

Spéciation et mobilité de l'uranium dans des sols et des sédiments lacustres en aval d'anciens sites miniers

Lucie Stetten

► **To cite this version:**

Lucie Stetten. Spéciation et mobilité de l'uranium dans des sols et des sédiments lacustres en aval d'anciens sites miniers. Sciences de la Terre. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS249 . tel-02475854

HAL Id: tel-02475854

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02475854>

Submitted on 12 Feb 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT

Sorbonne Université

Présentée par

Lucie STETTEN

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de SORBONNE UNIVERSITÉ

Spécialité : Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement – ED 398

Spéciation et mobilité de l'uranium dans des sols et des sédiments lacustres en aval d'anciens sites miniers

Réalisée à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie et à

l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire

Dirigée par Guillaume Morin

Thèse soutenue le 12 Octobre devant le jury composé de :

Mélanie DAVRANCHE.	Professeur de l'université Rennes 1	Rapportrice
Géraldine SARRET	Directeur de recherche, CNRS	Rapportrice
Rizlan BERNIER-LATMANI	Professeur de l'EPFL	Examinatrice
Thierry ALLARD	Directeur de recherche, CNRS	Examineur
Guillaume MORIN	Directeur de recherche, CNRS	Directeur de thèse
Arnaud MANGERET	Ingénieur-chercheur, IRSN	Co-encadrant
Charlotte CAZALA	Ingénieur-chercheur, IRSN	Invitée

« Rien n'est à toi, c'est juste l'histoire du monde »

Les Animals, Mano Solo

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Merci à Mme Mélanie Davranche et Mme Géraldine Sarret d'avoir accepté d'être les rapportrices de cette thèse. Merci également à Mme Rizlan Bernier-Latmani et M. Thierry Allard d'avoir accepté d'examiner mon manuscrit et de faire partie de mon jury de thèse.

Je souhaiterais également remercier toutes les personnes de l'IRSN qui ont rendu cette thèse possible et qui ont contribué à son bon déroulement :

Merci à Arnaud, encadrant de cette thèse ainsi qu'à Charlotte de m'avoir donné la chance d'intégrer le LELI et surtout d'accéder à des sites d'études exceptionnels. Merci également aux personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler, pour les discussions enrichissantes que nous avons partagées, qu'elles fussent scientifiques ou autres (je pense particulièrement à Evelyne, Sylvain, Pascale, Alkis et Mathilde). Un grand merci à Anthony sans qui toutes les analyses de chimie de ce travail n'existeraient pas. Et enfin, merci aux doctorants de l'IRSN. Je pense à Marine, Laura, P-E, Lascar, Ashish, Thomas, Roberto, Juan David, Nicolas et tous les autres. Je garde un très bon souvenir de ces journées des thèses avec vous.

Je souhaite également remercier toutes les personnes que j'ai rencontrées lors des sessions aux synchrotrons, avec qui j'ai eu le plaisir de discuter. Merci à Olivier Proux, Jean-Louis Hazemann et Luca Olivi pour votre accueil, votre aide et votre gentillesse. Merci à Myrtille. Tu as été d'une aide précieuse pour la préparation de notre super session sur MARS et j'ai apprécié travailler avec toi. Merci également à Sam Webb et John Bargar pour votre chaleureux accueil à SSRL. Et un grand merci à Vincent et Naresh, qui m'ont épaulée et soutenue pendant les manipes à SSRL et avec qui j'ai partagé des bons moments autour d'une bière à Stanford. J'en profite aussi pour remercier Thomas qui m'a fait découvrir San Francisco au travers d'expériences hors du commun !

Je remercie Jérôme Aléon du MNHN de m'avoir fait découvrir la NanoSIMS. J'ai beaucoup apprécié travailler avec toi et j'espère qu'on poursuivra le projet que nous avons débuté par la suite. Merci également aux autres personnes de la NanoSIMS avec qui j'ai eu l'occasion d'interagir, Rémi Duhamel, Adriana Gonzalez et Smail Mostefaoui.

Je remercie toutes les personnes du laboratoire de l'IMPMC avec lesquelles j'ai eu le plaisir de discuter durant ces trois années de thèse (et mes deux années de master !). Je vais particulièrement m'arrêter sur l'équipe MinEnv, qui a dû supporter mes sifflements et autres sons vocaux tout au long de cette période :

Un grand merci à Jessica, pour son aide dans mes manipes de labo, mes retours de missions et les préparations des sessions synchrotron. Merci aussi pour toutes les connaissances du travail en labo que tu m'as transmises.

Un grand merci également à Sylvain pour ton aide, tes conseils, tes histoires, ta bonne humeur toujours au rendez-vous, mais surtout pour ton écoute et ton soutien plus que précieux dans tous les moments difficiles.

Je suis également extrêmement reconnaissante envers Georges, qui m'a donné la possibilité d'enseigner. Quelle expérience enrichissante ! Merci beaucoup, tu m'as donné de précieux conseils et sans toi je n'aurais sûrement pas eu la chance d'acquérir cette expérience. Merci aussi pour les tiramisus.

Merci à Thierry d'avoir écouté mes histoires d'os et de congélateur.., merci à Etienne, pour toutes tes histoires, qu'elles parlent de science où de pêche, merci aussi à Ludo et à Benoit pour votre bonne humeur et votre aide pour la DRX.

Merci à Pierre, pour nos discussions scientifiques mais aussi pour toutes les autres que j'espère sincèrement pouvoir continuer à entretenir à l'avenir.

Je remercie aussi tous les doctorants de l'IMPMC, Maya, Alexis, Amaury, Manoj, Eric, Nina, Laura, Jaysen, Maud, Léon, Pierre et tous les autres et aussi Mélanie et Nicolas, même si vous n'êtes pas doctorants. **Et bien évidemment merci aux doctorants du bureau 504 !** Merci à Julie d'avoir tout partagé avec moi, du stage de master en passant par l'obtention de notre thèse jusqu'à leurs fins respectives. Merci à Pauline, en particulier de m'avoir supportée lors des sessions synchrotrons !! Merci d'avoir passé la Saint Valentin avec moi à l'ESRF, merci pour avoir essayé tant bien que mal de me détendre à SSRL quand j'essayais désespérément de sécher mon échantillon dans le SAS de la boîte à gant.. ou encore de m'avoir « hébergée » quand je n'avais plus de chambre à l'hôtel.. et j'en oublie sûrement... Enfin merci à Mimile d'avoir été mon binôme lors des déjeuners, des sorties au bar avec les doctorants de l'IsteP, et bien-sûr, mon binôme de thèse. Julie, Pauline, Mimile, je suis très heureuse de vous avoir rencontré et d'avoir construit une amitié qui j'espère sera longue.

Enfin, c'est avec une très forte émotion que je tiens à remercier Guillaume Morin, directeur de ma thèse. Merci pour ces non pas trois, mais cinq années à apprendre à tes côtés. Merci d'avoir été présent et ce, malgré toutes tes responsabilités. J'ai apprécié ton soutien, ton travail, et l'efficacité avec laquelle tu l'effectues. Tu m'as énormément appris, scientifiquement et humainement. Ce fut un honneur de travailler avec toi et j'espère mettre à profit tout ce que tu m'as transmis.

Je remercie ma famille et mes amis de s'être intéressés à mon travail de recherche, même si cela pouvait sembler un peu confus pour certains, et de toujours m'avoir soutenu. Merci à mon père et ma mère de m'avoir transmis la passion pour la science, particulièrement pour la géologie et la minéralogie et sans qui je n'aurais pas eu le même parcours. Merci aussi à ma sœur, qui va parcourir 9706 km, juste pour venir à ma soutenance ! Merci à tous les copains et en particuliers Fara, Manoushka, Guigou, Tom, Madou, Toto, Lolo, Anais et César. Merci aussi aux copains de l'IsteP. Et surtout merci à Oliv, pour ton soutien et ta présence pendant ces années.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un projet de collaboration entre l'UPMC (Sorbonne Université), le CNRS et l'IRSN avec le support des financements suivants :

- CONVENTION Ile de France, DIM R2DS 2015 (Projet 2015-03)
- *ACCORD SPECIFIQUE* de COLLABORATION et de RECHERCHE UPMC-CNRS-IRSN (N° DGRTT-UPMC : C151903-P150778 ; N° IRSN : LS 20218)

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Etat de l'art et problématique scientifique	2
I. 1. Les gisements d'uranium – cas de la France	5
I. 2. Spéciation et comportement géochimique de l'uranium	6
I. 2. A. Géochimie de l'uranium	6
I. 2. B. Processus d'immobilisation de l'uranium	8
I. 2. B. 1. Réduction de U(VI) en U(IV)	8
I. 2. B. 2. Nature et réactivité des produits de la réduction de U(VI)	10
I. 2. B. 3. Adsorption et complexation de l'uranium	11
I. 3. Dynamique et spéciation de l'uranium dans les milieux naturels	13
I. 3. A. Les systèmes lacustres	14
I. 3. B. Les zones humides (tourbières, sols hydromorphes)	15
I. 4. Objectifs de la thèse	18
I. 5. Méthodologie et résultats attendus	18
I. 5. A. Piégeage de l'uranium sous des formes de U(IV) ?	18
I. 5. B. Quelle est l'influence des conditions physico-chimiques et des processus géochimiques sur l'immobilisation et l'accumulation de l'uranium au niveau de ces zones ?	19
I. 5. C. Quelle est la stabilité et de la réactivité des phases porteuses de l'uranium ?	19
Chapitre II : Méthodes analytiques et expérimentales	21
II. 1. Démarche analytique	21
II. 1. A. Analyses des liquides	21
II. 1. B. Analyses des solides	22
II. 1. B. 1. Détermination de la composition chimique et minéralogique	22
II. 1. B. 2. Observation de minéraux porteurs d'uranium par microscopie électronique à balayage	23
II. 1. B. 3. Détermination de la spéciation (i.e. degré d'oxydation et environnement moléculaire) de l'uranium et du fer par (μ -)spectroscopie d'absorption des rayons X	25
II. 2. Démarche expérimentale	33
II. 2. A. Composé modèle d'uranium – synthèses en laboratoire	33
II. 2. B. Extraction chimique des phases non cristallines d'uranium	36
II. 2. C. Protocole d'incubation	37
II. 2. D. Protocole d'imprégnation en résine	40

Chapitre III : Etude des sédiments du lac de Saint Clément	42
III. 1. Lac de Saint Clément, Massif Central	42
<i>Présentation du site</i>	42
<i>Échantillonnage</i>	45
III. 2. Spéciation de l'uranium dans les sédiments profonds	46
III. 3. Mécanismes influençant la réduction de U(VI) sous l'interface eau-sédiment	49
<i>Objectifs de l'étude</i>	
III. 3. A. Article: <i>Geochemical control on the reduction of U(VI) to mononuclear U(IV) species in lacustrine sediments</i>	50
ABSTRACT	51
III. 3. A. 1. INTRODUCTION	52
III. 3. A. 2. MATERIALS & METHODS	54
III. 3. A. 2. 1. Sampling site and sampling procedures	54
III. 3. A. 2. 2. Chemical and mineralogical analyses	56
III. 3. A. 2. 3. X-ray absorption spectroscopy at the U LIII-edge	57
III. 3. A. 2. 4. X-Ray Absorption Spectroscopy at the Fe K-edge	59
III. 3. A. 3. RESULTS	59
III. 3. A. 3. 1. Chemical composition and mineralogy of the sediments	59
III. 3. A. 3. 2. Geochemical characterization of the pore waters	61
III. 3. A. 3. 3. Fe speciation in the sediment	63
III. 3. A. 3. 4. Oxidation state of uranium	64
III. 3. A. 3. 5. Molecular level analysis of U speciation	67
III. 3. A. 4. DISCUSSION	69
III. 3. A. 4. 1. Early diagenetic processes in the sediment	69
III. 3. A. 4. 2. Uranium reduction as a function of depth	70
III. 3. A. 4. 3. Uranium reduction pathways	70
III. 3. A. 4. 4. Environmental implications: nature and stability of the U (VI) reduction products	74
ACKNOWLEDGEMENTS	76
Supporting Information	77
III. 3. B. Résultats marquants et conclusion	99
Chapitre IV : Etude de sols hydromorphes en aval d'un site breton	101
IV. 1. Zone humide en aval de l'ancien site minier de Ty Gallen	101
<i>Présentation du site</i>	101
<i>Échantillonnage</i>	103
IV. 2. Spéciation de l'uranium et redistribution au niveau du front redox	105
<i>Objectifs de l'étude</i>	105

IV. 2. A. Article : <i>Redox fluctuations and organic complexation govern uranium redistribution from U(IV)-phosphate minerals in a mining-polluted wetland soil, Brittany, France</i>	106
ABSTRACT	107
IV. 2. A. 1. INTRODUCTION	108
IV. 2. A. 2. MATERIALS & METHODS	109
IV. 2. A. 2. 1. Site description and Sampling	109
IV. 2. A. 2. 2. Chemical and Mineralogical Analyses	110
IV. 2. A. 2. 3. XAS Data collection and analysis	111
IV. 2. A. 2. 4. μ -XRF and μ -XANES data collection and analysis	112
IV. 2. A. 2. 5. Model compounds	112
IV. 2. A. 3. RESULTS AND DISCUSSION	112
IV. 2. A. 3. 1. Mineralogical and chemical characterization of the core profiles	112
IV. 2. A. 3. 2. Evidence for a uranium redox boundary at the water table level	114
IV. 2. A. 3. 3. U(VI) speciation in the organic rich samples above the water-table	116
IV. 2. A. 3. 4. U(IV) speciation in the mine water deposits below the water-table	120
IV. 2. A. 3. 5. Uranium speciation within the water-table fluctuation zone	122
IV. 2. A. 3. 6. Implications for U mobility in contaminated wetlands	123
ACKNOWLEDGEMENTS	125
Supporting Information	126
IV. 2. B. Résultats supplémentaires : Mobilité de l'uranium dans les eaux porales et de « sub-surfaces »	143
IV. 2. C. Résultats majeurs et conclusions	145
Chapitre V : Réactivité des espèces de U(IV) soumises à des fluctuations redox	147
<i>Contexte de l'étude</i>	147
V. 1. Cas des sédiments lacustres	147
V. 2. Cas des sols hydromorphes	149
V. 2. A. Article : <i>Reactivity of U(IV)-phosphates minerals and mononuclear U(VI) and U(IV) in a wetland soil under redox cycling</i>	151
ABSTRACT	152
V. 2. A. 1. INTRODUCTION	153
V. 2. A. 2. MATERIALS & METHODS	155
V. 2. A. 2. 1. Samples description	155
V. 2. A. 2. 2. Incubation experiments	156
V. 2. A. 2. 3. Chemical Analyses procedure	156
V. 2. A. 2. 4. XAS Data collection and analysis	157
V. 2. A. 2. 5. μ -XRF and μ -XAS data collection and analysis	158
V. 2. A. 2. 6. SEM-EDXS data collection and analysis	158

V. 2. A. 3. RESULTS AND DISCUSSION	159
V. 2. A. 3. 1. Effect of oxic incubation on mononuclear U(IV)	159
V. 2. A. 3. 2. Effect of oxic incubation on U(IV)-phosphate minerals	160
V. 2. A. 3. 3. Effect of anoxic incubations on mononuclear U(VI)	165
V. 2. A. 3. 4. Effect of anoxic incubations on U-mineral species	167
V. 2. A. 3. 4. U mobility after a redox cycle	170
V. 2. A. 3. 5. Implication for U mobility	172
ACKNOWLEDGEMENTS	173
Supporting Information	174
V. 2. B. Résultats principaux et conclusion	184
Chapitre VI : Conclusions générales	186
VI. 1. Formes sous lesquelles l'uranium est piégé	187
VI. 2. Processus de réduction de U(VI) en U(IV)	189
VI. 3. Réactivité des formes cristallines et complexées de U(IV)	194
VI. 4. Implications environnementales	196
Chapitre VII : Perspectives	198
Annexe : Article publié dans <i>Geochemical Perspectives Letters</i>	203
<i>Mononuclear U(IV) complexes and ningyoite as major uranium species in lake sediments</i>	
Références bibliographiques	233

Introduction générale

Introduction générale

L'uranium (U) est un radioélément appartenant à la famille des actinides qui comporte 3 isotopes naturels, tous émetteurs alpha : ^{238}U (99.275 % +/- 0.002), de période radioactive égale à $4,47 \cdot 10^9$ ans dont l'isotope stable de fin de chaîne est ^{206}Pb , ^{235}U (0.720% +/- 0.001), de période radioactive de $7,07 \cdot 10^8$ ans dont l'isotope stable de fin de chaîne est ^{207}Pb et ^{234}U (0.005 % +/- 0.001), isotope radioactif de la chaîne de décroissance de ^{238}U (Grenthe et al., 2006). Présent naturellement à l'état de traces dans la croûte continentale ($\sim 3 \text{ mg.kg}^{-1}$), l'uranium est aussi rencontré dans les eaux, les sols et les sédiments, avec des concentrations variables qui dépendent essentiellement du contexte géologique et des conditions physico-chimiques. Récemment, une estimation des concentrations en uranium des différentes unités géologiques de France a permis l'établissement d'une carte des concentrations moyennes en uranium classées en 5 catégories allant de 1 mg.kg^{-1} à 10 mg.kg^{-1} de U (Ielsch et al., 2017). Ce travail montre l'importante hétérogénéité des concentrations en uranium dans les formations géologiques du territoire français, avec notamment un fond géochimique élevé dans les Massif Hercyniens, qui abritent la plupart des gisements d'uranium français.

L'uranium présente une toxicité chimique et radiologique, par exposition externe ou interne (inhalation ou ingestion), pouvant engendrer d'importants effets néfastes notamment au niveau des reins, du développement, de la reproduction, de la croissance des os et de l'ADN (Brugge et al. 2005). En 2011, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a établi une nouvelle valeur guide pour l'uranium dans les eaux destinées à la consommation humaine égale à $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ soit, 15 fois supérieure à celle établie en 1998 (WHO, 2011). Cette valeur reste toutefois provisoire du fait des nombreuses incertitudes concernant la radiotoxicité de ce radionucléide dont la valeur guide radiologique est de 10 Bq.L^{-1} pour ^{238}U ($\sim 800 \mu\text{g.L}^{-1}$) et de 1 Bq.L^{-1} ($\sim 0.004 \mu\text{g.L}^{-1}$) pour ^{234}U (Ansoborlo et al., 2015). Pour le cas de la France, l'INERIS propose des Valeurs Guides Environnementales (VGE) qui reposent en particulier sur l'utilisation de données d'écotoxicité, disponibles sur différents compartiments de la biosphère. Elles permettent de définir une « concentration dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement ». Cette valeur de VGE est fixée à $0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ (valeur ajoutée du bruit de fond) pour l'uranium (IRSN, 2015) tandis que le fond géochimique en uranium est estimé entre $0,15$ et $0,44 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans les eaux de rivières françaises (Salpeteur & Angel, 2010) et en moyenne à 2 mg.kg^{-1} dans les sols et les sédiments d'Europe (Salminen et al., 2005).

Bien que l'uranium soit naturellement présent dans l'ensemble de la géosphère, les concentrations moyennes en uranium peuvent être significativement augmentées du fait des activités anthropiques. L'uranium est un élément central pour l'industrie du nucléaire, qui permet l'indépendance énergétique de la France. Cette industrie demeure toutefois un problème sociétal et environnemental important compte tenu des questions posées par la gestion des déchets à vie longue, des risques potentiels d'accident nucléaire (Wheatley et al., 2016 ; Ha-Duong & Journé, 2014) et de ses conséquences sur la santé humaine et sur le fonctionnement des écosystèmes. Au-delà de ces problématiques qui concernent une large variété d'isotopes radioactifs liés à la production d'énergie nucléaire, des questions centrées sur le devenir de l'uranium au voisinage des anciennes exploitations minières restent posées.

Même si l'uranium n'est aujourd'hui plus extrait en France depuis 2001, le développement du cycle du combustible nucléaire dans les années 1950 a engendré une redistribution de ce radionucléide dans les environnements situés à proximité des sites d'exploitation et de traitement de l'uranium. Ainsi, plusieurs zones situées en aval d'anciens sites miniers uranifères sont caractérisées par des accumulations en uranium (Royer et al., 2002 ; Cuvier et al., 2016). C'est le cas par exemple de certains sédiments lacustres comme les lacs de Saint Clément (Allier) et Saint Pardoux (Haute-Vienne) dont les sédiments présentent des concentrations en uranium supérieures au fond géochimique régional (Royer et al. 2002). Des anomalies en uranium sont également observées au niveau des zones humides comme certains sols hydromorphes de Bretagne qui présentent d'importants marquages sur des zones peu étendues (IRSN, 2017).

Le piégeage de l'uranium dans les sédiments et les sols est susceptible de diminuer naturellement sa concentration dans les eaux de surface, limitant alors la dispersion de ce radionucléide. Toutefois, l'efficacité et la pérennité de ce piégeage sont encore relativement peu documentées à l'heure actuelle dans le milieu naturel à basse température et dépendent fortement de la nature et de l'évolution des phases minérales porteuses de l'uranium ainsi que des conditions physico-chimiques du milieu de dépôt (Newsome et al., 2014). Les zones contaminées concernées, sédiments et sols, sont le siège d'un grand nombre de processus biogéochimiques et peuvent donc potentiellement constituer des termes sources secondaires de contamination des milieux naturels si les conditions de piégeage de l'uranium sont perturbées. Il est donc nécessaire d'intégrer l'analyse des facteurs qui contrôlent la mobilité de l'uranium dans les sols et les sédiments aux études d'impact environnemental des anciens

sites miniers d'uranium. La compréhension du comportement de l'uranium au niveau des zones enrichies en uranium représente un enjeu scientifique et environnemental important pour permettre une gestion adéquate de ces dépôts et anticiper la possible dispersion de ce radionucléide.

Cette thèse a pour objectif principal de contribuer à donner des réponses à ces questions en s'appuyant sur l'étude de sites pilotes dans lesquels nous avons pu analyser en détail la distribution et la spéciation de l'uranium. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un programme de collaboration entre l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire et l'IMPMC qui a permis l'accès à des sites exceptionnels, notamment un lac présentant un marquage en uranium et une zone humide fortement contaminée. Ce contexte a également permis une forte mutualisation de compétences et de moyens, du prélèvement des échantillons, à leur analyse spectroscopique en phase solide et chimique en phase liquide jusqu'à la modélisation géochimique. Le manuscrit se décompose en sept parties distinctes.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique ayant pour objectif d'une part de poser le contexte de ce travail de thèse et d'autre part de présenter les connaissances actuelles concernant la géochimie de l'uranium et son comportement dans les sols et les sédiments en fonction de sa spéciation. Les principaux objectifs de ce travail de thèse ainsi que la méthodologie y sont présentés.

Le second chapitre présente les démarches analytiques et expérimentales mises en œuvre pour la préparation des échantillons solides et liquides, l'analyse de la spéciation de l'uranium en phase solide et l'analyse des eaux et des paramètres physico-chimiques, qui nous ont permis de mettre en évidence les principaux processus géochimiques affectant la mobilité de l'uranium. Ce chapitre détaille également les protocoles que nous avons développés pour la synthèse de composés modèle d'uranium qui nous ont permis d'interpréter les résultats de spectroscopie d'absorption des rayons X obtenus au seuil L_{III} de U. Les expériences d'incubations et d'extractions chimiques de l'uranium qui ont permis d'appréhender la réactivité des phases d'uranium identifiées sont également présentées.

Le troisième chapitre présente l'étude des sédiments du lac de Saint Clément. Il présente notamment le site et les prélèvements effectués sur le terrain. Les résultats préliminaires obtenus sur la spéciation de l'uranium dans la phase solide des sédiments sur des échantillons profonds sont présentés. L'ensemble des résultats obtenus au cours de cette

thèse, concernant l'étude (1) de l'évolution du degré d'oxydation de l'uranium sous l'interface eau-sédiment et (2) des processus ayant une influence sur le comportement redox et la mobilité de l'uranium sont présentés sous la forme d'un article « *Geochemical control on the reduction of U(VI) to mononuclear U(IV) species in lacustrine sediments* » publié dans le journal *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Le quatrième chapitre présente l'étude de sols hydromorphes présents au niveau d'une zone humide fortement contaminée en uranium située en Bretagne. Le site et les prélèvements effectués y sont détaillés. Les résultats obtenus sur la spéciation de l'uranium dans la phase solide nous ont permis de mettre évidence une importante redistribution de l'uranium au niveau du front redox représenté par le niveau saturé en eau. Ils sont présentés sous la forme d'un article « *Redox fluctuations and organic complexation govern uranium redistribution from U(IV)-phosphate minerals in a mining-polluted wetland soil, Brittany, France* » soumis au journal *Environmental Science & Technology*.

Le cinquième chapitre présente les résultats des expériences d'incubations effectuées en laboratoire ayant pour but d'appréhender la réactivité des phases d'uranium lorsque celles-ci sont soumises à des cycles redox pouvant être engendré dans les milieux humides par les fluctuations hydrologiques saisonnières. Ces résultats ont permis de confirmer nos hypothèses quant à la mobilité de l'uranium au niveau de la zone humide. Ils sont présentés sous forme d'un article « *Reactivity of U(IV)-phosphates minerals and mononuclear U(VI) and U(IV) in a wetland soil under redox cycling* » destiné à être soumis au journal *Journal of Hazardous Materials*.

Le sixième chapitre présente une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail de thèse. Les principaux résultats qui ont permis d'ouvrir des questions de recherche émergentes concernant : le rôle des processus abiotiques dans la réduction de l'uranium dans les milieux anoxiques naturels, l'origine et la réactivité des phosphates de U(IV) et des espèces non cristallines et leur contribution dans l'environnement sont discutés.

Le septième chapitre présente les perspectives de ce travail de thèse. Il introduit les démarches méthodologiques préliminaires mises en œuvre à la fin de ce travail de thèse. Ces travaux permettront d'aller plus loin dans l'étude du degré d'oxydation de l'uranium et de l'origine et la réactivité des phases de U(IV) observées dans les environnements anoxiques.

Chapitre I

État de l'art et problématique scientifique

Chapitre I : État de l'art et problématique scientifique

I. 1. Les gisements d'uranium – cas de la France

L'uranium peut se trouver accumulé de façon exceptionnelle de diverses manières comme par exemple au niveau des fronts redox, sous la forme de minéraux tel que la « pechblende » (uraninite UO_{2+x}). Les tonnages les plus élevés sont associés à des gisements de type *roll-front*, principalement au niveau des grands bassins sédimentaires créacés ou tertiaires (Australie, Kazakhstan, Ouzbékistan, Etats-Unis...). On estime que ces gisements représentent près de 20% des réserves mondiales en uranium (Schmitt et al., 2013). En France, c'est la présence de gisements hydrothermaux filoniens à pechblende, et de minéralisations secondaires dérivées directement de ces derniers, qui a permis l'exploitation de l'uranium à partir des années 1945 (Roubault, 1955). Ces gisements sont présents principalement dans les Massifs granitiques et métamorphiques Hercyniens (Massif Armoricain, Massif central, Vosges) (Figure I. 1. 1) (Roubault, 1955 ; Ielsch et al., 2017). Ainsi, près de 250 sites, répartis sur 27 départements français (Figure I. 1. 1) ont été concernés par des activités d'exploration et d'exploitation de minerais d'uranium entre 1948 et 2001 (base de données MIMAUSA, <http://mimausabdd.irsn.fr/>).

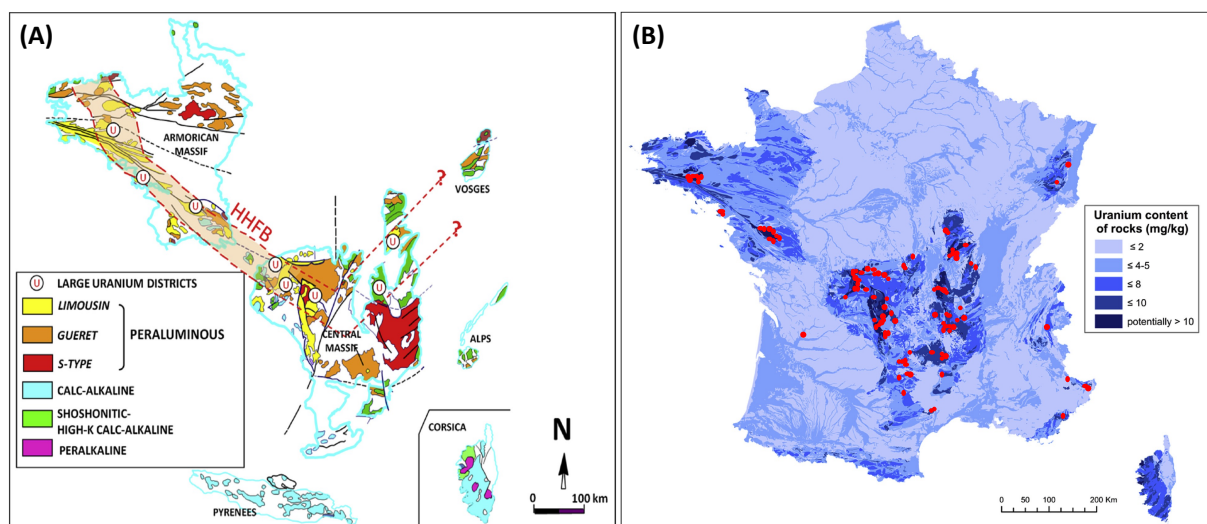


Figure I. 1. 1 : Cartes de France représentant (A) la distribution des principaux dépôts d'uranium associés aux types de roches du socle et (B) la distribution des mines d'uranium recensées sur le fond géochimique en uranium du substrat rocheux estimé (modifié d'après Ielsch et al., 2017).

Aujourd'hui, bien que l'exploitation d'uranium ait cessé, le territoire français garde des traces de son histoire minière. L'exploitation et le traitement de minerais d'uranium a conduit à des relargages de radionucléides dans l'environnement *via* le rejet des eaux issues du traitement du minerai et l'évacuation des eaux d'infiltration issues des ouvrages souterrains et des mines à ciel ouvert au moyen d'installations de pompage (eaux d'exhaure). De plus, ces exploitations ont généré deux types de matériaux ou déchets miniers: les stériles, matériaux excavés pour accéder au minerai (stériles francs) et matériaux dont les teneurs en uranium sont jugées trop faibles pour être exploitées (stériles de sélectivité) et, les résidus de traitement du minerai, matériaux restant après traitement physico-chimique du minerai pour en extraire l'uranium. Ces matériaux, présentent des teneurs en uranium allant de quelques ppm jusqu'à 10000 ppm pour les résidus de traitement de minerais à forte teneur moyenne (ANDRA, 2015). Ils sont le plus souvent stockés directement sur les sites exploités, soit sous forme de versés, soit dans des bassins. Les stériles miniers de teneurs en uranium inférieures à 100 ppm peuvent également être utilisés comme matériaux de remblais. Des aménagements spécifiques ont été réalisés pour maîtriser les risques miniers, les impacts sur l'homme et l'environnement et assurer l'intégration paysagère des sites. Toutefois, même réaménagés, ces milieux peuvent encore représenter une source de contamination des milieux naturels du fait de la potentielle migration de l'uranium lors de l'altération des matériaux marqués en uranium. Un inventaire national des anciens sites miniers d'uranium est mis à jour au travers du programme MIMAUSA (Mémoire et Impact des Mines d'urAniUm : Synthèse et Archives) (<http://mimausabdd.irsn.fr/>) et permet de recenser et centraliser l'ensemble des informations disponibles des sites ayant fait l'objet d'activités minières et/ou industrielles.

I. 2. Spéciation et comportement géochimique de l'uranium

I. 2. A. Géochimie de l'uranium

L'uranium se trouve sous plusieurs états d'oxydation (+III, +IV, +V, +VI). Dans l'environnement, les formes les plus rencontrées sont U(VI) et U(IV). La forme U(VI), stable en milieu oxydant, se trouve généralement sous la forme d'ions uranyles $(\text{UO}_2)^{2+}$ solubles en milieux aqueux. A l'inverse, U(IV), stable en milieu réducteur, est considéré comme très peu mobile (Krupka et al., 2002, Newsome et al., 2014). En conditions réductrices, l'uranium se trouve donc le plus souvent sous sa forme réduite U(IV) et précipite sous forme de minéraux

comme l'uraninite UO_2 , insoluble dans une grande gamme de pH (Figure I. 2. 1). En présence de phosphates, U(IV) peut également précipiter sous la forme de phosphates de U(IV) (Figure I. 2. 1). En conditions oxydantes, U(VI) est favorisé et se trouve sous la forme d'ion uranyle, UO_2^{2+} , le plus souvent complexé avec des ligands organiques ou inorganiques tel que les hydroxydes, les carbonates (Figure I. 2. 1), les sulfates et les phosphates (Langmuir, 1997). L'ion uranyle peut aussi former des minéraux comme la schoepite, $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui précipite dans une faible gamme de pH, l'uranophane, $(\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_3(\text{OH})_{2.5}(\text{H}_2\text{O}))$, qui précipite dans des milieux riches en Si et U et l'autunite, $(\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2-6(\text{H}_2\text{O}))$ précipitant dans les milieux riches en P. Toutefois, en présence de carbonates dissous, la solubilité des minéraux de U(VI) augmente fortement à cause de la forte affinité entre U(VI) et les carbonates, conduisant à la formation de complexes carbonatés de U(VI) solubles (Figure I. 2. 1) (Phrommavanh, 2008 ; Newsome et al., 2014). Le comportement de l'uranium dans l'environnement est donc en majorité contrôlé par sa spéciation, qui, elle-même, dépend fortement des processus d'oxydo-réduction, de la présence de ligands et des conditions physico-chimiques du milieu.

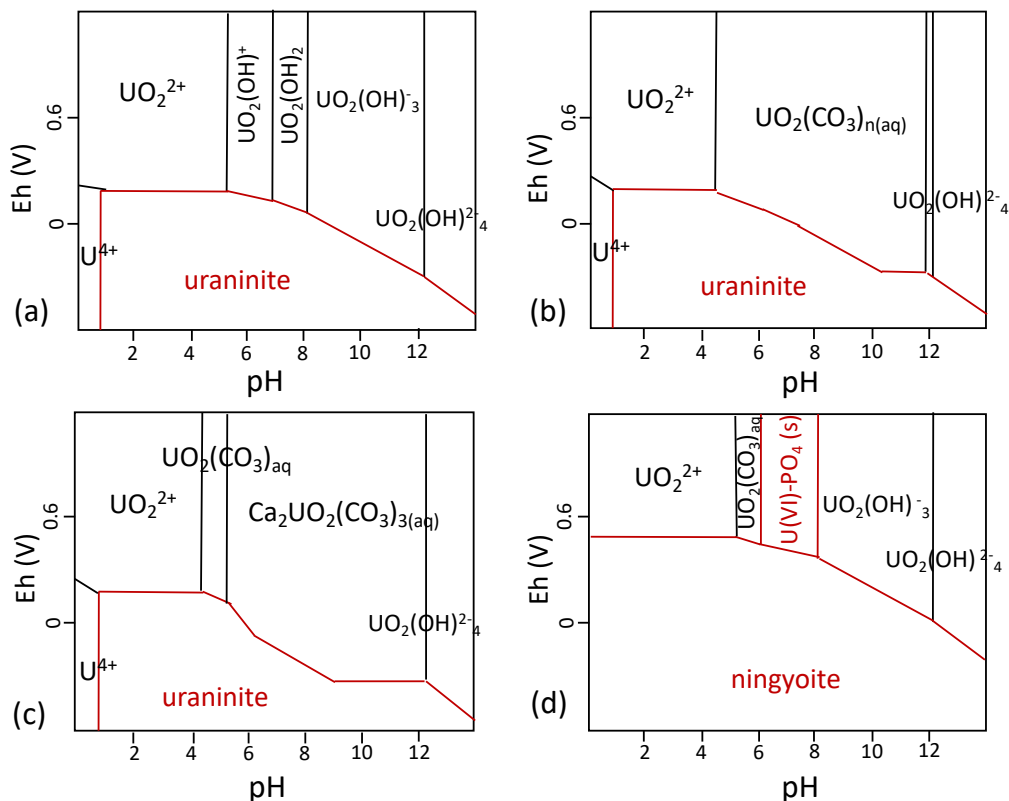


Figure I. 2. 1 : Diagrammes de Pourbaix de l'uranium ($[\text{U}]_{\text{total dissous}} : 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) dans (a) l'eau pure, (b) en présence de $[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot}}$ à $7.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (c) en présence de $[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot}}$ à $7.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ca}^{2+}]$ à $7.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et (d) en présence de $[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot}}$ à $7.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{PO}_4^{2-}]$ à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (diagrammes représentés à l'aide du logiciel JChess)

I. 2. B. Processus d'immobilisation de l'uranium

I. 2. B. 1. Réduction de U(VI)

Dans les milieux réducteurs, la réduction de U(VI) en U(IV) est un processus important pouvant permettre l'immobilisation de l'uranium. Ces processus de réduction peuvent être directement catalysés par certains microorganismes hétérotrophes (Figure I. 2. 2), couplant la réduction de U(VI) en U(IV) à l'oxydation de la matière organique. Par exemple, plusieurs espèces de bactéries Fe(III)-réductrices ont la capacité d'utiliser U(VI) à la place de Fe(III) comme accepteur final d'électrons, le potentiel redox du couple U(VI)/U(IV) étant proche de celui de Fe(III)/Fe(II) à pH neutre. (Lovley et al., 1991, Newsome et al., 2014). Certaines espèces de bactéries sulfato-réductrices du genre *Desulfovibrio* peuvent également catalyser la réduction de U(VI) en U(IV) (Lovley et al., 1993).

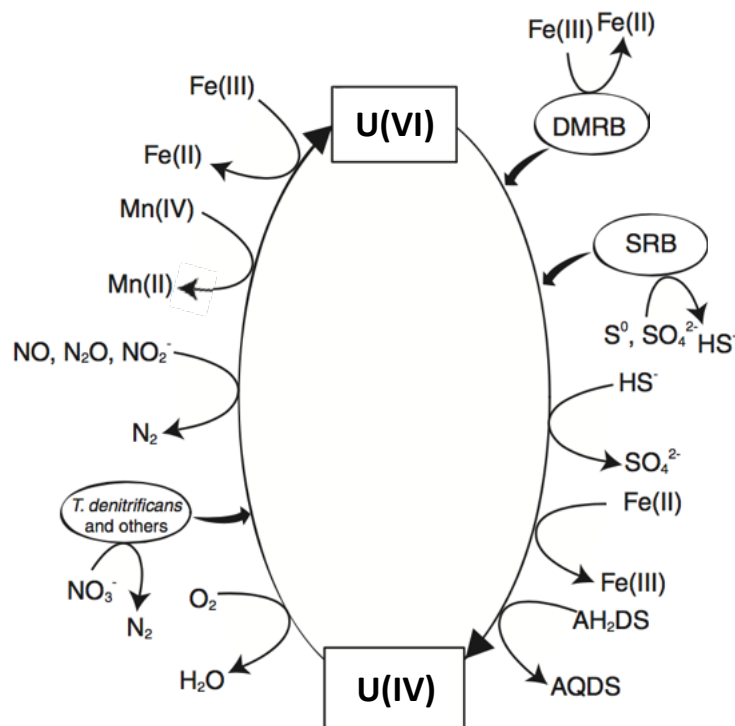


Figure I. 2. 2 : Processus biotiques et abiotiques impliqués dans les changements d'état redox de l'uranium. Les ovales représentent les processus catalysés par certains microorganismes et comprennent la réduction de U(VI) par des bactéries métallo-réductrices (DMRB) et des bactéries sulfato-réductrices (SRB) et l'oxydation de U(IV) par des bactéries dénitrifiantes. AQDS : anthraquinone-2,6-disulfonate ; AH2DS : AQDS réduit. (Modifié d'après Ginder-Vogel & Fendorf, 2008)

L'uranium peut aussi être réduit indirectement, par des réducteurs inorganiques (Figure I. 2. 2), éventuellement produits par une activité bactérienne, tels que les sulfures HS^- et Fe(II) aqueux, ainsi qu'en présence de minéraux contenant Fe(II) comme la vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, la magnétite Fe_3O_4 et la rouille verte, hydroxyde de Fe(II)/Fe(III) (O'Loughlin et al., 2003, Veeramani et al., 2010; Hua et al., 2006, Hyun et al., 2014). Plusieurs études ont également montré la capacité de certains phyllosilicates contenant du Fe(II) à réduire U(VI) adsorbé à leur surface. Ainsi, plusieurs travaux de laboratoire ont permis la réduction de U(VI) en U(IV) grâce à l'utilisation de biotites et de chlorites préalablement bioréduites par réaction avec le Fe(II) structural (Brookshaw et al., 2015; Ilton et al., 2004). Quelques études ont également montré que la bioréduction du Fe(III) de certains phyllosilicates peut engendrer leur dissolution, pouvant conduire à un relargage de Fe(II) aqueux dans le système (Kostka et al. 1999, Brookshaw et al., 2014, Tsarev et al. 2016) alors disponible pour participer à la réduction de U(VI) . De plus, l'étude de Tsarev et al. (2016) a montré la capacité de quelques phyllosilicates comme la nontronite et la montmorillonite à servir de matrices pour la réduction de U(VI) en présence de $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$. Enfin, des réducteurs abiotiques peuvent également être envisagés dans le cadre de procédé de remédiation, tels que Fe(0) ou la magnetite (Gu et al., 1998, Crane et al., 2011). La distinction de ces processus est souvent difficile dans le milieu naturel. A cet égard, une étude récente a mis en évidence une possible signature isotopique de la réduction de U(VI) permettant, grâce au ratio $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, la discrimination des mécanismes de réduction de l'uranium biotique et abiotique (Stylo et al., 2015b).

De façon plus générale, la réduction de U(VI) en U(IV) est un processus majeur permettant l'immobilisation de l'uranium grâce à la précipitation de formes solides plus ou moins solubles. Cependant, cette brève analyse bibliographique montre que la composition chimique, minéralogique, organique, et biologique du milieu influencent fortement la capacité de l'uranium à être réduit. La compréhension des mécanismes conduisant à la réduction de l'uranium et des facteurs contrôlant la stabilité des phases de U(IV) formées est donc un axe majeur de recherche pour le développement des techniques de piégeage de l'uranium dans les milieux anoxiques, en particulier dans les aquifères souterrains (Bargar et al., 2008 ; Kelly et al., 2008 ; Bargar et al., 2013 ; Newsome et al., 2014 ; Alessi et al., 2014a).

