère	Cu (0-5 cm)	non
	contaminé	<< 1	>> 1	Ra-226 + atmosphère + mine	S, Ba, MREE	oui (mobile + résiduel)
Sédiment	amont	~1	~1	Ra-226 + atmosphère	-	phase résiduelle
	aval	<< 1	≤ 1	Ra-226 + atmosphère + mine	S, Ba, Mn	phase résiduelle (hétérogène)
Végétaux	référence	< LD	< LD	atmosphère + mine	-	non
	contaminé	> 1	< LD	atmosphère + mine	diminution TF	non
Tourbière	0-8 cm	> 1	< LD	atmosphère + mine	Mn, Co, Ba, Zn	non
	10-15 cm	≥ 1	< LD	atmosphère + mine	Pb, As	non
	15-100 cm	~1	< LD	Ra-226	-	non



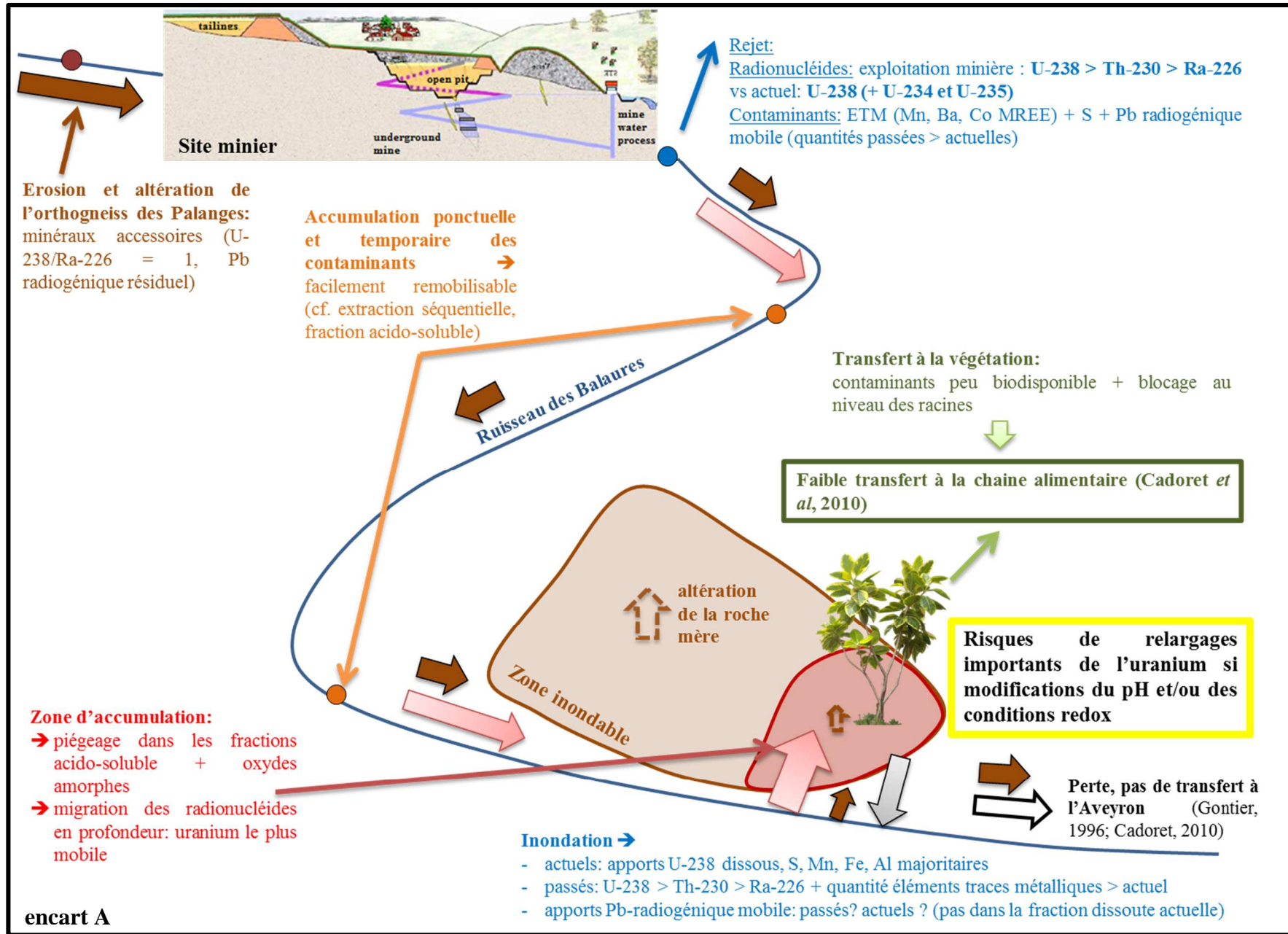


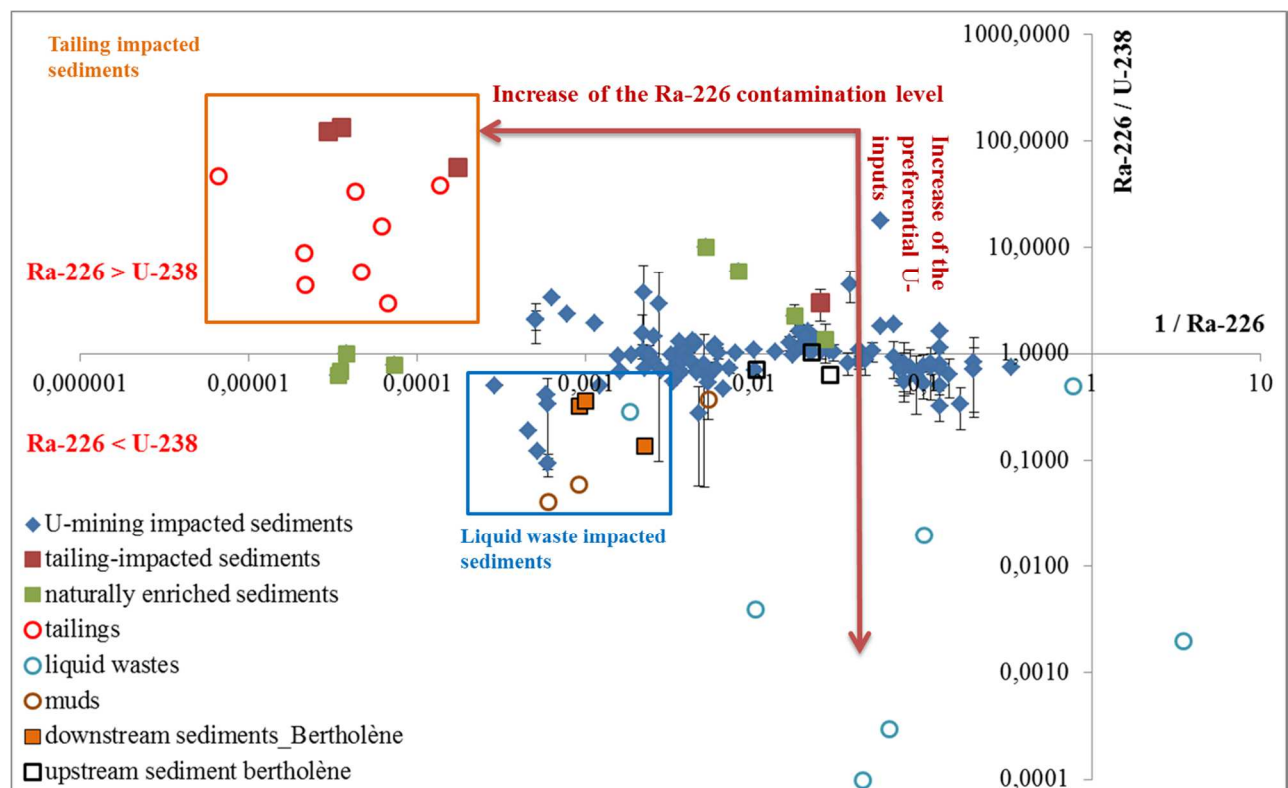
Figure 7-2 : Zoom sur les mécanismes d'accumulation et de transfert des radionucléides et des éléments traces métalliques en aval du site minier de Bertholène. N.B. : la taille des flèches pleines est proportionnelle à l'importance estimée arbitrairement de chaque source.

Figure 7-2: Focus on both accumulation and transfer mechanisms of the radionuclides and trace elements downstream of the uranium mine. The size of the complete arrow is proportional to the arbitrarily estimated importance of each potential source.

2.2 Bilan de l'utilisation des déséquilibres radioactifs comme traceurs des sources: comparaison avec la littérature

L'étude réalisée à Bertholène confirme l'importance des zones humides – situées dans l'environnement proximal des sites miniers – dans le stockage des radionucléides et des éléments traces métalliques. Les activités et les déséquilibres de la chaîne de l'U-238 des sédiments et des sols de surface (0-10 cm) de Bertholène ont été reportés dans les figures 1-4 et 1-5 respectivement, afin de comparer ces données avec celles de la littérature¹.

2.2.1 Comparaison des données de sédiments



¹ Voir chapitre 1, § 3.1.4.

Figure 7-3 : Comparaison des activités et des déséquilibres des sédiments de Bertholène avec la littérature

Figure 7-3: Comparison of the Ra-226/U-238 activity ratio of the uncontaminated and the U-contaminated surface sediments of Bertholène and the world surface sediments potentially impacted by uranium mining.

Les activités des sédiments prélevés en amont du site minier de Bertholène sont incluses dans la gamme de valeurs rencontrées dans la littérature (figure 7-3). Les sédiments aval en revanche sont plutôt caractéristiques des sédiments impactés par l'apport d'effluents miniers, et présentent des activités en Ra-226 et des rapports Ra-226/U-238 proches de ce qui a pu être observé dans des sédiments de la rivière Mondego (Portugal), impactés par des relargages de déchets liquides de la mine d'Urgeiriça (Carvalho *et al.* 2007). Cela suggère que ce type de représentation peut être adapté pour déterminer l'origine des radionucléides dans les sédiments de surface de manière opérationnelle.

2.2.2 Comparaison des données de sols de surface (0-10 cm)

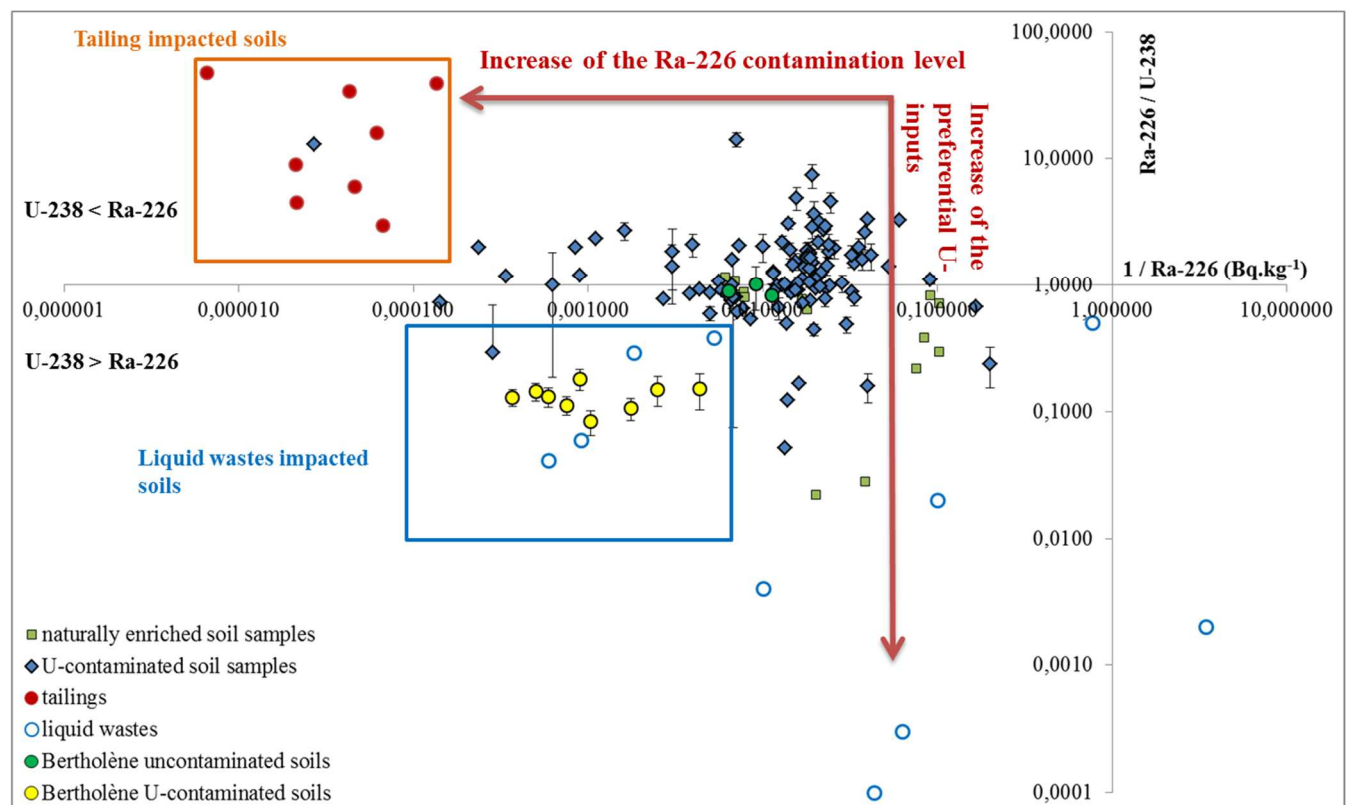


Figure 7-4 : Comparaison des activités et des déséquilibres des sols de surface de Bertholène avec la littérature

Figure 7-4: Comparison of the Ra-226/U-238 activity ratio of the uncontaminated and the U-contaminated topsoils of Bertholène (0-10 cm) and the world surface soils (0-10 cm) potentially impacted by uranium mining.

Les activités et le rapport Ra-226/U-238 des sols non contaminés de Bertholène sont proches de ce qui peut être observé dans la plupart des études alors que les sols contaminés se démarquent nettement, soulignant à la fois un apport significatif de Ra-226 (indiqué par un décalage vers la gauche) mais également un apport préférentiel d'U-238, comme indiqué par le rapport Ra-226/U-238 < 1 (figure 7-4). On peut noter que la position des sols contaminés de Bertholène – par rapport aux signatures des résidus liquides de l'extraction et du traitement de l'uranium tirées de la littérature – est cohérente avec l'origine des radionucléides présents en excès dans ces sols, et suggère :

- 1- que ce type de représentation peut être généralisé pour déterminer l'origine et le degré de contamination en radionucléides
- 2- que les signatures des résidus solides et liquides de traitement de l'uranium issus de la littérature peuvent être utilisées pour déterminer l'origine de la contamination (apport de particules solides de résidus de traitement ou apport de rejets liquides).