I. 2. B. 2. Nature et réactivité des produits de la réduction de U(VI)

L'étude de la nature et de la réactivité des produits de la réduction de U(VI) en U(IV) est essentielle pour évaluer la pérennité du piégeage de l'uranium sous différentes conditions. L'uraninite, minéral peu soluble et stable uniquement dans des conditions réductrices, a longtemps été considérée comme le produit majeur de la réduction de U(VI). Notamment, Sharp et al. (2009) ont montré la bioréduction de U(VI) et la précipitation d'uraninite engendrée par divers phylums de bactéries métallosulfato-réductrices. Toutefois, depuis quelques années, plusieurs études en laboratoire ont montré que la réduction biotique et abiotique de U(VI) en U(IV) peut former des phases solides de U(IV) de nature diverse. Certaines de ces phases minérales ont été proposées comme appartenant au groupe de la ningyoite de formule $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figure I. 2. 3)(Lee et al., 2010; Bernier-Latmani et al., 2010). D'autres sont considérées comme des formes solides de U(IV) "non cristallines", de type monomères/polymères de U(IV) (Figure I. 2. 3) associés à des groupements phosphatés, silicatés ou carboxyliques (Bernier-Latmani et al., 2010; Sharp et al., 2011; Alessi et al., 2014b; Stylo et al., 2015ab; Veeramani et al., 2010; O'Loughlin et al., 2003).

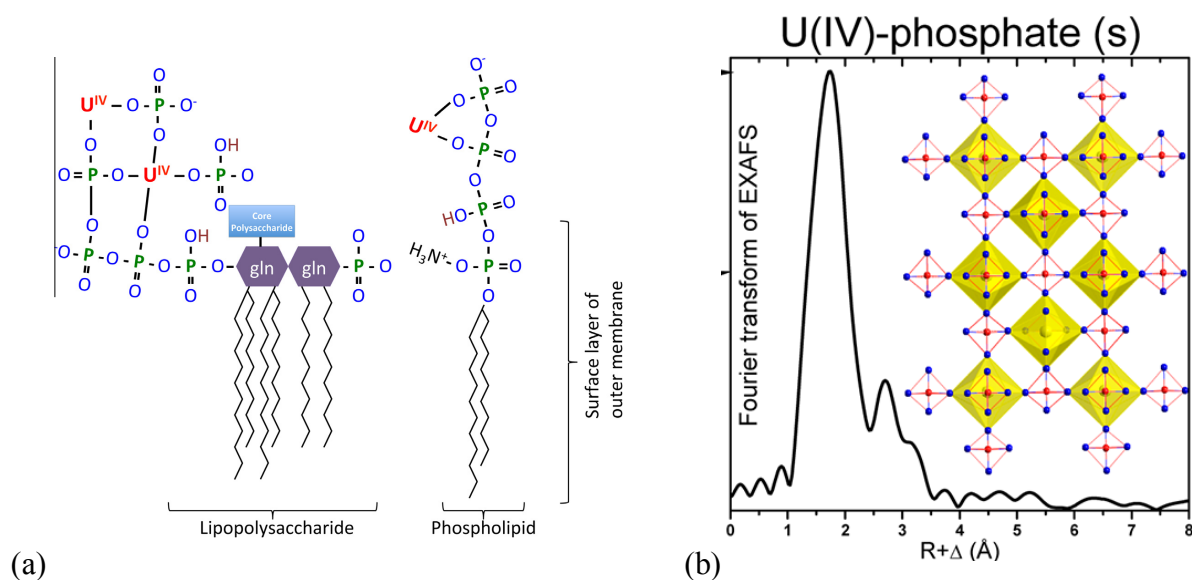


Figure I. 2. 3 : Variété des formes de U(IV) autres que UO_2 . (a) Espèces de U(IV) mononucléaires et polymérisées à la surface des cellules bactériennes, qui sont proposées comme étant produites suite à la réduction microbienne de l'ion uranyle UO_2^{2+} (Alessi et al. 2014b) (b) phosphate de U(IV) amorphe à composition de type ningyoite produit suite à la dissolution réductrice microbienne d'un phosphate d'uranyle (Rui et al., 2013)

L'origine de ces différentes formes de U(IV) semble dépendre de facteurs variés, tels que la nature de l'agent réducteur et les conditions du milieu. Alors que la magnétite et la rouille verte permettent de produire UO_2 de taille nanométrique, la réduction de U par la vivianite permet de former des monomères de U(IV) complexés à des groupements phosphates à la surface de la vivianite (Veeramani et al., 2010, O'Loughlin et al., 2003). Des études récentes ont toutefois proposé que la formation des formes de U(IV) non cristallines pouvait être directement liée à la présence de ligands dans le milieu comme par exemple la présence d'EPS ou de biofilms, et ce indépendamment du mécanisme de réduction mis en jeu (Stylo et al., 2013 ;2015a)

Les formes non cristallines de U(IV) sont potentiellement plus solubles que UO_2 , comme le suggère leur dissolution par des solutions bicarbonatées (Alessi et al., 2012 ; Alessi et al., 2014b). Il semble donc nécessaire d'évaluer l'importance de ces nouvelles espèces de U(IV) dans les systèmes naturels contaminés sachant que peu d'études ont pour l'instant identifié ces formes chimiques de U(IV) *in situ* dans des échantillons naturels non perturbés (Campbell et al., 2012; Wang et al., 2013; Morin et al., 2016). Ensuite, il apparaît également important d'étudier leur stabilité et leur réactivité géochimique afin d'inclure la prise en compte de ces espèces dans les modèles géochimiques (Stylo et al., 2015a ; Veeramani et al., 2010 ; O'Loughlin et al., 2003).

I. 2. B. 3. Adsorption et complexation de l'uranium

La mobilité de l'uranium, notamment sous sa forme uranyle, peut aussi être contrôlée par des processus d'adsorption/désorption sur des surfaces organiques, minérales ou amorphes. Plusieurs études ont montré que les minéraux comme les oxyhydroxydes de fer (ferrihydrite $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$, goethite $\alpha-FeOOH$) et les phyllosilicates tel que la biotite ou les smectites ont la capacité d'adsorber les ions uranyles UO_2^{2+} (Hiemstra et al., 2009 ; Tsarev et al. 2016 ; Lee et al. 2009). Bien qu'en présence de ligands solubles tels que les carbonates ou les acides humiques, l'ion uranyle peut former de nombreux complexes mobiles (Langmuir, 1978 ; Newsome et al., 2014), l'adsorption de formes complexées de U(VI) a également été observée en laboratoire. Par exemple, l'étude de Rossberg et al. (2009) montre la formation de complexes de surfaces tri-carbonatés à la surface de la ferrihydrite. Toutefois, l'adsorption de U(VI) dépend de nombreux facteurs. Dans une étude en laboratoire, Singer et al. (2009)

montre que l'adsorption de U(VI) à la surface de chlorites est fortement dépendante du pH ainsi que de la composition du milieu. En effet, le maximum d'adsorption est déplacé de pH de 6,5 à pH 10 par la présence de carbonates et de calcium.

L'interaction de U(VI) et U(IV) avec la matière organique dissoute et particulaire est également un facteur important qui contrôle la réactivité et la mobilité de U(VI) et U(IV) (Bone et al., 2017, Bednar et al., 2007, Burgos et al., 2007). Bien que de nombreuses études existent, les modes d'interactions entre l'uranium et des ligands organiques sont encore flous compte tenu de la multitude de type de ligands et de groupes fonctionnels déterminant leur capacité de liaison, ainsi que des fortes divergences entre les différentes études (Cumberland et al. 2016). Toutefois, de nombreuses études s'accordent sur la forte affinité de U(VI) et U(IV) pour les acides humiques (Sachs et al., 2007, Lenhart et al., 2000, Schmeide et al., 2003, Cumberland et al., 2016).

I. 3. Dynamique et spéciation de l'uranium dans les milieux naturels

Dans les milieux naturels contaminés, la détermination de la spéciation de l'uranium est un aspect important pour la compréhension des modes de piégeage et la prédiction de la mobilité de l'uranium. De nombreuses études reposent sur des corrélations chimiques et sur l'utilisation de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS). Cette technique a permis de mettre en évidence la présence d'uranyle lié à des composés organiques ainsi qu'adsorbé à la surface des minéraux comme les oxyhydroxydes de Fe et les phyllosilicates dans des milieux oxygènes (Cumberland et al., 2016 ; Singer et al., 2009; Othmane et al., 2013). Dans les milieux anoxiques, les analyses XAS ont montré que les conditions réductrices peuvent permettre la réduction de U(VI) et la formation d'espèces de U(IV) peu mobiles. Par exemple, dans les sédiments d'un aquifère contaminé, Sharp et al. (2011) montrent la présence de phases phosphatées de U(IV) après ré-incubation du sédiment en conditions anoxiques. Ces phases, caractérisées comme "non cristallines" suggèrent la présence de complexes phosphatés de U(IV) dans des aquifères riches en phosphates. Des observations similaires ont été reportées sur la base d'analyses XAS dans les sédiments d'aquifères anoxiques, montrant l'importance de considérer les espèces de U(IV) autres que UO_2 (Campbell et al., (2012) ; Bargar et al., 2013 ; Morin et al., 2017). Ces conditions, propices à la réduction de U(VI) et à son immobilisation, sont également typiques des sédiments lacustres anoxiques et des zones humides présentant un front redox à l'interface eau-sédiment ou zone saturée-zone insaturée (Morin et al., 2017).

Dans le cadre de cette thèse, un milieu lacustre et une zone humide ont pu être étudiés. Ces deux types d'environnements sont particulièrement intéressants pour comprendre les processus biogéochimiques intervenant dans les réactions de réduction et d'oxydation de l'uranium et identifier la nature des espèces de l'uranium qui contrôlent sa mobilité. De plus, ces environnements anoxiques peuvent être sujets à des épisodes de ré-oxygénation, *via* le curage des sédiments dans le cas des lacs et *via* des fluctuations hydrologiques dans le cas des zones humides. Il est donc nécessaire d'examiner en détail les phases porteuses de l'uranium dans ces systèmes afin d'évaluer leur réactivité et leur stabilité lors de changement des conditions redox.

I. 3. A. Les systèmes lacustres

Les lacs, naturels ou artificiels, constituent d'importants réservoirs en eau essentiellement alimentés par les rivières et les pluies s'écoulant sur un bassin versant dont les caractéristiques géologiques et géochimiques vont fortement déterminer la nature des apports solides et liquides. Ces systèmes sont le siège de nombreux processus biogéochimiques au sein de la colonne d'eau et du sédiment de fond, contrôlés par les processus microbiens d'oxydo-réduction impliqués dans la minéralisation de la matière organique (Figure I. 3. 1). Ces processus de diagenèse précoce, qui font intervenir une multitude d'espèces redox, peuvent fortement influencer les conditions du milieu et le comportement d'autres espèces sensibles au redox comme l'uranium. Plus particulièrement, les environnements anoxiques qui peuvent se développer dans la colonne d'eau et/ou dans les premiers millimètres du sédiment, sont des environnements réducteurs à priori propices à la réduction et à l'accumulation de l'uranium dans la phase solide (matière en suspension et/ou sédiment de fond).

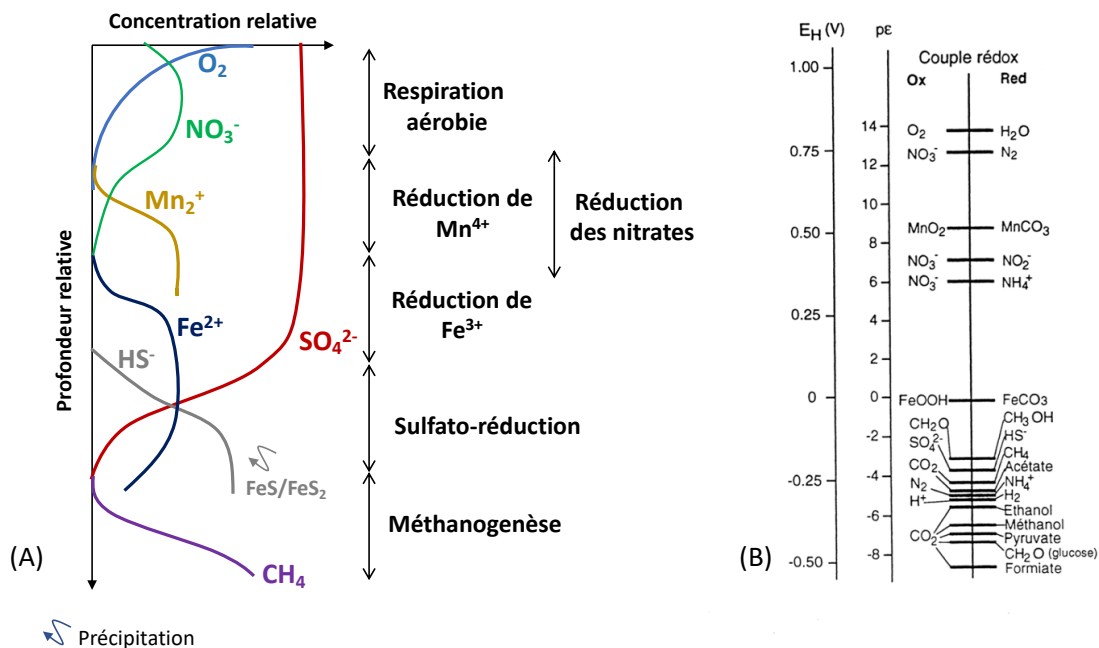


Figure I. 3.1 : (A) Représentation schématique des profils de concentrations des eaux porales d'un sédiment au cours de la diagenèse précoce. (B) Séquence redox impliquée dans les réactions d'oxydo-réduction dans les sédiments lacustres. Modifié d'après Froelich 1975 et Ogier 1999.

La dynamique de l'uranium dans les sédiments lacustres contaminés a toutefois fait l'objet de peu d'études. Sur la base d'analyses géochimiques des eaux porales et des sédiments et d'extractions chimiques sélectives, quelques études mettent en avant le rôle des oxydes de fer et de la matière organique dans l'immobilisation de l'uranium sous des conditions oxiques et suboxiques rencontrées dans les premiers centimètres des sédiments lacustres (Ueda et al., 2000, Och et al., 2016). Toutefois, ces associations peuvent, au cours de la diagenèse précoce des sédiments, engendrer un relargage de l'uranium dans les eaux porales du fait de la dissolution des oxydes de Fe et Mn et la minéralisation de la matière organique (Och et al., 2016). En combinant des données géochimiques avec une modélisation thermodynamique, Chappaz et al. (2010) montre que la mobilité de l'uranium n'est pas contrôlée par la précipitation d'oxydes de U(IV). En effet, malgré la sursaturation des eaux porales vis à vis de ces phases, elles sont absentes des sédiments lacustres étudiés.

Compte tenu des nombreuses études montrant la formation d'espèces de U(IV) autres que l'uraninite dans les milieux réducteurs, il apparaît alors essentiel de déterminer la nature exacte des phases porteuses d'uranium dans des sédiments de lacs, milieux anoxiques qui sont potentiellement propices à la formation de phases de U(IV) plus labiles que des phases cristallines de type uraninite.

I. 3. B. Les zones humides (tourbières, sols hydromorphes)

Les zones humides telles que les tourbes et les sols hydromorphes sont des environnements situés à l'interface entre les milieux terrestres et aquatiques qui sont caractérisées par une importante teneur en eau, le plus souvent contrôlée par les cycles saisonniers, les conditions climatiques et le contexte géomorphologique (NRC, 1995). Ces environnements gorgés d'eau et souvent riches en matière organiques, sont le siège de nombreux processus biogéochimiques impliqués dans la minéralisation de la matière organique du sol. En effet, la zone saturée en eau va permettre une fois l'oxygène consommé, l'établissement d'une zone anoxique, siège de nombreux processus d'oxydo-réduction faisant intervenir une séquence d'accepteurs d'électrons identique à la séquence redox présentée dans le cadre de la diagenèse précoce des sédiments (Figure I. 3. 2).

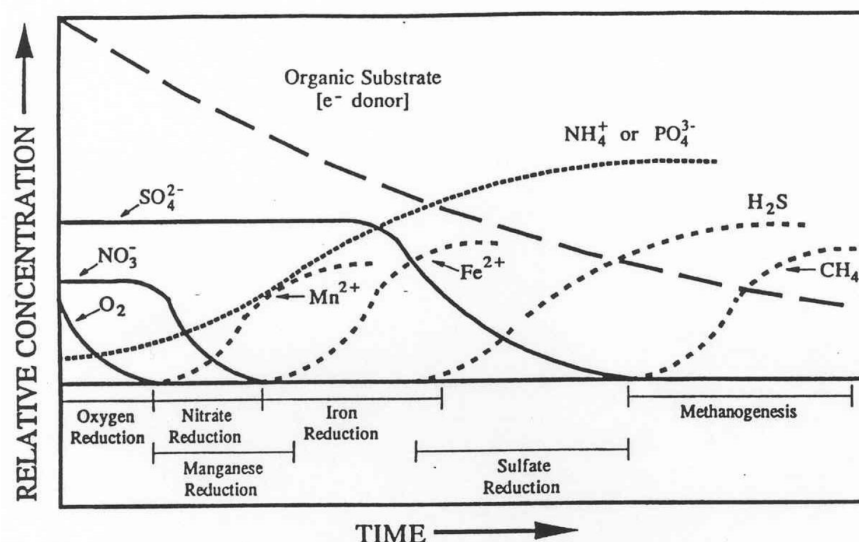


Figure I. 3. 2: Représentation de l'évolution des espèces redox lors d'une période d'inondation d'un sol (Reddy & DeLaune, 2008).

Grâce à leurs conditions réductrices et leurs fortes teneurs en matière organique, les zones humides, et en particulier les tourbières, ont fait l'objet de nombreuses attentions afin d'être utilisées pour limiter de manière naturelle la migration de l'uranium en aval des anciens sites miniers et abaisser les concentrations en radionucléides des eaux d'exhaure relativement peu chargées en radionucléides (Sheoran and Sheoran, 2006, Černe et al., 2010, Noller et al., 1994, Owen et Otton, 1995, Schöner et al., 2004, 2009). Toutefois, ces milieux peuvent être sujets à des fluctuations hydrologiques du niveau saturé en eau du sol, et pourraient, si les conditions deviennent plus oxydantes, être propices au relargage de l'uranium vers les eaux porales. De plus, ces zones, souvent riches en matière organique sont le siège de réactions de sorption et de complexation dont l'efficacité à long terme pour l'immobilisation de U(IV) et U(VI) est encore mal connue. Des études de spéciation de l'uranium dans la tourbe ont montré à l'aide d'extractions chimiques qu'une fraction significative de l'uranium était sous des formes adsorbées ou facilement extractibles par des solutions bicarbonatées à 0,1 M (Schumann et al., 2017), organiquement lié (0,1M Na₄P₂O₇) et extractible à l'acide dilué (Schöner et al., 2009, Kaplan et al., 2017).

Plusieurs études sont basées sur la détermination de la spéciation de l'uranium dans de tels environnements, utilisant la spectroscopie d'absorption X (XAS) qui permet de déterminer l'état d'oxydation et l'environnement moléculaire de l'uranium dans des échantillons environnementaux complexes. L'étude de Wang et al. (2013) montre que U(IV)

peut être remobilisé dans des sols anoxiques à cause de sa complexation par des colloïdes organiques mobiles. A l'inverse, U(VI) et U(IV) peuvent s'accumuler par adsorption à la surface des oxyhydroxydes de Fe et Mn présents dans les sols ou par complexation à des molécules organiques. C'est le cas par exemple d'un sol riche en matière organique situé dans la région Alpine de la vallée de Dischma qui présente une contamination en uranium supérieure à 4000 ppm (Regenspurg et al., 2010). Dans cette étude, les auteurs montrent que l'uranium, naturellement issu de l'altération du socle cristallin, s'accumule via la formation de complexes de U(VI) liés à des groupements organo-phosphatés ou silicatés. D'autres études ont également indiqué la dominance de U(VI) dans les milieux humides riches en matières organiques (Kaplan et al., 2016 ; Li et al., 2015), principalement complexé à des groupements carboxylates (Li et al., 2015) (Figure 1. 3. 3). En revanche, seules quelques études ont montré la présence d'espèces de U(IV) dans des zones humides, de type complexes carboxylés bidentates (Mikutta et al., 2016) (Figure 1. 3. 3) ou complexes de U(IV) liés à des agrégats d'Al-P-Fe-Si amorphes (Wang et al., 2013, 2014), ces derniers favorisant la mobilité de U(IV) sous forme colloïdale. Une telle variabilité de l'état d'oxydation de l'uranium et de sa spéciation met en évidence le besoin d'effectuer des études supplémentaires afin de construire des modèles conceptuels solides pour prédire la mobilité de l'uranium dans ces environnements.

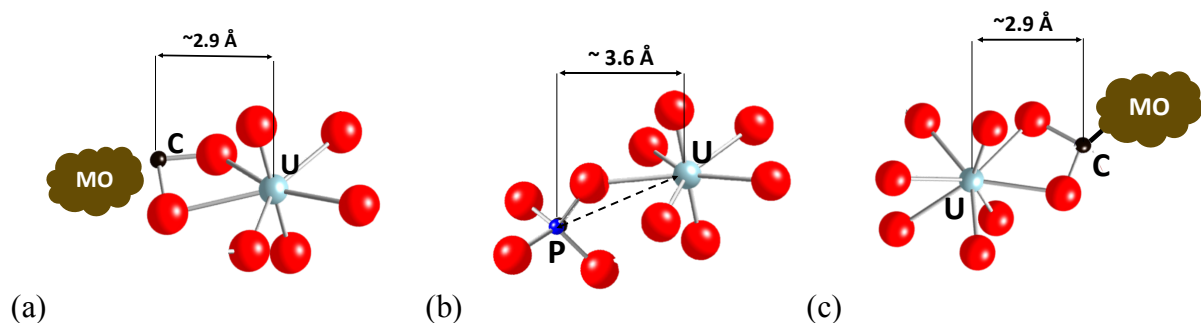


Figure 1. 3. 3 : Représentation des formes de U(VI) et U(IV) observées par spectroscopie d'absorption des rayons X dans des sols et des tourbières (Regenspurg et al., 2010 ; Mikutta et al., 2016) et dans des sédiments de zones humide (Li et al., 2015). (a) complexe bidentate de U(VI) associé à la matière organique (b) complexe monodentate de U(VI) avec un groupement phosphate (c) complexe bidentate de U(IV) associé à la matière organique.

I. 4. Objectifs de la thèse

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier le comportement de l'uranium au niveau de deux zones enrichies en uranium : des sédiments du lac de Saint Clément situé dans le Massif Central et des sols hydromorphes situés dans d'une zone humide en Bretagne. Localisés en aval d'anciens sites miniers uranifères, ces deux sites sont caractérisés par la présence d'une zone anoxique et réductrice. Ils sont donc, *a priori*, propices à l'accumulation de l'uranium puisque les formes solides de U(IV) sont moins solubles que celles de U(VI). Sièges de processus biogéochimiques faisant intervenir une large variété d'espèces redox, les sites choisis pour cette étude constituent de bons modèles pour analyser les processus géochimiques qui contrôlent le comportement redox et la mobilité de l'uranium dans l'environnement.

L'acquisition de nouvelles connaissances sur la nature et la réactivité des espèces de l'uranium dans les environnements anoxiques a pour objectif de mieux comprendre les processus qui contrôlent la mobilité de cet élément dans ces environnements et lors de modifications du potentiel redox du système. Pour cela nous avons mis en œuvre des outils spectroscopiques pour déterminer directement la spéciation de l'uranium dans les solides ainsi que des outils géochimiques pour déterminer la composition des eaux porales. Ceci a été réalisé sur des échantillons non perturbés ainsi que sur des échantillons incubés afin de reproduire les variations redox des systèmes étudiés. Intégrées dans des codes géochimiques, ces informations permettront d'améliorer la modélisation de la mobilité de l'uranium dans ces systèmes naturels complexes.

I.5. Méthodologie et résultats attendus

I. 5. A. Piégeage de l'uranium sous des formes de U(IV) ?

L'immobilisation de l'uranium est le plus souvent expliquée en milieu réducteur par la formation de phases de U(IV) fortement insolubles. Plusieurs outils ont donc été utilisés afin d'identifier la nature des phases majeures porteuses de l'uranium qui contrôlent sa solubilité dans le milieu. La microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie en dispersion d'énergie (MEB-EDXS) a permis d'identifier d'éventuelles phases minérales ou amorphes porteuses de l'uranium. La spectroscopie d'absorption des rayons X a été

également très utile pour déterminer avec précision la spéciation (i.e. degrés d'oxydation et environnement moléculaire) de l'uranium présent dans les différents milieux étudiés. Elle a notamment permis d'identifier les phases d'uranium non observables au MEB car peu abondantes ou présentes sous des formes non cristallines de type complexes adsorbés. En parallèle, la synthèse de composés modèles d'uranium semblables aux phases observées a permis un meilleur ajustement dans le cadre du traitement des données XAS des échantillons naturels. Ceci a permis également de mieux appréhender leur origine et leur réactivité pour anticiper la mobilité de l'uranium dans ce type de milieu.

I. 5. B. Quelle est l'influence des conditions physico-chimiques et des processus géochimiques sur l'immobilisation et l'accumulation de l'uranium au niveau de ces zones ?

La détermination des conditions physico-chimiques et de la composition chimique des phases liquides et solides des milieux étudiés a été réalisée dans l'objectif de mieux comprendre les facteurs qui contrôlent le piégeage de l'uranium. Pour cela, la mesure des paramètres physico-chimiques sur le terrain est essentielle. De plus, de nombreux processus biotiques et abiotiques peuvent influencer le comportement redox de l'uranium et donc sa mobilité. La mise en relation des données géochimiques acquises sur les eaux et les solides avec les données obtenues sur la spéciation de l'uranium ont ainsi permis de mettre en évidence les processus (bio)géochimiques à l'origine du piégeage de l'uranium, qui peuvent fortement influencer son comportement redox et sa mobilité. Des modèles thermodynamiques qui se basent sur des constantes connues de phases solides d'uranium et de complexes adsorbés ou dissous nous ont aussi permis d'avoir un premier aperçu de la mobilité de l'uranium. A terme, l'utilisation de constantes thermodynamiques plus adaptées aux phases observées permettra d'approcher et de conforter les hypothèses émises sur la nature des processus qui participent à la séquestration de l'uranium.

I. 5. C. Quelle est la stabilité et de la réactivité des phases porteuses de l'uranium ?

La stabilité et la réactivité des phases de U(IV) présentes dans le milieu naturel sont encore très discutées. Il s'avère notamment que certaines formes de U(IV), pourtant considérées comme peu mobiles, sont facilement remobilisables en présence de carbonates.

De plus, les milieux étudiés peuvent être soumis à des variations saisonnières engendrant des fluctuations des conditions redox du système pouvant fortement influencer le comportement de l'uranium. Au cours de ce travail de thèse, des expériences en laboratoire telle que des extractions chimiques et des incubations en conditions oxiques et anoxiques ont permis d'appréhender (1) la réactivité des phases porteuses de l'uranium identifiées et (2) leur évolutions/transmutations suite à des fluctuations redox du système.

Chapitre II

Méthodes analytiques et expérimentales

Chapitre II : Méthodes analytiques et expérimentales

II. 1. Démarche analytique

Au cours de ce travail de thèse, des sédiments lacustres et des sols hydromorphes ont été étudiés. Les descriptions de ces deux sites d'étude sont présentées dans les chapitres III et IV. Pour chacun des sites, des mesures sur le terrain et des prélèvements d'échantillons solides et liquides ont été effectués. Ces échantillons de terrain sont destinés à caractériser la géochimie des sites d'études, identifier les principaux processus géochimiques et caractériser les phases d'uranium présentes (i.e. redox et environnement moléculaire). Par ailleurs, des analyses ont été réalisées sur des échantillons supplémentaires liquides et solides, issus des expériences d'incubation et d'extraction chimique de l'uranium. L'ensemble des techniques analytiques utilisées pour l'analyse de ces échantillons sont présentées dans cette section.

II. 1. A. Analyses des liquides

Mesures in situ et ex situ sur le terrain ou dans les 48h après le prélèvement

Pour l'ensemble des échantillons liquides prélevés et étudiés dans le cadre de ce travail de thèse (eaux porales, eaux de (sub-)surface), les mesures de pH, d'O₂ dissous, et de conductivité ont été réalisées avec des électrodes fines connectées à un pH-mètre, un oximètre et un conductimètre respectivement. Les concentrations en Fe(II)_{aq} et HCO₃⁻ (estimation de l'alcalinité) ont été mesurées par colorimétrie suivant les méthodes de Fadrus and Maly (1975) et Podda et Michard (1994), respectivement. L'ensemble de ces mesures ont été effectuées sous atmosphère contrôlée en sac à gant purgé à l'azote N₂ directement sur le terrain (O₂<400 ppm) ou dans les 48h après le prélèvement au laboratoire de l'IMPMC, en boîte à gant (O₂<20 ppm), avec l'aide de Jessica Brest. Dans ce dernier cas, les échantillons d'eau porale ont été prélevés en anoxie en sac à gant et conservés à 4°C en flacon scellé en anoxie avant analyse, selon des protocoles détaillés dans le chapitre III.

Mesures ex situ au laboratoire de l'IRSN

Les mesures en éléments majeurs et mineurs ont été mesurés par ICP-AES (ICAP 7600 DUO thermoFisher®) et les éléments traces, incluant l'uranium, par ICP-MS (X7 série 1 ThermoFisher®) au laboratoire de l'IRSN par Anthony Julien. Le carbone organique dissous a

été estimé par soustraction du carbone inorganique dissous au carbone total dissous mesuré à l'aide d'un analyseur carbone (Vario TOC Elementar®) également à l'IRSN.

II. 1. B. Analyses des solides

II. 1. B. 1. Détermination de la composition chimique et minéralogique

Analyses pas fusion alcaline

Les compositions en éléments majeurs ont été mesurées au laboratoire du SARM (CRPG-Nancy) par fusion alcaline. Les échantillons sous forme de poudre ont été fondus avec LiBO_2 et repris avec HNO_3 avant l'analyse. Les éléments majeurs ont été analysés par ICP-OES avec un appareil Thermo Fisher ICAP 6500. Les éléments traces ont été analysés par digestion acide à l'aide d'un ICP-MS Thermo Elemental X7. Les détails sur les procédures analytiques sont disponibles sur <http://www.crbg.cnrs-nancy.fr/SARM/>.

Analyses par digestion acide

Une partie des échantillons ont été analysés pour les éléments majeurs, mineurs et traces, au laboratoire de l'IRSN par A. Julien par digestion acide. Environ 50 mg d'échantillon broyé a été dissous dans 1 ml d'un mélange de HF 40% / HNO_3 68% à 90°C pendant 24h, complété avec 0.4 ml d'une solution de HClO_4 70%, évaporée ensuite à 90°C pendant 24h et à 148 °C pendant 24h supplémentaires. Le résidu a ensuite été dissous dans une solution de HNO_3 3M pour les analyses. Les éléments majeurs, mineurs et traces des échantillons digérés ont ensuite été mesurés par ICP-AES (ICAP 7600 DUO thermoFisher®) et par ICP-MS, X7 serie 1 ThermoFisher® respectivement.

Analyses par microsonde électronique

Des analyses par microsonde électronique sur la plateforme CAMPARIS ont été effectuées à l'aide de la microsonde électronique CAMECA SX-100, équipée d'une source tungstène et de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde. Pour ces analyses, les échantillons ont été broyés et préparés sous forme de pastilles de 7 mm de diamètre. Les analyses ont été effectuées à 15 keV et 60nA pour la quantification des éléments majeurs et 15keV, 300nA pour la quantification des éléments mineurs et traces. Au total, 10 points de mesure ont été effectués pour chaque échantillons avec un faisceau défocalisé de 15 μm de diamètre. Les analyses ont ensuite été moyennées pour chacun des échantillons.

Analyses du carbone total, inorganique et organique

Les teneurs en carbone total, carbone organique et inorganique ont également été déterminées au laboratoire de l'IRSN pour l'ensemble des échantillons solides étudiés. Le carbone organique a été estimé par soustraction du carbone inorganique au carbone total mesuré à l'aide d'un analyseur carbone (Vario TOC Elementar®) équipé avec un détecteur infra-rouge.

Analyses par diffraction des rayons X – composition minéralogique

L'identification des phases minérales majeures présentes dans le sédiment et les sols étudiés a été effectuée par Diffraction des Rayons X sur poudre à l'IMPMC avec un diffractomètre Xpert-Pro Panalytical équipé avec un détecteur X'Celerator®. La préparation de l'ensemble des échantillons a été effectuée en boîte à gants. Cette méthode a également permis la caractérisation des minéraux modèles d'uranium. Les mesures ont été effectuées en cellule anoxique afin d'une part, de préserver le degré d'oxydation de l'uranium et d'autre part, d'éviter la dispersion et l'inhalation de poudres contenant de l'uranium. Les diffractogrammes ont été collectés à la longueur d'onde $K\alpha$ du Cobalt ($\lambda=0,17889$ nm). La recherche automatique de phases a été réalisée à l'aide du logiciel PANalytical X'pert HighScore Plus®.

II. 1. B. 2. Observation de minéraux porteurs d'uranium par microscopie électronique à balayage

L'observation et l'analyse semi-quantitative de la composition élémentaire des phases porteuses d'uranium a été possible grâce à des analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) couplées à la spectrométrie d'émission de rayons X analysée en dispersion d'énergie (EDXS).

Principe de la méthode

La microscopie à balayage consiste à bombarder un échantillon placé dans une cellule sous vide avec un faisceau d'électrons. L'interaction électron-matière se produisant permet d'acquérir différents signaux (Figure II. 1. 1) qui donnent des informations sur la composition de l'échantillon et permettent d'obtenir des images de haute résolution. Le volume d'interaction entre le faisceau et l'objet est appelé poire d'interaction (Figure II. 1.1). D'environ $1 \mu\text{m}^3$ il dépend de l'énergie du rayonnement et du numéro atomique des éléments

qui composent l'échantillon. Les électrons ou rayonnements produits dans ce volume doivent atteindre la surface de l'échantillon pour être détectés. En raison de leur libre parcours, toutes les émissions détectées ne proviennent pas de la même région, la résolution spatiale dépend donc du type du signal détecté.

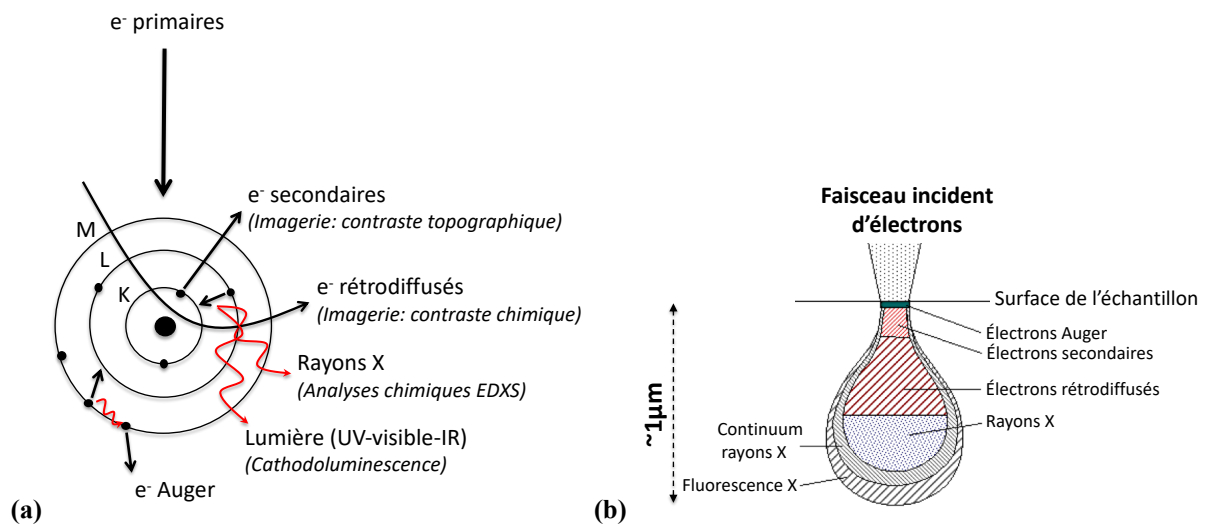


Figure II. 1. 1 : (a) Représentations schématiques des applications de la microscopie électronique à balayage et des interactions électrons-matière associées dans un volume (b) appelé « poire d'interaction ». e^- : électrons

Plusieurs modes d'imagerie peuvent être utilisés. Le premier est le mode d'imagerie basé sur la détection des électrons secondaires (détecteurs SE2 et Inlens sur le MEB Zeiss® Ultra 55). Il permet de mettre en évidence la topographie/morphologie de l'échantillon. Le second type d'imagerie est basé sur la détection des électrons rétrodiffusés (détecteur AsB sur le MEB Zeiss® Ultra 55). Ce mode d'imagerie permet de mettre en évidence les contrastes chimiques grâce à la différenciation des éléments selon leur masse atomique.

Lors de l'interaction électrons-matière, l'énergie du faisceau, supérieure à celle d'ionisation d'un élément, permet l'éjection d'un électron de cœur. Le retour de l'atome à son état fondamental conduit à l'émission de photons X (Figure II. 1. 1). Un spectre composé de raies d'émission est alors obtenu. Ces raies traduisent des transitions électroniques correspondant à un rayonnement de fluorescence suite à l'absorption de l'énergie du faisceau électronique incident. L'énergie des raies d'émission de fluorescence est donc spécifique d'un élément donné. Les spectres obtenus en EDXS permettent alors d'identifier la composition

chimique de l'objet étudié. Par ailleurs, l'intensité de l'émission est proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon, ce qui permet une analyse semi-quantitative.

Préparation des échantillons

Les analyses MEB-EDXS ont été effectuées sur (1) des sections polies d'échantillons en poudre ou non remaniés préalablement inclus en résine, (2) des poudres déposées sur un scotch carbone et (3) des poudres pressées dans l'indium. L'ensemble des échantillons ont été métallisés au carbone une à deux fois pour assurer la conductivité de la surface et éviter ainsi l'accumulation d'électrons sur l'objet à analyser.

Acquisition des données

Les analyses MEB-EDXS ont été réalisées au laboratoire de l'IMPMC avec un microscope Zeiss Ultra 55 muni d'un canon à émission de champ (FEG). Le principal mode d'imagerie utilisé pour l'observation des phases porteuses d'uranium est basé sur la détection des électrons rétrodiffusés (détecteur AsB). Une tension d'accélération de 15 kV et une distance de travail de 7,5 mm, ont permis de faire des analyses élémentaires semi-quantitatives. Les spectres EDXS ont été analysés à l'aide du programme Bruker® Esprit. L'intensité du faisceau électronique a été étalonnée en mesurant l'émission X d'une grille de cuivre. Des cartographies élémentaires qualitatives ont été effectuées, notamment sur un certain nombre de grains porteurs d'uranium, sans correction de ligne de base. Des cartographies élémentaires de grandes dimensions (~3x6 mm) ont également été faites grâce à un contrôle automatique de la platine de support de l'échantillon et une recombinaison (stitching) des images.

II. 1. B. 3. Détermination de la spéciation (i.e. degré d'oxydation et environnement moléculaire) de l'uranium et du fer par (μ -)spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique chimiquement sélective qui permet d'étudier la structure électronique d'un élément chimique et son environnement local, dans un échantillon solide, liquide ou gazeux. Elle permet de caractériser le degré d'oxydation de l'élément choisi ainsi que la structure environnante (nombre de voisins, distances interatomiques), dans un rayon de quelques Å autour de l'atome sondé.

Dans les milieux naturels, l'uranium peut être présent sous des formes cristallines ou non cristallines. Bien que les phases minérales porteuses d'uranium peuvent être observées en microscopie électronique à balayage, une incertitude demeure sur le degré d'oxydation de l'uranium dans ces phases, ce qui empêche parfois d'identifier la nature du minéral. De plus, la présence de complexes adsorbés ne peut en général pas être visualisée par microscopie électronique à balayage si la concentration locale en uranium est inférieure à quelques fractions de pourcent. En outre, l'extraction des formes non cristallines de l'uranium par des solutions bicarbonatées ne permet pas de distinguer U(VI) et U(IV), ni même de discriminer les phases amorphes des complexes monomériques et polymériques. Pour déterminer avec précision la nature des phases porteuses de l'uranium dans des échantillons naturels complexes, la spectroscopie d'absorption des rayons X est donc un outil particulièrement adapté. Cette technique nous a permis de caractériser la structure locale autour des atomes d'uranium et donc d'identifier la nature des phases non cristallines présentes. De plus, cette technique permet également de déterminer le degré d'oxydation de l'uranium dans les phases minérales, amorphes et adsorbées.

Principe de la méthode

Cette technique consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau de rayons X monochromatique et suivre l'évolution du coefficient d'absorption μ de l'échantillon en fonction de l'énergie incidente E . La sélection de l'énergie des photons incidents est possible grâce à un monochromateur, permettant d'isoler la longueur d'onde caractéristique de l'énergie désirée. Les seuils d'absorption d'un élément chimique correspondent à des transitions électroniques et sont donc caractéristiques de l'élément. Ainsi, le balayage en énergie autour du seuil de l'atome à analyser permet d'obtenir un spectre d'absorption dont les oscillations XANES et EXAFS donnent accès à différents types d'informations sur cet élément.

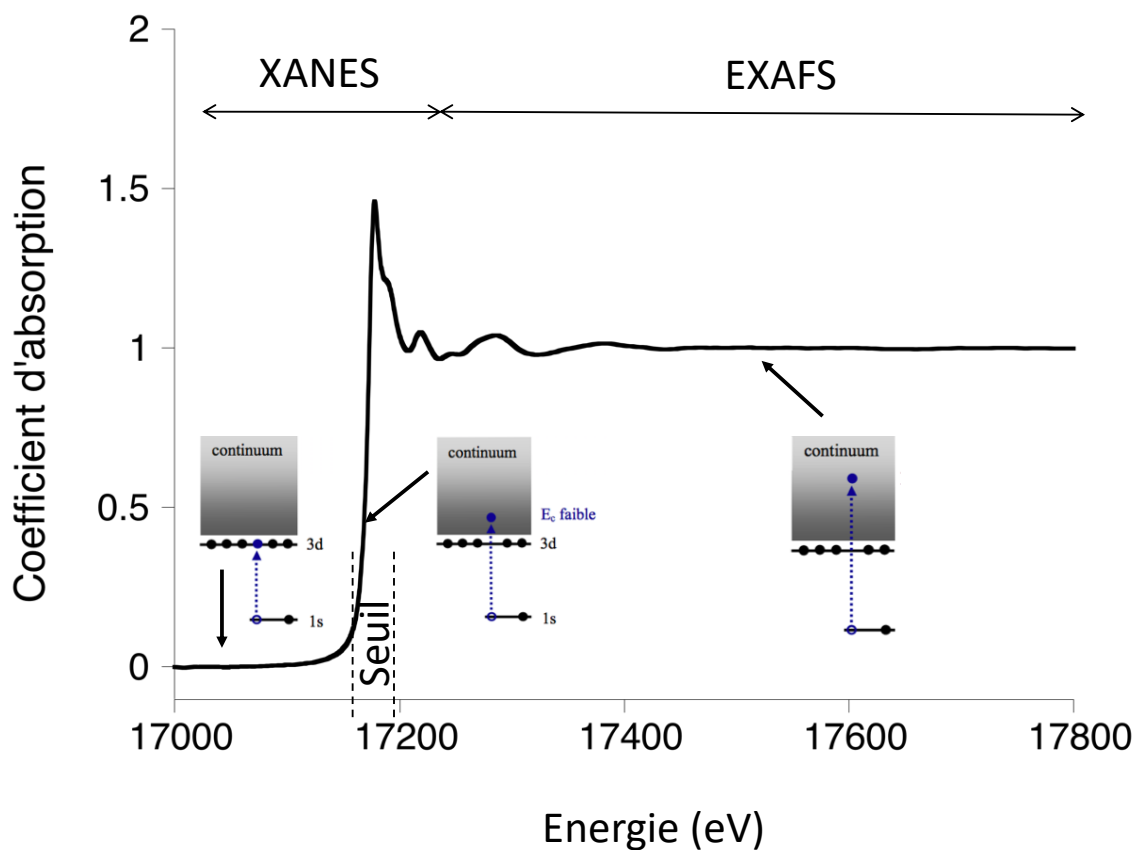


Figure II. 1. 2 : Spectre de spectroscopie d'absorption des rayons X obtenu au seuil L_{III} de U pour un échantillon d'autunite et représentant l'évolution du coefficient d'absorption $\mu(E)$ en fonction de l'énergie incidente.