Les sols contaminés de Bertholène apparaissent relativement isolés par rapport aux valeurs de la littérature et l'ordre de grandeur des activités de la chaîne de l'U-238 y est plus important que dans la plupart des études reportées dans le tableau 1-7¹.

Puisque les mécanismes d'accumulation supposés des radionucléides d'origine minière à Bertholène sont cohérents avec ce qui a pu être précédemment observé dans la littérature, on peut estimer que la singularité apparente de ce site pourrait être en réalité un artefact due au manque de données d'activités et de déséquilibres dans les zones humides impactées par l'activité minière et situées à proximité du site minier. L'échelle spatiale et les méthodes de détection utilisées dans de nombreuses études pourraient être à l'origine de cette lacune.² Toutefois, le processus de traitement in situ du minerai joue probablement un rôle significatif dans l'augmentation des activités transférées en aval.

¹ Voir tableau 1-7, chapitre 1, § 3.1.4 et tableau 4, chapitre 4.

² Voir ce chapitre, § 2.1.

La comparaison avec une zone humide recevant des apports d'un site minier uranifère dans lequel le minerai aurait été uniquement extrait pourrait permettre d'évaluer l'impact du traitement sur le transfert des contaminants.

3 Bilan de la démarche méthodologique concernant la localisation des accumulations des contaminants : proposition d'un protocole, pertinence des méthodes de mesure et améliorations envisagées

La figure 7-5 résume la méthodologie d'identification multi-échelle des accumulations des contaminants utilisée au cours de ce travail de thèse. Cette méthodologie repose sur la réalisation de trois tâches différentes menées sur le terrain et complétées par des analyses en laboratoire :

- (1) L'identification des zones d'accumulations par couplage spectrométrie gamma *in situ* mobile et fixe, en ciblant préférentiellement les zones humides
- (2) Le prélèvement puis l'analyse d'échantillons dans les zones d'accumulation, permettant de valider les cartes d'activités et d'évaluer la contamination en ETM associée.
- (3) L'évaluation de la mobilité des contaminants par la réalisation des lessivages chimiques des sols et des sédiments

L'adéquation des moyens utilisés aux objectifs visés présentés dans la figure 7-3 est discutée ci-dessous. Les principales observations sont synthétisées et des analyses complémentaires sont proposées si besoin, afin d'améliorer cette méthodologie.

3.1.1 Echelle du kilomètre au mètre

La résolution des moyens de détection à grande échelle (télé-détection, mesures radiométriques aéroportées) n'est pas adaptée à la détection des zones d'accumulations inférieures au kilomètre. La mesure du débit de dose ou du nombre de coups possède une efficacité limitée et ne permet pas l'identification systématique des zones d'accumulation des isotopes de l'uranium. Ce cas est particulièrement bien illustré pour le site de Bertholène, puisque le radiamètre à iodure de sodium utilisé par Gibeaux (2012) n'a pas permis l'identification de la zone d'accumulation principale située à 500 m environ en aval du site, essentiellement car le cristal de détection à iodure de sodium quantifie l'activité de l'U-238 sur la raie d'émission

gamma du Bi-214 et ne tient pas compte du déséquilibre début-fin de chaîne caractéristique de cette zone.

L'utilisation de la spectrométrie gamma *in situ* basée sur un détecteur HPGe apparaît comme le mode de détection des activités le plus indiqué. Toutefois, la mesure par spectrométrie gamma *in situ* fixe est contraignante car elle nécessite des temps d'acquisition relativement longs (≥ 20 minutes) qui dépendent des niveaux de radioactivité concentrée dans la zone étudiée et un appareillage lourd et encombrant, ce qui peut impliquer une charge matériel et financière importante dans le cas de sites isolés. C'est notamment le cas à Bertholène, puisqu'une partie de l'ancien site minier est situé dans la forêt des Palanges, ce qui rend inenvisageable une cartographie par spectrométrie gamma *in situ* fixe, du fait de l'accès difficile au massif et du couvert végétal important. De plus, la mesure par ce type d'appareil ne peut être effectuée que sur un terrain plat.

Ainsi, le dispositif MARCASSIN – mis au point par l'unité du SIAR de l'IRSN – est un moyen de détection et de cartographie cohérent avec l'objectif du développement d'une méthodologie applicable à une majorité d'environnements miniers. Son utilisation sur le site de Bertholène a montré qu'il était adapté à la détection des zones de contamination générées par l'activité minière (Cuvier *et al.* 2015) – c'est-à-dire pour des niveaux de contamination plus faibles que dans le cas de contaminations radioactives d'origines industrielles, des radionucléides naturels parfois mal mesurés par spectrométrie gamma et des surfaces de contamination plus diffuses – y compris dans des zones saturées en eau.

Cet outil devrait devenir incontournable dans la caractérisation des environnements affectés par l'activité minière, puisqu'il peut être utilisé dans différents types d'environnements (ville, plaine, montagnes), qu'il fournit une première estimation rapide des niveaux de contamination mesurés et qu'il constitue une aide majeure dans la définition de la stratégie d'échantillonnage.

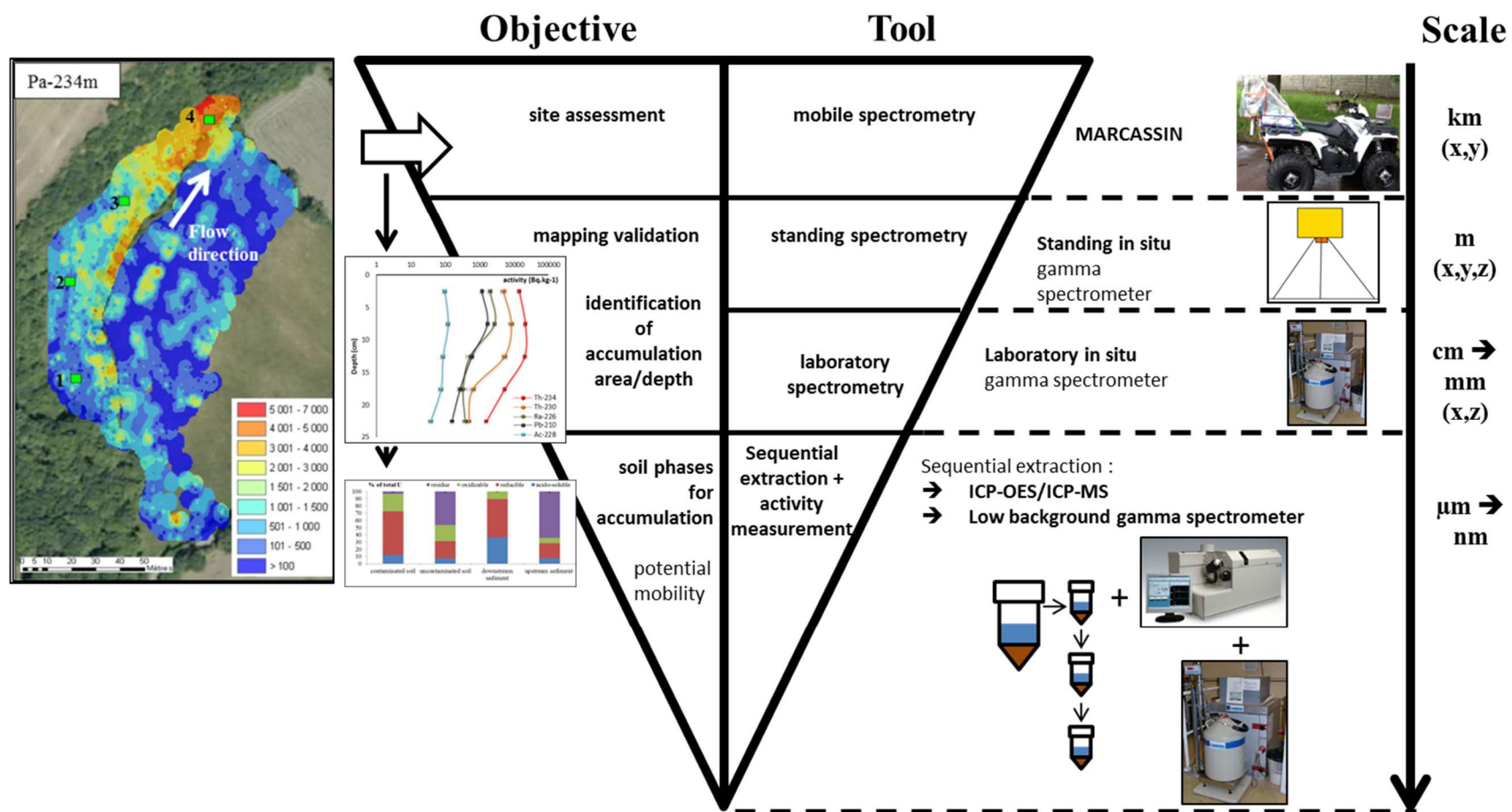


Figure 7-5: Objectifs menés et méthodologies proposées d'identification des accumulations des radionucléides autour des anciens sites miniers, en fonction de l'échelle d'observation.

Figure 7-5: Methodology for the identification of radionuclides accumulation and mobility around former U-mining sites, depending on the scale of observation.

3.1.2 Echelle du centimètre au nanomètre

a) Identification des phases portant les radionucléides

Aucune phase porteuse de l'uranium et du thorium n'a été caractérisée au cours de cette étude, excepté des minéraux accessoires tels que les monazites ou les zircons, qui constituent les phases porteuses les plus probables de ces radionucléides – et de leurs descendants à l'équilibre – dans les fractions résiduelles des extractions séquentielles. Cela pourrait être expliqué par la limite de détection des méthodes d'analyse employées (DRX et MEB)¹.

La présence de phases inférieures au micromètre est donc envisagée et l'hypothèse du piégeage des isotopes de U et du Th-230 dans des micro- à nano-aggrégats argiles-oxydes (Fe, Mn) à la surface des minéraux a été privilégiée, en cohérence avec la littérature (Jové Colon *et al.* 2006, Wang *et al.* 2013) et les résultats d'extraction séquentielle.

En ce qui concerne le sulfate de baryum en tant que porteur potentiel du radium, des analyses complémentaires sont à envisager afin de valider cette hypothèse:

(1) soit une caractérisation isotopique du soufre de la barytine générée par l'activité minière afin de déterminer si celle-ci est différente de la signature environnementale et, le cas échéant, si elle peut être retrouvée dans les échantillons contaminés de Bertholène ;

(2) soit le tri et la sélection des particules de barytine des échantillons contaminés sous microscope puis leur attaque et la mesure du Ra-226 dans la solution obtenue.

Finalement, les méthodes d'analyses minéralogiques les plus courantes (MEB/EDS et DRX) ne sont pas forcément adaptées à l'identification des phases porteuses des radionucléides. Ceci est expliqué à la fois par leur limite de détection, mais également par la spéciation minéralogique de ces éléments dans les échantillons étudiés. L'utilisation de techniques analytiques plus précises – telles que l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Spectroscopy) couplé au XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) – peut être envisagée. Elle doit cependant dépendre du but de l'étude ; dans le cas d'une simple étude d'impact, l'utilisation de lessivages simples et/ou séquentiels fournira des informations opérationnelles sur la disponibilité potentielle des contaminants.

b) Identification de la mobilité des radionucléides

¹ Voir chapitre 4, § Discussion.

Les choix de la procédure et des réactants est à déduire des objectifs de l'étude. En effet, dans le cas d'extractions simples, l'utilisation de sels solubles (type CaCl_2) ne fournira que les concentrations biodisponibles pour les végétaux tandis que des complexants organiques ou des acides dilués sont peu sélectifs et ne renseignent pas sur les modifications des paramètres environnementaux pouvant conduire au relargage des contaminants¹.

Les extractions séquentielles sont des alternatives intéressantes, puisqu'elles miment ces modifications, en utilisant des réactifs spécifiques – en théorie – du compartiment du sol visé (réducteur, oxydant, acido-soluble ou résiduel). Le choix de la procédure d'extraction séquentielle doit se baser (1) sur l'existence d'un matériel de référence permettant de valider l'expérience, (2) sur l'existence d'études antérieures basées ce même protocole – si possible sans modification et dans le même contexte environnemental – afin de permettre des comparaisons et (3) sur l'objectif recherché.

Si l'étude vise à prédire les concentrations relarguées lors des modifications des paramètres environnementaux, une procédure à 4 étapes du type Rauret *et al.* (1999) – permettant de traiter un grand nombre d'échantillon – sera suffisante. Si elle vise au contraire à estimer les stocks piégés dans chaque fraction du sol, une procédure plus complète et plus agressive du type Leleyter et Probst (1999) doit être privilégiée.

Dans tout les cas une analyse en triplicat, une validation de la procédure par le calcul des pourcentages de recouvrement et une analyse de l'extraction des éléments majeurs et des résidus de chaque étape, pouvant fournir des indications sur les phases minérales attaquées, doivent être réalisées.

De plus, l'analyse par spectrométrie gamma bas bruit des solutions d'extraction séquentielle, utilisée au cours de cette étude, permet de s'affranchir des procédures de séparation chimique des radionucléides et des problèmes analytiques potentiels liés aux réactifs d'extraction et constitue une alternative intéressante à développer, pour la mesure de l'uranium et du radium dans les lixiviats.

¹ Voir chapitre 3, § 4.

4 Perspectives

En plus du perfectionnement des méthodes d'analyses utilisées et du développement d'analyses complémentaires, plusieurs perspectives peuvent être envisagées, dans la continuité des travaux effectués au cours de cette thèse :

- (1) L'intégration et la systématisation dans la base de données MIMAUSA (IRSN) des cartes de distribution des activités des radionucléides de la chaîne de l'U-238. Les sites présentant des risques potentiels doivent être privilégiés, en particulier les sites ayant possédé une unité de lixiviation statique ou dynamique et les sites orphelins, puisque ce type de cartographie peut aider les élus locaux à déterminer les dangers potentiels et les mesures à prendre (interdiction ou limitation d'accès du grand public, travaux de réhabilitation, ...).
- (2) La réalisation d'une base de données française, voire européenne, de mesure des activités des radionucléides de la chaîne de l'U-238 dans l'environnement des sites miniers, sur différents types de matrice (eau, sol, végétaux, sédiments,...), dans la continuité des travaux de synthèse réalisés dans le chapitre 1 de ce travail. Ce type de base pourrait d'une part venir en complément de MIMAUSA et d'autre part servir d'outil de travail à la communauté scientifique
 - dans la compréhension et le suivi des contaminations en radionucléides liés à l'extraction minière de l'uranium, en particulier dans l'utilisation des rapports radiologiques U/Ra et Th-230/Ra-226 comme traceurs des sources
 - dans la création d'une charte de référence (si possible) basée sur les rapports d'activité de la chaîne de l'U-238 et applicable à différents types de sites miniers.
- (3) L'utilisation des REE comme traceurs des contaminations associées à l'extraction et au traitement du minerai, à la fois dans les échantillons contaminés et dans les sources potentielles.