La région XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) correspond au domaine du spectre qui s'étend de quelques eV avant le seuil d'absorption (E_0) de l'élément jusqu'à environs 50 eV après le seuil (Figure II. 1. 2). Lorsque $E < E_0$, l'énergie envoyée est trop faible pour permettre des transitions électroniques. Lorsque l'énergie du seuil d'absorption (E_0) est atteinte, un électron (photo-électron) est éjecté vers le continuum. Il s'ensuit une augmentation brutale du coefficient d'absorption. Ces oscillations permettent de caractériser le degré d'oxydation d'un élément chimique.

Les oscillations EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) correspondent au domaine du spectre restant qui caractérise les hautes énergies (Figure II. 1. 2). Lorsque $E > E_0$, le photo-électron est éjecté en dehors de l'atome. Ce rayonnement photo-électronique peut être considéré comme une onde électronique qui va alors être rétrodiffusée par les atomes voisins. Ces ondes rétrodiffusées peuvent alors interférer avec l'onde photo-électronique, ce qui provoque des oscillations du coefficient d'absorption, appelées EXAFS (Figure II. 1. 3). Le spectre EXAFS est obtenu en normalisant le spectre d'absorption par l'intensité du saut de

seuil, en retirant une ligne de base correspondant à l'absorption de l'atome en phase gazeuse diluée, et en utilisant comme abscisse le vecteur d'onde des photoélectrons. Cette extraction du spectre EXAFS a été réalisée automatiquement en utilisant le programme ATHENA (Ravel & Newville, 2005). Ce spectre permet alors de caractériser la nature et le nombre de voisins de l'atome absorbeur ainsi que les distances inter-atomiques entre l'absorbeur et ses proches voisins, en reproduisant les spectres par un calcul théorique, ici en ondes planes mais utilisant les fonctions de phase et d'amplitude de rétrodiffusion calculées en ondes courbes par le code FEFF8 (Ankudinov et al., 1998). Une propriété très importante réside dans le fait que la fréquence des oscillations EXAFS est directement proportionnelle à la distance entre l'atome absorbeur central et ses voisins. Ainsi, la transformée de Fourier (TF) du spectre EXAFS donne directement une image de la distribution des couches atomiques autour de l'atome central dans l'espace réel (Figure II. 1. 5).

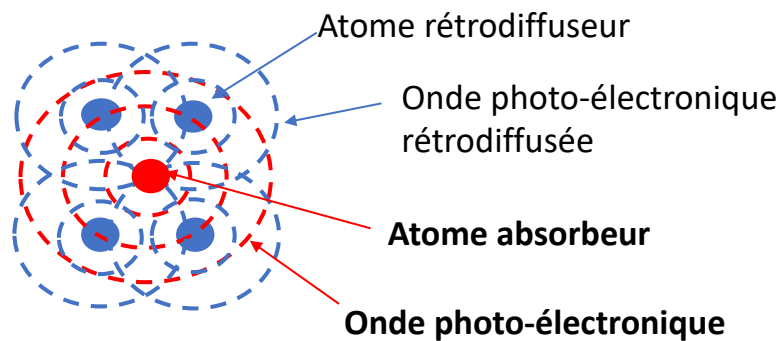


Figure II. 1. 3 : Schéma représentant les interactions possibles entre l'atome absorbeur et ses voisins (atomes rétrodiffuseurs).

Préparation et analyses des échantillons - acquisition des données

L'acquisition de spectres XAS peut être effectuée en détection de transmission ou de fluorescence. Dans le cas d'une mesure en transmission, le coefficient d'absorption massique $\mu(E)$ est déduit de l'intensité incidente I_0 et l'intensité transmise I_t selon la loi de Beer-Lambert : $I_t = I_0 e^{-\mu(E) \cdot \rho \cdot x}$ avec ρ et x , respectivement la masse volumique et l'épaisseur de l'échantillon. On remarque que $\rho \cdot x$ est aussi une concentration surfacique d'échantillon (g/cm^2). Pour le signal de fluorescence, le coefficient d'absorption $\mu(E)$ est proportionnel au rapport de l'intensité de fluorescence I_f par l'intensité incidente I_0 : $\mu(E) = I_f / I_0$

Analyses bulk XANES et EXAFS au seuil L_{III} de U (ESRF, SSRL)

Afin de déterminer l'évolution du degré d'oxydation de l'uranium le long des profils de sol et de sédiment étudiés et déterminer la nature des phases porteuses de l'uranium, des spectres XANES et EXAFS ont été acquis au seuil L_{III} de U ($E=17166$ eV) sur la ligne FAME (BM30B) de l'ESRF ainsi que sur la ligne 11.2 de SSRL. Afin de préserver le degré d'oxydation de l'uranium, les échantillons ont été réduits en poudres et pressées sous forme de pastilles de 7 mm de diamètre, scellées sous un film adhésif de Kapton[®], absorbant peu les rayons X, au laboratoire de l'IMPMC sous atmosphère anoxique ($[O_2] < 20$ ppm), en boîte à gants Jacomex[®].

L'ensemble des spectres des échantillons de sédiments et de sols ont été acquis en détection de fluorescence, à l'aide d'un détecteur solide multi-diodes de type Germanium 30 éléments (ESRF) et d'un détecteur solide multi-diodes de type Germanium 100 éléments (SSRL). Les mesures ont été faites à une température d'environ 25K maintenue à l'aide d'un cryostat helium (ESRF) ou autour de 80K avec un cryostat azote (SSRL) afin de limiter le phénomène de « beam damage », pouvant engendrer des modifications de la structure électronique et moléculaire lors de l'exposition de l'échantillon sous le faisceau de rayons X. L'analyse EXAFS à basse température permet aussi de diminuer les vibrations thermiques des atomes et maximise ainsi l'amplitude de rétrodiffusion, notamment pour les voisins lointains. Des spectres XANES haute résolution au seuil L_{III} de U ont également été acquis sur la ligne FAME-UHD (BM16) de l'ESRF, en détection de fluorescence à l'aide d'un spectromètre à cristaux analyseurs.

μ -XRF et analyses μ -XANES et μ -EXAFS au seuil L_{III} de U (SSRL)

Des spectres μ -XANES et μ -EXAFS ont été acquis sur des sections polies d'échantillons inclus en résine. Le protocole de préparation des échantillons est détaillé dans la section « démarche expérimentale » du manuscrit. Ces analyses ont été effectuées sur la ligne de lumière 2-3 de SSRL. Afin d'identifier les régions d'intérêt pour les mesures, des cartes élémentaires en microfluorescence X (μ -XRF) ont été collectées permettant notamment de visualiser la répartition spatiale de l'uranium. Les sections polies ont été placées à 45 ° du faisceau incident de $\sim 2 \times 2 \mu\text{m}$ et le signal de fluorescence a été enregistré à 17200 eV à l'aide d'un détecteur Si à champ de dérive de type Vortex. Les mesures ont été faites avec un pas de 10 μm et un temps de comptage de 50 ms par pixel. Les mesures ont été effectuées à température ambiante avec un flux continu de N_2 sur la surface de l'échantillon afin de limiter

l'oxydation de U(IV). Une fois la carte de répartition de U obtenue, plusieurs points d'intérêt ont été sélectionnés pour les analyses μ -XANES et μ -EXAFS au seuil L_{III} de U (E=17166 eV, monochromateur Si(111) étalonné avec l'élément Y E_{seuil K}=17038 eV), en détection de fluorescence avec le Vortex.

Analyses bulk XANES et EXAFS au seuil K de Fe (ELLETRA)

La spéciation du fer a également été déterminée par des analyses de spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer (E=7112 eV) sur la ligne XAFS du Synchrotron ELETTRA (Trieste, Italie), équipée d'un monochromateur double cristal Si(111). Les spectres XANES et EXAFS ont été acquis en transmission et à une température de 80K.

Traitement des résultats

Les spectres d'absorption acquis au seuil L_{III} de U ont été calibrés à l'aide d'une référence d'Yttrium métal (E=17038 eV). Les spectres acquis au seuil K de Fe ont été calibrés à l'aide d'une référence de fer métal (E=7112 eV). Les spectres ont été normalisés et extraits à l'aide du logiciel Athena (Ravel & Newville, 2005). Ils ont été analysés selon plusieurs méthodes.

Traitement des spectres XANES et EXAFS par combinaison linéaire

Dans des échantillons naturels complexes, l'uranium peut être présent sous des formes chimiques variées ayant chacune leur propre réactivité dans le milieu. La quantification de ces différentes espèces aussi bien du point de vue du degré d'oxydation de l'uranium que de la nature des phases, est donc essentielle pour appréhender la mobilité de l'uranium dans ces environnements et son comportement redox aux interfaces étudiées. Pour cela, des combinaisons linéaires des spectres XANES et EXAFS ont été effectuées afin d'une part, de déterminer les proportions en U(VI) et en U(IV) de chaque échantillon et, d'autre part, de quantifier et déterminer la nature des phases porteuses de l'uranium.

Ces traitements sont basés sur le principe de l'ajustement des spectres expérimentaux par la méthode des moindres carrés, par une combinaison linéaire de spectres de référence. Cette méthode consiste donc à ajuster les spectres expérimentaux, par la combinaison d'un ensemble de spectres de composés modèles susceptibles de composer le spectre expérimental.

Dans le cadre du traitement XANES, que nous avons réalisé avec le programme LINFIX (G. Morin, pers. comm.), les combinaisons linéaires à l'aide de références pures de U(VI) et U(IV) ont permis de déterminer les proportions en U(VI) et U(IV) des échantillons (Figure II. 1. 4). La qualité du fit des spectres est estimée grâce au R-Factor:

$$Rf = \frac{\sum [y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}}]^2}{\sum y_{\text{exp}}^2} \text{ avec } y \text{ l'absorbance normalisée.}$$

Les incertitudes sur les paramètres ont été estimées par $3[(\text{var}(p) \chi^2_R)^{1/2}]$, où $\text{var}(p)$ est la variance du paramètre p retourné par la routine de minimisation Levenberg-Marquardt et $\chi^2_R = 1/(N_{\text{ind}} - N_p) \sum [y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}}]^2$, où N_{ind} est le nombre de paramètres indépendants, correspondant à la gamme d'énergie divisée par la largeur de raie du niveau U-L_{III} reportée par Krause and Oliver (1979), et N_p est le nombre de composantes du LCF.

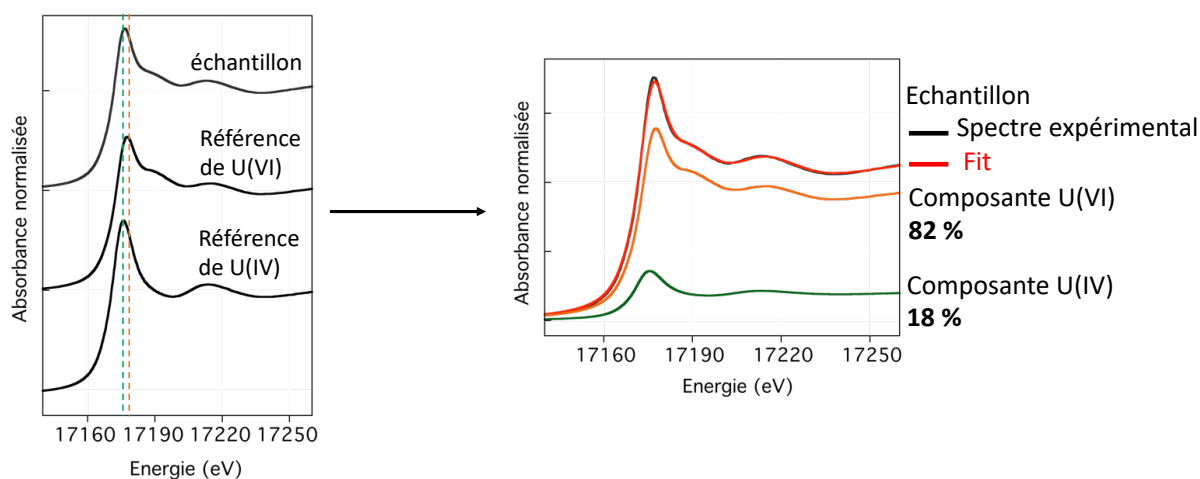


Figure II. 1. 4 : Illustration d'une combinaison linéaire par la méthode des moindres carrés d'un spectre XANES acquis au seuil L_{III} de U à l'aide de références pures de U(VI) et de U(IV). La référence de U(VI) correspond à un pyrophosphate de U(VI) synthétique. La référence de U(IV) correspond à un échantillon d'humus incubé en anoxie au laboratoire.

De la même manière, des combinaisons linéaires des spectres EXAFS acquis au seuil L_{III} de U ont été effectuées. Afin d'ajuster au mieux ce traitement, un set de spectres EXAFS acquis sur des composés de référence de U(VI) et de U(IV) ont été utilisés. Au cours de cette thèse, des spectres EXAFS sur de nouveaux composés modèles ont été acquis. Des références de minéraux porteurs de U(VI), en particulier autunite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, torbernite $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et françoisite $(\text{Ce}, \text{Nd}, \text{Ca})[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2] \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ont été obtenues par la collection de minéralogie de Sorbonne Université, avec le concours de J.C. Boulliard. Des expériences en laboratoire ont également permis la synthèse de composés

cristallins phosphatés porteurs de U(IV) appartenant au groupe du rhabdophane ou de composés de type U(IV) adsorbé à la matière organique « humus réduit ». Le protocole de synthèse de ces composés est décrit dans la section « Démarche expérimentale » de ce manuscrit.

Traitement des spectres EXAFS par la méthode de fits couche par couche

Si on définit une couche atomique comme l'ensemble des atomes qui sont de nature chimique identique et à la même distance de l'atome central, les oscillations EXAFS et la transformée de Fourier (TF) du signal EXAFS donne directement une image de la distribution des couches atomiques autour de l'atome central dans l'espace réel (Figure II. 1. 5). Aussi, le spectre EXAFS expérimental peut être reconstruit par la combinaison des oscillations correspondant à chacune des couches.

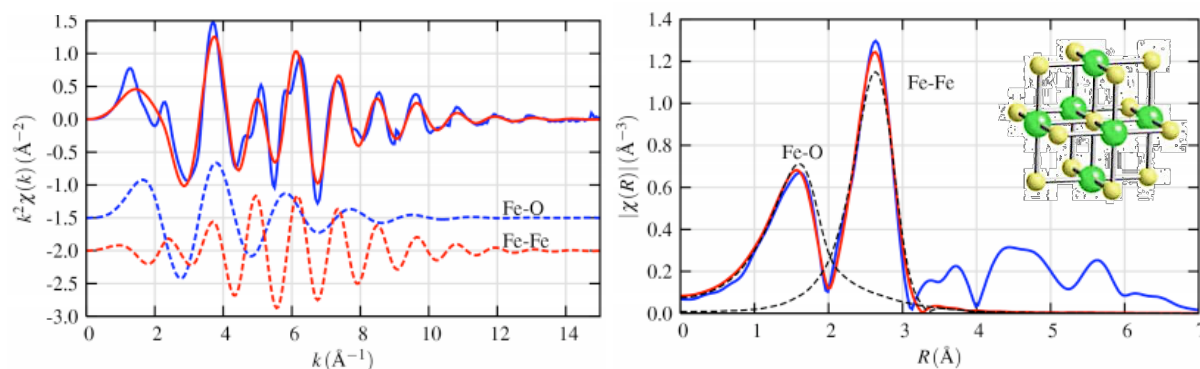


Figure II. 1. 5: Contributions individuelles des distances Fe-O et Fe-Fe du spectre EXAFS de FeO. A gauche: spectres EXAFS en k ; Droite: Transformée de Fourier (TF) associée montrant la correspondance des pics avec les oscillations EXAFS et modèle de la structure moléculaire avec en jaune les Fe et en vert les O (Newville, 2004).

Les spectres EXAFS au seuil L_{III} de U des échantillons naturels ainsi que des composés modèles ont donc été analysés en utilisant une procédure d'ajustement basée sur un calcul couche-par-couche du spectre EXAFS en utilisant le formalisme en ondes planes (Teo 1986). L'ajustement aux moindres carrés a été réalisé avec le programme XAS_FFT (G. Morin, pers. comm.) qui utilise une routine de minimisation basée sur un algorithme de Levenberg-Marquardt. Les fonctions de phase et d'amplitude théoriques employées dans cette procédure d'ajustement ont été calculées en utilisant le formalisme de la diffusion électronique en ondes courbes, grâce au code ab initio FEFF8 (Ankudinov et al., 1998), et en se basant sur l'environnement local de l'uranium dans la torbernite (Locock et Burns, 2003) pour les

chemins U(VI)-O et U(VI)-P, dans $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2$ (Dusausooy et al., 1996) pour les chemins U(IV)-O et U(IV)-P, dans l'uraninite (Wyckoff 1963) pour les chemins U(IV)-O et U-U, et dans l'acétate d'uranyle dihydraté (Howatson et Grev 1975) pour les chemins U-C. La qualité de l'ajustement du spectre calculé au spectre expérimental a été estimée en utilisant un paramètre χ^2_R réduit de la forme suivante:

$$\chi^2_R = N_{\text{ind}} / [(N_{\text{ind}} - N_p) n] \sum [k^3\chi(k)_{\text{exp}} - k^3\chi(k)_{\text{calc}}]^2 / [1 + \varepsilon(k)^2]$$

$N_{\text{ind}} = (2\Delta k \Delta R) / \pi$: nombre de paramètres indépendants

N_p : nombre de paramètres d'ajustement

n : le nombre de points de données,

$k^3\chi(k)_{\text{exp}}$ et $k^3\chi(k)_{\text{calc}}$: points de données expérimentales et calculées

$\varepsilon(k)_j$: l'incertitude de mesure pour chaque point de données estimée pour chaque point par la transformée de Fourier inverse des données dans la gamme $R + \delta R = 15-25 \text{ \AA}$, suivant une méthode modifiée d'après Ravel et Newville (2005).

L'incertitude sur chaque paramètre affiné a été estimée à $3[(\text{var}(p) \chi^2_R)^{1/2}]$, où $\text{var}(p)$ est la variance R du paramètre p retourné par la routine de Levenberg-Marquardt pour la valeur de χ^2_R le plus bas. Enfin, la comparaison des transformées en ondelettes de Cauchy (CCWT) des spectres EXAFS expérimentaux et calculés (Munoz et al. 2003, 2005) a permis de préciser l'identification de la nature des seconds atomes voisins autour de l'uranium.

II. 2. Démarche expérimentale

II. 2. A. Composé modèle d'uranium – synthèses en laboratoire

Des synthèses en laboratoire de composés modèles porteurs d'uranium ont été effectuées au cours de cette thèse afin de représenter la diversité des phases d'uranium observées dans les systèmes étudiés et ainsi d'ajuster au mieux les données EXAFS acquises au seuil L_{III} de U. En effet, des minéraux phosphatés de U(IV) ont été observés dans les milieux étudiés. Pour représenter ces phases cristallines interprétées comme appartenant au groupe de la ningyoite $\text{U}_{1-x}\text{Ca}_{1-x}\text{REE}_{2x}(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5-1\text{H}_2\text{O}$, un protocole de synthèse de rhabdophane $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5-1\text{H}_2\text{O}$ dopé à l'uranium a été adapté selon le protocole de Roncal-

Herrero et al. (2011). Isostructural de la ningyosite, ce composé est un bon modèle pour représenter les phases cristallines phosphatées porteuses d'uranium dans les systèmes étudiés. Un protocole de synthèse d'un rhabdophane contenant U(IV) ($(Ca_xU_xLa_{1-2x})PO_4 \cdot 0.5H_2O$), a donc été développé avec l'aide de Jessica Brest.

***Protocole de synthèse pour environs 100 mg de rhabdophane dopé avec 1% de U(IV):
(Ca_{0.01}U_{0.01}La_{0.98})PO₄•0.5H₂O***

- Solutions à préparer en boîte à gant avec de l'eau préalablement dégazée :

- CaCl₂, 2H₂O à 0,01M
- H₃PO₄ à 0,3 M
- HCl à 1M
- NaOH
- NaHCO₃ à 1 M et 0,1 M
- Solution de U(IV) à 5,78 mM à partir d'UO₂ biogénique : Dans un flacon à sertir, dissoudre 15,6 mg d'UO₂ biogénique préalablement lavé avec une solution de 1M de NaHCO₃ pour éliminer U(VI) dans 3 ml de HCL 37%. La préparation d'UO₂ biogénique est décrite ci-dessous.

- Solide à préparer :

- UO₂ biogénique

L'uraninite biogénique a été produite sous atmosphère anoxique en boîte à gants. L'uranium d'une solution d'acétate d'uranyle à 1.5M (UO₂(CH₃COO)₂•2H₂O) a été bioréduit à l'aide d'une souche de bactéries ferri-réductrices *Shewanella oneidensis* MR-1 (5.7×10^8 CFU/mL) en présence de 20mM de méthanoate de sodium (source d'électron). Les procédures expérimentales et la composition du milieu basique étaient similaires à celles suivies par Ona-Nguema et al. (2002) et Ona-Nguema et al. (2009), à l'exception de la nature de la souche utilisée. Les cultures ont été tamponnées avec 30 mM de NaHCO₃ et 20 mM d'acide 1,4-pipérazinediéthanesulfonique (PIPES) comme décrit par Schofield et al. (2008). Après 24 heures, les solides ont été récoltés par centrifugation à 6000 rpm et séchés sous vide

dans un dessiccateur. Le solide a ensuite été traité à l'aide d'une solution anoxique de NaHCO_3 1M afin d'éliminer les espèces d'uranium non cristallines (Alessi et al., 2012), et lavé trois fois avec de l'eau déionisée anoxique.

- 60 mg Hydroxyde de lanthane $\text{La}(\text{OH})_3$

Dissoudre une masse $m \sim 100$ mg de nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ dans 25 ml d'eau déionisée anoxique dans un bécher. Agiter la solution à l'aide d'un agitateur magnétique. Une fois le solide totalement dissous (le pH de la solution doit être d'environ 6,8), ajuster le pH progressivement avec une solution de NaOH à 1M jusqu'à atteindre un $\text{pH} > 8$. Un précipité blanchâtre gélatineux doit apparaître. Centrifuger à 5000 rpm pendant 10 min et faire 3 lavages à l'eau déionisée avant de sécher le précipité en dessiccateur.

- **Étapes à suivre :**

1. Dans un bécher de 50 ml, dissoudre 57,9 mg de $\text{La}(\text{OH})_3$ dans 10 ml d'eau déionisée anoxique. Ajuster à un $\text{pH} < 1$ avec la solution d'HCl et laisser en agitation à l'aide d'un agitateur magnétique et d'un barreau aimanté.
2. Ajouter dans l'ordre : 660 μL de la solution de U(IV), 381 μL de la solution de CaCl_2 et 2,09 mL de la solution de H_3PO_4 .
3. Ajuster le pH avec NaOH jusqu'à voir un précipité blanchâtre amorphe apparaître. Le pH doit être aux alentours de 5. Compléter ensuite à l'eau déionisée anoxique jusqu'à avoir une solution finale de 30 mL.
4. Laisser chauffer la solution à une température de 80°C pendant 1 à 3h et laisser ensuite agiter la solution pendant 48 à 72h. Plus les temps de chauffe et d'agitation sont importants, plus le solide sera cristallisé.
5. Centrifuger à 4500 rpm pendant 15 min.
6. Faire un lavage avec la solution de NaHCO_3 0,1M puis deux lavages à l'eau déionisée anoxique avant de sécher le précipité au dessiccateur.

Caractérisation des phosphates de U(IV)

La figure II. 2. 1 présente des diffractogrammes obtenus sur les solides issus des synthèses de rhabdophane de lanthane dopé ou non à l'uranium. Pour l'ensemble des diffractogrammes, les pics de diffraction sont en accord avec la formation d'un rhabdophane $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. La largeur des pics de diffraction témoigne du caractère nanocristallin des phases synthétisées.

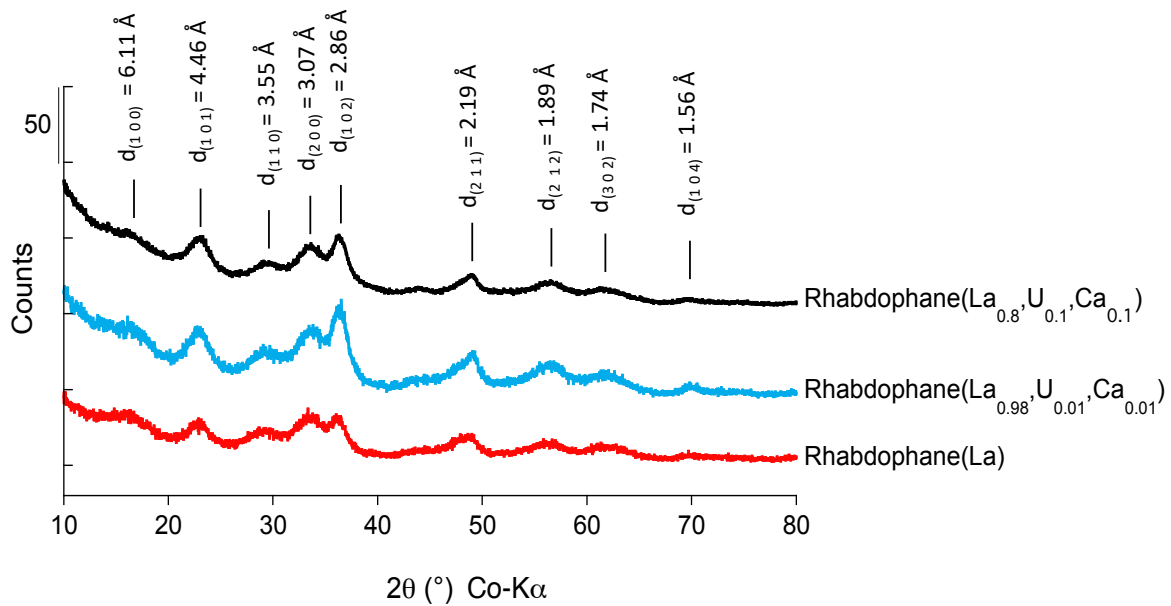


Figure II. 2. 1 : Diffractogrammes obtenus sur les synthèses de rhabdophane de lanthane pur (rouge) et avec 1 et 10 mol% d'uranium (bleu et noir). Les diffractogrammes ont été acquis en anoxie à l'aide d'une cellule anoxique afin de préserver le degré d'oxydation de l'uranium. Les pics de diffraction indexés correspondent à un rhabdophane de lanthane synthétique $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS n° 00-046-1439).

II. 2. B. Extraction chimique des phases non cristallines d'uranium

La spéciation de l'uranium peut être appréhendée à travers des attaques chimiques sélectives. En effet, Alessi et al. (2014b) ont montré que les formes non cristallines de U(IV), peuvent être extraites à l'aide d'une solution bicarbonatée, contrairement à l'uraninite. Sharp et al. (2011) ont également tenté de quantifier les différentes fractions de U(VI) et U(IV) à l'aide de deux méthodes d'extraction complémentaires jouant sur le principe d'une affinité

différente de U(VI) et U(IV) pour les ligands carbonatés. Cette technique d'extraction est censée extraire U(VI) adsorbé séparément de U(IV) qui nécessite une extraction plus agressive du fait de la plus faible solubilité des minéraux de U(IV) en conditions anoxiques. Cette méthode reste toutefois limitée car elle extrait systématiquement une fraction de U(IV) lorsque ce dernier est présent sous des formes non cristallines ou adsorbées (Alessi et al., 2014b).

Des extractions chimiques à l'aide de solutions bicarbonatées à 1M ont été réalisées pour plusieurs échantillons au cours de cette thèse. Cette approche, combinée avec la spectroscopie EXAFS a permis de quantifier les proportions des formes chimiques d'uranium cristallines et non cristallines.

Protocole d'extraction chimique de l'uranium

Une masse de ~100 mg d'échantillon solide (sédiment/sol) a été mise à réagir avec 10 ml d'une solution anoxique de NaHCO₃ à 1M sous agitation rotative douce pendant 24 heures dans une boîte à gants anoxique JACOMEX® (O₂<20 ppm) selon un protocole adapté de Alessi et al. (2012). Les surnageants ont été récupérés par centrifugation à 4000 rpm pendant 30 mn et filtrés à 0.2 µm. Un aliquot de 0.5 ml du surnageant a été mélangé avec 4,5 ml de HNO₃ à 1 M. Les concentrations en uranium dissous ont ensuite été mesurées par ICP-MS au laboratoire de l'IRSN après avoir été dilué 100 à 1000 fois dans 0.1 M HNO₃. Le reste des solutions d'extraction ont été conditionnées dans des flacons en verre sertis pour être stockées à 4°C.

II. 2. C. Protocole d'incubation

Des expériences d'incubation d'échantillons de sol en conditions oxiqes et anoxiques ont été réalisées au cours de cette thèse dans le but de simuler les variations du niveau saturé en eau du sol hydromorphe étudié à Ty Gallen. Ces expériences ont permis, d'une part, d'observer l'influence des périodes d'inondation et assèchement des sols sur les transformations des phases minérales porteuses d'uranium et, d'autre part, d'appréhender les contributions des processus biotiques et abiotiques impliqués dans la réduction de l'uranium. En effet, la mise en évidence des processus responsables de la réduction de l'uranium et

l'évaluation de la réactivité des phases porteuses d'uranium est un aspect important à prendre en compte pour déterminer les possibles relargages et piégeages de l'uranium dans de tels systèmes naturels, soumis à des changements des conditions redox pouvant fortement influencer la mobilité de l'uranium.

Une première série d'incubation ayant pour but de simuler une période d'inondation du sol permettant la mise en place de conditions anoxiques réductrices propices à la réduction de l'uranium a été effectuée sur des échantillons de sol prélevés en novembre 2015 par l'IRSN sans précaution de préservation du redox du système. Environ 1 g de sol humide a été mélangé à (1) une solution aqueuse anoxique de NaCl à 9 mg.L⁻¹ avec un rapport solide/solution de 1/10 et (2) de l'eau déionisée anoxique avec un rapport solide/solution 1/1, pendant une période de temps allant de 14 à 20 jours, respectivement. L'ensemble de ces incubations ont été effectuées sous atmosphère anoxique en boîte à gant (O₂<15ppm), dans des flacons en verre sertis avec des bouchons en butyl hermétiques.

Afin d'évaluer la contribution des processus biotiques et abiotiques dans la réduction de l'uranium, certains échantillons ont été incubés en condition stériles. Pour cela, les flacons sélectionnés ont été autoclavés. Cette démarche, permettant la stérilisation des échantillons est toutefois à prendre avec précaution compte tenu des éventuelles transformations minéralogiques pouvant être engendrées par ce type de traitement.

Au cours de ces expériences, des prélèvements liquides et solides ont été effectués. Les solutions récupérées ont été séparées en deux aliquots acidifiés et non acidifiés pour de futures analyses. Les solides ont été séchés et conditionnés en anoxie.

Une seconde série d'incubations a été menée sur des échantillons provenant de carottes de sol prélevées en conditions anoxiques lors d'une mission effectuée au cours de ma thèse en novembre 2016. Afin de simuler une période d'assèchement du sol, des flacons en verre contenant 300mg de sol sec mélangé à 1ml d'eau déionisée anoxique en boîte à gant (O₂<15ppm) ont été placés ouverts sur une paillasse à l'air. Après 20j, l'eau initialement présente était presque totalement évaporée. Les échantillons ont donc ensuite été séchés et conditionnés en boîte à gants. Afin de simuler une période d'enneigement du sol, des flacons en verre fermés contenant 300mg de sol sec mélangé à 1ml d'eau déionisée anoxique ont été laissés en boîte à gant (O₂<15ppm). Après 20j, les échantillons ont été séchés et conditionnés.

Tableau 1 : Récapitulatif des échantillons utilisés pour les expériences d'incubations

Echantillon	Rapport solide/solution	Conditions	Durée	Prélèvements solides	Prélèvements liquides
Série 1					
S1_1	1g/10ml	Anoxique biotique	14j	1j/7j/14j	1j/7j/14j
S1_2	1g/10ml	Anoxique biotique	14j	1j/7j/14j	1j/7j/14j
S1_3	1g/10ml	Anoxique abiotique	14j	1j/7j/14j	1j/7j/14j
S1_7	1g/1ml	Anoxique biotique	20j	20j	-
S2_4	1g/10ml-	Anoxique biotique	14j	1j/7j/14j	1j/7j/14j
S2_5	1g/10ml	Anoxique biotique	14j	1j/7j/14j)	1j/7j/14j
S2_6	1g/10ml	Anoxique abiotique	14j	1j/7j/14j	1j/7j/14j
S2_8	1g/1ml	Anoxique biotique	20j	20j	-
Série 2					
C2-5cm_anox	0,3g/1ml	Anoxique	20j	20j	-
C2-15cm_anox	0,3g/1ml	Anoxique	20j	20j	-
C2-25cm_oxic	0,3g/1ml	oxique	20j	20j	-
C2-30cm_oxic	0,3g/1ml	oxique	20j	20j	-
C6-33cm_oxic	0,3g/1ml	oxique	20j	20j	-

II. 2. D. Protocole d'imprégnation en résine

Pour les analyses MEB ainsi que pour les analyses de μ -XAS, des échantillons ont été inclus en résine pour être ensuite préparés en sections polies. Les inclusions en résines ont été effectuées sur des échantillons initialement sous forme de poudres ainsi que sur des tronçons de carotte de sol non remaniés afin de préserver la distribution spatiale de l'uranium, le sol présentant des alternances de couches aux caractéristiques différentes. De plus, afin de préserver le degré d'oxydation de l'uranium pour les analyses μ -XAS, permettant d'étudier le degré d'oxydation de l'uranium aux alentours du front redox, les échantillons ont été inclus selon un protocole particulier permettant de limiter au maximum l'exposition de l'échantillon à l'air.

Protocole de préparation des sections polies

Deux types de résines ont été utilisées pour les inclusions. Les échantillons sous forme de poudre ont été inclus dans une résine epoxy Mecaprex[®], dont le temps de polymérisation est court (~24h). Des tronçons non remaniés des échantillons solides issus des carottes prélevées ont été inclus dans une résine polyester insaturée Norsodyne[®], de faible viscosité, permettant une meilleure imprégnation de la résine dans les pores des échantillons solides.

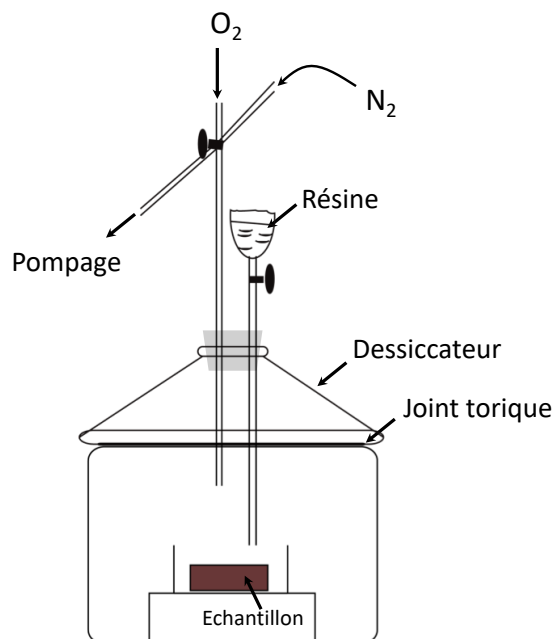


Figure II. 2. 2 : Schéma du dispositif d'inclusion en résine

Afin d'optimiser l'imprégnation de la résine dans les pores et, limiter au maximum l'oxydation de l'uranium des échantillons, les inclusions ont été effectuées sous vide à l'aide d'un dessiccateur (Figure II. 2. 2). Sur la pailasse une fois les échantillons placés dans le dessiccateur, plusieurs purges à l'azote ont été effectuées pour conditionner les échantillons en atmosphère anoxique. Après avoir remis les échantillons sous vide, la résine a été introduite lentement pour éviter la formation de bulles. Une fois la résine versée, de l'azote a été injecté dans le dessiccateur afin d'optimiser l'imprégnation de la résine dans les pores de l'échantillon.

Un fois la résine polymérisée, les échantillons inclus en résine Mecaprex ont été polis en boite à gant à l'aide de disques de polissage. Les tronçons inclus en résine Norsodyne ont été découpés à l'aide d'une scie à fil diamantée. Les tranches obtenues ont été polies en boite à gants à l'aide de disques de polissage.

Chapitre III

Étude des sédiments du lac de Saint Clément

Chapitre III : Étude des sédiments du lac de Saint Clément

III. 1. Lac de Saint Clément, Massif Central

Présentation du site

Le Lac de Saint Clément, alimenté par la rivière la Besbre (affluent de la Loire), est un point d'eau artificiel d'une superficie de 27 ha, situé dans l'Allier (Figure III. 1. 1). Créé dans les années 1930 suite à la construction d'un barrage hydroélectrique, ce lac est classé « grand lac intérieur de Montagne » et est aujourd'hui un lieu de pêche et d'activités nautiques. Toutefois, cette retenue d'eau est également la cible d'apports en uranium par la Besbre. En effet, le Lac de Saint Clément est situé à une vingtaine de kilomètres en aval de l'ancienne mine d'uranium des Bois Noirs, aujourd'hui utilisée comme site de stockage sous eau de résidus de traitement de minerai d'uranium.

Le gisement d'uranium des Bois Noirs est de type hydrothermal filonien encaissé dans un granite hercynien. Il est principalement constitué de pechblende UO_2 partiellement remplacée par la coffinite $USiO_4$, associée à la pyrite et la marcassite, FeS_2 , dans des veines massives de quartz, SiO_2 (Cuney, 1978). Des minéralisations secondaires de type autunite $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6-11H_2O$, torbernite $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$, uranophane $(Ca(UO_2)_2SiO_3(OH)_{2.5}(H_2O))$ et uranopilite $(UO_2)_6(SO_4)O_2(OH)_6(H_2O)_6 \cdot 8H_2O$, issues de l'altération supergène du minerai, sont également retrouvées (Cuney, 1978).

L'exploitation de ce gisement, par des travaux miniers souterrains et une mine à ciel ouvert, a permis l'extraction de 2 566 000 tonnes de minerai entre 1955 et 1980 (IRSN, 2017). Le site a également accueilli, entre 1960 et 1980, une usine de lixiviation dynamique par voie acide et des unités de traitement du minerai pauvre par lixiviation statique. Ces installations ont permis de traiter environ 2,6 millions de tonnes de minerai provenant essentiellement du site des Bois Noirs, permettant ainsi la production d'environ 7000 tonnes d'uranium. Les résidus fins issus du traitement du minerai ont été stockés au fur et à mesure de leur production derrière une digue construite au niveau de l'ancien lit de la Besbre avec les stériles miniers produits pendant l'exploitation (Figure III. 1. 1). En effet, pour les besoins de l'exploitation du site

minier et la création du stockage de résidus, la Besbre a été détournée de son lit naturel à travers un canal bétonné d'environ 2 km de long (Figure III. 1. 1). Bien que les installations de traitement aient été complètement démantelées et le site réaménagé, 1,419 millions de tonnes de résidus fins sont toujours stockés sous une lame d'eau de 2 à 3 m (Figure III. 1. 1). Actuellement, une partie des eaux de ce site de stockage, dont les concentrations en uranium et radium 226 sont supérieures aux limites réglementaires, sont traitées et rejetées dans la Besbre. Ainsi, l'ancien site minier des Bois Noirs est la principale source de l'uranium anthropique vers le Lac de Saint Clément, *via* un transport par la Besbre.

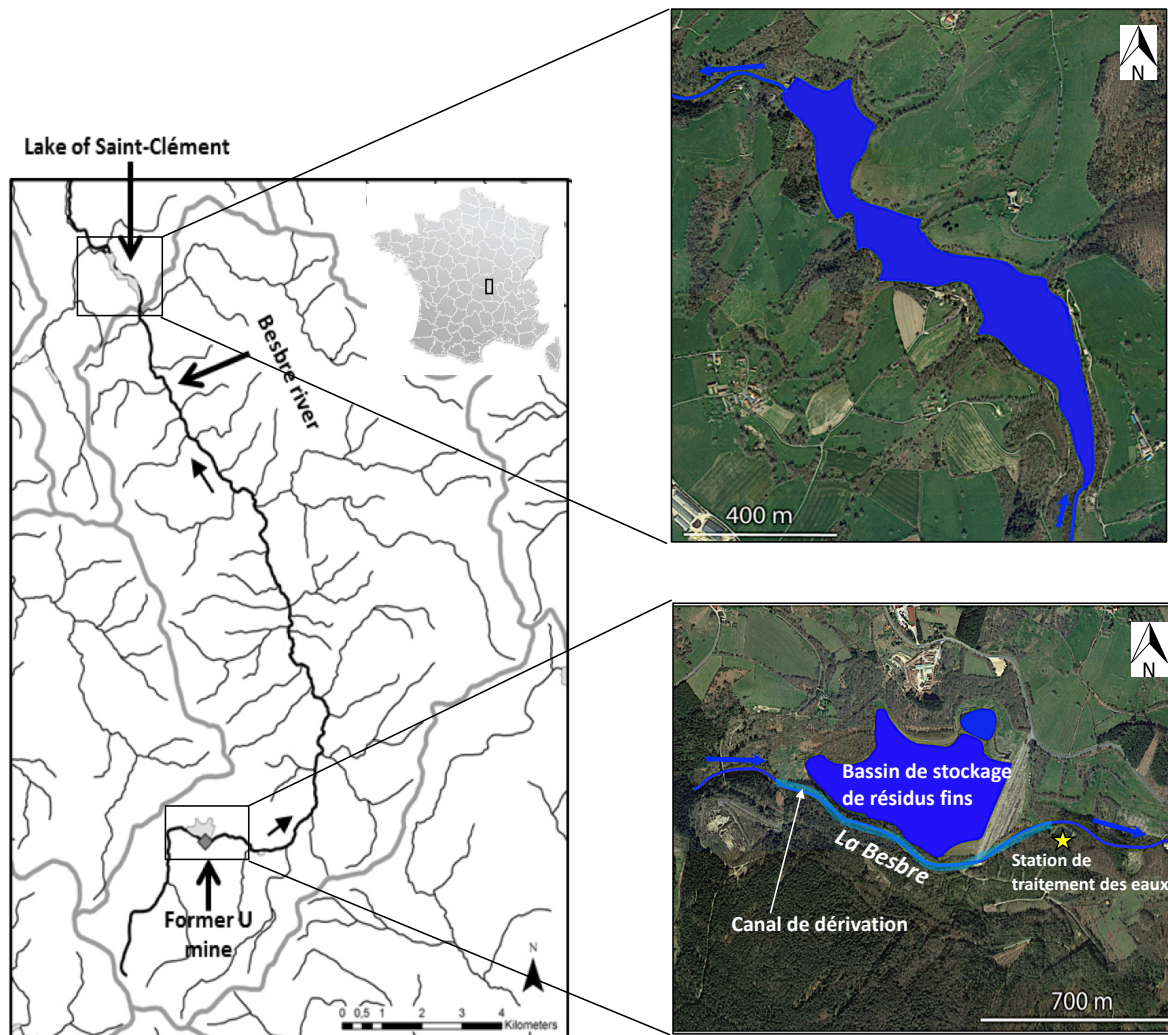


Figure III. 1. 1 : Carte représentant la localisation du Lac de Saint Clément et de l'ancien site minier Les Bois Noir le long de la rivière La Besbre. Google earth.