Références Bibliographiques

- ALGADE. 1994. "Surveillance Radiologique de L'environnement – Sites En Exploitation."
- Arey, J. Samuel, John C. Seaman, and Paul M. Bertsch. 1999. "Immobilization of Uranium in Contaminated Sediments by Hydroxyapatite Addition." *Environmental Science & Technology* 33 (2): 337–42.
- Barth, A., M. Jurk, and D. Weis. 1998. "Concentration and Distribution Patterns of Naturally Occurring Radionuclides in Sediments and Flood Plain Soils of the Catchment Area of the River Elbe." *Water Science and Technology* 37 (6): 257–62.
- Bermudez, Gonzalo M. A., Mónica Moreno, Rodrigo Invernizzi, Rita Plá, and María Luisa Pignata. 2010. "Evaluating Top Soil Trace Element Pollution in the Vicinity of a Cement Plant and a Former Open-Cast Uranium Mine in Central Argentina." *Journal of Soils and Sediments* 10 (7): 1308–23. doi:10.1007/s11368-010-0243-1.
- Bister, S., J. Birkhan, T. Lüllau, M. Bunka, A. Solle, C. Stieghorst, B. Riebe, R. Michel, and C. Walther. 2015. "Impact of Former Uranium Mining Activities on the Floodplains of the Mulde River, Saxony, Germany." *Journal of Environmental Radioactivity* 144 (June): 21–31. doi:10.1016/j.jenvrad.2015.02.024.
- Bollhöfer, A., and P. Martin. 2003. "Radioactive and Radiogenic Isotopes in Ngarradj (Swift Creek) Sediments: A Baseline Study." Internal Report 404, February, Supervising Scientist, Darwin. Unpublished paper. <http://cutlass.deh.gov.au/ssd/publications/ir/pubs/ir404.pdf>.
- Bollhöfer, Andreas, Annamaria Beraldo, Kirrilly Pfitzner, Andrew Esparon, and Che Doering. 2014. "Determining a Pre-Mining Radiological Baseline from Historic Airborne Gamma Surveys: A Case Study." *Science of The Total Environment* 468-469 (January): 764–73. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.09.001.
- Bollhöfer, Andreas, Russell Honeybun, Kevin Rosman, and Paul Martin. 2006. "The Lead Isotopic Composition of Dust in the Vicinity of a Uranium Mine in Northern Australia and Its Use for Radiation Dose Assessment." *Science of The Total Environment* 366 (2-3): 579–89. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.11.016.
- Carvalho, Fernando P., João M. Oliveira, Irene Lopes, and Aleluia Batista. 2007. "Radionuclides from Past Uranium Mining in Rivers of Portugal." *Journal of Environmental Radioactivity* 98 (3): 298–314. doi:10.1016/j.jenvrad.2007.05.007.
- Corbrejaud, M. 2013. "Bilan Annuel BERTHOLENE 2013." Rapport annuel. AREVA.
- Cuvier, A., F. Panza, L. Pourcelot, B. Foissard, X. Cagnat, J. Prunier, P. van Beek, M. Souhaut, and G. Le Roux. 2015. "Uranium Decay Daughters from Isolated Mines: Accumulation and Sources." *Journal of Environmental Radioactivity* 149 (November): 110–20. doi:10.1016/j.jenvrad.2015.07.008.
- Fernandes, Horst M., F. Fernando Lamago Simoes Filho, Valeska Perez, Mariza Ramalho Franklin, and Luiz Alberto Gomiero. 2006. "Radioecological Characterization of a Uranium Mining Site Located in a Semi-Arid Region in Brazil." *Journal of Environmental Radioactivity* 88 (2): 140–57. doi:10.1016/j.jenvrad.2006.01.006.
- Frostick, A., A. Bollhöfer, D. Parry, N. Munksgaard, and K. Evans. 2008. "Radioactive and Radiogenic Isotopes in Sediments from Cooper Creek, Western Arnhem Land." *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (3): 468–82. doi:10.1016/j.jenvrad.2007.08.015.
- GEP. 2010. "Recommandations Pour La Gestion Des Anciens Sites Miniers D'uranium En France: Des Sites Du Limousin Aux Autres Sites; Du Court Aux Moyen et Long Termes."
- Gibeaux, Audrey. 2012. "Bertholene Recensement Usage Eau et Reponses AP.pdf." Rapport AREVA BES-DIAM-GSF-RAP-0023.
- Goldsmith, W.A., F.F. Haywood, and R.W. Legget. 1980. "Transport of Radon Which Diffuses from Uranium Mill Tailings." In *Natural Radiation Environment III*, 1548–1600. Washington D.C.: T.F. Gessel and W.M. Lowder.
- Gontier, G., G. Lumia, Y. Baudin-Jaulent, P. Bouisset, and L. Foulquier. 1996. "Concentration En U-238 et Ra-226 (spectrométrie Gamma) D'échantillons Prélevés Dans L'environnement Terrestre et Aquatique Du Site Minier de Bertholène." Rapport interne 96/017 (I). IPSN.

- Jové Colon, C.F., C Sanpawanichakit, H. Xu, R.T. Cygan, J.A. Davis, D.M. Meece, and R.L. Hervig. 2006. "A Combined Analytical Study to Characterize Uranium Soil and Sediment Contamination: The Case of the Naturita UMTRA Site and the Role of Grain Coatings." NUREG/CR-6898 Division of Systems Analysis and Regulatory Effectiveness Office of Nuclear Regulatory Research U.S. Nuclear Regulatory Commission Washington, DC 20555-0001 NRC Job Code W6464. http://www.ornl.net/nsed/rnsd/staff/Publications/WagnerPubs/elam_nureg_cr6835.pdf.
- Krizman, M., and P. Stegnar. 1992. "Environmental Impact of the Zirovski VRH Uranium Mine on the Enhancement of Outdoor Radon Concentrations." *Radiation Protection Dosimetry* 45 (1/4): 723–28.
- Langmuir, Donald, and Janet S. Herman. 1980. "The Mobility of Thorium in Natural Waters at Low Temperatures." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44 (11): 1753–66. doi:10.1016/0016-7037(80)90226-4.
- Lawrence, C.E. 2006. "Measurement of ²²²Rn Exhalation Rates and ²¹⁰Pb Deposition Rates in a Tropical Environment." Queensland: Queensland University Technology.
- Michel, Rolf, Joachim Feuerborn, Arndt Knöchel, Frank Miller, Stefan Ritzel, Hanns-Christian Treutler, Wolf von Tümpling, and Carsten Wanke. 2005. "Radionuclides in the Mulde River System after the August-2002 Flood." *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 33 (5): 492–506. doi:10.1002/aheh.200400593.
- Moulin, J. 2008. "Comportement Des Radionucléides Des Familles de L'uranium Dans Les Eaux Superficielles Du Site de La Crouzille (Limousin). Implications Géochimiques." *Chimie de l'environnement*, Paris: Ecole Centrale Paris.
- Petersson, H.B.L., and J. Koperski. 1991. "Investigation of Aerial Dispersion of Radioactive Dust from an Open-Pit Uranium Mine by Passive Vinyl Collectors." *Health Physics* 60: 681–90.
- Roh, Y., S. R. Lee, S-K. Choi, M. P. Elless, and S. Y. Lee. 2000. "Physicochemical and Mineralogical Characterization of Uranium-Contaminated Soils." *Journal of Soil Contamination* 9 (5): 463–86. doi:10.1080/10588330091134356.
- Schultz, M. K., W. Burnett, K. GW Inn, and G. Smith. 1998. "Geochemical Partitioning of Actinides Using Sequential Chemical Extractions: Comparison to Stable Elements." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 234 (1): 251–56.
- Shearer, S.D., and C.W. Sill. 1969. "Evaluation of Atmospheric Radon Concentration in the Vicinity of Uranium Mill Tailings." *Health Physics* 17: 77–88.
- Thomas, P. A. 2000. "Radionuclides in the Terrestrial Ecosystem near a Canadian Uranium Mill—part III: Atmospheric Deposition Rates (pilot Test)." *Health Physics* 78 (6): 633–40.
- Vandenhove, H., L. Sweeck, D. Mallants, H. Vanmarcke, A. Aitkulov, O. Sadyrov, M. Savosin, et al. 2006. "Assessment of Radiation Exposure in the Uranium Mining and Milling Area of Mailuu Suu, Kyrgyzstan." *Journal of Environmental Radioactivity* 88 (2): 118–39. doi:10.1016/j.jenvrad.2006.01.008.
- Vera Tome, F, M.P Blanco Rodríguez, and J.C Lozano. 2003. "Soil-to-Plant Transfer Factors for Natural Radionuclides and Stable Elements in a Mediterranean Area." *Journal of Environmental Radioactivity* 65 (2): 161–75. doi:10.1016/S0265-931X(02)00094-2.
- Wang, Yuheng, Manon Fruttschi, Elena Suvorova, Vannapha Phrommavanh, Michael Descostes, Alfatih A. A. Osman, Gerhard Geipel, and Rizlan Bernier-Latmani. 2013. "Mobile uranium(IV)-Bearing Colloids in a Mining-Impacted Wetland." *Nature Communications* 4. doi:10.1038/ncomms3942.