Le lac de Saint Clément, à la structure hydrographique simple (un seul émissaire, la Besbre, permettant le transport de l'uranium de la mine jusqu'au lac), est un bon modèle pour l'étude des processus impliqués dans le potentiel piégeage de l'uranium dans les milieux naturels anoxiques, à l'interface redox eau-sédiment. De plus, l'absence d'apports supplémentaires d'uranium d'origine anthropique entre le site des Bois Noirs et le lac permet de suivre l'évolution des concentrations en radionucléides directement liées aux rejets, les sédiments n'ayant jamais été curés depuis la construction du barrage.

Les sédiments du lac de Saint Clément, présents sous une lame d'eau allant jusqu'à 15 m de profondeur, sont caractérisés par un marquage en uranium allant de ~20 à 350 mg.kg⁻¹ de U, alors que le fond géochimique de la région est estimé aux alentours de 10 mg.kg⁻¹ (Ielsch et al., 2016). Les concentrations en uranium mesurées en octobre 2012 et janvier 2013 dans la colonne d'eau sont constantes, avec une moyenne de 0.72 µg.L⁻¹ pour les eaux de surfaces et 0.9 µg.L⁻¹ pour les eaux de fond, soit légèrement supérieures à la moyenne des concentrations en uranium dans les eaux de surfaces françaises (0.15-0.44 µg.L⁻¹) (Salpeteur & Angel, 2010).

Échantillonnage

Plusieurs carottes de sédiments de fond ont été prélevées par l'IRSN et l'IMPMC en mars 2011, octobre 2012, 2013, 2014 et 2015 à l'aide de carottiers gravitaires UWITEC® de 60 et 90 mm de diamètre. Dans le cadre de ce travail de thèse, ce sont principalement les carottes de sédiments prélevées en octobre 2013 et 2014, depuis la zone proche de la digue jusqu'à la zone amont de la retenue, qui ont été étudiées (Figure III. 1. 2).

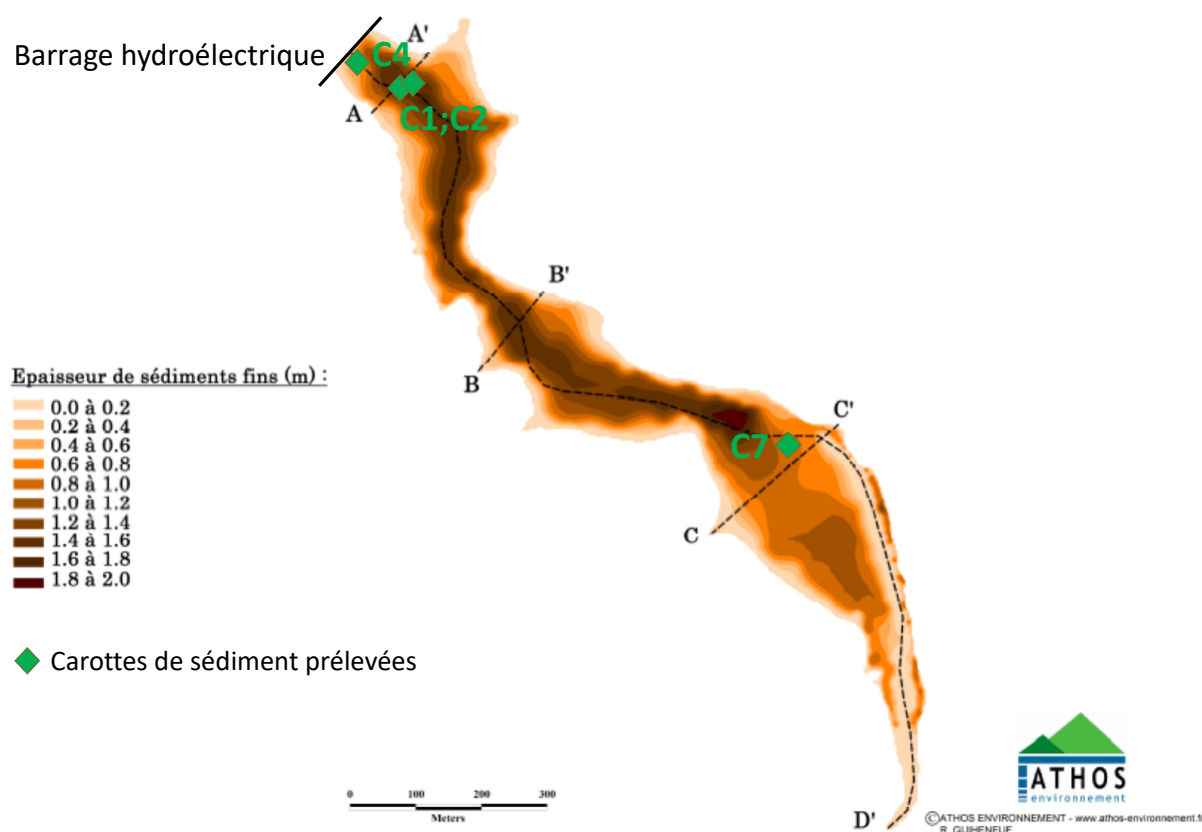


Figure III. 1. 2 : Localisation des points de prélèvement des carottes, près du barrage (C1, C2, C4) et dans la partie amont du lac (C7).

Afin d'éviter les transformations des espèces redox sensibles tel que U(IV) et Fe(II) et donc de conserver au mieux l'état initial du système d'un point de vue minéralogique et géochimique, l'ensemble des carottes de sédiments ont été prélevées sous atmosphère anoxique grâce à l'utilisation de sacs à gants purgés à l'azote N₂, permettant le prélèvement et le conditionnement des échantillons tout en préservant l'état d'oxydation des phases solides et dissoutes. La fraction solide des sédiments a été extrudée à l'aide de seringues le long des carottes de sédiments tous les 4-5cm et conditionnée dans des flacons scellés. Les eaux porales

ont également été prélevées à l'aide de rhizons[®], tous les 4-5 cm le long des différents profils. Un volume de 10 à 20 ml a ainsi été collecté pour chaque profondeur, par aspiration dans des flacons de 50 mL préalablement conditionnés sous vide en boîte à gants à l'IMPMC.

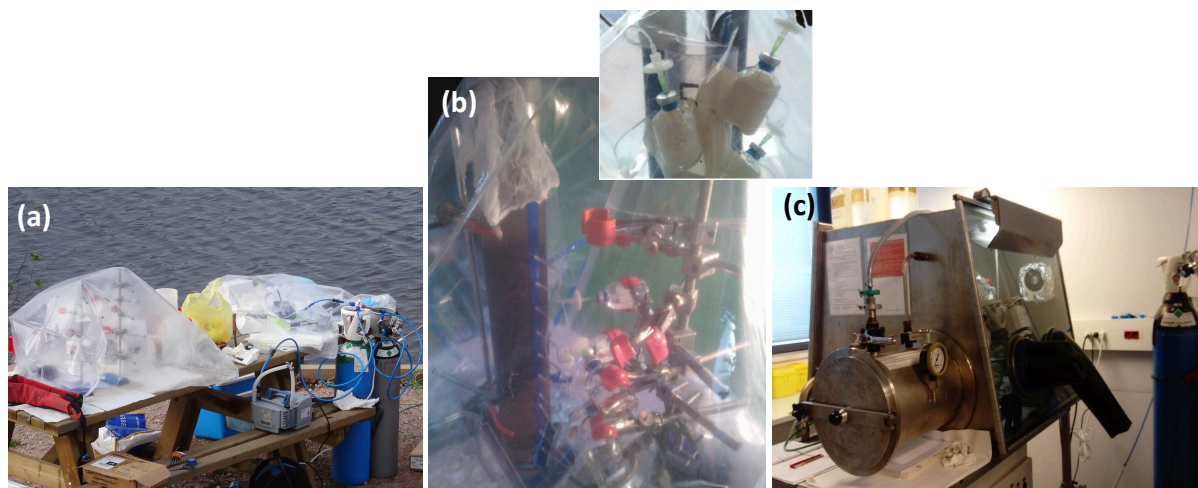


Figure III. 1. 3 : Photo des dispositifs de prélèvement sur le terrain en sac à gants (a), de prélèvement d'eaux porales le long des carottes de sédiments (b), et de conditionnement en boîte à gants au laboratoire de l'IMPMC (c).

Les échantillons liquides et solides ont ensuite été conservés à 4°C jusqu'au retour au laboratoire de l'IMPMC pour être analysés. Le pH et la concentration en O₂ dissous des eaux porales ont été déterminés avec des électrodes fines en boîte à gants à l'IMPMC, ou en sac à gants sur le terrain (2013-C1, mesures < 12h). De la même manière, les concentrations en Fe(II) dissous et en bicarbonate (estimation de l'alcalinité) ont été mesurées par colorimétrie suivant les méthodes de Fadrus and Maly (1975) et Podda et Michard (1994), respectivement. Les éléments majeurs, mineurs et traces des eaux porales et des solides ont été mesurés aux laboratoires de l'IRSN et CRPG-Nancy (cf. Chapitre II). Une partie des solides a également été séchée en dessiccateur au laboratoire de l'IMPMC et stockée en anoxie pour les analyses minéralogiques et spectroscopiques.

III. 2. Spéciation de l'uranium dans les sédiments profonds

Un premier aspect sur l'étude des sédiments du lac de Saint Clément a été la détermination de la spéciation de l'uranium dans la phase solide des sédiments sur des échantillons prélevés

en 2011 et 2012 à des profondeurs élevées (143-146 cm et 120-123 cm pour la carotte prélevée en 2012 et 190-194 cm, pour la carotte prélevée en 2011). Ils sont caractérisés par des concentrations en uranium de 200 à 350 mg.kg⁻¹, et l'uranium est en majorité présent sous forme réduite U(IV). Ces échantillons sont donc de bons modèles pour représenter la spéciation de U(IV) dans les sédiments profonds du lac. Les résultats détaillés de cette étude sont présentés en annexe dans l'article de Morin et al. (2016).

Des analyses MEB-EDXS et EXAFS ont permis d'identifier les phases majeures porteuses de l'uranium dans les sédiments profonds du lac. Ces phases sont représentées par des complexes mononucléaires de U(IV) associés à des groupements phosphates et/ou silicates (Figure III. 2. 1), ainsi que des minéraux nano-cristallins de type U(IV)-phosphate, identifiés comme appartenant au groupe de la ningyoite CaU(PO₄)₂•2H₂O (Figure III. 2. 2). D'autres phases cristallines contenant de l'uranium à l'état de traces ont également été observées comme des rhabdophanes (Ce,La,Ca,U,Th)PO₄.H₂O, des zircons ZrSiO₄, des thorites (Th,Zr,U)(Si,P)O₄ et des monazites ThPO₄, considérées comme phases héritées.

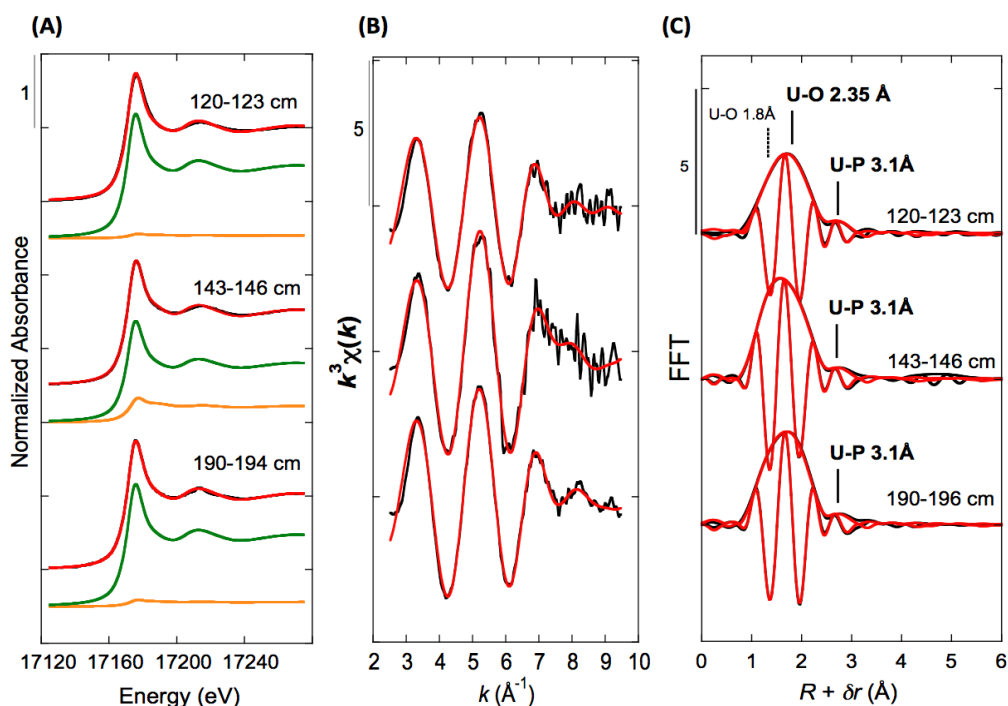


Figure III. 2. 1 : Spectres XANES et EXAFS au seuil L_{III} de U sur des échantillons de sédiments correspondant aux profondeurs 120-123, 143-146, 190-194 cm. (A) Spectres XANES fittés par la méthode des combinaisons linéaires (rouge) à l'aide d'un pyrophosphate de U(VI) (orange) et d'un citrate de U(IV) (vert). (B-C) Fits couches par couches (rouge) des spectres EXAFS et leur Transformée de Fourier (Morin et al., 2016).

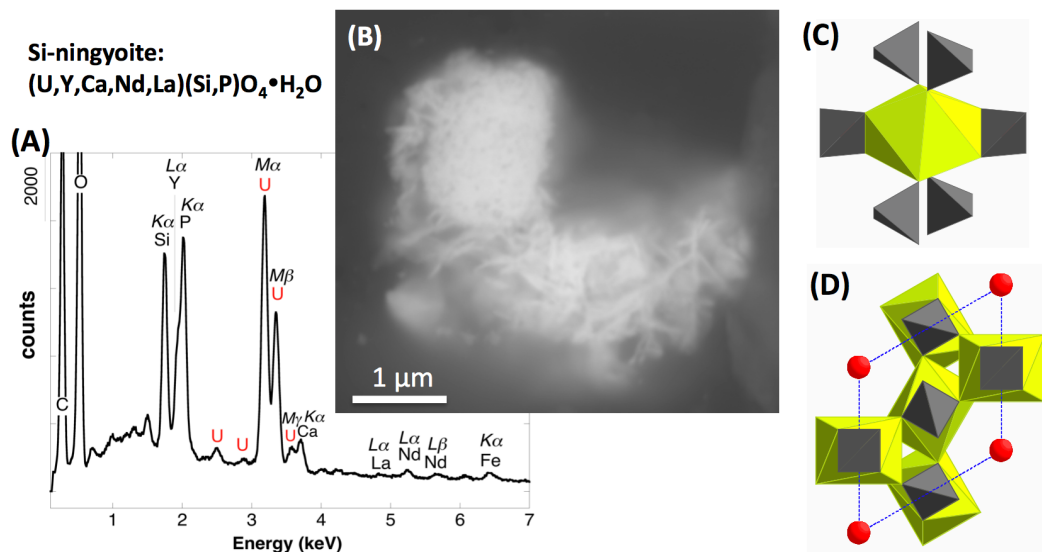


Figure III. 2. 2 : (A) Analyses EDXS et (B) photo MEB en détection ASB d'une ningyoite observée dans l'échantillon 143-146 cm. Représentations (C) d'un polyèdre $U^{IV}O_8$ (jaune) associé aux tétraèdres phosphates et (D) de l'arrangement des polyèdres de cations dans la structure de la ningyoite et du rhabdophane (Morin et al., 2016).

Des extractions chimiques de l'uranium par une solution bicarbonatée à 1M anoxique ont permis de confirmer ces observations et d'estimer les proportions en phases cristallines porteuses d'uranium. Pour l'ensemble des échantillons étudiés, plus de 60 % de l'uranium est extrait (Morin et al., 2016 ; Annexe 1). Ces résultats montrent que la majorité de U(IV), et a fortiori U(VI), est sous des formes non cristallines, de type complexes adsorbés à des surface organiques ou minérales.

III. 3. Mécanismes influençant la réduction de U(VI) sous l'interface eau-sédiment.

Objectifs de l'étude et méthodologie

Le deuxième aspect de l'étude des sédiments du lac de Saint Clément est la mise en relation de l'évolution du degré d'oxydation de l'uranium sous l'interface eau-sédiment au cours de la diagenèse précoce des sédiments avec l'ensemble des données géochimiques obtenues sur les sédiments et les eaux porales pour les échantillons prélevés en 2013 et 2014. Ces données ont notamment permis de documenter la variabilité du comportement de l'uranium à l'échelle du lac et d'approcher la nature des processus qui influencent le comportement redox de l'uranium. Les résultats XANES au seuil L_{III} de U et au seuil K de Fe, obtenus le long des différents profils des carottes prélevées en 2014, ont permis la mise en relation de l'évolution de la réduction de U(VI) avec celle de Fe(III). La spéciation de l'uranium a pu être déterminée pour des échantillons peu profonds (2 et 42 cm de profondeur) *via* des fits couches par couches des spectres EXAFS obtenus au seuil L_{III} de U au synchrotron de Stanford (SSRL) ainsi que *via* des extractions chimiques de l'uranium par des solutions bicarbonatées. Les résultats obtenus sont présentés sous la forme d'un article scientifique publié en 2018 dans *Geochimica Cosmochimica Acta* et reporté ci-après.

III. 3. A. Article: Geochemical control on the reduction of U(VI) to mononuclear U(IV) species in lacustrine sediments

Stetten L.^{1,2}, Mangeret A.², Brest J.¹, Seder-Colomina M.², Le Pape P.¹, Ikogou M.¹, Zeyen N.¹, Thouvenot A.³, Julien A.², Alcalde, G.², Reyss J.L.⁴, Bombléd B.⁴, Rabouille C.⁴, Olivi L.⁵, Proux O.⁶, Cazala C.², Morin G.^{1,*}

¹ Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 CNRS-UPMC-IRD-MNHN, case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France

² Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, IRSN, PRP-DGE, 31 avenue de la Division Leclerc, 92262 Fontenay-aux-Roses, France

³ Université de Clermont Ferrand, Athos Environment, 63171 Aubière, France

⁴ Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, F-91198, Gif-sur-Yvette, France

⁵ Sincrotrone Trieste ELETTRA, I-34012 Trieste, Italy

⁶ Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble (OSUG), UMR CNRS 832, Université Grenoble-Alpes, F-38041 Grenoble Cedex 9, France - BM30B/CRG-FAME, ESRF, Polygone scientifique Louis Néel, 71 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France.

Received 20 January 2017; accepted in revised form 22 October 2017; available online 28 October 2017

* Corresponding author: Guillaume Morin ; E-mail address: guillaume.morin@impmc.upmc.fr

Article publié dans Geochimica Cosmochimica Acta

ABSTRACT

Contaminated systems in which uranium (U) concentrations slightly exceed the geochemical background are of particular interest to identify natural processes governing U trapping and accumulation in Earth's surface environments. For this purpose, we examined the role of early diagenesis on the evolution of U speciation and mobility in sediments from an artificial lake located downstream from a former mining site. Sediment and pore water chemistry together with U and Fe solid state speciation were analyzed in sediment cores sampled down to 50 cm depth at four locations in the lake. These organic-rich sediments (12% organic C) exhibited U concentrations in the 40–80 mg kg⁻¹ range. The sediment columns were anoxic 2–3 mm below the sediment-water interface and pore waters pH was circumneutral. Pore water chemistry profiles showed that organic carbon mineralization was associated with Fe and Mn reduction and was correlated with a decrease in dissolved U concentration with depth. Immobilization of U in the sediment was correlated with the reduction of U(VI) to U(IV) at depth, as shown by U L_{III}-edge XANES spectroscopic analysis. XANES and EXAFS spectroscopy at the Fe K-edge showed the reduction of structural Fe(III) to Fe(II) in phyllosilicate minerals with depth, coincident with U(VI) to U(IV) reduction. Thermodynamic modeling suggests that Fe(II) could act as a major reducing agent for U(VI) during early diagenesis of these sediments, leading to complete U reduction below 30 cm depth. Shell-by-shell and Cauchy-Wavelet analysis of U L_{III}-EXAFS spectra indicates that U(VI) and U(IV) are mainly present as mononuclear species bound to C, P or Si ligands. Chemical extractions confirmed that 60–80% of U was present as non-crystalline species, which emphasizes that such species should be considered when evaluating the fate of U in lacustrine environments and the efficiency of sediment remediation strategies.

Keywords: Uranium; Sediment; Lake; Speciation; Redox; Iron; EXAFS; XANES; Mononuclear

III. 3. A. 1. INTRODUCTION

Uranium (U) is naturally present in the environment at an average concentration of 3 mg.kg⁻¹ in the continental crust. Among economic U accumulations, granitic vein deposits represented important resources that were mined, especially in France until the beginning of the 21st century (IAEA, 2009). These former mining sites have been recognized to contribute to an increase of U concentrations in downstream lacustrine sediments (Cazala et al., 2003; GEP, 2010). In order to limit the risk of uranium spreading in surface waters, long-term management of such sediments requires the evaluation of U mobility as a function of physico-chemical conditions. In turn, contaminated sediments in which U concentrations slightly exceed the geochemical background can be used to better understand U trapping and accumulation processes in natural lacustrine environments. In France, the U geochemical background has been recently mapped by Ielsch et al. (2017) and can locally exceed 10 mg.kg⁻¹ in several granitic units.

Uranium mobility in environmental media is largely influenced by its redox state, the reduced form U(IV) being less mobile than the oxidized form U(VI) that generally occurs as the uranyl ion UO₂²⁺. This cation can form soluble complexes with a wide variety of ligands, such as carbonates and organic moieties (Krupka and Serne, 2002; Newsome et al., 2014) that limit both its incorporation in mineral phases such as silicates, phosphates and carbonates and its sorption to mineral and organic surfaces (Catalano et al., 2004, 2006). In contrast, U(IV) often enters in the composition of virtually insoluble minerals, such as uraninite UO_{2(x)}, as well as U(IV)-silicates and phosphates. For this reason, the reduction of U(VI) to U(IV) via biotic (Lovley et al., 1991; Gregory and Lovley, 2005; Bargar et al., 2008, 2013; Williams et al., 2013; Newsome et al., 2014; Newsome et al., 2015b) and abiotic pathways is being explored as a promising remediation process in field and laboratory research studies. Since several metal-reducing bacteria are also known to reduce U(VI) to U(IV) (Lovley et al., 1991; Wilkins et al., 2006), numerous studies have focused on stimulating microbial U reduction in the field for in-situ immobilization (Bargar et al., 2008, 2013; Suzuki et al., 2005; Alessi et al., 2014a; Newsome et al., 2014). Abiotic reduction of U(VI) can be also achieved with reductants such as sulfides, HS⁻ (Hyun et al., 2014; Hua et al., 2006), Fe(II)_{aq} (Behrends and Van Cappellen, 2005), Fe(II)-bearing minerals (O'Loughlin et al., 2003; Veeramani et al., 2011) or zero-valent iron (Gu et al., 1998). Fe(II)-bearing clay minerals may also passively immobilize U via sorption and reduction of U(VI) (Ilton et al., 2004; Brookshaw et al., 2015). Biotic uranium

reduction leads to the formation of sparingly soluble U(IV) mineral phases such as uraninite (Bargar et al., 2008; Sharp et al., 2009; Lee et al., 2010) but also to a variety of non-crystalline U(IV) species. The latter include amorphous U(IV)-bearing phases as well as U(IV) sorbed to mineral surfaces or to microbial biomass in the form of mononuclear or polymerized complexes (Kelly et al., 2008; Bernier-Latmani et al., 2010; Sharp et al., 2011; Alessi et al., 2014a; Bargar et al., 2013; Rui et al., 2013) that are potentially more soluble and mobile than uraninite (Alessi et al., 2012, 2014a; Wang et al., 2013). Abiotic U reduction can yield nanocrystalline uraninite at the surface of magnetite, Fe₃O₄, and green rust (O'Loughlin et al., 2003; Veeramani et al., 2011), whereas U(IV)-phosphate mononuclear complexes can form at the vivianite surface (Veeramani et al., 2011). Finally, U reduction by Fe(II)_{aq} in the presence of smectite can lead in the formation of sorbed U(IV) species as well as nanocrystalline uraninite (Tsarev et al., 2016). Hence, U reduction can result from a complex interplay between biotic and abiotic processes that are difficult to distinguish, although the isotopic composition of U has been recently proposed as a fingerprint of biological U reduction (Stylo et al., 2015).

In subsurface environments, uranium speciation and mobility are influenced by a wide range of environmental factors especially redox conditions and available chemical ligands. For instance, in estuarine and coastal marine sediments, U sequestration during early diagenesis has been hypothesized to rely on its reduction (Cochran et al., 1986; Barnes and Cochran, 1993). The reduction of U has been directly evidenced using X-ray absorption spectroscopy (XAS) in contaminated aquifer sediments (Bargar et al., 2008, 2013; Suzuki et al., 2005; Alessi et al., 2014a; Newsome et al., 2014), and reduced U species such as biogenic uraninite (Qafoku et al., 2014) or non-uraninite U (IV) species (Campbell et al., 2012; Morin et al., 2016) have been identified in undisturbed U-rich sediments.

In lacustrine sediments, Chappaz et al. (2010) reported that crystalline U-oxide minerals did not precipitate from pore waters in spite of the supersaturation with respect to such solids. Furthermore, Morin et al. (2016) reported mononuclear U(IV) species and U(IV)-phosphate minerals from the ningyoite family as major U species in contaminated lacustrine sediments. Iron oxides and organic matter could also contribute to U sequestration under oxic-suboxic conditions in lake sediments, as proposed from chemical analyses (Ueda et al., 2000; Och et al., 2016). The variety of proposed U species in lacustrine systems emphasizes the need for further investigation of the factors that govern U speciation and mobility at the sediment-water interface. Indeed, natural and artificial lacustrine ecosystems represent important fresh water reservoirs that provide conditions conducive to the accumulation of U in sediments. These

systems are thus of particular interest to the understanding of U geochemical cycling in subsurface environments.

Despite the numerous above-mentioned studies that have addressed the distribution and speciation of U in lacustrine and marine sediments, redox profiles of U below the sediment-water interface have not yet been directly determined. Studies of U speciation (redox state, complexation) and pore water chemistry in lacustrine sedimentary columns should reveal important factors that influence U reduction and its exchange between sediment and pore water during early diagenesis.

Here, we investigated the influence of early diagenetic processes on U speciation and distribution as a function of depth in sediment cores carefully sampled under anoxic conditions in a lake located downstream from a former uranium mining site. Coupled with chemical analyses of pore water, XAS at the U L_{III}-edge and Fe K-edge showed concomitant reduction of U and Fe as well as sequestration of U as non-uraninite species with depth. These results revealed the identity of natural products of U reduction during early diagenesis of lacustrine sediments and provided insight to the possible pathways of U reduction in anoxic environments

III. 3. A. 2. MATERIALS AND METHODS

III. 3. A. 2. 1. Sampling site and sampling procedures

Sediment cores were collected in October 2013 and 2014 from Lake Saint-Clément, an artificial reservoir located ~20 km downstream from the former U mine of Bois Noirs Limouzat in Massif Central, France (Figure III. 3. 1). The cores were sampled within PVC tubes using a 90 mm diameter Uwitec[®] corer. Prior to coring, 2 mm diameter holes were bored every 4 cm along the PVC tube and were covered by vinyl adhesive tape. After coring, the vinyl tape was removed to sample pore waters and solids through the holes. Sediment cores of 30–50 cm length were collected at three distinct locations in the lake, core C4 close to the dam, cores C1 (in 2013) and C2 about 100 m upstream from the dam and core C7 in the upstream area of the lake (Figure III. 3. 1b).

According to Reyss et al. (2016), sediments from 50 cm depth in cores C2 and C4 were respectively deposited 24 and 12.5 years ago, which corresponds to sedimentation rates of 2.1 and 4 cm/yr, consistent with those reported for another artificial reservoir in the eastern Massif-Central, France (Dhivert et al., 2015). Within the first 15 min after the coring, the sediment

cores were placed in a glove bag that was purged three times with N₂ before and after the core was inserted in the bag. Pore waters and solids were then sampled from the sediment core within the glove bag. Pore waters were collected by inserting 5 cm long Rhizons[®] samplers into the cores through the holes bored every 4 centimeters along the PVC tubes. Each sampler was connected to a 0.2 mm filter and to a needle that was then inserted through a butyl rubber stopper into a glass vial that had been previously evacuated in an anaerobic glove box in the laboratory. The pore waters were thus preserved under anoxic conditions until chemical analyses. Solids were sampled every 4 centimeters along the cores using needleless syringes inserted through the holes used for the pore waters sampling. Solids extracted from the cores were then put in glass vials and sealed with butyl rubber stoppers in the anaerobic glove bag.

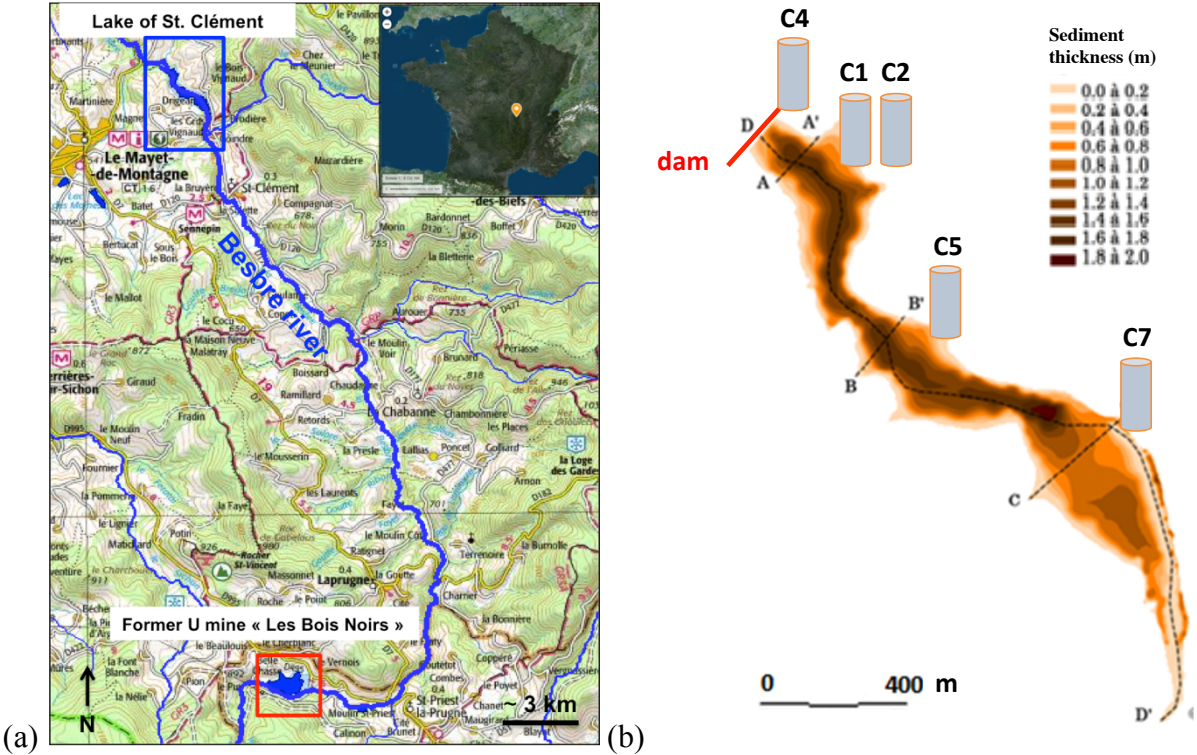


Figure III. 3. 1: Sampling maps indicating (a) the location of Lake Saint-Clément downstream of the former Bois-Noir U mine, and (b) the sampling sites of the four sediment cores C1, C2, C4 and C7 in the lake.

Concurrently, dissolved oxygen profiles through the sediment-water interface were measured ex-situ in replicate sediment cores within one hour after each core sampling. For this purpose, 50–100 mm diameter Unisense[®] micro-electrodes were vertically inserted in the

sediment at 100– 200 mm steps using a motor-controlled micromanipulator driven by a PC computer (Pastor et al., 2011). During these measurements, gentle air bubbling was maintained in the overlying waters in order to ensure oxygen saturation, as measured at the lake bottom. The anoxic vials containing the solids and pore water were placed at ~ 4° C immediately after sampling and during their transportation to the IMPMC laboratory. Solids were then dried under vacuum in the glove box and preserved under anoxic conditions until mineralogical and spectroscopic analyses.

III. 3. A. 2. 2. Chemical and mineralogical analyses

Solid sediment samples were analyzed for major and trace elements at the SARM-CRPG laboratory (Nancy, France) with a ICP-OES Thermo Fisher ICap 6500 and a ICP-MS Thermo Elemental X7, respectively, after alkaline fusion and acid digestion. Details on the analytical procedures can be found in Carignan et al. (2001) (see also <http://www.crbg.cnrs-nancy.fr/SARM/>). Total Carbon (TC) was determined at IRSN by measuring the CO₂ released after combustion of the solid sample at 850° C, using a carbon analyzer (Vario TOC Elementar[®]) equipped with a non-dispersive infra-red detector. For Total Organic Carbon (TOC) determination, the sample was acidified with a 1 M HCl solution prior to combustion. The TIC concentration was then deduced from the difference between TC and TOC. Quantification limits and analytical uncertainties are reported in Table SI-III. 3. 1.

The pH, alkalinity, and dissolved Fe(II) in the pore waters were measured in an anaerobic glove-box (<5 ppm O₂) at the IMPMC laboratory within 48 h after sampling. The pH was measured using a combination glass electrode connected to a Consort[™] C830 pH-meter with a precision of 0.1. Alkalinity was measured as an equivalent concentration of HCO₃⁻ following the procedure of Podda and Michard (1994). This method is based on spectrophotometric measurements of the pH of the sample after having mixed it in 1:1 volumetric proportion with a solution of 3 mM formic acid, 0.2 M NaCl and bromophenol blue as pH indicator. Alkalinity is thus determined by measuring the optical absorption at 590 nm using a calibration curve obtained from standard NaHCO₃ solutions. Detection limit is 1.7 mmol.L⁻¹ of HCO₃⁻ and uncertainty is ±10%. Dissolved Fe(II) concentration was measured by a colorimetric method adapted from the orthophenantroline method described by Fadrus and Maly (1975), in which the optical absorption of the Fe(II)-phenantroline complex is measured at 510 nm in an acidic buffer. Detection limit of the method is 9 mmol.L⁻¹ Fe and uncertainty is ±10%. Prior to the dissolved Fe(II) analysis, the aliquot was acidified to pH ~ 1 using HNO₃ and was also further

used for analyzing major and trace cations. U and trace metals in the pore waters were analyzed at IRSN with an Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometer (ICP-MS X7 serie 1 ThermoFisher[®]). Major and trace element concentrations were analyzed using ICP-AES (ICAP 7600 DUO thermoFisher[®]). Total Dissolved Carbon (DC) was determined at IRSN by measuring the CO₂ released after combustion at 850° C, using a carbon analyzer (Vario TOC Elementar[®]). Dissolved Inorganic Carbon was determined on another aliquot by measuring the amount of CO₂ degassed after acidification with a 1 M H₃PO₄ solution (final pH < 2). Dissolved Organic Carbon (DOC) was estimated as DOC = DC - DIC. Detection limits and analytical uncertainties are reported in Table SI-III. 3. 2.

Chemical extractions were performed on selected solid samples in order to assess the easily extractable fractions of Fe and U. Following the protocol of Hyacinthe et al. (2006), the Fe_{asc} fraction was determined by reacting 30 mg of sample in 3 mL of an O₂-free buffered ascorbate solution containing 50 g.L⁻¹ NaHCO₃, 50 g.L⁻¹ citrate and 50 g.L⁻¹ ascorbic acid for 24 h in an anaerobic glove box. In accordance to the protocol described by Alessi et al. (2014a,b), non-crystalline U was extracted by reacting 100 mg of sediment with 10 mL O₂-free 1 M sodium bicarbonate solution for 24 h. After reaction, 0.5 mL of the 0.2 mm filtered extract was immediately acidified with 4.5 mL of 1M HNO₃. Aqueous Fe and U were determined by ICP-OES and ICP-MS, respectively, following the procedures used to analyze the pore waters.

Powder X-ray diffraction (XRD) analysis indicated that the sediments consisted mainly of quartz, feldspar, chlorite and micas (Figure SI-III. 3. 1), in agreement with their chemical composition (Table SI-III. 3. 1) and the presence of the granitic substratum. XRD and Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDXS) indicated that the chlorite component was Fe-rich, i.e. close to the chamosite end-member (Figure SI-III. 3. 2).

III. 3. A. 2. 3. X-ray absorption spectroscopy at the U L_{III}-edge

X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectroscopy and Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectra at the U L_{III}-edge were collected on the FAME beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) using a Si(220) double-crystal monochromator. Data were collected at 15 K using a liquid-He cryostat in order to limit radiation damage. Harmonic rejection was achieved by two Rh covered Si-mirrors. Beam size on the sample was 300×100 μm² (HxV) thanks to the monochromator 2nd crystal (H) and 2nd

mirror (V) focusing. The incident beam energy was calibrated by recording the U L_{III}-edge spectrum of uranyl nitrate in double transmission setup and setting its first inflection point to 17,173.4 eV, i.e., first inflection point of Y K-edge set to 17038 eV. The sediment data were collected in fluorescence detection mode using a 30-element Ge array fluorescence detector. EXAFS and XANES data collection required 15 scans and 4 scans per sample, respectively.

U L_{III}-edge XANES data of the sediment samples were fit using linear combinations of the spectra of U(IV)-citrate and U(VI)-pyrophosphate model compounds that exhibit pure U(IV) and U(VI) compositions and are good proxies for mononuclear U(IV) and U(VI) bound to carboxylate and phosphate moieties, respectively (Morin et al., 2016). The linear-combination least-squares fitting (LCF) was performed using a Levenberg-Marquardt minimization algorithm. The quality of the LCF fits was estimated by a R-factor, $R_f = \sum [\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{calc}}]^2 / \sum \mu_{\text{exp}}^2$ where μ is the normalized absorbance, and by a reduced chi-square, $\chi^2_R = N / (N - N_p) \sum [\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{calc}}]^2$ where N_p is the number of fitting components and N is the number of independent parameters corresponding to the energy range divided by the natural width of the U L_{III} levels reported by Krause and Oliver (1979).

Unfiltered U L_{III}-edge k^3 -weighted EXAFS data were analyzed using a shell-by-shell fit procedure, as detailed by Morin et al. (2016). Fast Fourier transforms of the experimental and fit curves were calculated over the 2.5-8 Å⁻¹ k -range using a Kaiser-Bessel window and a Bessel weight of 2.5. Theoretical phase and amplitude functions were calculated with the FEFF8.1 code (Ankudinov et al., 1998) using the crystal structures of torbernite (Locock and Burns, 2003) for the U(VI)-O and U(VI)-P paths, of CaU(PO₄)₂ (Dusausooy et al., 1996) for U(IV)-O and U(IV)-P paths, of coffinite USiO₄ (Labs et al., 2014) for U-Si paths, and of uranyl acetate dihydrate (Howatson and Grev, 1975) for U-C paths. The fit quality was estimated over the 2.5-8 Å⁻¹ k -range by a reduced chi-square parameter: $\chi^2_R = N / [(N - p) n \epsilon^2] \sum [k^3 \chi(k)_{\text{exp}} - k^3 \chi(k)_{\text{calc}}]^2$, with $N = (2\Delta k \Delta R) / \pi$, the number of independent parameters, p the number of free fitting parameters, n the number of data points, and ϵ the root mean square of the data noise. This latter value was estimated as the Fourier back-transform of the data in the 15-25 Å R-range, following a method modified after Ravel and Newville (2005). The uncertainty on both XANES and EXAFS fitting parameters was estimated by $3 \times \sqrt{\text{VAR}(p) \chi^2_R}$, where $\text{VAR}(p)$ is the variance of parameter p returned by the Levenberg-Marquardt routine for the lowest χ^2_R value. Continuous Cauchy Wavelet Transform (CCWT) of the experimental and fitted EXAFS spectra were calculated using the MATLAB[®] script by Muñoz et al. (2003, 2005).

III. 3. A. 2. 4 X-Ray Absorption Spectroscopy at the Fe K-edge

XANES and EXAFS data at the Fe K-edge were collected at 80 K in a liquid-N₂ cryostat on the XAFS beamline at the Elettra Synchrotron (Trieste). The incident beam energy was tuned by using a Si(111) double-crystal monochromator, which was calibrated by setting the first inflection point in the Fe K-edge of a metallic iron foil to 7112 eV. The data were collected in transmission detection mode merging 2 to 4 scans per sample. For this purpose, sample pellets were previously prepared in a glove box at IMPMC by diluting ~8-10 mg of each sediment sample with 40 mg of cellulose. Specific activities of these dilute samples were below 0.3 Bq.g⁻¹. All data were averaged, normalized and background subtracted using the ATHENA software (Ravel and Newville, 2005).