Annexes

1 Annexe 1 : Localisation des parcelles présentant une modification du lit du ruisseau des Balaures

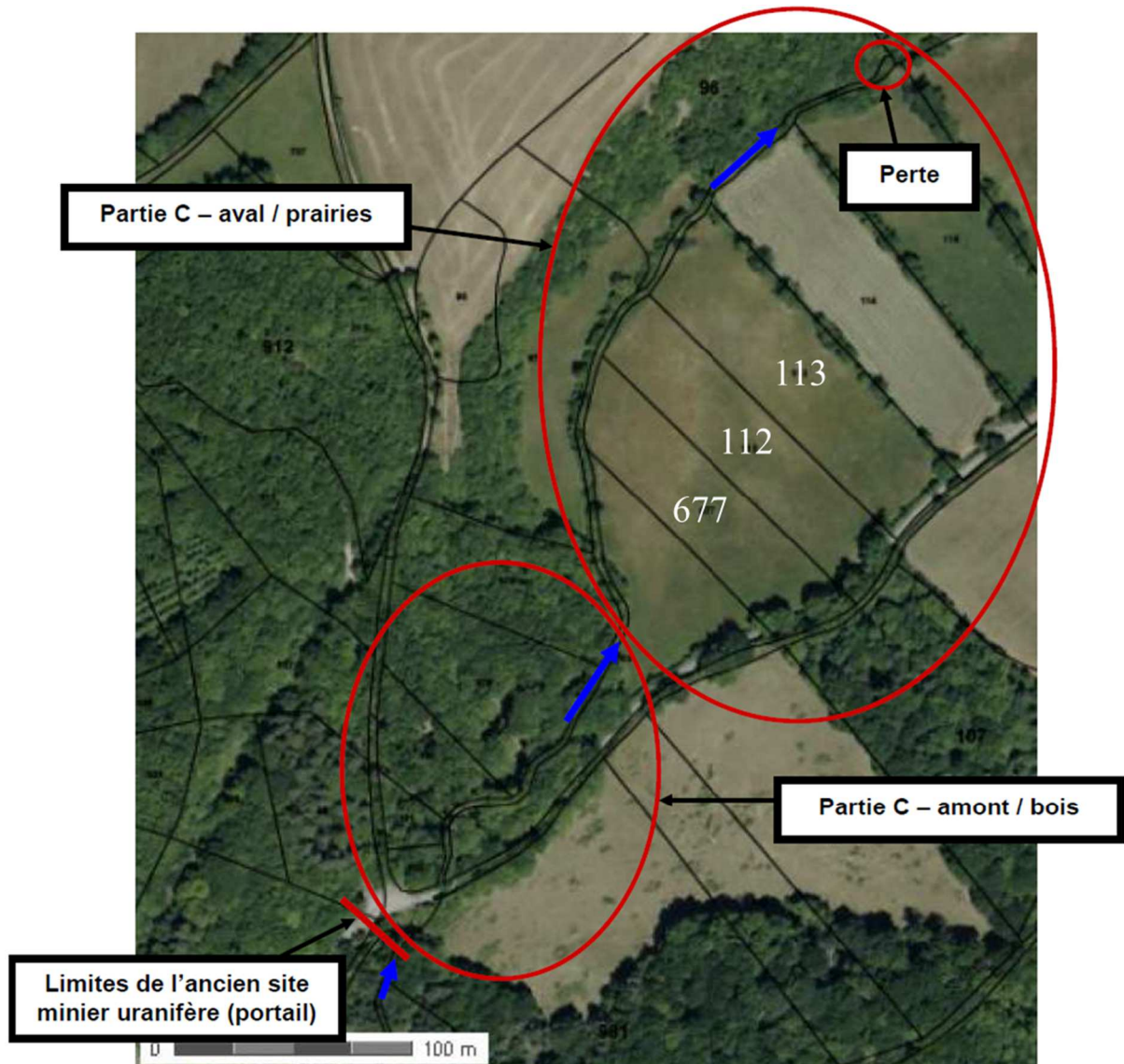


Figure A1: Localisation des parcelles 113, 112 et 677 (chapitre 2, § 1.2.1) (modifié d'après Gibeaux 2012).

Figure A1: Location of the plots 113, 112 and 677 (chapter 2, § 1.2.1)(from Gibeaux 2012).

2 Annexe 2 : Validation des attaques par les matériaux de référence

2.1 Attaque totale des sols et sédiments

standard	SUD 1 = canadian sediment impacted by mining activities (n = 1)	
element	measured value (mg.kg ⁻¹)	reference value (mg.kg ⁻¹)
Mg	10348	10501
Al	60467	58049
P	587	686
K	18059	19718
Ca	11523	11636
Ti	1947	2203
V	63	68
Cr	81	81
Mn	530	570
Fe	280304	32688
Co	41	44
Ni	1002	936
Cu	538	561
Zn	726	768
As	26	31
Rb	68	77
Sr	182	202
Y	12.4	12.5
Cd	1.62	1.88
Cs	1.92	2.03
Ba	456	488
La	23.6	24.4
Ce	47.6	51.8
Pb	54.8	56.3
U	1.69	1.72

Tableau A-2-1 : Certification de l'attaque totale des échantillons Minav-2 (5-10 cm), Minav-3 (5-10 cm), Minav-11, Minav-12, Minav-13 (5-10 cm) < 2 mm et Minav-13 (5-10 cm) < 0.05 mm par minéralisation micro-ondes puis attaque acide au GET.

Table A-2-1: Validation of the mineralization of soil and sediment samples (Minav-2 (5-10 cm), Minav-3 (5-10 cm), Minav-11, Minav-12, Minav-13 (5-10 cm) < 2 mm et Minav-13 (5-10 cm) < 0.05 mm) from microwaves digestion following by acid mineralization.

2.2 Comparaison de l'attaque totale réalisée au GET et les valeurs fournies par ALS

Elément	Al	P	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Ba
R (%)*	81	100	105	94	99	99	109	92	106	98	110	103	100	99	97	94
Ecart type (%)	27	14	8	14	10	12	16	19	8	7	13	11	11	11	15	16

Elément	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
R (%)*	91	88	97	98	95	101	105	98	99	93	102	94	96	103	102	94
Ecart type (%)	14	14	11	12	11	7	8	9	11	10	10	7	10	11	9	13

*R % = GET concentrations / ALS concentration x100

Table A-2-2: Pourcentage de recouvrement de l'attaque réalisée en salle blanche du GET sur les bulks des échantillons Minav-2 (5-10 cm), Minav-3 (5-10 cm), Minav-11, Minav-12, Minav-13 (5-10 cm) < 2 mm et Minav-13 (5-10 cm) < 0.05 mm, en utilisant les concentrations fournies par ALS comme référence.

Table A-2-2: Comparison of the efficiency of both bulk mineralization (from microwaves digestion following and acid mineralization performed at the GET laboratory and from the values given by the ALS laboratory)

2.3 Attaque des échantillons de tourbes

standard	Element	measured value (mg.kg ⁻¹)	certified value (mg.kg ⁻¹)
NJV 941 (n = 1)	Mg	920 ± 10	1100 ± 110
	Al	810 ± 33	950 ± 100
	P	176 ± 5	240 ± 30
	Ca	872 ± 6	1200 ± 100
	Mn	7.5 ± 0.1	8 ± 2
	Fe	1044 ± 24	1300 ± 40
	Cu	1.6 ± 0.1	1.7 ± 0.2
	Zn	7.8 ± 0.1	9 ± 1.4
	Cd	0.14 ± 0.01	0.16 ± 0.02
	Pb	10.2 ± 0.1	10.1 ± 0.8
NJV Carex (n=1)	Mg	745 ± 5	770 ± 89
	Al	820 ± 17	900 ± 79
	P	370 ± 4	450 ± 79
	Ca	8319 ± 6	10200 ± 510
	Mn	34 ± 0.3	36 ± 4
	Fe	3461 ± 21	3900 ± 370
	Cu	1.56 ± 0.01	2.0 ± 0.5

	Zn	6.7 ± 0.1	9.0 ± 1.3
	Cd	0.053 ± 0.002	0.062 ± 0.006
	Pb	2.0 ± 0.4	2.4 ± 0.3
NIMT (n=1)	Na	691 ± 9	817 ± 307
	Mg	599 ± 21	582 ± 168
	Al	3400 ± 111	3692 ± 147
	P	219 ± 24	265 ± 8
	Ca	713 ± 16	683 ± 198
	Ti	388 ± 14	357 ± 18
	V	7.1 ± 0.2	7.8 ± 1.1
	Cr	6.4 ± 0.2	6.4 ± 0.4
	Mn	7.8 ± 0.2	7.5 ± 0.4
	Fe	974 ± 28	921 ± 84
	Co	0.97 ± 0.04	0.9 ± 0.1
	Ni	3.5 ± 0.1	4.1 ± 0.4
	Cu	5.4 ± 0.1	5.3 ± 1.0
	Zn	25.8 ± 0.8	28.6 ± 1.9
	As	3.10 ± 0.04	2.4 ± 0.6
	Cd	0.44 ± 0.03	0.38 ± 0.08
Pb	186 ± 5	174 ± 8	

Table A-2-3 : Certification des attaques totales réalisées sur les tourbes, via l'analyse des matériaux de référence NJV 94-1, 94-2 et NIMT (les déviations standards sont données à 2 sigma et correspondent aux incertitudes de mesure).

Table A-2-3: Validation of the peat sample mineralization using the NJV 94-1, 94-2 et NIMT reference materials (the standard deviations are given at 2 sigma and correspond to the measurement uncertainties).

2.4 Extraction séquentielle

2.4.1 Validation de la méthode d'extraction

Element	F1 (mg.kg ⁻¹)		F2 (mg.kg ⁻¹)		F3 (mg.kg ⁻¹)	
	measured	certified	measured	certified	measured	certified
Cd	7 ± 0.3	7.3 ± 0.4	3.9 ± 0.3	3.8 ± 0.3	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1
Cr	2.6 ± 0.5	2.3 ± 0.2	36.1 ± 7	45.7 ± 2	155.9 ± 8.6	143 ± 7
Cu	46.2 ± 5.9	49.3 ± 1.7	129.2 ± 9.1	124 ± 3	52.3 ± 4.4	55 ± 4
Ni	14.7 ± 1.6	15.4 ± 0.9	26.2 ± 4.7	26.6 ± 1.3	15.8 ± 0.8	15.3 ± 0.9
Pb	3 ± 0.5	3.2 ± 0.2	119.6 ± 8	126 ± 3	7.5 ± 0.8	9.3 ± 2
Zn	196.8 ± 17.7	205 ± 6	104.3 ± 6.4	114 ± 5	48.4 ± 2.8	46 ± 4

Table A-2-4 : Certification des extractions séquentielles réalisées sur le matériau de référence BCR-701 pour Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn, n = 12 réplicats (3 réplicats par série d'extraction). Les déviations standards correspondent aux écarts types calculés sur l'ensemble des extractions.

Table A-2-4: Comparison between the measured and the reference concentrations extracted of each step of the sequential extraction procedure of Rauret et al (1999), for Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, from the reference material BCR-701 (n=12, the standard deviations are calculated from the replicates).

2.4.2 Validation de l'attaque des résidus

Element	certified concentration (mg.kg⁻¹)	measured concentration (n = 8) (mg.kg⁻¹)
Al	73700 ± 1600	67791 ± 7494
Fe	33600 ± 700	28237 ± 1168
Ti	3360 ± 70	3098 ± 209
Mn	529 ± 18	501 ± 18
Ba	n.a.	831 ± 69
U	3.1 ± 0.5	3.5 ± 0.6
V	110 ± 11	102.3 ± 3
Th	10.9 ± 0.2	11.3 ± 2.3
As	10.5 ± 0.3	9.6 ± 0.4
Cd	0.4 ± 0.002	0.4 ± 0.01
Co	12.8 ± 0.2	11.8 ± 1.3
Cu	33.9 ± 0.5	29.9 ± 0.4
Ni	85 ± 2	80.13 ± 5
Pb	17.3 ± 0.1	18.2 ± 3.4
Zn	103 ± 4	96.3 ± 4.3
La	21.7 ± 0.4	25.1 ± 0.7
Ce	42 ± 1	42 ± 5
Nd	17*	18.3 ± 1.6
Sm	4*	3.6 ± 0.3
Eu	0.83 ± 0.02	0.96 ± 0.15
Gd	3 ± 0.1	3.6 ± 0.4
Dy	3*	3.1 ± 0.5
Yb	2*	1.7 ± 0.2
Lu	0.3*	0.3 ± 0.1

n.a = non analysed

** Reference concentrations are not certified*

Table A-2-5 : Certification de l'attaque totale des résidus, indiquée par le matériau de référence SRM 2709a, n = 8 réplicats (2 réplicats par série d'attaque). Les déviations standards correspondent aux écarts types calculés sur l'ensemble des attaques.

Table A-2-5: Validation of the mineralization of the residual phase, using the reference material SRM 2709a, for n=8 replicats. The standard deviations are calculated from the results of all digestion batches.