Principal Component Analysis (PCA) and Target Transform (TT) analysis of the EXAFS spectra set were performed using the SIXPACK software (Webb et al., 2005). LCF analyses of the XANES spectra and of the unfiltered k^3 -weighed EXAFS spectra were performed with the ATHENA software, over the 7110-7160 eV energy range and the 2-8 Å⁻¹ k -range, respectively. For the XANES-LCF, synthetic Fe(II)- and Fe(III)-bearing talc model compounds were used as fitting components, in order to accurately determine the iron oxidation state. These talc model compounds with compositions (Mg_{0.9}Fe^{II}_{0.01})₃Si₄O₁₀(OH)₂ and (Mg_{0.9}Fe^{III}_{0.01})₃Si₄O₁₀(OH)₂ were synthesized following the method of Decarreau et al. (1985), aging the initial precipitate for 15 days at 80° C as for Zn-talc in Juillot et al. (2003). The Fe(II) sample was prepared in an anaerobic glove box and aged at 80° C in a glass vial sealed by a butyl rubber stopper. For EXAFS-LCF, illite from Le Puy en Velais, France (Ildefonse et al., 1998, Juillot et al., 2003, Cosmidis et al., 2014, Noël et al., 2014), biotite I, biotite II (Cosmidis et al., 2014) and phlogopite (Juillot et al., 2003, Noël et al., 2014) from the IMPMC Mineralogy Collection were used as fitting components and represent proxies for the local structural environment of iron in the samples.

III. 3. A. 3. RESULTS

III. 3. A. 3. 1. Chemical composition and mineralogy of the sediments

The vertical evolution of the solid phase composition is displayed in Figure III. 3. 2 for each of the sediment cores. Major elements were Si, Al, C, Fe, K and Na, other elements being below 1 wt%, which was consistent with the mineralogy dominated by quartz, alkaline feldspars, iron-

rich chamosite-type chlorite and micas (Figures SI-III. 3. 1 and SI-III. 3. 2). Barite and pyrite were rare, as observed by SEM-EDX.

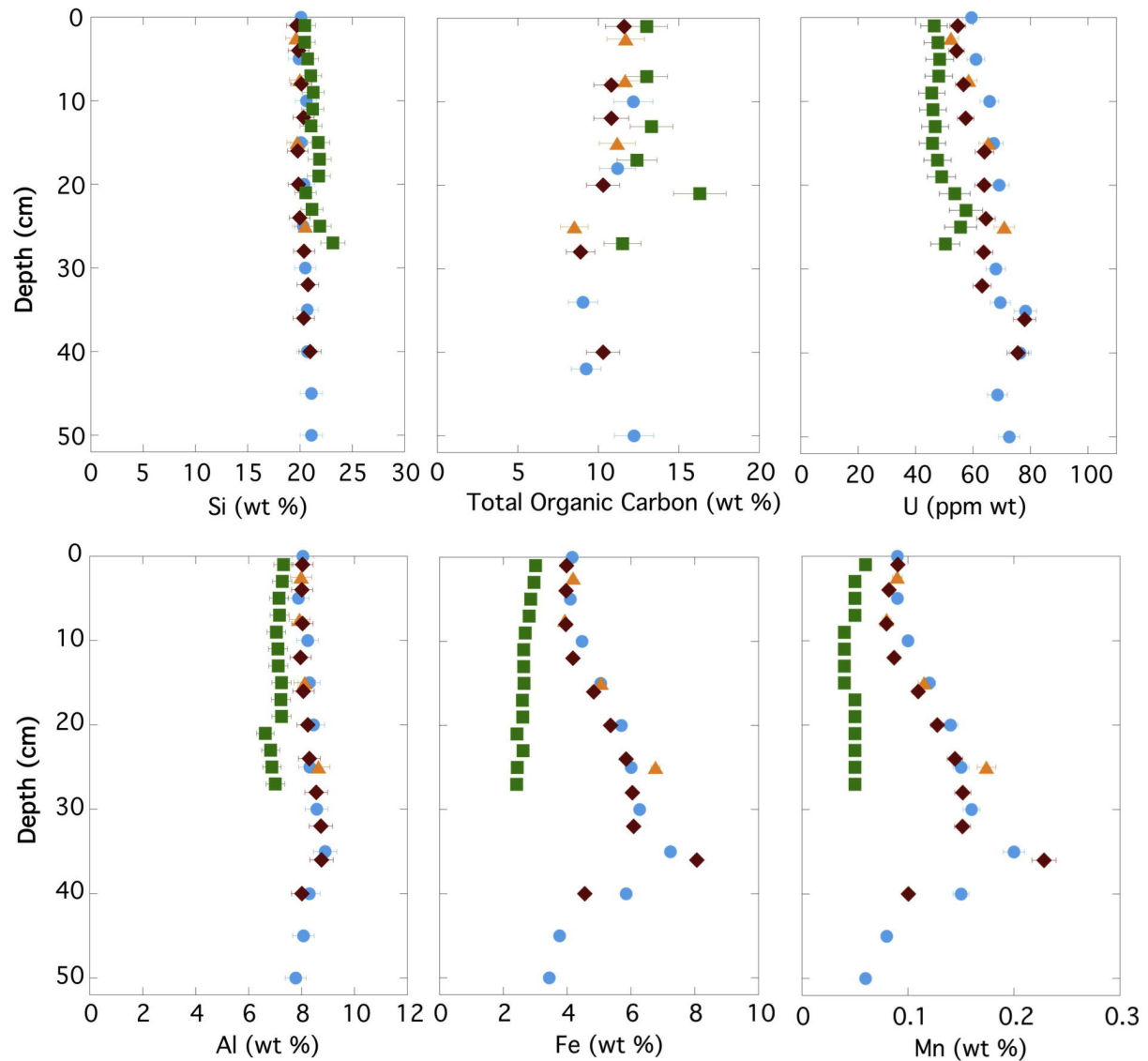


Figure III. 3. 2: Vertical distributions of Si, Al, Fe, Mn, Total Organic Carbon (wt%) and U (mg kg⁻¹) in the solid phase of sediment cores C1 (blue circles), C2 (orange triangles), C4 (red diamonds) and C7 (green squares). Corresponding data are reported in Table SI-III. 3. 1.

All the sediment cores exhibited a high organic carbon content (Table SI-III. 3. 1; Figure III. 3. 2), with TOC values in the 10-12 wt% range at the top, decreasing slightly to 8.5-12 wt% below 20 cm depth. Core C7 exhibited an extreme TOC value of 16 wt% at 20 cm. TIC content

was below 1.5 wt% in all cores, in agreement with the absence of XRD-detectable carbonate minerals. The Si content was constant along the sedimentary column and was similar in all cores, with values around 20 wt% (Figure III. 3. 2). Likewise, Al content was constant around 8 wt% in all cores except in C7 in which it was 1–2 wt% lower. Down to 35 cm, Fe and Mn contents increased in the C1, C2 and C4 cores with similar values (from 4 to 6-8 wt% for Fe and from 0.10 to 0.25 wt% for Mn), whereas Fe decreased slightly in core C7 (from 3% to 2%) and Mn remained around 0.06 wt%. Compositional differences between core C7, extracted in the upstream zone of the lake, and the other cores, extracted closer to the dam, could be explained by a coarser grain size in C7, as suggested by its lower Cs/K (Figure SI-III. 3. 3) (Tanaka and Watanabe, 2015).

The U concentration in the sediments increased with depth in all cores from ~55 ppm wt. at the top to ~75 ppm wt. at the bottom of cores C1, C2 and C4, and from ~45 to 55 ppm wt. in core C7 (Figure III. 3. 2 and Table SI-III. 3. 1). These values slightly exceed the geochemical background of the area, estimated to be above 10 ppm wt. (Ielsch et al., 2017). In contrast, the Th concentration (~30 ppm wt.) remained constant with depth in the four cores studied (Table SI-III. 3. 1) (Reyss et al., 2016 and this study).

III. 3. A. 3. 2. Geochemical characterization of the pore waters

Dissolved oxygen profiles at the sediment-water interface showed that the sediments were anoxic below 1-3 mm depth (Figure SI-III. 3. 4). Vertical profiles of pore water chemistry at the centimeter sampling scale are displayed in Figure III. 3. 3. The pH values remained roughly constant with depth at 7.2 ± 0.2 in all cores. Dissolved sulfide concentration was below the detection limit of the colorimetric Spectroquant[®] method (6 mmol.L^{-1}). DOC was between 2 and 7 mM and increased slightly with depth. Alkalinity matched the DIC values (Figure SI-III. 3. 5) showing that carbonates were the dominant pH-active species in the pore waters. Alkalinity increased rapidly with depth, reaching 12-14 mM below 30 cm depth in cores C2 and C4, and to a lesser extent C1, whereas the values for C7 were two times lower. In addition, in core C7, the increase in alkalinity only started below 10 cm depth. The concentration profiles of dissolved Fe(II) and Mn showed the same trend as alkalinity with depth (Figure III. 3. 3). Dissolved Fe(II) concentrations increased rapidly with depth in cores C1, C2, and C4, from 0.2 mM at 2 cm to 2-3 mM below 30 cm depth, whereas dissolved Mn concentrations increased from 0.02 mM to 0.10-0.15 mM. In core C7, dissolved Fe(II) and Mn concentrations only increased below 10 cm depth and reached around 0.7 mM and 0.04 mM, respectively, at 26 cm.

Interestingly, K, Ca, Na and Cs concentrations also increased with depth following the same trend as Fe and Mn (Figure SI-III. 3. 6). In contrast, U concentrations decreased significantly with depth, from 10-15nM at 2 cm to 5 nM at 50 cm depth in cores C1, C2 and C4. Observed values were lower in core C7 at 2 cm (6 nM) and decreased slightly with depth down to 5 nM at 26 cm.

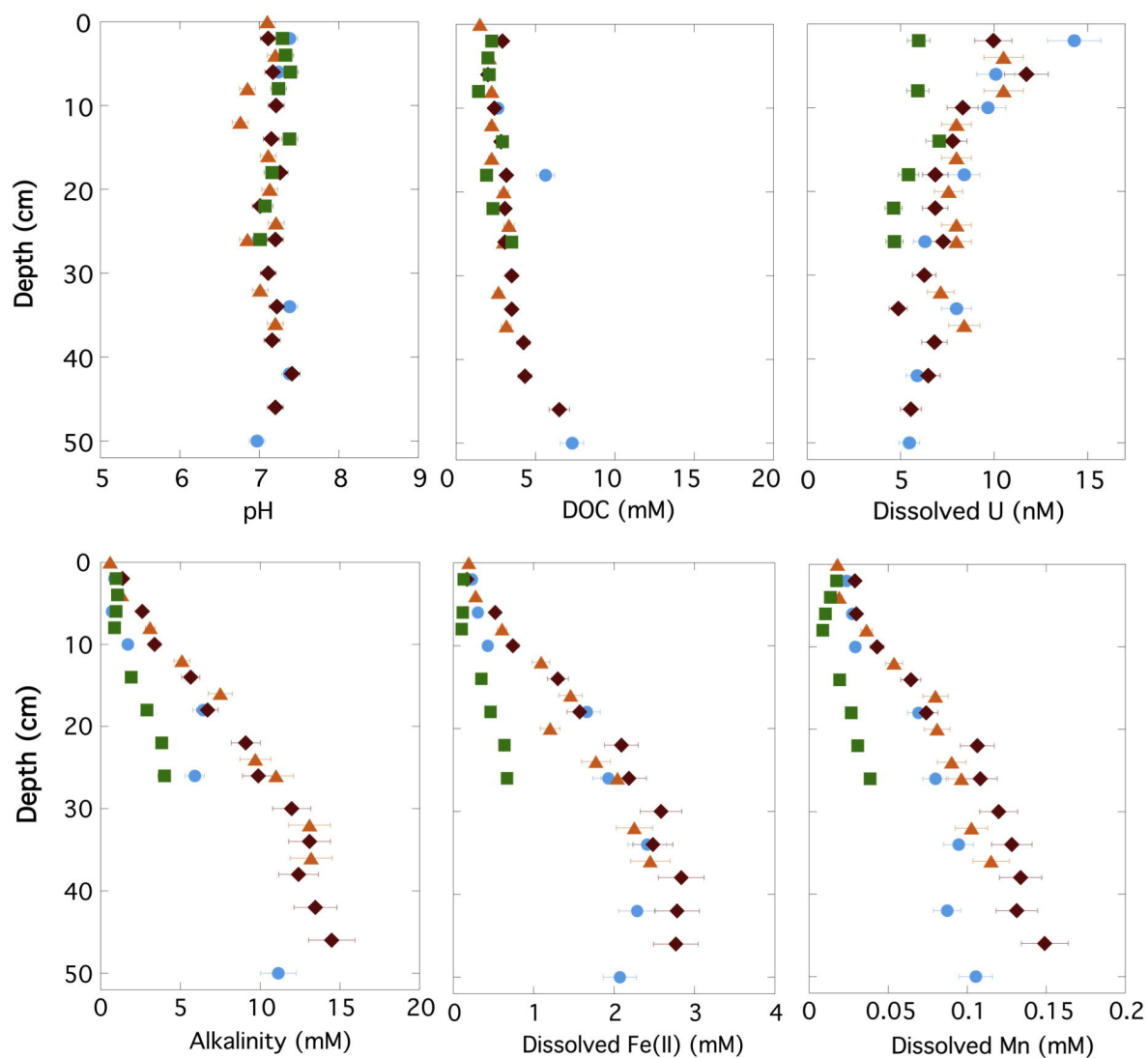


Figure III. 3. 3: Depth profiles for pH, dissolved organic carbon, dissolved U, alkalinity, dissolved Fe(II) and Mn in the pore waters from sediment cores C1 (blue circles), C2 (orange triangles), C4 (red diamonds) and C7 (green squares). Corresponding data are reported in Table SI-III. 3. 2.

III. 3. A. 3. 3. Fe speciation in the sediment

Fe K-edge XANES (Figures III. 3. 4a and SI-III. 3. 7) spectra of the sediment samples showed a progressive evolution with depth, characterized by a slight shift of the absorption edge toward the lower energy range and by a change in the spectrum shape. This evolution, more pronounced for cores C1 and C4 than for C7, suggested iron reduction with depth. Accordingly, LCF analysis of the XANES spectra indicated that the proportion of Fe(II) over total Fe in the solid progressively increased with depth in all cores (Figures III. 3. 4a and SI-III. 3. 7; Table SI-III. 3. 3). The proportion of Fe(II) at 2 cm depth was 59% in cores C4 and C7, whereas it reached 69% in core C1 at the same depth. At 42 cm depth, iron was almost fully reduced to Fe(II) in cores C1 and C4, but not in the C7 core. LCF analysis of the EXAFS spectra confirmed this redox trend but with lower accuracy (Tables SI-III. 3. 5 and SI-III. 3. 6).

Moreover, EXAFS-LCF indicated that iron was mostly hosted by phyllosilicate minerals in the sediments studied, which actually guided our choice to use synthetic Fe(II)- and Fe(III)-bearing talc as fitting components for XANES-LCF. More precisely, PCA analysis of the sediment EXAFS spectra set yielded a minimum of 5 principal components on the basis of the minimum value of the indicator function (Malinowski, 1991), but we retained only the 3 first principal components since they accounted for 99.4% of the cumulated variance of the system. Results of the TT analysis of our set of model compound spectra using these 3 first principal components are reported in Table SI-III. 3. 4. According to the classification of Malinowski (1978), illite and biotite I model compounds were found to be excellent references together with ferrihydrite. Other phyllosilicate model compounds were found as good to fair references. Vivianite and siderite were found at the boundary between acceptable/unacceptable references. LCF of the sediment EXAFS spectra using these model compounds indicated that best fits could be obtained for all sediment samples using only one to three of the following components: illite, biotite I, biotite II and phlogopite (Figure SI-III. 3. 8 and Table SI-III. 3. 5). Including ferrihydrite as an additional component to the phyllosilicate components resulted in proportions of ferrihydrite systematically lower than 3%. Replacing illite by ferrihydrite yielded ferrihydrite proportions below 20% of the total iron and increased the χ^2_R value by 20-40%. An increase of 60% of the χ^2_R value would have been required from an F-test to conclude that the fit was significantly poorer. The presence of minor amounts of ferrihydrite in addition to illite could not therefore be excluded. Including vivianite instead of one of the biotite components yielded a vivianite proportion of 17-30% and decreased the χ^2_R value by 10-35%. A 60% decrease of

the χ^2_R would have been required from an F-test to conclude that the fit had been significantly improved. Thus, the presence of vivianite in a mixture with Fe(II)-rich phyllosilicates could not be reliably confirmed. Moreover, vivianite could not be detected by SEM-EDXS analyses of the sediments. Including siderite as a fitting component did not improve the fits.

Selective chemical extraction using a buffered ascorbate solution indicated that Fe_{asc} ranged between 8 and 14% of total Fe in the C1 and C4 cores and reached a maximum of 20% in C7, which was below the total Fe(III) measured by XANES in the top-layer sediment samples (55-36% of total iron) (Table SI-III. 3. 7). This result was consistent with our interpretations of the XANES and EXAFS spectra that a significant fraction of structural Fe(III) in clays was reduced at depth. For the deepest samples, the XANES results indicated the presence of less than 5% of Fe(III), thus showing that a fraction of Fe_{asc} was likely present in the form of Fe (II) species associated with the solid phase.

III. 3. A. 3. 4. Oxidation state of uranium

The oxidation state of U was investigated using U L_{III} - edge XANES spectroscopy on a depth series of samples from each of the sediment cores C1, C2, C4 and C7 (Figures III. 3. 4b and SI-III. 3. 9). For each core studied, XANES data showed a progressive shift in the edge position toward the lower energy range, indicating U reduction with depth. Accordingly, the shoulder at 17,190 eV in the U L_{III} -edge XANES spectrum, characteristic of the uranyl ion, was progressively attenuated with depth in the sediment core. LCF analysis of the XANES data confirmed this trend and showed an increase of the proportion of U(IV) with depth (Figure III. 3. 4b, Table III. 3. 1). In the upper samples, at 2 cm, the proportion of U(IV) was already significant and accounted for 34-52% of the total U. Below 10 cm, U largely occurred as U(IV) species (87-90%) and was fully reduced below 26 cm in cores C1, C2 and C4. In the C7 core, the fraction of U (IV) did not exceed 78% in the deepest sample.

The C4-22 cm and the C7-18 cm samples exhibited a significantly higher proportion of U(VI) (45 and 80%, respectively) than the samples located above them (Table III. 3. 1; Figure III. 3. 4b). Such an observation could reveal either a reoxidation artifact due to improper preservation of these samples or the existence of oxic/suboxic microenvironments in the sediments that could originate, for instance, from ventilation by benthic organisms.

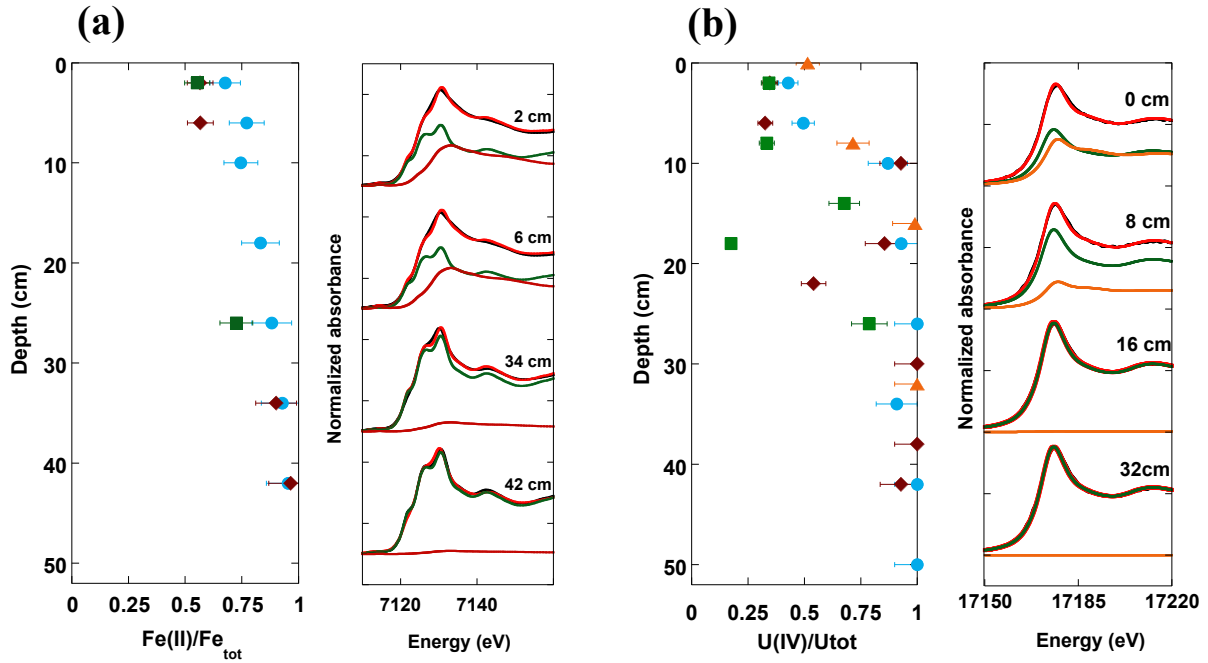


Figure III. 3. 4: XANES analysis of the Fe and U oxidation state throughout the sediment cores. (a) Results of LCF analysis of Fe K-edge XANES spectra showing the vertical evolution of Fe(II)/Fe_{Total} in cores C1 (blue circle), C4 (red diamonds) and C7 (green squares). An example of LCF analysis is displayed for core C4 with experimental and fit curves in black and red lines, respectively. The weighted fitting components, namely synthetic Fe(II)- and Fe(III)-clay spectra, are displayed in green and brown lines, respectively (Table SI-III. 3. 3). Fe K-edge XANES LCF results for C1 and C7 are displayed in Figure SI-III. 3. 8. (b) Results of LCF analysis of U L_{III}-edge XANES spectra showing the vertical evolution of U(IV)/U_{Total} in cores C1 (blue circle), C2 (orange triangles), C4 (red diamonds) and C7 (green squares). An example of LCF analysis is displayed for core C2 with experimental and fit curves in black and red lines, respectively. The weighted fitting components, namely U(VI)-pyrophosphate and U(IV)-citrate spectra, are displayed in orange and green lines, respectively (Table III. 3. 1). U L_{III}-edge XANES LCF results for all cores are displayed in Figure SI-III. 3. 9.

Table III. 3. 1. Results of LCF analyses of the U L_{III}-edge XANES spectra for samples from the sediment cores C1, C2, C4 and C7. Results are expressed in percentage of the fitting components corresponding to experimental spectra of U(VI)-pyrophosphate and U(IV)-citrate model compounds previously synthesized and characterized by Morin et al. (2016). Uncertainties on fitting components are given in parentheses (see text). Corresponding experimental spectra and LCF are displayed in Fig. III. 3. 4b for core C4 and in Fig. SI-III. 3. 9 for all cores.

Sample	U(VI)-pyrophosphate (%)	U(IV)-citrate (%)	Sum (%)	Chi ² _R (10 ⁻²)	R factor (10 ⁻⁴)
C1 – 2cm	56 (20)	42 (20)	98	1.9	2.7
C1 – 6cm	50 (21)	49 (20)	99	2.4	3.3
C1 – 10cm	13 (18)	87 (18)	100	2.3	3.0
C1 – 18cm	7 (16)	92 (15)	99	1.8	2.4
C1 – 26cm	0 (1)	100 (0)	100	2.3	3.0
C1 – 34cm	9 (20)	90 (20)	99	3.2	4.3
C1 – 42cm	0 (0)	98 (1)	98	2.3	3.2
C1 – 50cm	0 (0)	99 (1)	99	1.4	1.9
C4 – 2cm	64 (19)	34 (18)	98	1.5	2.2
C4 – 6cm	66 (18)	32 (17)	98	1.7	2.3
C4 – 10cm	7 (17)	90 (17)	97	2.2	3.1
C4 – 18cm	14 (18)	83 (18)	97	2.5	3.4
C4 – 22cm	45 (19)	53 (19)	98	1.9	2.7
C4 – 30cm	0 (0)	99 (1)	99	2.1	2.8
C4 – 38cm	0 (0)	99 (1)	99	2.8	3.8
C4 – 42cm	7 (18)	91 (18)	98	2.3	3.2
C2 – 0cm	49 (16)	52 (16)	101	1.5	2.0
C2 – 8cm	29 (21)	73 (21)	101	3.1	4.0
C2 – 16cm	1 (1)	100 (100)	101	2.9	3.8
C2 – 32cm	0 (0)	99 (2)	99	4.2	5.6
					2.9
C7 – 2cm	65 (22)	34 (22)	99	2.1	2.9
C7 – 8cm	66 (13)	33 (12)	99	0.78	1.1
C7 – 14cm	32 (13)	67 (13)	99	1.1	1.5
C7 – 18cm	80 (16)	17 (15)	97	1.2	1.7
C7 – 26cm	21 (15)	78 (15)	99	1.5	2.1

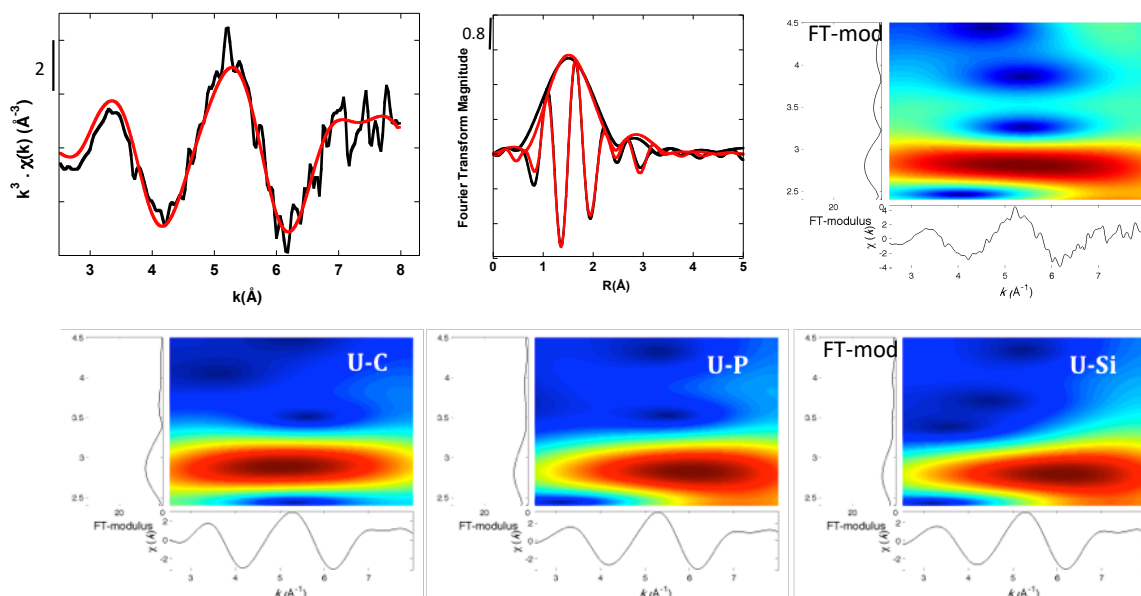
III. 3. A. 3. 5. Molecular level analysis of U speciation

According to SEM-EDXS analyses, scarce zircon grains, with U concentrations in the 0.1-0.5 mol% range, were found to be the only U-bearing mineral phases in the sediments down to a depth of 35 cm (Figure SI-III. 3. 10). The molecular environment of U was further investigated using EXAFS spectroscopy at the U L_{III} -edge. The EXAFS data of two selected samples from 2 cm and 42 cm depth in core C1 are shown in Figure III. 3. 5. These data did not exhibit significant signal beyond 3 Å in the Fast Fourier Transform and thus differed from that of U in uraninite or crystalline zircon in which a U-Zr or U-U path is expected at 3.6 or 3.8 Å, respectively (Bargar et al., 2008; Morin et al., 2016).

Shell-by-shell fit of the EXAFS spectra was performed to identify the nearest neighbor atoms around U. For the upper sample, a good fit was obtained with 1.2 U-O scattering paths at 1.78 Å, 4 U-O scattering paths at 2.35 Å and 3.6 U-C at \sim 3.37 Å (Figure III. 3. 5; Table SI-III. 3. 8). For the deeper sample, the best fit was obtained with 0.5 U-O scattering path at 1.7 Å, 6 U-O scattering paths at 2.35 Å and 2.7 U-C at 3.46 Å (Figure III. 3. 5; Table SI-III. 3. 8). The U-O path at 1.78 Å was attributed to a fraction of U(VI) in uranyl coordination and the U-O path at 2.35 Å was attributed to a fraction of U^{4+} ions 8-fold coordinated to oxygen atoms. The evolution of the relative proportions of these paths from the 2 cm to the 42 cm sample (Table SI-III. 3. 8) was consistent with the reduction of U(VI) to U(IV) observed by XANES (Figure SI-III. 3. 9 and Table III. 3. 1). Importantly, for the second neighbor contribution to the EXAFS, similar fit qualities were obtained when using U- C, U-P and U-Si scattering paths (Table SI-III. 3. 8).

In order to better identify the second neighbor atoms around U, the CCWT of the experimental EXAFS data were compared to those of the shell-by-shell fits with C, P and Si atoms as second neighbors. This analysis did not allow us to decipher between C, P, or Si neighbors, given the short k-range of the data (up to 8 Å⁻¹) that could be collected on our dilute samples (55-75 ppm). Nevertheless, the CCWT analysis confirmed that the major fraction of both U(VI) and U(IV) in the upper and deeper sediment samples studied could be bound to C, P and/or Si atoms in the form of mononuclear complexes. Chemical extractions confirmed that U was mainly present as non-crystalline species (Alessi et al., 2012; Alessi et al., 2014a,b), with 62-84% of U extracted by a 1 M bicarbonate solution (Table SI-III. 3. 7).

C1-2 cm



C1-42 cm

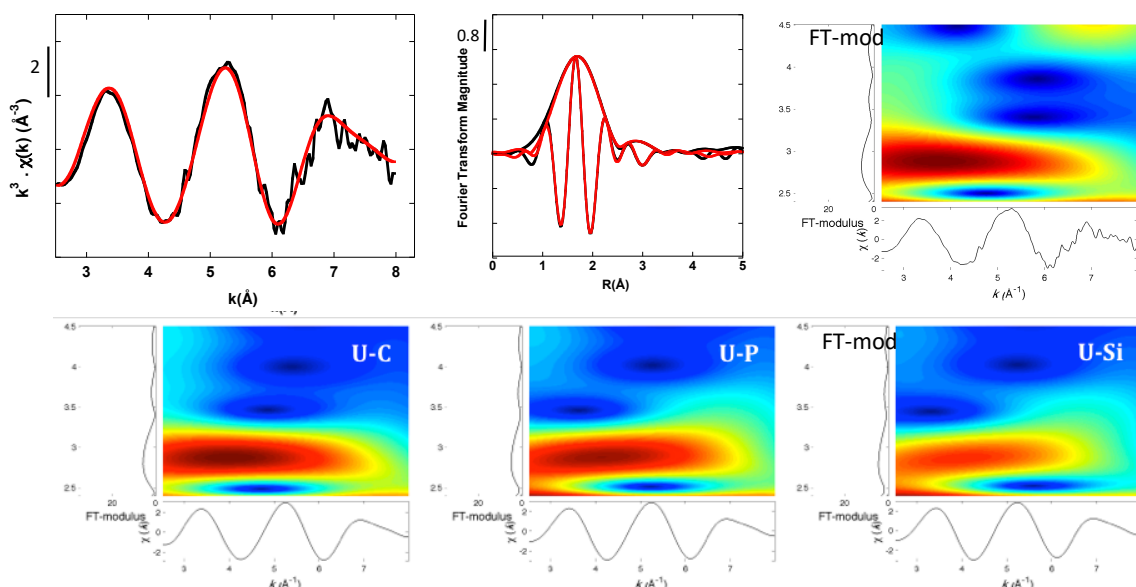


Figure III. 3. 5: Shell by shell fit and Continuous Cauchy wavelet transform (CCWT) analyses of the U L_{III}-EXAFS spectra of a surface (2 cm) and deep (42 cm) sample from sediment core C1. Uranium L_{III}-edge EXAFS data are displayed as unfiltered functions and Fast Fourier Transform. Fit and experimental curves are displayed as black and red lines, respectively. See Table SI-8 for fitting parameters. CCWT of the experimental and fit $k^3 \chi(k)$ curves are compared for various fit solutions using C, P or Si atoms as second neighbors of U.

III. 3. A. 4. DISCUSSION

III. 3. A. 4. 1. Early diagenetic processes in the sediment

Vertical evolution of the pore water chemistry in Lake Saint Clément sediments is typical of early diagenetic processes. The release of inorganic carbon, $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ and Mn_{aq} into pore waters can be explained by dissimilatory reduction of Fe(III) and Mn(IV) coupled to the oxidation of organic matter in the sedimentary column (Aller, 2014; Davison, 1993). Similar pore water profiles of $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ and alkalinity were also reported by Emerson (1976) and Wersin et al. (1991) in fresh water lake sediments.

Our Fe K-edge XANES (Figures III. 3. 4a and SI-III. 3. 7; Table SI-III. 3. 3) and EXAFS (Figures SI-III. 3. 8; Table SI-III. 3. 5) spectroscopy results show the progressive reduction of structural Fe(III) to Fe(II) in phyllosilicates with depth, and possibly, to a lesser extent, of poorly ordered ferric oxyhydroxides. Since mineralogical data show the presence of Fe-rich chlorite (Figures SI-III. 3. 1 and SI-III. 3. 2), the release of aqueous Fe(II) could be mainly due to the reductive dissolution of this mineral. This hypothesis is consistent with several laboratory studies that have documented the reduction of Fe(III) -bearing phyllosilicates by microorganisms, (Kostka et al., 1999; Vodyanitskii, 2007; Dong et al., 2009; Dong, 2012; Pentráková et al., 2013; Brookshaw et al., 2014), as well as the release of aqueous Fe(II) during the reduction of Fe(III) in smectites and chlorite (Kostka et al., 1999; Brookshaw et al., 2014).

The limited release of $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ in the C7 core pore waters is consistent with a lower extent of Fe(III) reduction in this core, which indicates that early diagenetic processes are less evolved in the upstream part of the lake. Although the C7 core exhibits a slightly higher TOC than the other cores (Figure III. 3. 2), the minor release of DIC in C7 compared to the other cores (Figure SI-III. 3. 5) could be due to its higher content of refractory OM. Core C7 is located in the upstream area of the lake where larger fragments of lignin-rich OM (i.e. leaf, tree branch) are deposited. Furthermore, core C7 could consist of coarser sediments than the other cores sampled closer to the dam, as suggested by its lower Cs/K (Tanaka and Watanabe, 2015) (Figure SI-III. 3. 3). A higher porosity and permeability of the sediments in core C7 could promote advection of oxygen through the sediment and explain the two times deeper oxygen penetration in core C7 compared to the other cores (Figure SI-III. 3. 4) (Shum and Sundby, 1996). Stronger water currents at the inlet of the lake could also resuspend the sediments, thus favoring their episodic reoxygenation. In contrast, in the downstream part of the lake (i.e., C1,

C2 and C4 cores), redox conditions in the sediments seem to be mainly controlled by Fe-reduction over much of the depth range studied here.

III. 3. A. 4. 2. Uranium reduction as a function of depth

U L_{III}-edge XANES spectroscopy results show that progressive U(VI) to U(IV) reduction occurred between the first centimeters below the sediment-water interface down to 30–40 cm depth (Figure III. 3. 4b and SI-III. 3. 9). At the latter depth, U was found to be fully reduced in all sediment cores studied, except in core C7, where a significant fraction of U(VI) persisted at 26 cm depth. The presence of a significant U(IV) fraction (25–50%) within the 0–2 cm depth interval suggests that U(VI) could be reduced within the first centimeters below the sediment–water interface, which is supported by systematic evidence for anoxic conditions below 3 mm (Figure SI-III. 3. 4). The presence of U(IV) in the settling particulate matter cannot be excluded, especially in the form of U(IV) incorporated in detrital zircon.

In all cores but C7, U reduction in the solid phase with depth (Figure III. 3. 4b) was accompanied by a decrease of pore water U concentrations (Figure III. 3. 3) and by a slight increase of the U content in the solid phase. These observations suggest that U reduction favors U(IV) scavenging in the solid phase, which is expected given the lower solubility of U(IV) minerals (Bargar et al., 2008; Munasinghe et al., 2015) and sorbed species relative to U(VI) compounds (Alessi et al., 2012, 2014a). The lower fraction of U(IV) in core C7 (Figure III. 3. 4b) can be related to the stunted early diagenesis, possibly resulting from the sediment resuspension and greater oxygen penetration. Early diagenetic processes thus directly or indirectly control the geochemical behavior of U in the sedimentary column and subsequently, the concentration of U in pore waters.

III. 3. A. 4. 3. Uranium reduction pathways

Barnes and Cochran (1993) and Cochran et al. (1986) have suggested that U reduction and removal are controlled by diagenetic redox reactions in estuarine and coastal marine sediments. These reactions can control the geochemical behavior of several redox-sensitive elements such as U, Mo or Cd by promoting reducing conditions in marine environments (Morford et al., 2005; Chaillou et al., 2002). In our cores, aqueous Fe(II) release at depth appears to be correlated with pore water U depletion (Figure III. 3. 3), which is consistent with concentration profiles reported in previous studies (Cochran et al., 1986; Morford et al., 2005; Chaillou et al., 2002). This negative correlation is also consistent with the parallel Fe(III) and U(VI) reduction

profiles observed by XANES spectroscopy in the sediment (Figure III. 3. 4) and suggests that U(VI) could be reduced by Fe(II) species. Aqueous Fe (II) has been reported to be a powerful reducing agent for U (VI) in both field and laboratory systems (Behrends and Van Cappellen, 2005; Liger et al., 1999; Latta et al., 2012), but Fe(II) is able to reduce U(VI) only above a critical pH value (Du et al., 2011) that varies with the relative abundance and speciation (i.e., free aqueous ion, aqueous complexes, adsorbed or structural) of Fe(III) and Fe(II) in the system (Fox et al., 2013) and U(VI)/U(IV) (Boyanov et al., 2007; Campbell et al., 2011). For instance, Du et al. (2011) have demonstrated experimentally and in a modeling study that U(VI) reduction by aqueous Fe(II) is thermodynamically favorable at $\text{pH} > 5.4$ or 5.5 in the absence or presence of bicarbonate, respectively. Under these conditions, U(VI) to U(IV) reduction was not complete and its extent decreased with increasing bicarbonate content.

In order to assess the ability of aqueous Fe(II) to reduce U(VI) into U(IV) in the sediments studied here, we conducted a geochemical modeling calculation based on a thermodynamic equilibrium approach using the JCHESS code (Van der Lee and De Windt, 2002). As input parameters (Table SI-III. 3. 9), we used the measured pore water $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ concentrations and the total solid U concentrations taken as U(VI)_{aq} . We also used pore water concentrations of dissolved phosphate, bicarbonates and major cations in order to take into account aqueous U(IV) and U(VI) complexes and relevant U mineral phases that could impact U(VI) reduction (Table SI-III. 3. 10). The results of these calculations (Figure SI-III. 3. 11) revealed that U speciation significantly influenced the extent of U(VI) reduction by $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$, since both U(IV) and U(VI) speciation actually influence the intrinsic redox potential of the U(VI)/U(IV) couple.

The nature of the U(IV) solid product had the largest influence on the extent of the U reduction reaction. For instance, allowing for the formation of ningyoite ($\text{CaU (PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as sole U(IV) solid phase in the model lead to the reduction of less than 15% of the total U, irrespective of the depth (Figure SI-III. 3. 11). However, the extent of U(VI) reduction to ningyoite was found to be limited by the pore water P concentration that was taken as total P in the model (Table SI-III. 3. 9). Taking the total solid P concentration as available aqueous phosphate (~ 20 mM) lead to complete U(VI) reduction to ningyoite. Estimating the amount of P available for ningyoite formation would, however, require the knowledge of the solid-state speciation of P in the sediment. In contrast, allowing for the formation of $\text{UO}_2(\text{am})$ as sole U(IV) solid phase in the model lead to 50% to 100% U reduction (Figure SI-III. 3. 11), depending on the aqueous Fe(II) concentration and, to a lesser extent, alkalinity (Figure III. 3. 2 and Table SI-III. 3. 10). The calculated $\text{U(IV)}/\text{U}_{\text{total}}$ was then found to follow the U redox trend

determined by XANES analysis (Figure III. 3. 4b and SI-III. 3. 11). A more accurate prediction of U reduction would require the determination of the stability constant of the ill-defined U(IV)-sorbed species present in the sediment. Nevertheless, the observed proportions of reduced U fall in-between those predicted by the ningyoite and $\text{UO}_{2(\text{am})}$ hypotheses (Figure SI-III. 3. 11), suggesting that aqueous Fe(II) could be a reducing agent for U in the sedimentary column.

In addition to aqueous Fe(II), solid state Fe(II) could also be involved in U(VI) reduction. For instance, recent laboratory studies have shown that U(VI) can be reduced by structural Fe(II) or Fe(II) sorbed to clay minerals such as biotite and chlorite (Ilton et al., 2004; Singer et al., 2009; Latta et al., 2012; Brookshaw et al., 2015). Tsarev et al. (2016) also reported that smectites, such as montmorillonite and nontronite, could act as substrates for the reduction of U(VI) to U(IV) by Fe(II). Such surface reactions could have occurred in our sediment, in which iron speciation is dominated by Fe(II)-rich phyllosilicates, as demonstrated by our XANES and EXAFS results. Other Fe(II)-bearing minerals such as vivianite or magnetite have also been reported to reduce U(VI) to U(IV) (Veeramani et al., 2011; Singer et al., 2012), but none of these minerals were observed in our cores. Altogether, our results suggest that U(VI) could have been reduced into U(IV) by aqueous Fe(II) or Fe(II) associated with phyllosilicates.

It is also known that dissimilatory reduction of U(VI) to U(IV) can be catalyzed by several heterotrophic microorganisms (Lovley et al., 1991; Wilkins et al., 2006). Hence, we cannot exclude that U could be reduced by microorganisms in our lake sediments. In their study of marine sediments, Cochran et al. (1986) proposed that the negative correlation between pore water U and Fe concentrations could be explained by microbial reduction of U(VI) that is thermodynamically expected to occur between the Mn and Fe dissimilatory reduction zones. Determining the respective roles of biotic and abiotic processes in U(VI) reduction would require further investigations that could, for instance, rely on U isotopic fractionation analyses (Stylo et al., 2015; Dang et al., 2016). Behrends and Van Cappellen (2005) studied the competition between enzymatic and abiotic reduction of U(VI) by $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ at low U concentrations and reported that the binding of U(VI) to mineral surfaces may inhibit enzymatic reduction, suggesting that abiotic reduction of U could be a major process in the presence of Fe(II). Fox et al. (2013) confirmed this hypothesis through laboratory experiments showing the reduction of U(VI) to U(IV) by Fe(II) sorbed on natural sediments. Likewise, Latta et al. (2012) reported a correlation between the oxidation of structural Fe(II) in clays and the reduction of U(VI) in soils. Here, we show that such a reaction is thermodynamically expected under the physico-chemical conditions prevailing in our lake sediments.

In addition, our thermodynamic equilibrium calculations indicated that the speciation of U(VI) moderately influenced the extent of its reduction. Given the abundance of both bicarbonate and calcium in our sediment pore waters (Figure III. 3. 3 and Figure SI-III. 3. 6), the calculated U(VI) speciation is dominated by aqueous Ca-uranyl-carbonato complexes, i.e., $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3\text{aq}}$ and $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_{3^{2-\text{aq}}}$, and by uranyl-carbonato complexes, i.e. $(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_{3^{2\text{aq}}}$, with relative proportions varying among samples as a function of Ca and HCO_3^- concentrations. The Ca-uranyl-carbonato complexes have been reported to slow down microbial reduction of U(VI) (Dong and Brooks, 2006; Stewart et al., 2007). Accordingly, our calculations showed that U(VI) to U(IV) reduction is expected to be slightly attenuated (91-94% of reduction) at the highest HCO_3^- and Ca concentrations, e.g. at 22-42 cm depth in the C4 core, whereas U(VI) is predicted to be 100% reduced where Ca and HCO_3^- concentrations are lower, e.g. at 6-18 cm depth in core C4 (Figure SI-III. 3. 1 and Table SI-III. 3. 10 1). Uranium XANES results (Tables III. 3. 1 and SI-III. 3. 7) indicate that the extent of U(VI) reduction is roughly consistent with our modeling results (Figure SI-III. 3. 11), showing that the formation of Ca-uranyl-carbonato aqueous complexes appears to only slightly inhibit U(VI) reduction in our sediments. According to Stewart et al. (2010), Ca-uranyl-carbonato aqueous complexes can also limit U(VI) adsorption onto sediment particles and favor U reduction in the aqueous phase (Long et al., 2015). The latter authors reported that the presence of aqueous bicarbonate ions increased the rate of in-situ acetate-promoted U(VI) bioreduction in an alluvial aquifer, in spite of the formation of Ca-uranyl-carbonato aqueous complexes. Hence, further studies are needed to evaluate the relative importance of aqueous and surface reactions in the reduction of uranium.

Finally, our modeling approach showed that pore water $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ and HCO_3^- concentrations are likely the major factors controlling U reduction in our lacustrine sediments. Pore water $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ concentrations higher than 0.2 mM coupled with alkalinity values lower than 5 mM appear to provide optimal conditions for the complete reduction of U(VI) into U(IV). These conditions are only achieved at specific depth in the sediment, where $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ production has been sufficient to reduce U(VI) and HCO_3^- production has been low enough to prevent formation of Ca-uranyl carbonato complexes, e.g., between 5 and 20 cm depth in C4 (Figure SI-III. 3. 10; Table SI-III. 3. 9). This U reduction front is observed deeper in core C7 than in others, in agreement with the lower $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ concentrations in C7.

III. 3. A. 4. 4. Environmental implications: nature and stability of the U (VI) reduction products

Our results show that the decrease of pore water U concentration with depth is correlated with the U(VI) reduction in the solid phase, thus suggesting that early diagenetic processes play an important role in sequestering U(IV). The mobility of U(IV) in this system will then depend on the nature of the U(VI) reduction products. As shown by CCWT of the EXAFS data, both U(VI) and U(IV) occur as mononuclear species that are bound to C, P and/or Si atoms, in both the upper and deeper layers of the sedimentary column (Figure III. 3. 5). The dominant EXAFS signal from these mononuclear complexes in the deeper sediment layers indicated that most of the U(IV) is sorbed to either mineral surfaces, detrital organic matter or to microbial biomass. This interpretation is consistent with the results of several recent studies that have shown the presence of such non-uraninite U(IV) species in natural anoxic environments (Campbell et al., 2012; Wang et al., 2013, 2014; Morin et al., 2016; Mikutta et al., 2016). Non-uraninite species have also been reported in laboratory and pilot-scale studies that used biologically-mediated U reduction (Bernier-Latmani et al., 2010; Sharp et al., 2011; Kelly et al., 2008; Fletcher et al., 2010; Bargar et al., 2013; Alessi et al., 2014a,b) or abiotic reduction (Veeramani et al., 2011; O'Loughlin et al., 2003) to immobilize U(VI). Among the factors controlling the formation of non-uraninite U(IV) species, the presence of phosphate is known to inhibit the formation of uraninite and favor the formation of U(IV)- phosphate coordinated species (Alessi et al., 2014b; Veeramani et al., 2011; Boyanov et al., 2011). In addition, mononuclear P- or Si-bound U(IV) has been shown to form after U(VI) reduction at the surface of Fe(II)-bearing phosphates (Veeramani et al., 2011) or phyllosilicates, respectively (Brookshaw et al., 2015). The latter reaction could be particularly relevant to the present sediment system in which Fe(II)-rich phyllosilicates are abundant.

Chemical extractions indicated that ~60-80% of the sedimentary U was easily extractable with a 1 M bicarbonate solution and thus confirmed that U mainly occurred as non-crystalline species in our sediments. This result is in agreement with the U speciation found by Morin et al. (2016) in U-rich (200-360 ppm) sediments of the same lake but collected much deeper in the sedimentary column (120-190cm depth). In this previous study, non-extractable U was proposed to be incorporated in ningyoite, rhabdophane and zircon grains that were identified by SEM-EDXS. Here, non-extractable U is attributed to scarce zircon grains identified as the sole U-bearing mineral in the upper sediment layers.

Several studies have reported that non-crystalline species such as mononuclear U(IV) complexes are potentially more labile than uraninite (Alessi et al., 2014a,b). Moreover, mononuclear U(IV) can form soluble complexes with dissolved organic matter and can be associated to mobile organic colloids (Wang et al., 2014). Together with complexation on mineral surfaces, organic complexation of U is consistent with our EXAFS results and may be especially relevant to the sediments of Lake Saint-Clément because of their high organic matter content. In addition, non-crystalline U(IV) phases can be reoxidized in the presence of electron acceptors like oxygen and nitrate (Cerrato et al., 2013; Newsome et al., 2015a; Latta et al., 2016). The potential lability and redox sensitivity of mononuclear U(IV) species raises issues concerning the long-term fate of U in these sediments, especially when subjected to physico-chemical changes that may occur, for instance, during sediment dredging operations.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Evelyne Barker, Dr. Imène Esteve, Sebastien Charron, Loic Martin and Ludovic Delbès, for their help in chemical, SEM, and XRD analyses, respectively. This study was supported by IRSN and CNRS-NEEDS Program. We thank EDF and DREAL Auvergne for authorizing access to Lake Saint-Clément. The SEM and XRD equipment of IMPMC was funded by Région IDF, CNRS, UPMC and ANR. ESRF-FAME French CRG and ELETTRA synchrotron facilities are acknowledged for having provided beamtime. We are also indebted to the three anonymous reviewers and especially to AE, A. Mucci, for their fruitful comments and editorial recommendations that have significantly contributed to improve the quality of the manuscript. This work has been supported by Region Ile de France, R2DS PhD Grant n 2015-03.

Supporting Information

Geochemical control on the reduction of U(VI) to mononuclear U(IV) species in lacustrine sediments

Stetten L.^{1,2}, Mangeret A.², Brest J.¹, Seder-Colomina M.², Le Pape P.¹, Ikogou M.¹, Zeyen N.¹, Thouvenot A.³, Julien A.², Alcalde G.², Reyss J-L.⁴, Bombléd B.⁴, Rabouille C.⁴, Olivi L.⁵, Proux O.⁶, Cazala C.², Morin G.^{1,*}

¹ Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 CNRS- UPMC-IRD-MNHN, case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France

² Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, IRSN, PRP-DGE, 31 avenue de la Division Leclerc, 92262 Fontenay-aux-Roses, France

³ Université de Clermont Ferrand, Athos Environment, 63171 Aubière, France

⁴ Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, F-91198, Gif-sur-Yvette, France

⁵ Sincrotrone Trieste ELETTRA, I-34012 Trieste, Italy

⁶ Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble (OSUG), UMR CNRS 832, Université Grenoble-Alpes, F-38041 Grenoble Cedex 9, France - BM30B/CRG-FAME, ESRF, Polygone scientifique Louis Néel, 71 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France.

* Corresponding author, Email: guillaume.morin@impmc.upmc.fr

Tel: +33 1 44 27 75 04; Fax: +33 1 44 27 37 85

Table SI-III. 3. 1. Chemical composition of the sediment samples in oxides wt% for Si, Al, Fe, Mn, K, Na, Ca and P and in ppm wt. for Cs, Zr, U and Th. Relative standard deviations (s.d.) and quantification limits (Q.L.) and are also reported.

Sample	TC	TOC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	Cs	Zr	U	Th
s.d.	<10%	<10%	<1%	<1%	<2%	<10%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<8%	<10	<5%
Q.L.	0.019	0.05	0.02	0.02	0.02	0.0002	0.01	0.01	0.03	0.04	0.1	1	% 0.03	0.06
C1-0 cm	-	-	42.98	15.20	5.94	0.12	2.40	0.87	0.75	0.41	21.8	148	59.5	31.8
C1-5 cm	-	-	42.61	14.88	5.86	0.12	2.39	0.85	0.64	0.40	22.2	157	61.0	32.7
C1-10 cm	13	12	43.97	15.55	6.38	0.13	2.48	0.87	0.62	0.39	23.9	156	65.8	32.4
C1-15 cm	-	-	42.89	15.66	7.21	0.15	2.40	0.83	0.60	0.41	25.1	149	67.2	30.9
C1-18 cm	12	11	-	-	8.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1-20 cm	-	-	43.71	15.97	8.59	0.18	2.43	0.81	0.56	0.39	28.4	158	69.2	30.9
C1-25 cm	-	-	43.37	15.70	8.97	0.19	2.48	0.79	0.56	0.37	28.2	156	68.0	30.1
C1-30 cm	-	-	43.90	16.19	10.35	0.21	2.54	0.79	0.54	0.37	30.5	161	69.6	31.2
C1-34 cm	9	9.1	44.17	16.80	8.36	0.26	2.55	0.79	0.53	0.42	32.7	158	78.3	29.5
C1-35 cm	-	-	44.31	15.66	-	0.19	2.50	0.81	0.56	0.44	26.1	144	76.5	28.6
C1-42 cm	10	9.2	-	-	5.37	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1-45 cm	-	-	45.03	15.24	4.92	0.10	2.45	0.88	0.61	0.37	20.6	154	68.5	30.9
C1-50 cm	13	12	45.14	14.69	-	0.08	2.40	0.86	0.63	0.42	19.2	149	72.7	31.2
C1-55 cm	-	-	43.58	14.70	5.02	0.08	2.30	0.79	0.61	0.44	19.2	139	77.4	31.3
C2-2.5 cm	13	12	41.96	15.08	5.98	0.12	2.34	0.79	0.71	0.42	20.9	136	52.4	36.1
C2-7.5 cm	12	12	42.76	14.97	5.61	0.10	2.39	0.83	0.61	0.40	21.1	143	58.5	35.3
C2-15 cm	12	11	42.24	15.34	7.24	0.15	2.37	0.79	0.61	0.40	24.3	141	65.4	34.4
C2-25 cm	9	8.5	43.88	16.32	9.68	0.22	2.51	0.76	0.56	0.36	30.2	149	70.9	34.7
C4-1 cm	12	12	42.13	15.18	5.70	0.12	2.34	0.78	0.78	0.42	21.9	145	54.8	38.4
C4-4 cm	-	-	42.52	15.14	5.67	0.11	2.38	0.81	0.68	0.41	20.9	140	54.3	35.9
C4-8 cm	12	11	43.06	15.18	5.66	0.10	2.43	0.83	0.61	0.39	21.1	150	56.8	36.9
C4-12 cm	12	11	43.52	15.04	5.98	0.11	2.47	0.86	0.59	0.37	21.5	145	57.5	34.9
C4-16 cm	-	-	42.31	15.24	6.91	0.14	2.40	0.80	0.59	0.39	23.4	142	64.0	34.1
C4-20 cm	11	10	42.50	15.56	7.67	0.16	2.41	0.80	0.58	0.39	25.5	144	63.9	34.5
C4-24 cm	-	-	42.72	15.67	8.36	0.19	2.46	0.79	0.57	0.38	27.5	156	64.5	34.7
C4-28 cm	9	9	43.63	16.16	8.64	0.20	2.52	0.80	0.55	0.36	28.4	149	63.7	34.2
C4-32 cm	-	-	44.42	16.49	8.70	0.20	2.57	0.80	0.54	0.36	29.4	152	63.2	35.0
C4-36 cm	-	-	43.54	16.54	11.54	0.29	2.55	0.75	0.52	0.32	34.9	153	78.0	31.8
C4-40 cm	11	10	44.86	15.14	6.52	0.13	2.44	0.83	0.59	0.39	23.0	144	75.7	34.2
C7-1 cm	14	13	43.78	13.83	4.30	0.07	2.54	0.92	0.86	0.34	17.1	178	46.5	35.9
C7-3 cm	-	-	43.73	13.74	4.23	0.07	2.55	0.93	0.78	0.33	16.8	192	47.8	34.2
C7-5 cm	-	-	44.37	13.50	4.09	0.06	2.63	0.98	0.74	0.32	16.7	195	48.5	34.4
C7-7 cm	14	13	44.97	13.55	4.02	0.06	2.70	1.00	0.70	0.31	16.7	225	48.1	35.0
C7-9 cm	-	-	45.49	13.32	3.85	0.06	2.80	1.04	0.68	0.30	15.9	237	45.7	32.2
C7-11 cm	-	-	45.39	13.43	3.78	0.06	2.78	1.03	0.67	0.29	15.7	218	46.1	33.0
C7-13 cm	14	13	45.05	13.45	3.78	0.05	2.70	1.01	0.64	0.30	16.4	217	46.9	35.6
C7-15 cm	-	-	46.54	13.68	3.79	0.06	2.84	1.06	0.63	0.30	16.5	247	46.0	33.3
C7-17 cm	13	12	46.79	13.63	3.71	0.06	2.88	1.07	0.63	0.29	16.3	268	47.7	33.5
C7-19 cm	-	-	46.64	13.67	3.73	0.06	2.88	1.08	0.64	0.30	16.6	245	49.1	32.3
C7-21 cm	16	16	43.95	12.52	3.48	0.06	2.91	1.01	0.64	0.28	15.5	237	53.7	29.7
C7-23 cm	-	-	45.25	12.89	3.75	0.07	2.80	1.04	0.62	0.29	16.3	245	57.6	32.4
C7-25 cm	-	-	46.83	13.00	3.49	0.06	2.99	1.11	0.62	0.29	15.8	261	55.8	32.5
C7-27 cm	13	12	49.53	13.25	3.46	0.06	3.27	1.20	0.60	0.27	16.0	308	50.4	32.4

Table SI-III. 3. 2. Chemical composition of the pore waters samples in mg.L⁻¹ for Alkalinity, DOC, Fe(II), Mn, K, Na, Ca, P and in µg.L⁻¹ for Cs and U. Corresponding elemental molar concentrations are displayed in Figures 2 and SI-7. Alkalinity is expressed in equivalent [HCO³⁻] concentration. Relative standard deviations (s.d.) estimated from 5 replicate measurements of standard solutions, and Detection limits (D.L.) are reported for each element. (-) not measured.

Sample	pH	Alkalinity	DOC	Fe(II)	Mn	K	Na	Ca	P	Cs	U
s.d.	<10%	<10%	<10%	<10%	<10%	<10%	<10%	<10%	<10%	<10%	<10%
D.L.		0.1	0.5	0.5	0.02	0.04	0.15	0.1	0.1	0.01	0.01
C1-2 cm	7.4	53	-	13	-	-	< D.L.	< D.L.	-	0.4	< D.L.
C1-6 cm	7.2	43	-	17	1.3	-	14.0	-	-	0.7	3.4
C1-10 cm	-	104	32	24	1.5	-	6.4	27.6	-	0.8	2.4
C1-18 cm	7.2	392	68	93	1.6	-	6.8	21.4	-	1.9	2.3
C1-26 cm	7.0	360	-	108	3.8	-	8.3	50.5	-	2.6	2.0
C1-34 cm	7.4	-	-	135	4.4	-	7.0	57.7	-	3.1	1.5
C1-42 cm	7.4	-	-	128	5.2	-	7.9	69.5	-	5.5	1.9
C1-50 cm	7.0	679	88	116	4.8	8.2	16.3	74.8	-	4.3	1.4
C1-58 cm	7.3	-	80	158	5.8	-	8.9	81.9	-	-	1.3
C2-0 cm	7.1	120	18	11	1.0	-	6.7	11.3	< D.L.	<1	5.4
C2-4 cm	7.2	148	25	15	1.0	3.0	6.0	12.0	0.53	<1	2.5
C2-8 cm	6.9	252	27	34	2.0	2.5	6.6	26.6	0.76	<1	2.5
C2-12 cm	6.8	420	27	61	3.0	3.5	7.2	40.5	0.66	1.1	1.9
C2-16 cm	7.1	623	27	82	4.4	5.0	8.5	58.0	0.64	1.7	1.9
C2-20 cm	7.1	-	36	68	4.5	5.0	8.6	62.5	0.43	2.1	1.8
C2-24 cm	7.2	735	40	99	5.0	5.5	8.9	68.4	0.51	2.5	1.9
C2-26 cm	6.9	884	36	114	5.3	5.6	8.4	70.3	0.72	2.5	1.9
C2-32 cm	7.0	1152	32	126	5.6	6.4	8.5	79.3	0.50	3.2	1.7
C2-36 cm	7.2	1157	38	137	6.3	8.0	10.4	94.2	0.68	3.4	2.0
C4-2 cm	7.1	84	35	10	1.6	2.4	7.5	21.5	< D.L.	<0.9	2.4
C4-6 cm	7.2	159	24	29	1.6	2.5	6.5	22.2	0.72	<0.9	2.8
C4-10 cm	7.2	207	29	42	2.4	3.1	6.8	30.7	0.65	0.98	2.0
C4-14 cm	7.2	345	34	73	3.5	4.1	6.9	45.6	0.62	1.70	1.9
C4-18 cm	7.3	409	38	88	4.1	4.8	7.7	54.5	0.47	2.28	1.6
C4-22 cm	7.0	555	37	117	5.8	7.0	9.7	78.7	0.70	2.99	1.6
C4-26 cm	7.2	603	37	122	6.0	6.6	8.7	80.4	0.56	3.59	1.7
C4-30 cm	7.1	731	42	145	6.6	7.0	8.4	87.3	0.53	3.69	1.5
C4-34 cm	7.2	799	42	139	7.0	8.0	8.9	97.8	0.42	4.17	1.2
C4-38 cm	7.2	757	51	159	7.4	8.9	9.0	106.3	< D.L.	5.08	1.6
C4-42 cm	7.4	821	52	156	7.2	9.2	10.1	111.3	0.46	4.78	1.5
C4-46 cm	7.2	884	78	155	8.2	11.0	10.7	127.5	0.48	4.94	1.3
C7-2 cm	7.29	59	27	7.3	1.0	2.2	7.4	18.8	< D.L.	<0.9	1.4
C7-4 cm	7.33	64	24	-	0.7	1.9	6.7	16.8	< D.L.	-	-
C7-6 cm	7.39	59	25	6.6	0.6	1.9	6.7	14.1	0.47	-	-
C7-8 cm	7.24	53	17	5.9	0.5	1.9	6.9	12.4	0.54	<0.9	1.4
C7-14 cm	7.38	117	35	20	1.1	3.1	8.4	23.2	0.51	<0.9	1.7
C7-18 cm	7.16	177	23	26	1.5	3.1	7.2	30.5	0.45	1.3	1.3
C7-22 cm	7.07	233	28	36	1.7	3.5	7.3	32.9	0.61	1.7	1.1
C7-26 cm	7.01	244	42	37	2.1	4.6	9.0	39.9	0.74	1.9	1.1

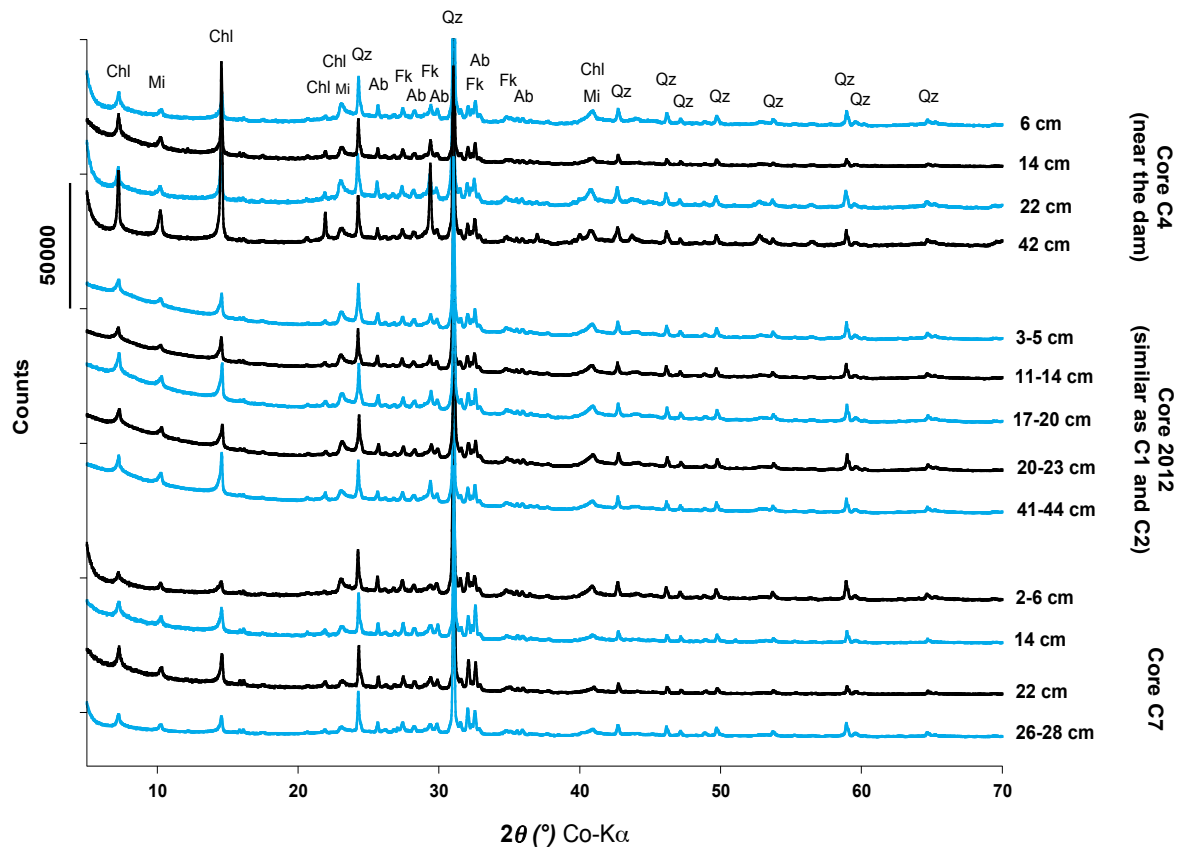


Figure SI-III. 3. 1. XRD powder patterns of samples from the sediment core C4 and C7 and from a sediment core collected in 2012 at the same location as the C1 2013 and C2 2014 of the present study. Data were collected at the Co $K\alpha$ -radiation wavelength using a X'Pert Pro MPD Panalytical® diffractometer equipped with an X'Celerator® solid state detector, with 0.017° 2θ step and counting 4 hours per sample in continuous mode. Chl : chlorite; Mi : mica ; Qz : quartz ; Ab : albite : Fk : K-feldspar. The iron-rich character of the chlorite is suggested by the low intensity of the 14 \AA peak over the 7 \AA peak, assuming that the kaolinite content is low, as suggested by the rough correlation between the intensity of the 7 and 14 \AA peak intensities. The high Fe content of the chlorite is confirmed by Scanning electron Microscopy coupled to Energy Dispersive X-ray analysis (Figure SI-III. 3. 2).

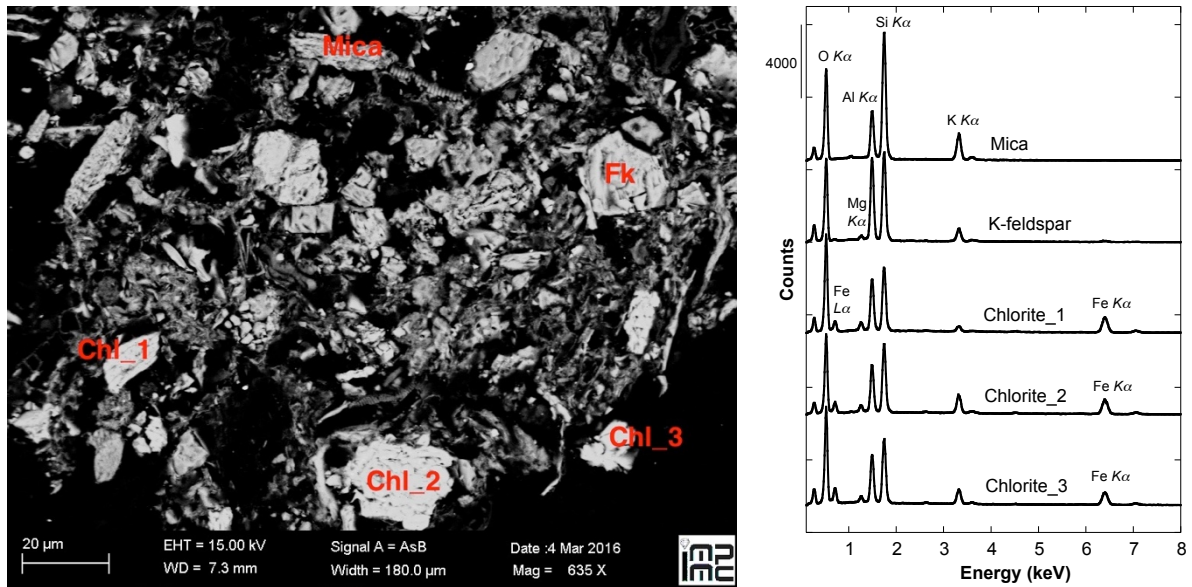


Figure SI-III. 3. 2. Scanning Electron Microscopy imaging in backscattered electron detection mode (left) and Energy Dispersive X-ray (EDX) spectra (right) of selected mineral grains in the C4 34cm sample. Chl : chlorite; Fk : K-feldspar. EDX spectra show significant Fe content in the chlorite grains, indicating a composition close to that of chamosite. SEM-EDX analyses were performed at IMPMC using a Zeiss ultra 55 equipped with a Field Emission Gun (FEG) operating at 15 kV with a working distance of 7.5 mm. Images were collected in backscattering mode using the AsB detector.

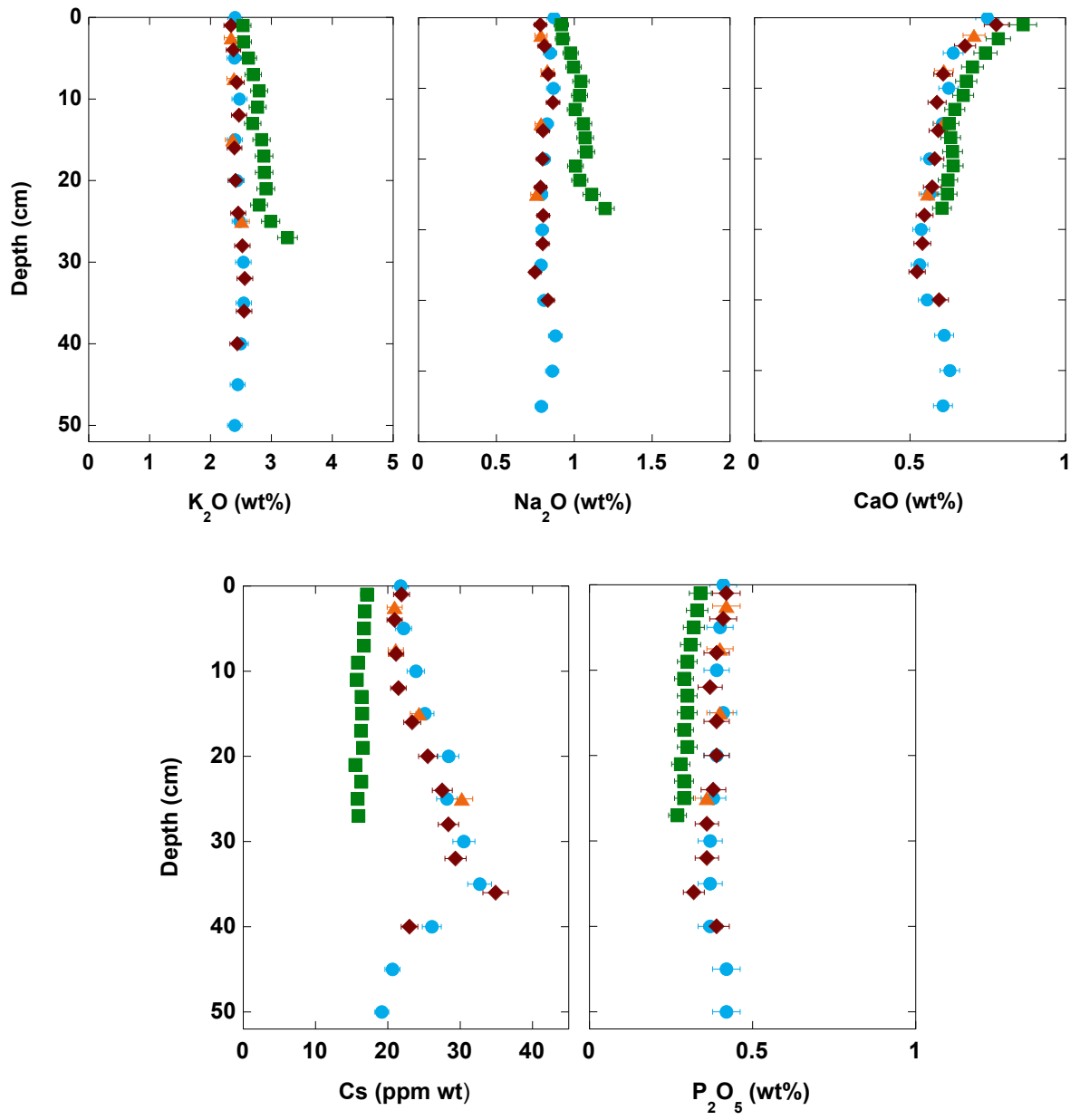


Figure SI-III. 3. 3. Depth profiles of the K, Na, Ca, Cs, and P contents in the solid phase of the sediment cores studied: C1 (blue circles), C2 (orange triangles), C4 (red diamonds) and C7 (green squares).

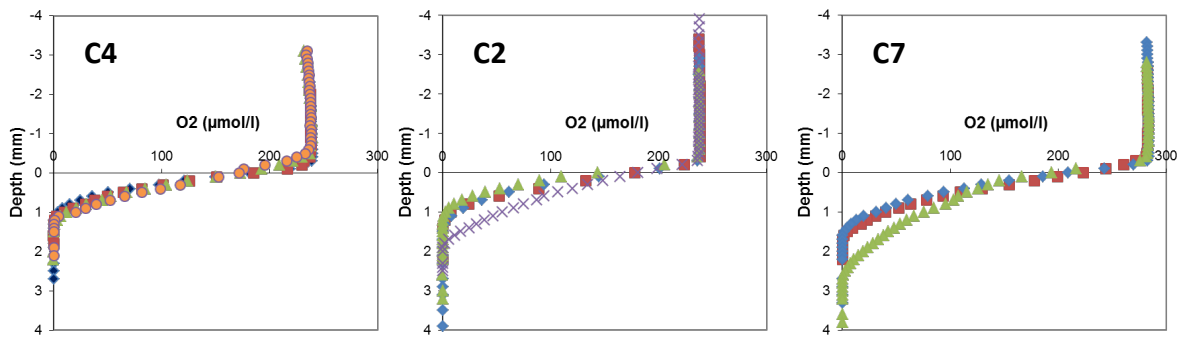


Figure SI-III. 3. 4. Oxygen concentration profiles at the water sediment interface measured using micro-electrodes. Three replicates were measured on each core.

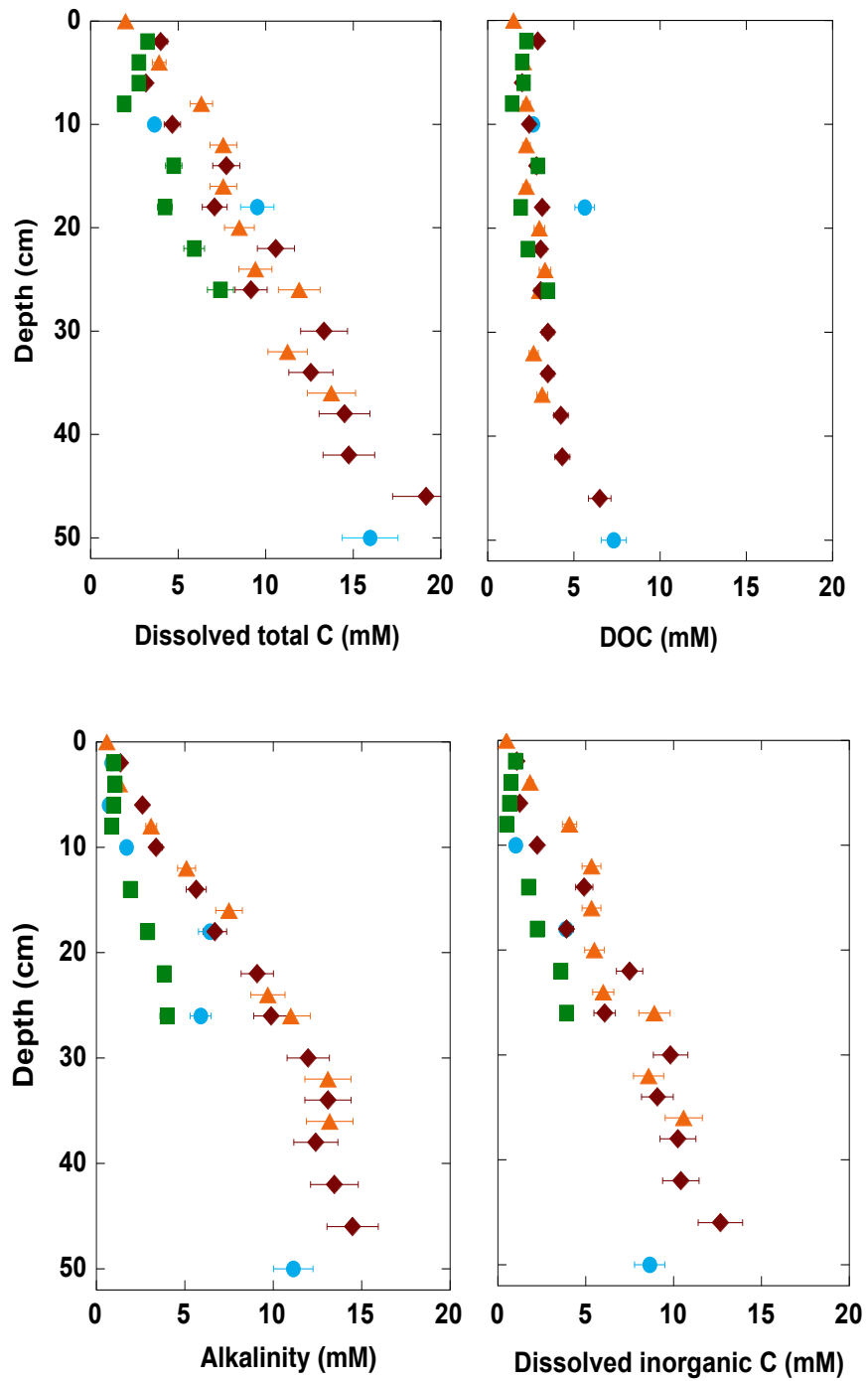


Figure SI-III. 3. 5. Depth profiles of total dissolved carbon (DC) and dissolved organic carbon (DOC) measured by carbon analyzer, alkalinity measured by colorimetry and dissolved inorganic carbon (DIC) obtained as DC-DOC, in the sediment cores studied: C1 (blue circles), C2 (orange triangles), C4 (red diamonds) and C7 (green squares).

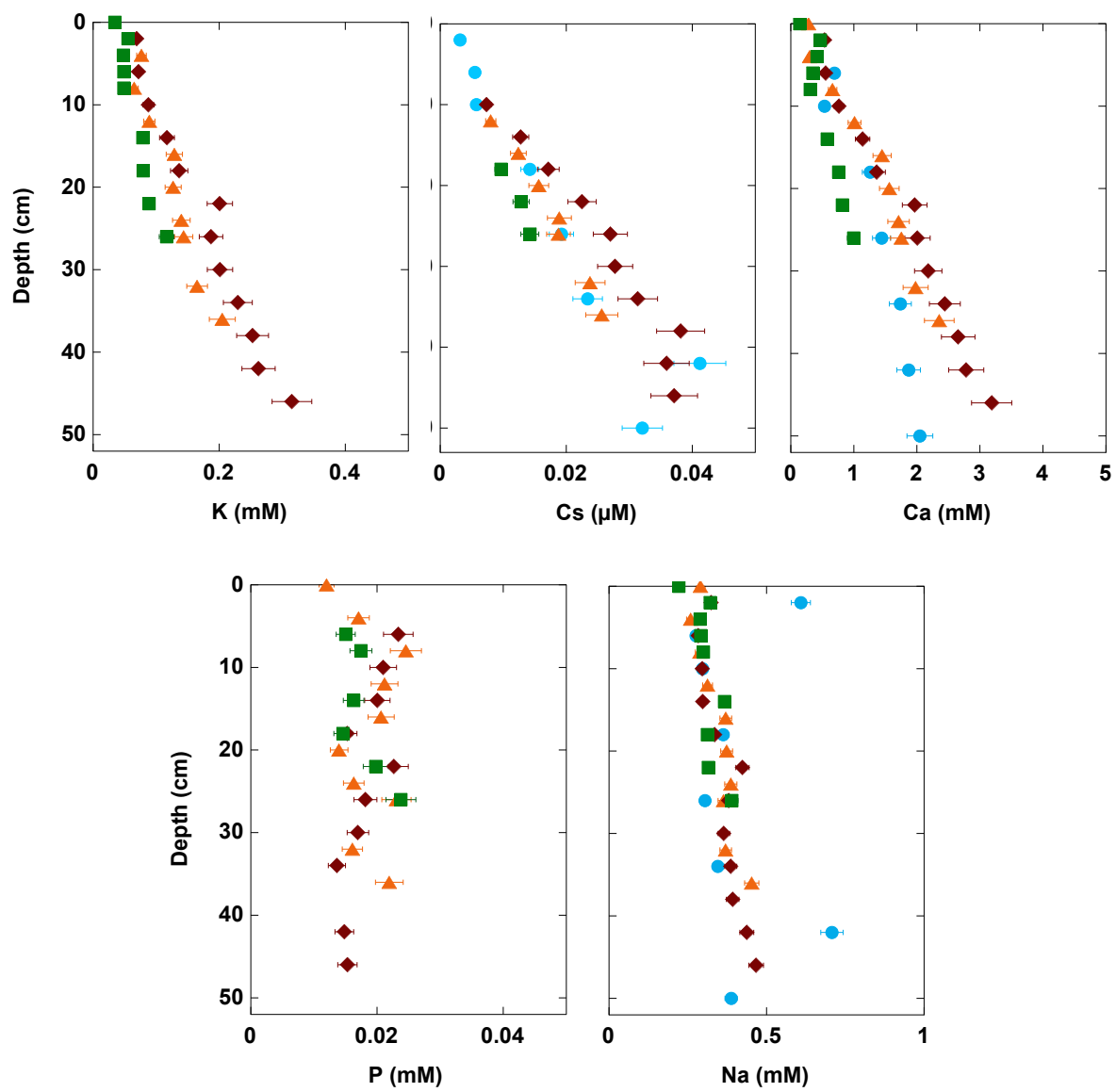


Figure SI-III. 3. 6. Depth profiles of the K, Cs, Ca, Na and P and contents in the pore-water of the sediment cores studied: C1 (blue circles), C2 (orange triangles), C4 (red diamonds) and C7 (green squares).

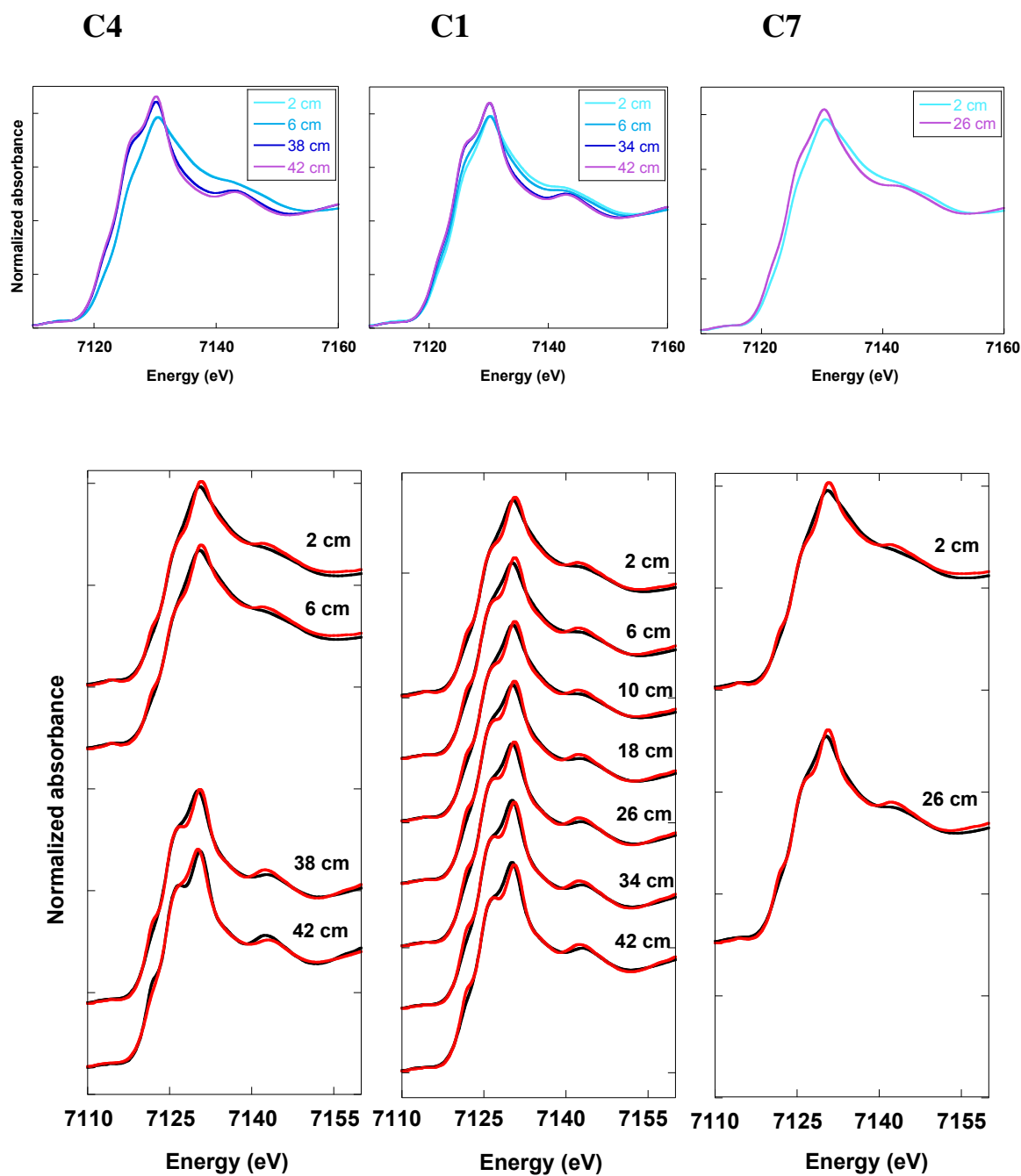


Figure SI-III. 3. 7. Fe K-edge XANES spectra for selected samples from core C4, C1 and C7. Overlay plots are shown in the upper panel and LCF is shown in the lower panel with experimental and fit curves displayed in black and red lines, respectively. Corresponding results are reported in Table SI-III. 3. 3.