2.4.3 Calcul du recouvrement du matériau de référence

	certified concentration (mg.kg⁻¹)	Rauret et al (1998) (F1 + F2 + F3 + F4) (mg.kg⁻¹) n = 6
Al	58049	61474.9 ± 6567.5
Fe	32688	30272.4 ± 3427
Ti	2203	2523 ± 349.5
Mn	578	619.2 ± 46.1
Ba	488	508.6 ± 45.6
U	1.72	1.7 ± 0.1
V	67.8	64.3 ± 5.6
Th	n.a.	7 ± 0.8
As	31.1	30.9 ± 2.4
Cd	1.88	1.9 ± 0.2
Co	44.2	45.1 ± 3.5
Cu	561	548 ± 28.7
Ni	936	1003.1 ± 81.5
Pb	56.3	56.9 ± 3.1
Zn	768	768 ± 74
La	24.4	26.8 ± 1.9
Ce	51.8	53.9 ± 3.6

n.a = not analysed

Table A-2-6 : Comparaison entre les concentrations totales certifiées du matériel de référence SUD 1 et les celles calculées à partir de la somme des concentrations obtenues à chaque étape de l'extraction séquentielle selon le protocole modifié du SMTP (Rauret et al 1999).

Table A-2-6: Comparison between the reference concentrations and the experimental concentrations calculated from the results of the sequential extraction (Rauret et al 1999), for the reference material SUD 1.

3 Annexe 3: calcul des coefficients de transferts sol/végétaux et comparaison avec la littérature

Element	Transfer factor soil/vegetation				Vera Tomé <i>et al.</i> 2003
	uncontaminated soil (5-10 cm)		contaminated soil (5-10 cm)		
procedure	Rauret	Leleyter	Rauret	Leleyter	
Al	0,21	0.79	0,10	1.22	0.005-0.295
Mn	0,13	0.28	0,14	0.17	0.393-3.70
Fe	1,46	1.46	1,69	3.30	0.017-0.243
Co	0,025	0.06	0,009	0.03	n.a.
Ni	1,25	0.99	0,40	0.92	n.a.
Cu	3,75	4.11	0,98	1.93	0.258-2.03
Zn	4,29	1.76	5,48	2.93	0.71-1.77
As	0,10	0.10	0,11	0.15	n.a.
Ba	0,89	0.83	0,39	0.13	0.083-0.786
La	0,32	0.81	0,02	0.02	n.a.
Pb	0,18	0.41	0,45	0.58	n.a.
U	0,0033	0.02	0,0017	0.02	0.02-0.250

Tableau A-3-1 : Comparaison des facteurs de transfert sol/végétaux calculés à partir des extractions séquentielles de Rauret (fraction acido-soluble) et de Leleyter et Probst (fraction soluble à l'eau + échangeable) et la littérature, pour les échantillons contaminés et non contaminés de Bertholène.

Table A-3-1: Comparison of transfer factor values of both uncontaminated and U-contaminated samples, with the study of Vera Tomé et al. (2003). The soil fractions considered are acido soluble and water-soluble + exchangeable soil fractions for the Rauret's and Leleyter's procedures, respectively.

Résumé

L'exploitation minière de l'uranium et les processus de traitement du minerai sont à l'origine d'un marquage potentiel de l'environnement par les descendants des chaînes de désintégration U-Th et des éléments traces métalliques (ETM) associés. Ces contaminants s'accumulent ensuite préférentiellement dans des zones de sédimentation continentales (étangs ou lacs) ou des zones humides (tourbières, berges de rivière) situées à l'aval hydraulique des mines. Les zones humides en particulier sont des milieux sensibles aux changements globaux et à la pression anthropique, situés en général en tête de bassin versant. Cela pose donc un risque en cas de relargage des contaminants depuis ces milieux. L'objectif de cette étude est de mettre en place une méthodologie aisément reproductible, y compris aux sites miniers orphelins, et permettant l'identification et la caractérisation des contaminations et la compréhension des mécanismes d'accumulation et des risques de relargage.

Cette étude a été réalisée dans l'environnement de l'ancienne mine de Bertholène (Aveyron, 12, France). Les zones d'accumulations préférentielles ont été identifiées par spectrométrie gamma *in situ* mobile et fixe. Des échantillons de sols, sédiments, végétaux, eaux et tourbes ont été prélevés autour du site, afin (a) de caractériser l'activité des différents descendants des chaînes de l'U et du Th et les contaminations en ETM associées à différentes échelles d'observation, (b) de comprendre les mécanismes d'accumulation et de relargage potentiel et (c) de tracer les sources des contaminants.

Les résultats obtenus montrent que l'essentiel de la contamination est localisée dans une zone inondable de l'environnement proximal aval de la mine. Les activités en uranium élevées ($U-238 > 20000 \text{ Bq.kg}^{-1}$) et le fort enrichissement des radionucléides du début de chaîne par rapport à la fin de chaîne de l'U-238 traduisent un apport préférentiel d'U-238 et de Th-230, par rapport au Ra-226, lors d'inondations. Les contaminations en ETM associées sont relativement faibles, excepté en Mn, en Ba et en S. Les accumulations en radionucléides et en ETM sont expliquées à la fois par les caractéristiques géochimiques du minerai d'uranium et par les processus de traitement du minerai et des eaux d'exhaure. Les lessivages chimiques réalisés révèlent que les fractions acido-solubles et oxydes amorphes des sols constituent des pièges prépondérants des contaminants et que des variations du pH ou du potentiel d'oxydoréduction pourraient générer des relargages importants d'uranium et de radium dans l'environnement. Finalement les déséquilibres radiologiques et les isotopes du plomb sont des traceurs fiables de la contamination associée à l'exploitation d'une mine d'uranium.

Abstract

Uranium mining and uranium ore processing increase the environmental activity of U and Th decay products and trace elements, in particular in case of releases to the adjacent rivers. Contaminants accumulate then preferentially in sedimentation areas (such as ponds or lakes) or in wetlands (peatlands, marshes or riverbanks) located downstream to the mine. Wetlands – generally located at the head of watershed – are particularly sensitive to environmental changes and anthropogenic pressure. This poses a risk of release of contaminants from these accumulation areas. The objective of the present study is to propose an easily reproducible methodology – in particular for the orphan mining sites – to identify and characterize accumulation areas. This study also aims to improve our understanding of the mechanisms of accumulation and release, in these areas.

This study was performed around the former mining site of Bertholène (France). Standing and mobile *in situ* gamma spectrometry is used to accurately locate the accumulation areas. Soils, sediments, vegetation, water and peat are also sampled upstream and downstream of the mine, in order to (a) characterize the activities and the disequilibria of the U-Th decay chains and the associated trace elements according to the scale of observation, (b) understand the mechanisms of accumulation and release and (c) identify the potential sources using geochemical proxies and isotopic analyses.

The results obtained show that radionuclides are mainly accumulated in a flooding area located downstream the mine. Strong U-238 activities ($> 20000 \text{ Bq.kg}^{-1}$) and strong Ra-226/U-238 and Th-230/Ra-226 activity ratios are recorded, involving preferential inputs of U-238 and Th-230 during flooding events. Trace element contamination is low, except for Mn, Ba and S. Such contaminations are potentially explained by the geochemical composition of the uranium ore and by the past and current processes of ore and water mine. Sequential extractions highlight the importance of the acido-soluble and the amorphous oxides in the trapping of contaminants. Thus, pH or Eh potential changes could induce major releases of uranium to the environment. The large differences in Pb isotope composition between natural soils and uranium ores, as well the activity ratios of the U-238 and decay chain products, make these indicators helpful to identify the soils and the sediments impacted by uranium mining.