Table SI-III. 3. 3. Results of LCF analyses of the Fe K-edge XANES spectra for selected samples from the C1, C4 and C7 cores. Results are expressed in percentage of the fitting components corresponding to experimental spectra of a synthetic Fe(II)- and a Fe(III)-bearing talc model compounds (see text for synthesis procedures). Uncertainties on fitting components are given under bracket. The proportion of Fe(II) is given as Fe(II)/Fe_{Total} percentage after normalization to 100% of the Sum.

Sample	Talc-Fe(II) (%)	Talc-Fe(III) (%)	Sum (%)	R-factor (10 ⁻⁴)	Chi ² _R (10 ⁻⁴)	Fe(II)/Fe _{Total} (%)
C1 – 2cm	69(3)	33(3)	102	6.8	5.8	68(5)
C1 – 6cm	78(3)	23(3)	101	8.4	7.1	77(4)
C1 – 10cm	75(3)	26(3)	101	6.9	5.8	75(4)
C1 – 18cm	83(3)	17(3)	100	7.7	6.4	83(3)
C1 – 26cm	88(3)	12(3)	100	7.2	6.0	88(3)
C1 – 34cm	93(3)	7(3)	100	8.9	7.5	93(3)
C1 – 42cm	95(3)	5(3)	100	8.9	7.5	95(3)
C4 – 2cm	59(3)	45(3)	104	8.1	6.3	57(7)
C4 – 6cm	59(3)	45(3)	104	8.5	6.5	52(7)
C4 – 34cm	92(3)	10(4)	102	9.3	7.6	90(5)
C4 – 42cm	98(3)	4(4)	102	9.8	8.1	97(5)
C7 – 2cm	59(3)	47(4)	106	9.8	7.8	55(9)
C7 – 26cm	77(3)	29(4)	106	9.4	7.8	73(9)

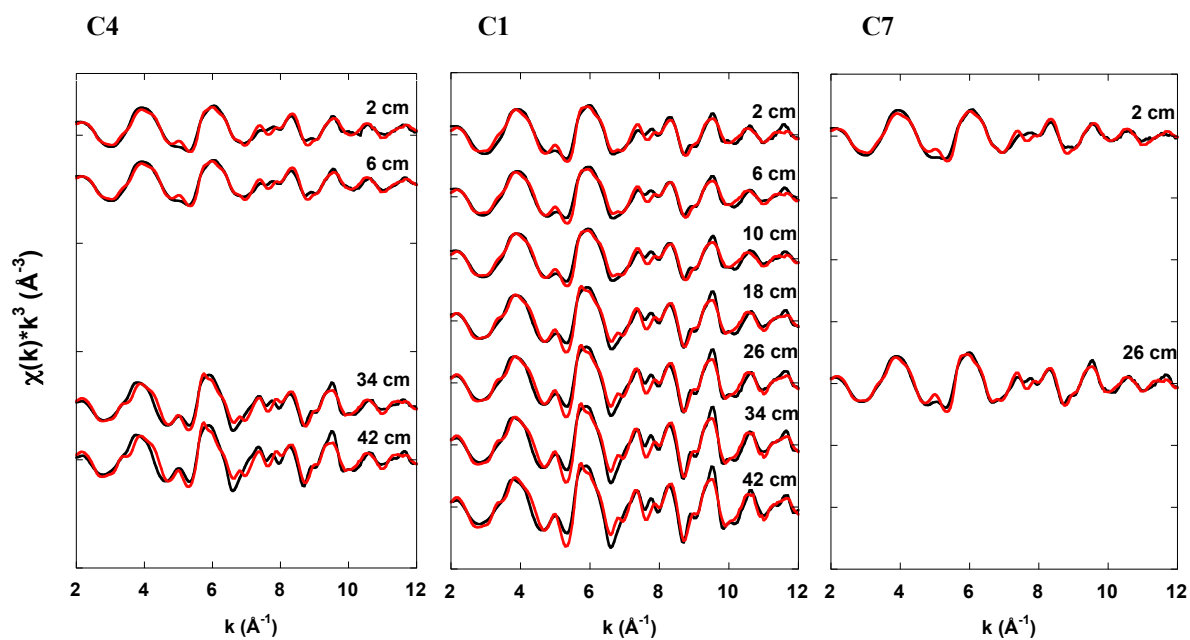


Figure SI-III. 3. 8. LCF analysis of the Fe K-edge EXAFS spectra for selected samples from the C4, C1 and C7 cores. Experimental and fit curves are displayed in black and red lines, respectively. Fitting results are reported in Table SI-III. 3. 4.

Table SI-III. 3. 4. Results of TT analyses of the Fe K-edge EXAFS spectra for selected mineral model compounds using the 3 first principal spectral components extracted from the PCA analysis of the sediment samples EXAFS spectra. Model compounds can be classified according their SPOIL value (Malinowski 1978): 0-1.5, excellent; 1.5-3, good, 3-4.5, fair, 4.5-6, acceptable; and >6, unacceptable.

Model compound	SPOIL	Chi ²	R-factor
Illite	0.19	316	0.14
Biotite I	0.83	45	0.05
Biotite II	3.67	260	0.22
Phlogopite	2.55	402	0.25
Clinochlore	2.43	708	0.57
2Lines-ferrhydrite	0.38	274	0.26
Vivianite	2.10	455	0.47
Siderite	5.93	3479	0.84

Table SI-III. 3. 5. Results of LCF analyses of the Fe K-edge EXAFS spectra for sediments samples from the C1, C4 and C7 cores. Results are expressed in percentage of the fitting components corresponding to experimental spectra of illite from Le Puy en Velais, France (Ildefonse et al., 1998 ; Juillot et al. 2003 ; Cosmidis et al. 2014 ; Noël et al. 2014), biotite I, biotite II (Cosmidis et al. 2014) and phlogopite (Juillot et al. 2003 ; Noël et al. 2014) from the Mineralogy Collection, IMPMC, Paris, France. Uncertainties on fitting components are given under bracket and correspond to 5σ reported by the Athena fitting code or, at least, to the deviation from 100% of the component sum. An estimate of Fe(II)/Fe_{Total} from EXAFS LCF results is given on the basis of the Fe(II) proportion in the EXAFS LCF model compounds as determined by LCF analysis of their XANES spectra (Table SI-III. 3. 3).

Sample	Illite (%)	Biotite I (%)	Biotite II (%)	Phlogopite (%)	Sum (%)	R-factor	Chi ² _R	Estimated Fe(II)/Fe _{Total}
C1 – 2cm	-	95(5)	-	-	95	0.07	0.29	64
C1 – 6cm	-	94(6)	-	-	94	0.08	0.30	63
C1 – 10cm	-	96(4)	-	-	96	0.07	0.27	64
C1 – 18cm	-	47(4)	27(3)	29(3)	103	0.08	0.42	78
C1 – 26cm	-	19(8)	46(8)	43(8)	108	0.09	0.56	85
C1 – 34cm	-	-	61(14)	53(14)	114	0.10	0.75	92
C1 – 42cm	-	-	64(20)	56(20)	120	0.12	0.97	96
C4 – 2cm	18(11)	71(11)	-	-	89	0.06	0.23	50
C4 – 6cm	18(11)	71(11)	-	-	89	0.05	0.19	50
C4 – 34cm	-	47(4)	22(3)	30(3)	99	0.09	0.44	76
C4 – 42cm	-	10(9)	49(9)	50(9)	109	0.12	0.74	88
C7 – 2cm	23(14)	63(14)	-	-	86	0.07	0.23	45
C7 – 26cm	-	100(5)	-	-	100	0.05	0.23	67

Table SI-III. 3. 6. Results of LCF analyses of the Fe K-edge XANES spectra for the natural mineral model compounds used in our EXAFS LCF analysis of the sediment samples. Results are expressed in percentage of the fitting components corresponding to experimental spectra of a synthetic Fe(II)- and a Fe(III)-bearing talc model compounds. Uncertainties on fitting components are given under bracket and correspond to 5σ reported by the Athena fitting code or, at least, to the deviation from 100% of the component sum.

Sample	Talc Fe(III) (%)	Talc Fe(II) (%)	Sum (%)	R-factor	Chi ² _R
Illite	89(1)	12(1)	101	0.0020	0.0018
Biotite I	35(2)	67(2)	102	0.0006	0.0005
Biotite II	35(1)	64(1)	99	0.0013	0.0010
Phlogopite	-	100(2)	100	0.0032	0.0019

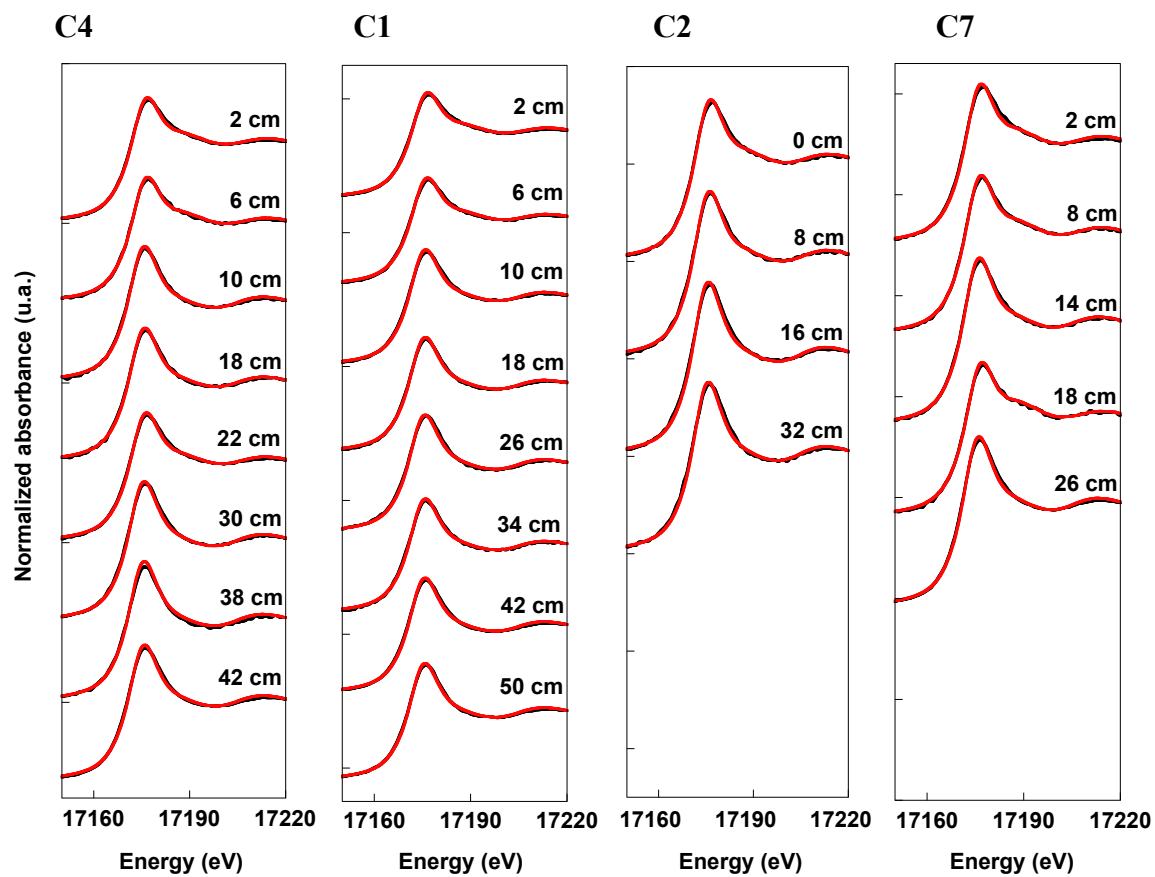


Figure SI-III. 3. 9. LCF analysis of the U L_{III} -edge XANES spectra for selected samples from the C4, C1, C2 and C7 cores. Experimental and fit curves are displayed in black and red colors, respectively. Fitting results are reported in Table III. 3. 1.

Table SI-III. 3. 7. Results of selective chemical extractions of iron and uranium compared to iron and uranium oxidation state determined by LCF analysis of XANES spectra (Table SI-3 and Table 1 for Fe and U, respectively). For iron, %Fe_{asc} corresponds to the proportion of iron extracted by a buffered ascorbate solution. For uranium, %U_{HCO₃} corresponds to the proportion of uranium extracted by a 1M bicarbonate solution.

Sample	%Fe(II) _{XANES}	%Fe _{asc} ±	%U(IV) _{XANES}	%U _{HCO₃} ±
C4-6 cm	-	-	32 (17)	70
C4-26 cm	-	8	-	-
C4-42 cm	-	-	91 (18)	70
C7- 2 cm	59 (3)	20	34 (22)	73
C7- 22 cm	-	-	-	62
C1- 6 cm	78 (3)	14	49 (20)	74
C1-10 cm	75(3)	13	-	-
C1-18 cm	83 (3)	10	-	-
C1-26 cm	88 (3)	11	-	-
C1-42 cm	95 (3)	12	99 (1)	84

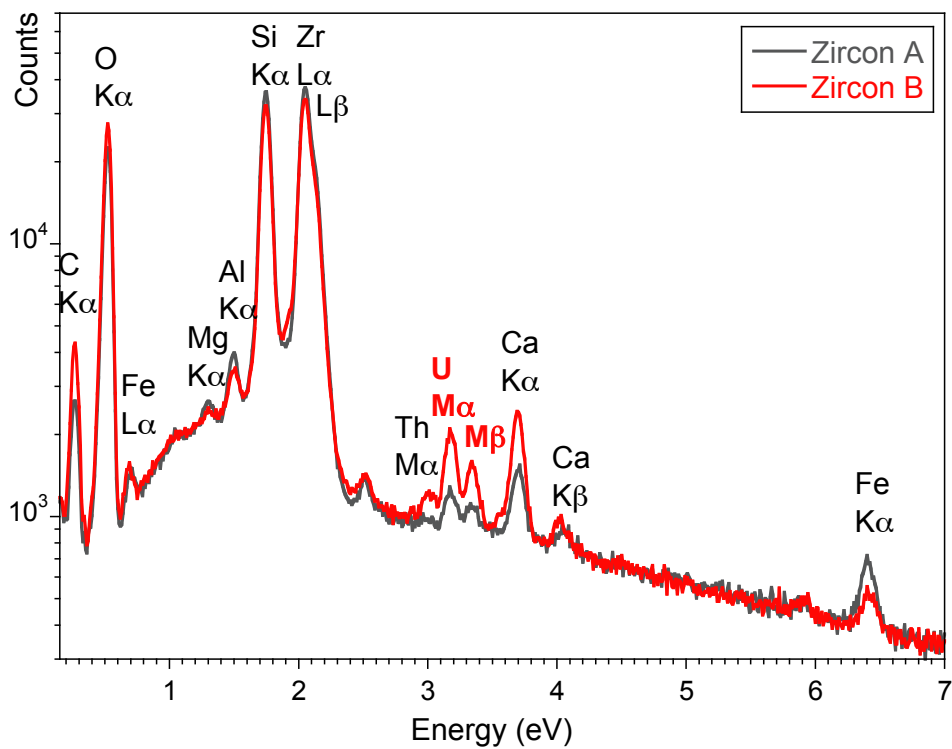
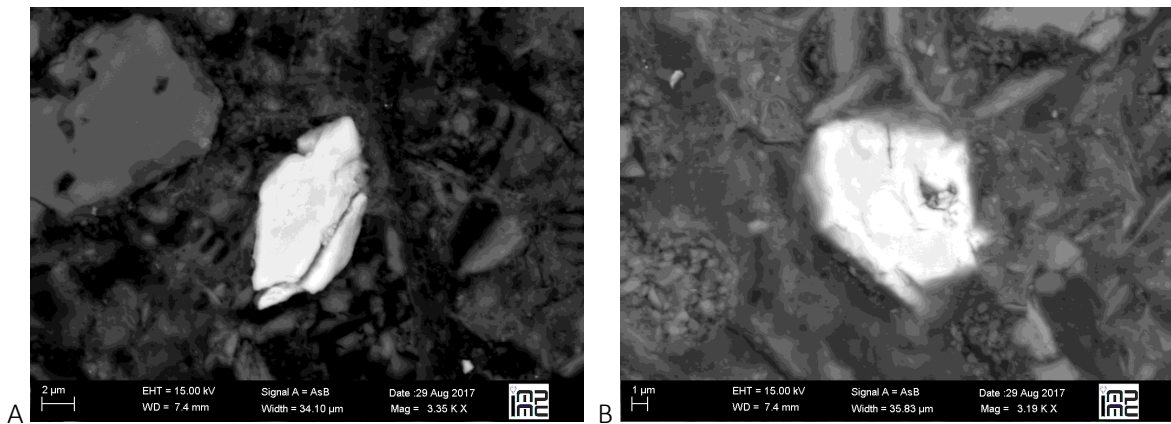


Figure SI-III. 3. 10. Backscattered electrons SEM images and EDX spectra of two zircon grains identified in a thin section of the 14-17 cm depth layer from a sediment core extracted in 2012 at the same location as cores C1 and C2 of the present study. Semi-quantitative analysis indicated U content of 0.1 and 0.5 at% in zircon A and B, respectively. Two other zircon grains were identified in the 32-35 cm depth layer of the same core, but with lower U/Th. Counts are plotted in Log_{10} scale.

Table SI-III. 3. 8. Results of shell-by-shell fit for U L_{III}-EXAFS spectra of the C1 - 2cm and 42 cm samples.

Sample	<i>path</i>	EXAFS					χ^2_{FT}
		<i>R</i>	<i>N</i>	σ	ΔE_0		
		(Å) ± 0.05	±30%	(Å) ±0.03	(eV) ±3		
C1-2 cm	U – O	1.78	1.2	0.05*	-1.2	0.070	
	U – O	2.35	5.6	0.13	-		
	U – P	3.08	1.2	0.08*			
C1- 2 cm	U – O	1.78	1.2	0.05*	-1.0	0.069	
	U – O	2.35	5.2	0.13	-		
	U – Si	3.13	1.2	0.08*	-		
C1- 2 cm	U – O	1.78	1.2	0.05*	-0.5	0.089	
	U – O	2.35	4.0	0.11	-		
	U – C	3.38	3.6	0.08*	-		
C1- 42 cm	U – O	1.78	0.5	0.05*	-1.4	0.028	
	U – O	2.35	6.0	0.11	-		
	U – P	3.63	0.9	0.08*	-		
C1- 42 cm	U – O	1.78	0.5	0.05*	-1.4	0.029	
	U – O	2.35	6.0	0.11			
	U – Si	3.67	0.9	0.08*			
C1- 42 cm	U – O	1.78	0.5	0.05*	-1.3	0.026	
	U – O	2.35	6.0	0.11			
	U – C	3.46	2.7	0.08*			

Table SI-III. 3. 9. Input concentrations in mol.L⁻¹ used for the JChess prediction of U(VI) reduction by aqueous Fe(II). Depths at which the model yielded total reduction of U(VI) to U(IV), assuming UO_{2am} as the sole solid possible U(IV) phase, are dashed in gray color.

Sampling points	Total U(VI)	Aqueous Fe(II)	Aqueous HCO ₃ ⁻	Aqueous Ca ²⁺	Aqueous P _{total}
C7-2cm	5.9E-05	9.1E-05	6.8E-04	3.3E-04	8.4E-06
C7-6cm	6.1E-05	8.2E-05	6.8E-04	2.5E-04	1.1E-05
C7-8cm	6.1E-05	7.4E-05	6.1E-04	2.2E-04	1.2E-05
C7-14cm	5.9E-05	2.5E-04	1.3E-03	4.1E-04	1.2E-05
C7-18cm	6.0E-05	3.3E-04	2.0E-03	5.3E-04	1.0E-05
C7-26cm	7.0E-05	4.7E-04	2.8E-03	7.0E-04	1.7E-05
C4-2cm	6.9E-05	1.2E-04	9.6E-04	3.8E-04	8.4E-06
C4-6cm	6.8E-05	3.7E-04	1.8E-03	3.9E-04	1.6E-05
C4-10cm	7.2E-05	5.2E-04	2.4E-03	5.4E-04	1.5E-05
C4-18cm	8.1E-05	1.1E-03	4.7E-03	9.5E-04	1.1E-05
C4-22cm	8.1E-05	1.5E-03	6.4E-03	1.4E-03	1.6E-05
C4-30cm	8.0E-05	1.8E-03	8.4E-03	1.5E-03	1.2E-05
C4-38cm	9.8E-05	2.0E-03	8.7E-03	1.9E-03	9.0E-06
C4-42cm	9.5E-05	2.0E-03	9.4E-03	1.9E-03	1.0E-05

Table SI-III. 3. 10. Formation constants of minerals and complexes and their relevant reactions used for JChess code calculations.

Reaction	log K (25°C)	Ref.
<i>Aqueous species</i>		
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ = \text{U}^{4+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + 0.5\text{O}_2(\text{aq})$	-33.95	(Grenthe et al., 1992)
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{aq})$	9.94	(Guillaumont et al. 2003)
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}(\text{aq})$	16.61	(Guillaumont et al. 2003)
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 3\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq})$	21.84	(Guillaumont et al. 2003)
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)^+(\text{aq})$	5.93	(Grenthe et al., 1992)
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq})$	3.26	(Grenthe et al., 1992)
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{PO}_4)^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-6.33	(Grenthe et al., 1992)
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)^+(\text{aq})$	4.92	(Grenthe et al., 1992)
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)^{2+}$	2.9	(Grenthe et al., 1992)
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{HPO}_4)(\text{aq}) + \text{H}^+$	0.03	(Grenthe et al., 1992)
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})^+(\text{aq}) + \text{H}^+$	-5.25	(Guillaumont et al. 2003)
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-12.15	(Grenthe et al., 1992)
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_3^-(\text{aq}) + 3\text{H}^+$	-20.25	(Guillaumont et al. 2003)
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_4^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+$	-32.4	(Guillaumont et al. 2003)
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{UO}_2\text{SiO}(\text{OH})_3^+(\text{aq}) + \text{H}^+$	-1.84	(Guillaumont et al. 2003)
$2\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = (\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_3^-(\text{aq})$	-0.86	(Grenthe et al., 1992)
$2\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_2(\text{OH})^+(\text{aq}) + \text{H}^+$	-2.70	(Grenthe et al., 1992)
$2\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-5.62	(Grenthe et al., 1992)
$3\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = (\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_3^+(\text{aq}) + 3\text{H}^+$	0.66	(Grenthe et al., 1992)
$3\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 6\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = (\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}(\text{aq})$	54.00	(Grenthe et al., 1992)
$3\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+$	-11.90	(Grenthe et al., 1992)
$3\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+(\text{aq}) + 5\text{H}^+$	-15.55	(Grenthe et al., 1992)
$3\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-(\text{aq}) + 7\text{H}^+$	-32.20	(Sanding and Bruno, 1992)
$4\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+(\text{aq}) + 7\text{H}^+$	-21.9	(Grenthe et al., 1992)
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 3\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}(\text{aq})$	27.18	(Dong and Brooks, 2006)
$2\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 3\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$	30.70	(Dong and Brooks, 2006)
	-8.49	(Parker and Khodakovsky 1995)
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 0.5\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + 0.25\text{O}_2(\text{aq})$		
<i>Minerals</i>		
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ferrihydrite}(\text{am}) + 3\text{H}^+$	-2.54	(Schindler et al., 1963)
$\text{Ca}^{2+} + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{Ningyoite} + 4\text{H}^+$	29.79	((Guillaumont et al. 2003)
$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+$	4.850	(Neck and Kim, 2001)
$\text{U}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 4\text{H}^+$	-1.5	(Guillaumont and Mompean, 2003)

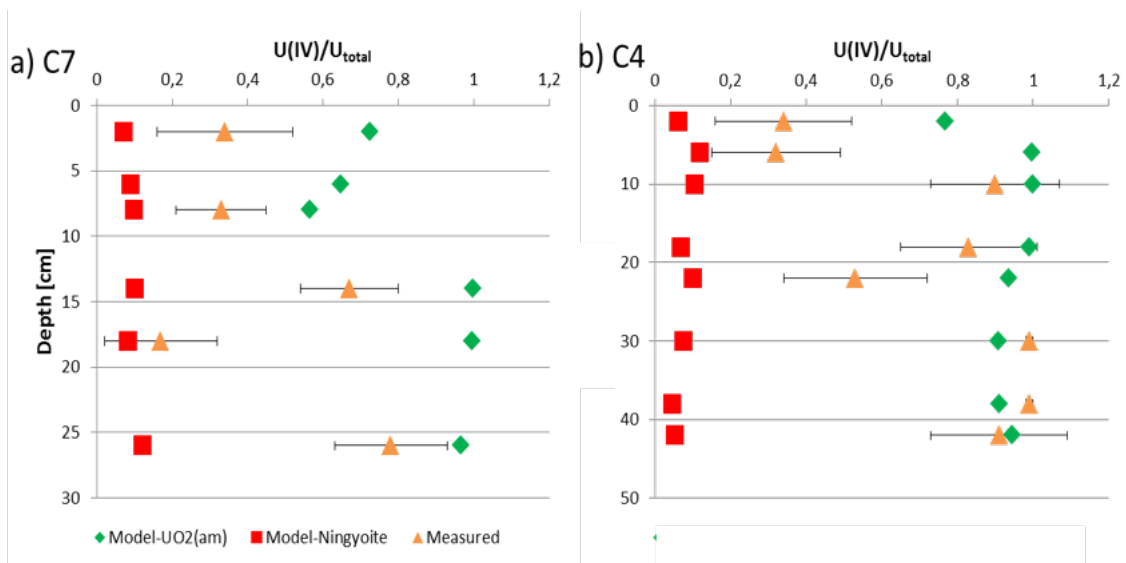


Figure SI-III. 3. 11. Results of the JChess code calculations of the $U(IV)/U_{total}$ ratio as a function of depth in the sediment core, assuming either ningyoite or UO_{2am} as the sole possible $U(IV)$ solid phase. The calculation assuming crystalline uraninite as sole $U(IV)$ phase lead to complete $U(VI)$ reduction whatever the depth.

III. 3. B. Résultats marquants et conclusions

Cette étude a permis de mettre en évidence pour la première fois la réduction progressive de l'uranium sous l'interface eau-sédiment à l'échelle entière de lac. Contrairement aux échantillons plus profonds (120-190 cm de profondeur) pour lesquels les formes cristallines de l'uranium incluait des phosphates de U(IV) en faible proportion en mélange avec des formes mononucléaires de U(IV) (Morin et al., 2016), les formes cristallines observées entre 0 et 50 cm de profondeur correspondent uniquement à des minéraux hérités de type zircon. De plus, la proportion de complexes mononucléaires de U(IV) associés à des ligands C/P/Si (Figure III. 3. 6) est plus élevée (jusqu'à 84%). Ces observations sont en accord avec les études récentes qui mettent en évidence des produits de la réduction de U(VI) en U(IV) de type non uraninite. La prise en compte de ces espèces devrait permettre une amélioration de la robustesse des modèles géochimiques du comportement de l'uranium dans les systèmes naturels. Cependant, ce travail nécessiterait l'acquisition des constantes thermodynamiques de complexation relatives à ces espèces qui, jusqu'à aujourd'hui, sont très peu connues.

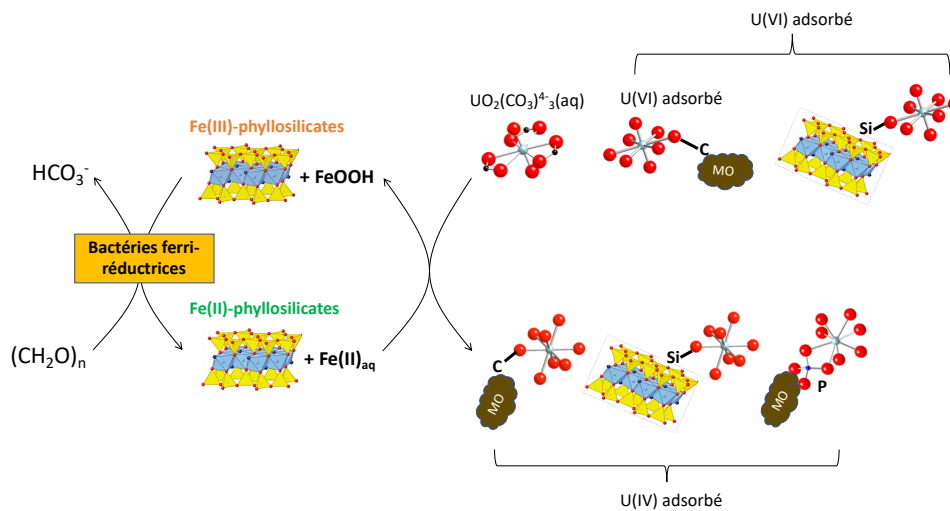


Figure III. 3. 6. Schéma illustrant les mécanismes de piégeage de l'uranium sous l'interface eau-sédiment sous des formes adsorbées de type complexes mononucléaires phosphatés, silicatés et/ou carboxylés.

Un résultat important est la mise en évidence d'une corrélation entre la réduction de U(VI) et la réduction du fer structural des phyllosilicates, elle-même corrélée au relargage de Fe(II) dans les eaux porales. Ces processus issus de la diagenèse précoce des sédiments conduisent à une réduction complète de l'uranium seulement 15 à 20 cm sous l'interface eau-sédiment qui pourtant, est anoxique dès 3 mm de profondeur. Une modélisation thermodynamique du

système simplifié a permis de tester et confirmer l'hypothèse d'une réduction majoritaire de U(VI) par le Fe(II) dissous (Figure III. 3. 6). L'intervention du Fe(II) structural des phyllosilicates est également possible dans la mesure où elle a été observée dans des expériences récentes de laboratoire (Brookshaw et al., 2015 ; Ilton et al., 2004). Ces premiers résultats de thèse, obtenus pour la première fois sur des sédiments non remaniés anoxiques, permettent d'approfondir les connaissances sur les mécanismes qui contrôlent la réduction et le piégeage de l'uranium dans les sédiments lacustres

Chapitre IV

Étude de sols hydromorphes contaminés en uranium

Chapitre IV : Etude de sols hydromorphes contaminés en uranium

IV. 1. Zone humide en aval de l'ancien site minier de Ty Gallen, Bretagne

Présentation du site

Les sols étudiés au cours de cette thèse sont des sols hydromorphes prélevés dans une zone humide localisée près du hameau de Guern en Tal dans la région de Bubry, Morbihan, Bretagne (Figure IV. 1. 1). Située à environ 300 m en aval de l'ancienne mine d'uranium de Ty Gallen, la zone humide est caractérisée par une importante contamination en uranium due au relargage des eaux d'exhaures pendant l'exploitation de la mine (IRSN, 2017).

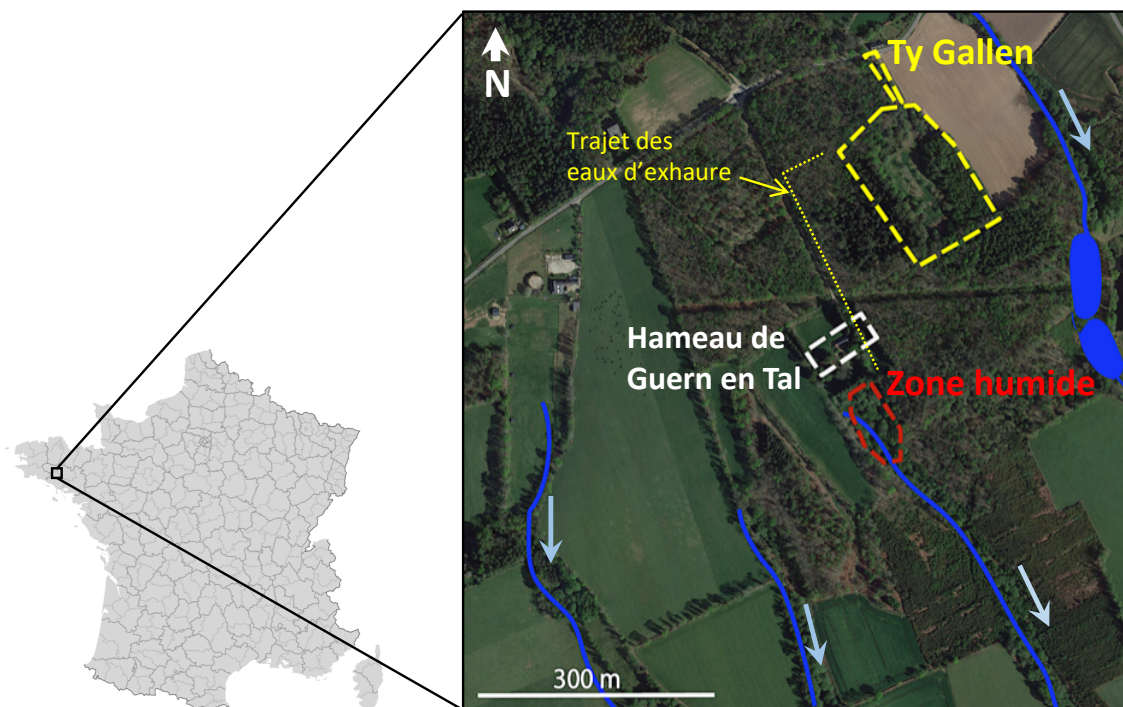


Figure IV. 1. 1 : Localisation du site d'étude. Google Earth

Le gisement du site de Ty Gallen est de type filonien, encaissé dans le leucogranite à deux micas de Pontivy. Le minerai se compose principalement de pechblende (uraninite UO_2), d'autunite $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 11H_2O$ et de ningyoite $CaU(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (mindat.org). Ce gisement a été exploité de 1963 à 1981 par des travaux miniers souterrains, qui ont permis l'extraction

de 18 710 tonnes de minerai et la production d'environ 50 tonnes d'uranium. Ce site n'a pas accueilli d'installation de traitement du minerai et après réaménagement il possède donc uniquement une verse à stérile. Toutefois, pendant la période d'exploitation de la mine, les eaux d'exhaures minières étaient pompées *via* un forage technique, puis canalisées et rejetées dans le talweg du hameau de Guern en Tal (Figure IV. 1. 1 ; Figure IV. 1. 2). Aujourd'hui, cette zone humide dont l'eau s'écoule jusqu'au ruisseau du Brûlé, qui lui-même rejoint ensuite Le Blavet, est donc caractérisée par un important marquage historique en uranium provenant du dépôt de particules contaminées issues du rejet des eaux d'exhaures.

Comme pour la majorité des zones humides, le système étudié est soumis à des fluctuations hydrologiques influençant fortement le développement de conditions réductrices et oxydantes. Cela peut avoir un impact certain sur la mobilité des espèces chimiques sensibles au redox comme l'uranium. L'étude des processus de piégeage et la détermination des phases porteuses de l'uranium au niveau de cette zone est donc essentielle pour appréhender la mobilité de l'uranium au niveau de ce site et prévenir des possibles transferts dans les eaux de surface. C'est également un système idéal pour étudier l'impact des cycles redox sur l'évolution des phases porteuses d'uranium dans un système naturel.

Échantillonnage

Une première campagne de prélèvements effectuée par l'IRSN en 2015 a permis le prélèvement de plusieurs échantillons de sol remaniés (S1 et S2) (Figure IV. 1. 2). Ces échantillons ont été prélevés sans précautions destinées à préserver les conditions redox du système. Stockés sans séchage préalable en aérobie pendant plusieurs mois, ils constituent néanmoins des échantillons représentatifs des conditions oxydantes qui se mettent en place lorsque le sol est insaturé. Ils sont donc utiles pour déterminer les phases porteuses de l'uranium dans ces conditions. Ils ont également été utilisés comme matériel initial pour étudier l'évolution de la spéciation de l'uranium lors d'incubations en conditions réductrices (cf. Chapitre V).

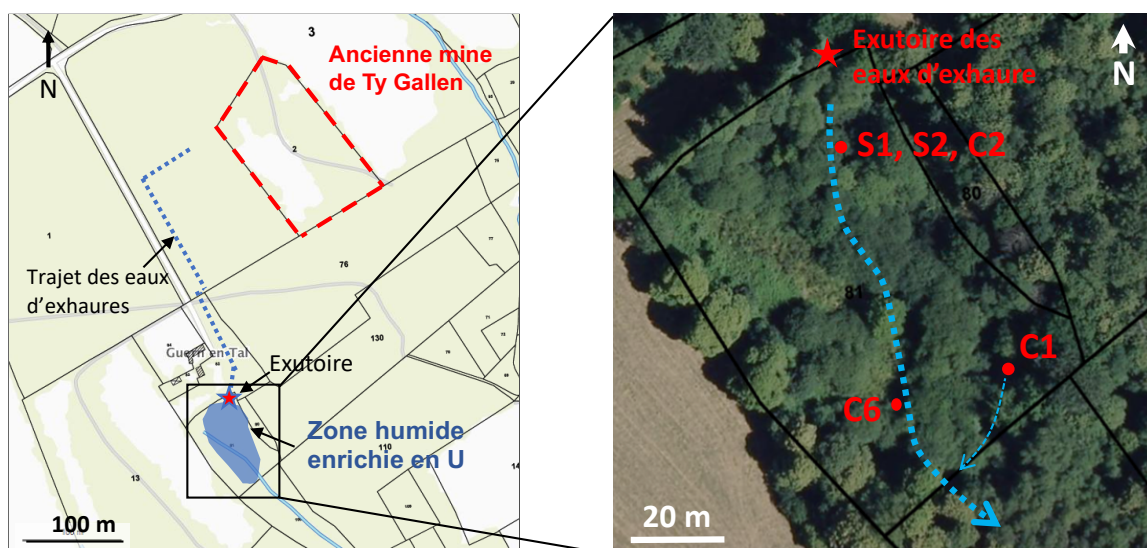


Figure IV. 1. 2 : Cartes de la zone humide située à quelques centaines de mètres de l'ancienne mine de Ty Gallen et localisation des carottes de sols prélevées au niveau de la zone humide au niveau du cours d'eau récepteur des eaux d'exhaures (pointillés bleu gras). La carotte C1 est située dans une zone non impactée par le rejet. Cartes Geoportail et Google Earth

Une deuxième campagne de prélèvements effectuée en Octobre 2016 a permis l'échantillonnage de sols frais, non remaniés, en préservant les conditions redox des solides et des eaux porales. Au cours de cette mission, plusieurs carottes de sols ont été prélevées à l'aide d'un carottier à main, en amont et en aval de la zone humide (C1, C2 et C6) (Figure IV. 1. 2), suivant un gradient de saturation en eau du sol. Toutes ces carottes de sols ont été directement

conditionnées en anoxie dans des sacs aluminisés thermosoudés, sur le terrain, dans un sac à gants purgé avec N₂ (O₂<300ppm). Une fois transportées au laboratoire à 4°C, chaque carotte a été découpée longitudinalement en deux parties en boîte à gants (O₂<1ppm). Des échantillons solides ont été prélevés tous les 5 cm, séchés sous vide en dessiccateur en boîte à gant et conditionnés pour les analyses de chimie totale, DRX, MEB-EDXS et XAS. Les tronçons de sols non remaniés ont été séchés en boîte à gants (hors dessiccateur) avant d'être inclus en résine pour certains, pour des analyses MEB-EDXS et μ -XAS (cf. Chapitre II).

Cette mission a également permis de réaliser des prélèvements d'eaux porales et de sub-surface et de mesurer le pH, le potentiel redox et la conductivité du sol, dans la partie aval la plus ennoyée de la zone humide (carotte C6), ainsi qu'au niveau de l'exutoire de la source non contaminée (carotte C1) (Figure IV. 1. 2). Les eaux porales ont été prélevées à l'aide de rhizons[®] *ex situ* au niveau de la carotte C6 et, *in-situ* directement dans les couches de sol au niveau du même point de prélèvement de la carotte C6 (Figure IV. 1. 3). Les eaux de sub-surface ont été directement prélevées dans les trous creusés à la bêche.

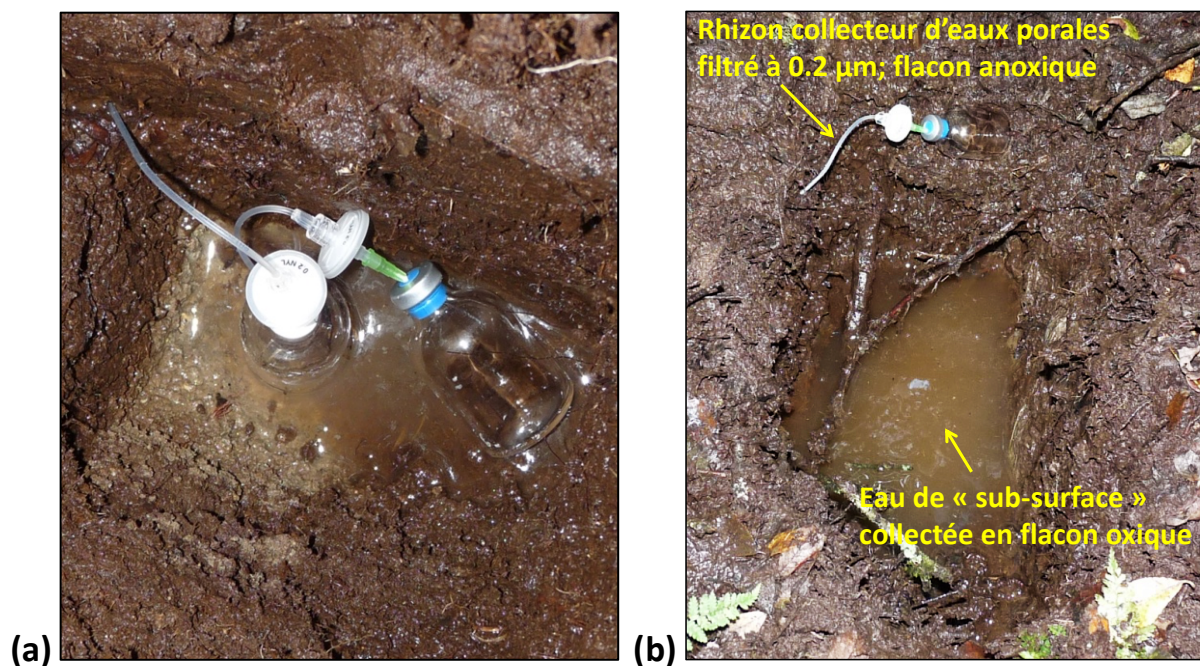


Figure IV. 1. 3 : (a-b) Photos d'un prélèvement d'eaux porales *in-situ* où les rhizons sont insérés directement dans les couches de sols et (b) des eaux de « sub-surface » sur le terrain dans la zone de prélèvement de la carotte C6 (Figure IV. 1. 2)

IV. 2. Spéciation de l'uranium et redistribution au niveau du front redox

Objectif de l'étude

Un premier aspect de l'étude a consisté à caractériser chimiquement et minéralogiquement les profils de sols et déterminer la nature des phases porteuses de l'uranium qui contrôlent la solubilité de l'uranium dans ce système. En effet, la compréhension des mécanismes géochimiques qui influencent la séquestration de l'uranium dans cette zone est indispensable pour pouvoir appréhender le comportement de l'uranium et anticiper son possible relargage. L'ensemble de ces résultats sont présentés en détail dans un article soumis en juin 2018 au journal *Environmental Science & Technology* présenté à la page suivante.

IV. 2. A. Article: Redox fluctuations and organic complexation govern uranium redistribution from U(IV)-phosphate minerals in a mining-polluted wetland soil, Brittany, France

Lucie Stetten^{1,2}, Pascale Blanchart², Arnaud Mangeret², Pierre Lefebvre¹, Pierre Le Pape¹, Jessica Brest¹, Pauline Merrot¹, Anthony Julien², Olivier Proux³, Sam Webb⁴, John R. Bargar⁴, Charlotte Cazala², Guillaume Morin^{1,*}

¹ Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 CNRS-Sorbonne Université-IRD-MNHN, case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France

² Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, IRSN, 31 avenue de la Division Leclerc, 92262 Fontenay-aux-Roses, France

³ Univ. Grenoble Alpes, CNRS, IRD, Irstea, Météo France, OSUG, FAME, 38000 Grenoble, France- - BM30B/CRG-FAME, ESRF, Polygone scientifique Louis Néel, 71 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France.

⁴ Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL), SLAC National Accelerator National Laboratory, MS 69, 2575 Sand Hill Road, Menlo Park, CA 94025, USA

Submitted to *Environmental Science & Technology*

* Corresponding author: Guillaume Morin, E-mail: guillaume.morin@upmc.fr

ABSTRACT

Wetlands have been proposed to naturally attenuate U transfers in the environment *via* U complexation by organic matter and potential U reduction. However, U mobility may depend on the identity of particulate/dissolved uranium source materials and their redox sensitivity. Here, we examined the fate of uranium in a highly contaminated wetland (up to 4500 mg.kg⁻¹ U) impacted by former mine water discharges. Bulk U L_{III}-EXAFS and (micro-)XANES combined with SEM-EDXS analyses of undisturbed soil cores show a sharp U redox boundary at the water-table, together with a major U redistribution from U(IV)-minerals to U(VI)-organic matter complexes. Above the water-table, U is fully oxidized into mono- and bidentate U(VI)-carboxyl and monodentate U(VI)-phosphoryl complexes as well as minute amounts of U(VI)-phosphate minerals. Below the water table, U is fully reduced and partitioned between U(IV)-phosphate minerals (ningyoite and lermontovite/vyacheslavite), and bidentate U(IV)-phosphoryl and monodentate U(IV)-carboxyl complexes. Such a U redistribution from U-minerals inherited from mine water discharge deposits could result from redox cycling nearby the water table fluctuation zone. Oxidative dissolution of U(IV)-phosphates minerals could have lead to U(VI)-organic matter complexation, followed by subsequent reduction into U(IV)-organic complexes. Uranium(IV) minerals could have been however preserved in permanently waterlogged soil.

IV. 2. A. 1. INTRODUCTION

Uranium (U) naturally occurs in soils and sediments at concentration typically ranging from 1 to 10 mg.kg⁻¹, depending on the bedrock geochemical background (Pulford et al., 2010; Ielsch et al., 2017). However, uranium concentrations may locally exceed these background levels in the vicinity of former uranium mining sites (Landa et al., 1995; IRSN, 2017). Understanding the processes controlling uranium mobility in such contaminated zones is of prime importance to limit further U transfer to the environment. The mobility of U in soils and sediments is mainly driven by redox processes, ligands complexation, sorption and precipitation processes (Langmuir et al., 1997; Newsome et al., 2014). In oxic environments, U is mainly present as hexavalent U(VI) and typically occurs as mobile uranyl cation UO₂²⁺ that forms soluble complexes with a wide variety of ligands such as hydroxides, carbonates and organic moieties (Langmuir et al., 1978 and 1997; Stewart et al., 2010; Bednar et al., 2007). In reducing environments, U(VI) may be immobilized *via* biotic (Lovley et al., 1991; Bargar et al., 2008, Suzuki et al., 2005) or abiotic (Hua et al., 2006; Behrends et al., 2005; Veeramani et al., 2011) reduction into sparingly soluble U(IV) species, such as uraninite UO₂ (Bargar et al., 2008; Veeramani et al., 2011; Sharp et al., 2009) and U(IV)-phosphate minerals (Newsome et al., 2015; Bernier-Latmani et al. 2010). More recently, non-crystalline U(IV) species such as mononuclear U(IV) complexes were observed in laboratory bioassays (Bernier-Latmani et al. 2010; Fletcher et al., 2010; Boyanov et al., 2011) and in a variety of natural reducing environments (Wang et al., 2013; Bargar et al., 2013; Bhattacharyya et al., 2017; Morin et al. 2016; Stetten et al. 2018). Such species may be expected to be less stable than crystalline ones under oxidizing (Cerrato et al., 2013) and reducing conditions (Wang et al., 2013), albeit they were recently discovered in roll-front uranium deposits (Bhattacharyya et al., 2017).

Natural and artificial wetlands such as peats and flooded soils have been recognized for their ability to accumulate U since they harbor reducing zones (Noller et al., 1994; Owen et al., 1995; Schöner et al., 2004 and 2009). However, long-term scavenging of U in such environments may depend on seasonal hydrological fluctuations and organic matter content since these factors play a major role in the control of redox conditions and U mobility (Couture et al., 2015; Kaplan et al., 2017; Noël et al., 2017). Furthermore, investigations of U speciation in peat using chemical extractions have shown significant fraction of sorbed or easily extractable U species, such as 0.1 M bicarbonate extractable U (Schumann et al., 2017),

organically bound ($0.1\text{M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) and dilute-acid extractable U (Schöner et al., 2004; Kaplan et al., 2017).

Only a few studies have directly addressed the speciation of U in such environments using X-ray absorption spectroscopy (XAS) that allows one to directly determine U oxidation state and molecular level speciation in complex environmental samples. Several of these studies reported U(VI) as being dominant in wetlands and organic-rich soils (Regenspurg et al., 2010; Kaplan et al., 2016; Li et al., 2015), with U(VI) bound to carboxylic moieties (Li et al., 2015), and to additional organophosphates or silicates moieties (Regenspurg et al., 2010). In contrast, only a few studies have reported the presence of U(IV) species in peats, such as U(IV) bound to carboxyl moieties (Mikutta et al., 2016) or U(IV) coordinated to amorphous Al-P-Fe-Si aggregates (Wang et al., 2013 and 2014), these latter favoring U(IV) mobility under the colloidal form. Such a variability in the reported U redox state and speciation in peat and wetland soils calls for further investigations in order to help building conceptual model of U behavior in these putative U retention environments. It especially appears as primordial to disentangle the factors that govern the evolution of U oxidation state and speciation, among which the contaminating sources, the influence of water table fluctuations, and the role of uranium-organic matter interactions.

To fill this knowledge gap, the present study addresses uranium speciation in seasonally saturated soils that are highly contaminated by U due to former mine waters discharges. Uranium oxidation state and molecular environment were determined using XAS, μ -XAS and Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X ray spectrometry (SEM-EDXS) analyses along two soil core profiles carefully sampled under inert atmosphere in the contaminated wetland. Among other processes, our detailed field investigation especially shows the importance of U(IV)-bearing minerals as secondary sources for U complexation by organic matter under the oxidative conditions prevailing in the vadose zone.

IV. 2. A. 2. MATERIALS AND METHODS

IV. 2. A. 2. 1. Site description and Sampling.

Three soil cores (C1, C2 and C6) were sampled in October 2016 in a seasonally flooded wetland located 300 m downstream from the former *Ty Gallen* uranium mine, Brittany, France.

A part of this wooded wetland is severely contaminated with uranium, with topsoil U concentrations reaching 4500 ppm, due to discharges of contaminated mine waters during mining operations that lasted from 1963 to 1981 (IRSN, 2017). Cores C2 and C6 were sampled in the wetland, where mine waters collected by the drainage ditch were freely flowed (Figure SI-IV. 2. 1a). The C2 core was sampled in the upstream part of the wetland, 30m downstream from the mine water outlet. The C6 core was sampled 50m downstream, in the wettest zone of the wetland (Figure SI-IV. 2. 1b). The C1 core, representative of the local geochemical background, was sampled in the east side slope of the wetland topographic depression that was not impacted by the mine water discharges (Figure SI-IV.2. 1b). The cores were extracted using a steel hand corer equipped with 30 cm length PVC core tubes of 5 cm in diameter. Immediately after coring, the tubes were conditioned under anaerobic atmosphere into sealed aluminized plastic bags within a glove bag purged with N₂. They were then transported in a cool box at ~4°C to the IMPMC laboratory within the next 48 h. In an anaerobic glove box (< 20 ppm O₂), the core tubes were longitudinally cut into two half and 1 cm thick samples were extracted every 5 cm along the soil cores. In addition, undisturbed 5 cm length cuts at selected depths were embedded in Norsodyne polyester resin (Gazechim Composites® - ref: S2010V) and prepared as polished sections for SEM and μ -XRF and μ -XANES synchrotron analyses.

IV. 2. A. 2. 2. Chemical and Mineralogical Analyses.

The soil samples were analyzed for total element content at IRSN laboratory by dissolving about 50 mg of dry powdered samples in 1 ml of a concentrated 40% HF- 68% HNO₃ mixture at 90°C during 1 day, supplemented by 0.4 ml of 70% HClO₄ solution and then evaporated to dryness at 90°C during 1 day and 148 °C during 1 day. The residue was dissolved in a 3M HNO₃ solution for analyses. Majors and trace elements of the digested samples were then measured by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES, ICAP 7600 DUO thermoFisher®) and inductively coupled plasma- mass spectroscopy (ICP-MS, X7 serie 1 ThermoFisher®) respectively. Total carbon contents (TC), Total Organic C (TOC) and Total Inorganic C (TIC) were determined in duplicate using a carbon analyser (Vario TOC Elementar®) equipped with a non-dispersive infra-red detector. As TIC content was negligible for all samples, TC content could be considered as similar to TOC content. The mineralogical composition of the soil samples was qualitatively determined by X-ray diffraction (XRD) analysis. The XRD powder patterns were collected at the Co K α -radiation wavelength with an Xpert-Pro Panalytical diffractometer equipped with an X'Celerator® solid state detector,

counting 2 hours per sample over the 5-65° 2θ range, in continuous mode with a 0.017° 2θ step. Uranium-bearing minerals were detected and analyzed by Scanning Electron Microscopy in backscattered electron detection mode coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDXS) using a Zeiss ultra 55 microscope equipped with a Field Emission Gun (FEG) operating at 15 kV with a working distance of 7.5 mm.

IV. 2. A. 2. 3. XAS Data collection and analysis.

Uranium L_{III}-edge spectra of the bulk soil samples were recorded at liquid nitrogen temperature in fluorescence detection mode at the 11-2 wiggler-beamline (Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL)) using a Si(220) double crystal monochromator and a 100 elements Ge array fluorescence detector, and at liquid helium temperature in fluorescence detection mode at the CRG-FAME bending-magnet beamline (European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)) using a Si(220) double crystal monochromator and a 30 elements Ge fluorescence detector (Proux et al., 2005). The incident beam energy was calibrated by recording the K-edge spectrum of an Y foil in double transmission setup, first inflection point of Y K-edge set to 17038 eV. Data were dead-time corrected and merged using the SIXPACK software (Webb et al., 2005), and then energy calibrated, normalized and background subtracted using the ATHENA software (Ravel et al., 2005) to obtain X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) and Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra. Linear Combination Fitting (LCF) analysis of the XANES and k^3 -weighted EXAFS spectra was performed with a custom-built software based on the Levenberg-Marquardt least-squares minimization algorithm according to procedures detailed in Seder-Colomina et al. (2015) and Stetten et al. (2017). Relevant fitting components were chosen from a large set of U L_{III}-edge model compounds spectra listed in the dedicated section below, based on Principal Component Analysis and Target Transform procedure, as detailed in Supporting Information. Shell-by-shell fitting of the k^3 -EXAFS spectra was performed with a custom-built software based on the Levenberg-Marquardt minimization algorithm according to procedures detailed in Seder-Colomina et al. (2015) and Stetten et al. (2017). Selected backscattering phases and amplitude functions used in this procedure were calculated with the FEFF8 code (Ankudinov et al., 1998) from the crystal structures of torbernite (Locock et al., 2003), CaU(PO₄)₂ (Dusauroy et al., 1975) and uranyl acetate dehydrate (Howatson et al., 1975).

IV. 2. A. 2. 4. μ -XRF and μ -XANES data collection and analysis.

Microfocused X-ray fluorescence (μ -XRF) maps were collected at the 2-3 beamline (SSRL). Polished cuts were placed at 45° from the incident beam, and the fluorescence signal was recorded at 17200 eV using a Vortex silicon drift detector with a beam spot size of $\sim 2 \times 2 \mu\text{m}$, step sizes of 10 μm , and a dwell time of 50 ms. Measurements were performed at room temperature with a continuous N₂ flux on the surface of the sample in order to limit U(IV) oxidation. In the map obtained, several spots of interest were selected for U L_{III}-edge μ -XANES spectroscopy analysis utilizing a Si(111) monochromator calibrated with elemental Y (K-edge at 17038 eV). The spectra were averaged using SIXPACK (Webb et al., 2005), energy calibrated, normalized and analyzed by LCF using ATHENA (Ravel et al., 2005).

IV. 2. A. 2. 5. Model compounds.

The U L_{III}-edge XANES and EXAFS data of the soil core samples were interpreted using a large set of model compounds spectra that included natural uraninite UO_{2+x} (Othmane et al., 2013), biogenic uraninite (Morin et al., 2016), U(IV)-citrate (Morin et al., 2016), U(IV)-pyrophosphate (Morin et al., 2016), amorphous CaU(PO₄)₂·nH₂O (Morin et al., 2016), uranophane Ca(UO₂)₂Si₂O₇·6H₂O (Othmane et al., 2013), U(VI) sorbed to hematite, kaolinite, illite, chlorite (Othmane et al., 2013) and amorphous Fe(III)-phosphate (Seder-Colomina et al., 2015), as well as U(VI) biosorbed to microbial cells (Seder-Colomina et al., 2015). Additional model compounds were analyzed at the U L_{III}-edge for the present study and included autunite Ca(UO₂)₂(PO₄)₂·11H₂O from the IMPMC collection, U(VI) sorbed to humic acid, synthetic U(IV)-doped rhabdophane and a U(IV)-humus sample, as described in Supporting Information.

IV. 2. A. 3. RESULTS AND DISCUSSION

IV. 2. A. 3. 1. Mineralogical and chemical characterization of the core profiles.

The C2 and C6 cores exhibited a complex alternation of three types of layers separated by diffuse boundaries (Figure SI-IV.2. 2a). The first type of layer, referred to as “humus layer” (O-type layer) was characterized by the quasi absence of minerals. It typically corresponded to the uppermost sample C2-0cm and C2-40/45 cm samples, that exhibit a very high TOC in the

27-30 wt% range (Table SI-IV.2. 1, Figure SI-IV.2. 2a). The second type of layer referred to as “organo-mineral layer” (A-type layer) was characterized by the presence of quartz, feldspars, micas and minor amount of chlorite. This layer exhibited a variable TOC in the 1-25 wt% range. This composition was close to that of the C1 core samples, with a TOC in the 2-25% range, decreasing with depth (Table SI-IV. 2. 1, Figure SI-IV. 2. 2b), which could be considered as representative of the thick A horizon of local soils that developed over a granitic substratum under a dense deciduous forest cover. In this category, the organic-rich samples, with a high TOC in the 18-25 wt% range (A₁-type layer), included samples C2-5/35 cm (Table SI-IV. 2. 1, Figure SI-IV. 2. 2a), C6-0/5/15 cm (Table SI-IV. 2. 1, Figure SI-IV. 2. 2a) and C1-0/5 cm samples (Table SI-IV. 2. 1, Figure SI-IV. 2. 2b). In the same category, the organic-poor samples with a low TOC in the 1-8 wt% range (A₂-type layer), included the C2-20/25 cm (Table SI-IV. 2. 1, Figure SI-IV. 2. 2a), C6-20/25/30 cm (Table SI-IV. 2. 1, Figure SI-IV. 2. 2a), and C1-10/20/30cm samples (Table SI-IV. 2. 1, Figure SI-IV. 2. 2b).

The third type of layer referred to as “mine water deposit” was characterized by the presence of a large amount of smectite accompanying quartz, albite, K-feldspars and micas and had a variable TOC in the 0-15 wt% range. This type of layer was well represented in the C2 core by the C2-10/15/30/47/52 cm samples (Table SI-IV. 2. 1, Figure SI-IV. 2. 2a), and it also occurred with a lower amount of smectite in the C6 core as the C6-10/33/38 cm samples (Table SI-IV. 2. 1, Figure SI-IV. 2. 2a). It was systematically enriched in uranium (Figure IV. 2. 1), with concentrations ranging between 2000 to 3500 mg/kg in C2 core (Table SI-IV. 2. 1, Figure SI-IV. 2. 2a), and 500 to 1000 mg/kg in the C6 core (Table SI-IV. 2. 1, Figure SI-IV. 2. 2a). Such anomalous U concentrations together with the abundance of smectite suggested that this type of layer is representative of weathered granitic material pumped out from the mine and deposited downstream in the wetland by mine water discharges. The accumulation of smectite could be explained by size fractionation of suspended matter during mine water runoff. Hence, uranium-bearing material brought by the mine waters likely enriched in fine clay during its flowing downstream from the mining area and deposited in the weak current zone of the wetland. Accordingly, the higher U content in the mine water deposits of the C2 core than that of the C6 core (Figure IV. 2. 1 and SI-IV. 2. 2a; Table SI-IV. 2. 1) could be explained by their relative proximity to the mine water outlet (Figure SI-IV. 2. 1).

In addition, the A-type soil samples that exhibited smectite were systematically enriched in uranium with concentrations ranging from 1000 mg/kg (C6-0/5cm), to 2000 mg/kg (C2-

25cm) and up to 4500 mg/kg (C2-5cm) (Figures IV. 2. 1 and SI- IV. 2. 2a, Table SI- IV. 2. 1). Such compositions could be partly explained by the mixing of mine water deposits with soil material. Altogether, these observations showed that the superposition of various types of soils layers observed in the C2 and C6 cores likely resulted from successive deposits of soil material interspersed by allochthonous material coming from mine water discharges in the wetland.

The topsoil organic-rich horizons exhibited high U concentration, even in the absence of mineral phases, *i.e.* 3000 mg/kg U in the C2-0cm sample of the O-type. In contrast, at depth, A₁-type (C2-35/40/45 cm and C6-15 cm) and A₂-type layers (C2-20cm, C6-20/25/30cm) exhibited U concentrations in the 9-20 mg.kg⁻¹ range, *i.e.* similar to those in the non-impacted core C1 (<30 mg.kg⁻¹), although they were interposed between U contaminated mine water deposits (Figures IV. 2. 1 and SI- IV. 2. 2, Table SI- IV. 2. 1). Such contrasted contamination levels in the organic-rich soil layers raised questions about the mechanisms that control U mobility in this heavily contaminated wetland. We have thus investigated the oxidation state and molecular level environment of uranium along the soil cores in order to identify U host phases and retention mechanisms as well as to evaluate the role of redox conditions controlling U fate.

IV. 2. A. 3. 2. Evidence for a uranium redox boundary at the water table level.

The U L_{III}-edge XANES spectra of bulk samples from the C2 and C6 cores were fit using linear combinations of our U(VI)-humic acid and U(IV)-humus model compounds spectra (Figure SI- IV. 2. 4; Table SI- IV. 2. 2). Fitting results obtained with other U(IV) and U(VI) model compounds were similar within a ±10 % deviation. This LCF-XANES analysis indicated the presence of a sharp U(VI)/U(IV) redox boundary, which occurred deeper in the C2 core (10-15 cm) than in the C6 core (0-5 cm) (Figure IV. 2. 1; Figure SI- IV. 2. 4; Table SI- IV. 2. 2). In the C2 core, uranium was present as 100% U(VI) down to 10 cm, while it was 86-78% U(IV) at 15 and 25 cm depth, and 100 % U(IV) below 25 cm (Figure IV. 2. 1; Table SI- IV. 2. 2). In the C6 core, uranium was almost 100% U(VI) in the upper layer, while it was 93% as U(IV) at 5cm and 100% of U(IV) in deeper samples (Figure IV. 2. 1; Table SI- IV. 2. 2). This difference could be explained by the distinct topographic elevation of the two coring points with respect to the water table level (Figure IV. 2. 1). In the C2 core sampled upstream in the wetland, the U(VI)/U(IV) redox boundary at 10-15 cm was consistent with the water-table that was marked by a Fe-rich brown layer (Figure IV. 2. 1 and SI- IV. 2. 2a), likely consisting of

iron-oxyhydroxides precipitated from aqueous Fe^{2+} (Cornell et al., 2003). The C6 core was sampled in the wettest area of the wetland where the soil was almost water-logged and the U(VI)/U(IV) redox boundary was shallower, at 0-5 cm depth (Figure IV. 2. 1 and SI- IV. 2. 1). These results showed that the depth of the U(VI)/U(IV) redox boundary was mainly controlled by the soil flooding level, below which the establishment of reducing conditions is propitious to U reduction, independently of the type of layers.

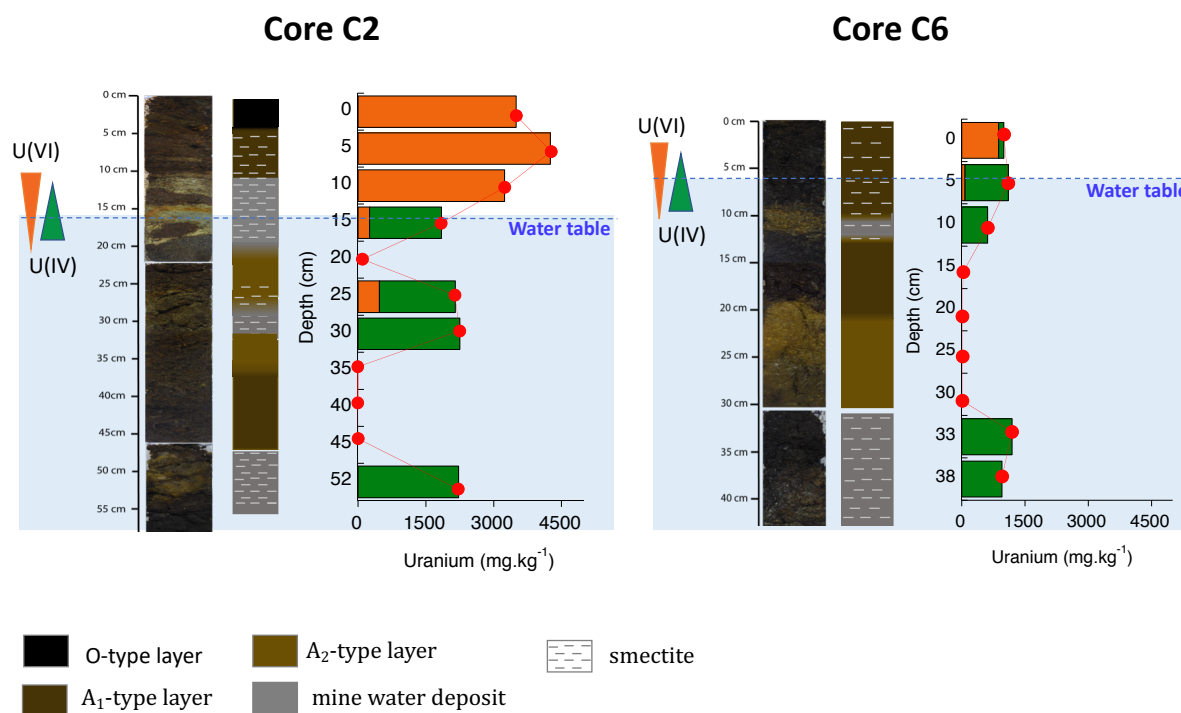


Figure IV. 2. 1. Vertical distribution of bulk uranium concentrations and redox state, and pedolithology of the soil cores C2 and C6 sampled in the contaminated wetland. From left to right: picture of the cores, pedo-lithological interpretation based on chemistry and mineralogy data (see Table SI- IV. 2. 1; Figure SI- IV. 2. 2a and text) and red curve displaying the total bulk uranium concentrations in the solid phase in mg.kg^{-1} (see Table SI- IV. 2. 1) with bar diagrams displaying the proportions of U(VI) in orange and U(IV) in green obtained from LCF analysis of the U L_{III} -edge XANES data (see Table SI- IV. 2. 2 and Figure SI- IV. 2. 4), normalized to bulk U. The water-table level at the sampling date is indicated in light blue and dash line.

In addition, in both cores, the highest U concentrations were found in organic-rich layers of the A1-type (C2-5cm and C6-5cm samples) located within the water-table fluctuation zone, independently of the oxidation state of U. This observation raises questions about possible U transfers between mine water deposits and neighboring organic-rich soil layers, especially if seasonal fluctuations of the water-table lead to U redox cycling. In contrast, in deeper soil layers where U was only present as U(IV) and is thus suspected to be permanently reduced,

organic-rich and organic-poor samples (A1 and A2 layers respectively) exhibited a very low U content ($< 30 \text{ mg.kg}^{-1}$), similar to the local geochemical background represented by the U concentration of the uncontaminated core C1 (Figure SI- IV. 2. 2b), although these layers were interposed between highly-contaminated mine water deposit layers. Based on this latter observation, one could hypothesize that weakly soluble or insoluble U(IV) species not submitted to re-oxidation in these deep water-saturated layers could limit U transfers. In order to evaluate such a hypothesis and also to better understand the mechanisms of putative U remobilization, we have determined the molecular environment of U(VI) and U(IV) species especially across the redox boundary, using EXAFS spectroscopy, μ -XRF, μ -XANES and SEM analyses.

IV. 2. A. 3. 3. U(VI) speciation in the organic rich samples above the water-table.

U(VI) was mainly present as non-crystalline species in the organic-rich C2-0cm, C2-5cm and C6-0cm (Figure IV. 2. 2) samples, the best EXAFS LCF being obtained with 37 to 48 % of U(VI)-humic acid and 45 to 63 % of U(VI)-biosorbed (Table SI- IV. 2. 3). Shell-by-shell fit of the humus layer sample data, C2-0cm, and A1-type layer sample data, C6-0cm, confirmed this result, revealing contributions from U-C paths at 2.9 and 3.3 Å, and a U-P path at 3.6 Å (Table SI- IV. 2. 4; Figure IV. 2. 3) that we found to be characteristic of the U(VI)-humic acid and U(VI)-biosorbed model compound spectra. Indeed, shell-by-shell fit of the U(VI)-humic acid model compound data (Figure IV. 2. 3) indicated a dominant second neighbor contribution from 2 U-C paths at a distance of 3.3 Å (Table SI- IV. 2. 4) that is characteristic of U(VI) bound to carboxyl groups in a monodentate geometry (Howatson et al., 1975; Schlosser et al., 2006). Such geometry was previously proposed for U(VI) complexation to humic substances, based on room-temperature EXAFS analyses (Denecke et al., 1998; Schmeide et al., 2003).

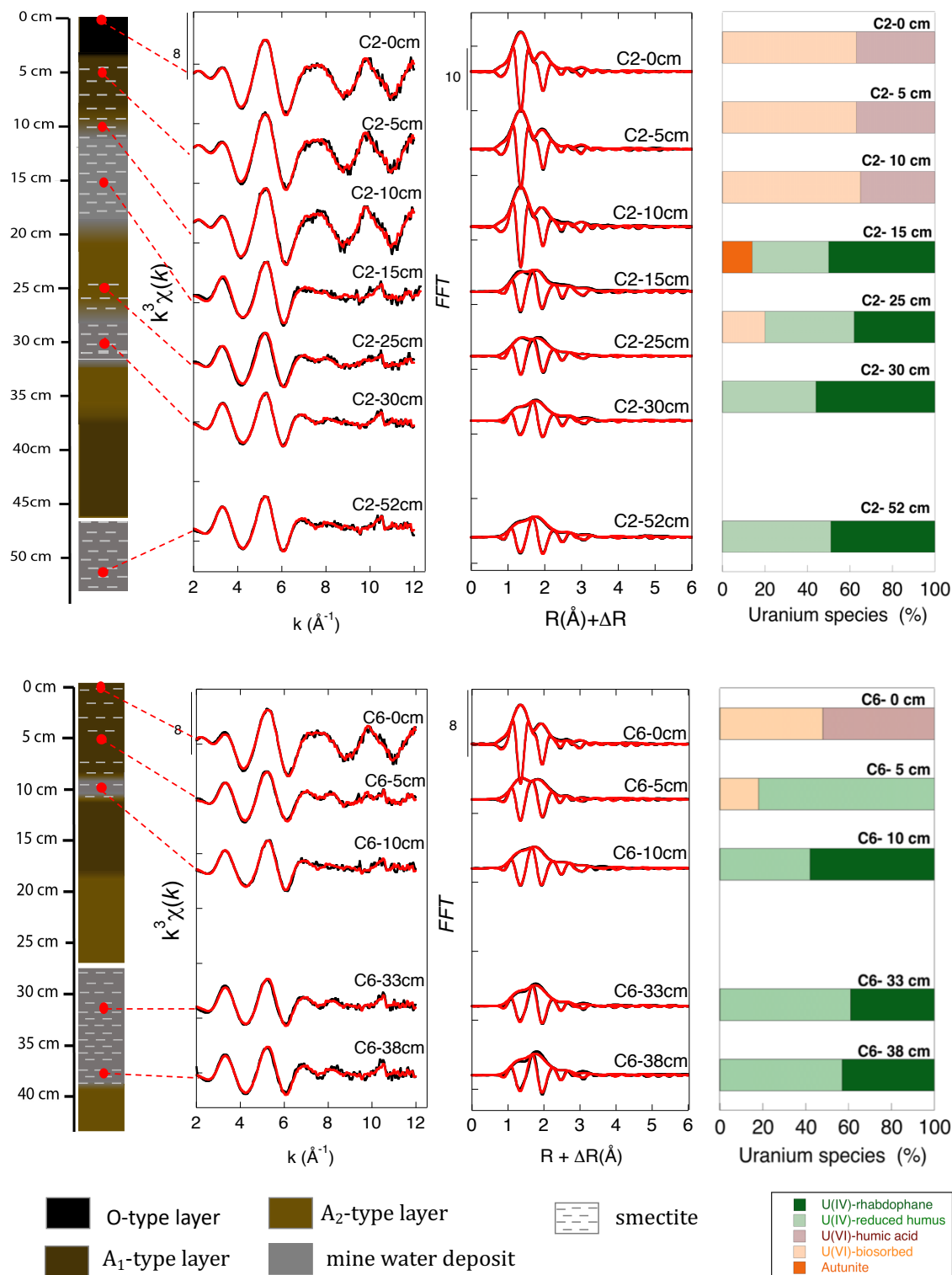


FIGURE IV. 2. 2: LCF analysis of U L_{III} EXAFS data of C2 and C6 core samples. Experimental and fit curves are displayed in black and red colors respectively. Modulus and Imaginary part of the Fast Fourier Transforms of the experimental and fit curves are also reported. The proportions of the fitting components U(VI)-humic acid (purple), U(VI)-biosorbed (beige), Autunite (orange), U(IV)-humus (light green) and U(IV)-rhabdophane (dark green) are normalized to 100%. Non-normalized results and uncertainties are given in Table SI- IV. 2. 3.

In the U(VI)-humic acid spectrum, we also observed a minor contribution from ~ 1 U-C path at 2.9 Å (Table SI- IV. 2. 4) that could be attributed to bidentate complexation of U(VI) to carboxyl (Howatson et al., 1975; Schlosser et al., 2006; Mikutta et al., 2016) or carbonate groups (Bargar et al., 2000). However, Rossberg et al. (2009) showed that the number of C atoms fitted at 2.9 Å in the EXAFS spectrum of sorbed uranyl ions was systematically overestimated by 1.0, which casts doubts on the significance of this U-C path in our U(VI)-humic acid sample. In the U(VI)-biosorbed model compound spectrum, the local environment of U is characteristic of U(VI) bound to phosphoryl moieties in a monodentate edge sharing geometry with a U-P path at ~ 3.6 Å (Seder-Colomina et al., 2015; Kelly et al., 2002). A significant contribution from ~ 2 U-C paths at 2.9 Å is also fitted which suggest additional bidentate complexation of U(VI) to carboxyl in this U(VI)-biosorbed model compound (Seder-Colomina et al., 2015). Thus, both LCF and shell-by-shell analyses of the U contaminated organic-rich soil layers showed that, U(VI) formed monodentate and bidentate complexes with carboxyl groups and monodentate complexes with phosphoryl groups, of organic and/or biological material (Figure IV. 2. 3; Table SI- IV. 2. 4). This finding is partly consistent with two recent EXAFS studies of U speciation in a wetland (Li et al., 2015) and a peatland (Mikutta et al., 2016), which proposed U(VI) bidentate-mononuclear binding to carboxyl groups. Here, EXAFS data collected up to k of 12 Å⁻¹ also yielded strong evidence for the presence of monodentate U binding to carboxyl groups of humic substances, both in our model U(VI)-humic acid model compound and in the topsoil organic-rich samples. The dominance of this complex could possibly be related to the high U-loading in our heavily contaminated humus layer (3496 mg/kg) and organic rich soil samples (998-4255 mg/kg) as well as in our U(VI)-humic acid sorption sample (1500 mg/kg) compared to the samples studied by Li et al. (2015) (285 mg/kg) and Mikutta et al. (2016) (335 mg/kg). Finally, additional monodentate U binding to phosphoryl groups of humic substance or microbial biomass with typical distance of 3.6 Å in these humus and organic-rich soil layers is consistent with the results from a previous study of naturally U-rich wetland soils by Regenspurg et al. (2010).

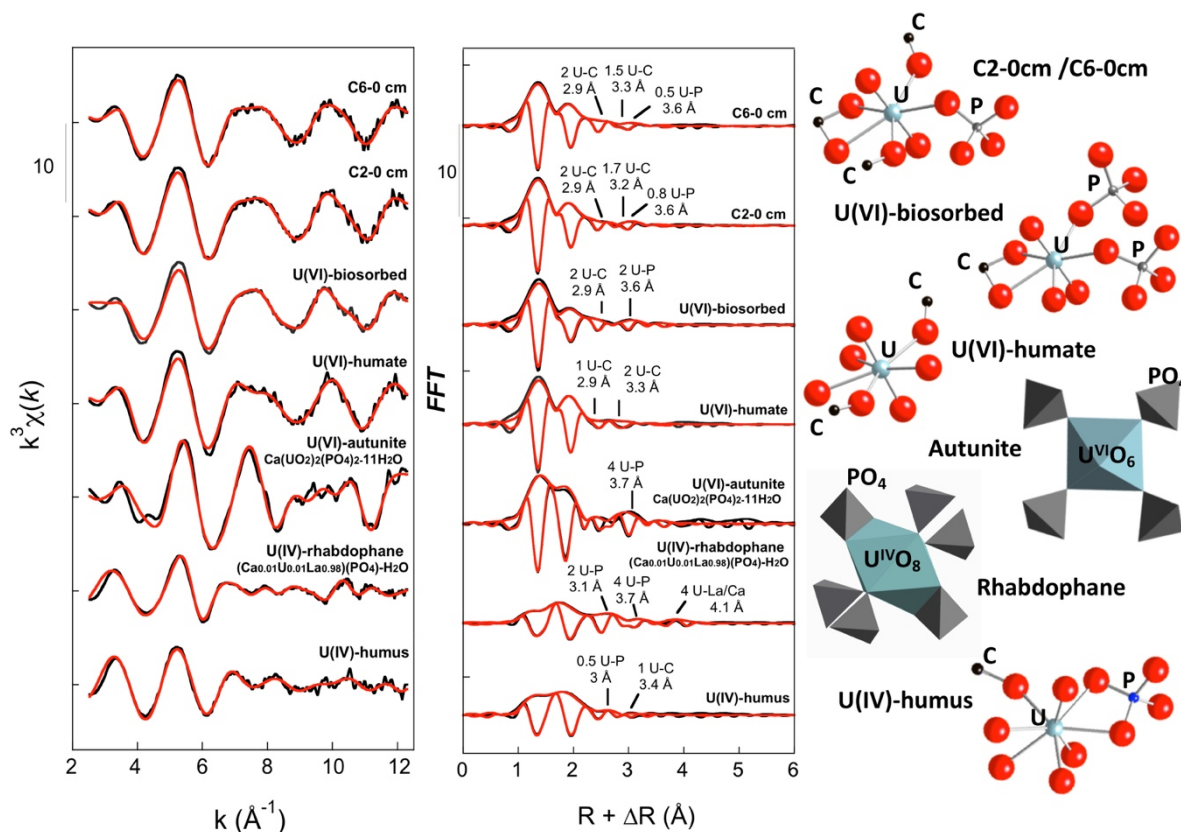


Figure IV. 2. 3: Results of shell-by-shell analysis of U L_{III}-edge EXAFS spectra for soil sample C2-0cm and relevant U(IV) model compounds. Unfiltered k^3 -weighted data were fit in k -space (left) and corresponding Fast Fourier Transforms (FFT) magnitude and imaginary parts are displayed (middle). Experimental and fit curves are drawn in black and red lines, respectively. Fitting parameters are reported in Table SI- IV. 2. 4. Schematic molecular structures for each model compounds are also displayed (right).

The occurrence of U(VI)-mononuclear organic complexes in the organic-rich upper layers of the soils studied was consistent with μ -XRF mapping and μ XANES analyses results (Figure IV. 2. 4), which showed a diffuse distribution of U in the organic-rich horizon at 5-8 cm depth in the C6 core. In contrast, U hot spots were abundant at 8-10 cm, in the organic poor layer contaminated by mine water deposit (C6-10cm) (Figure SI- IV. 2. 5, figure IV. 2. 4). In this layer, μ -XANES spectra showed that U is mainly present as U(IV) (Figure IV. 2. 4c, and SI- IV. 2. 5c) especially at some hot spots that we could directly identified as ningyoite $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by SEM-EDXS analysis (Figure IV. 2. 4ab). The presence of these phosphate minerals was confirmed and quantified by EXAFS analysis of the bulk samples as detailed below.

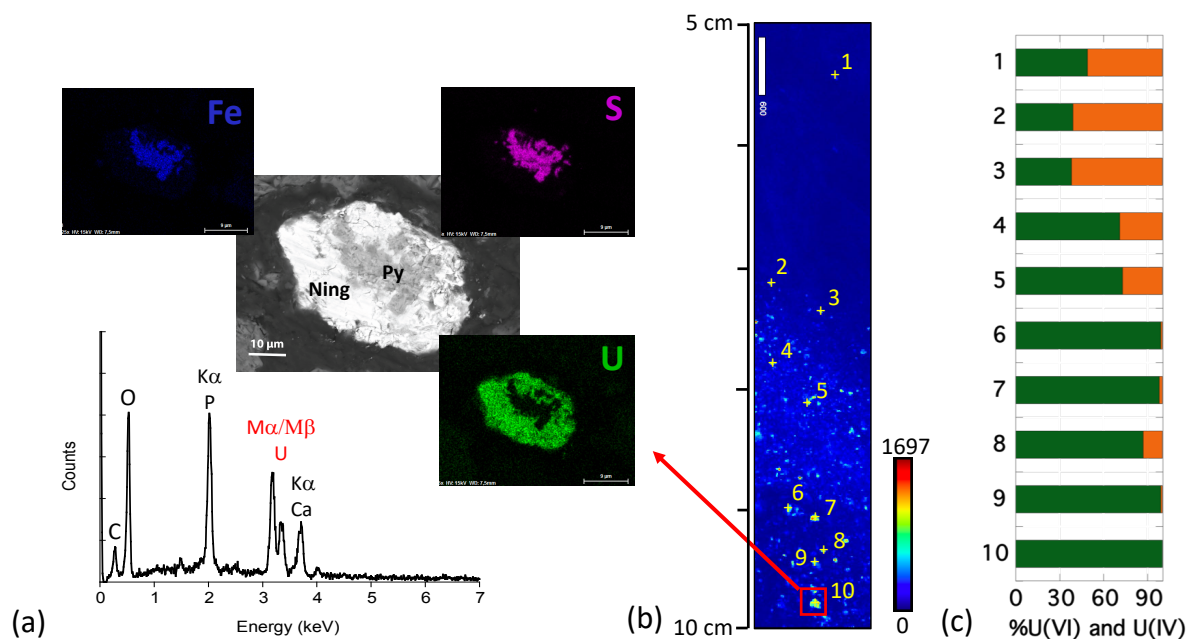


Figure IV. 2. 4: Microscale analysis of U-host mineral phases and U redox state at the U(VI)/U(IV) redox boundary in a polished section of the C6 core at 5-10 cm depth (see also Figure SI- IV. 2. 5). (a) Backscattered electrons SEM image, elemental maps of U, Fe and S and EDXS analysis of a U grain interpreted as a ningyoite-like mineral, corresponding to spot #10 of the μ -XRF elemental map (red square); (b) μ -XRF elemental map ($6 \times 2 \text{ mm}^2$) showing the interface between the upper organic-rich layer A₁ and a mine water deposit layer with U-bearing grains. The number of counts on the U L_{III} line increases from blue to red on the color scale; (c) U oxidation state determined by LCF fit of the micro-XANES spectra collected on spots 1 to 10 in the XRF map. The normalized proportions of U(VI) and U(IV) are displayed in orange and green color respectively. Non-normalized results and uncertainties are given in Table SI- IV. 2. 5. Ning: ningyoite, Py: pyrite.

IV. 2. A. 3. 4. U(IV) speciation in the mine water deposits below the water-table.

U(IV) was mainly present in the form of U(IV)-phosphate minerals and mononuclear U(IV)-organic complexes in the mine water deposits located below the uranium redox boundary, *i.e.* samples C2-30/52cm and C6-10/33/38cm (Figure IV. 2. 2; Table SI- IV. 2. 3). Indeed, the best EXAFS-LCF adjustments for these samples were obtained with 37-56% U(IV)-rhabdophane and 44-58% U(IV)-humus. Consistently, the relative contribution of the U(IV)-humus component determined by EXAFS LCF was found to be roughly correlated to the TOC of the samples (Figure IV. 2. 2; Table SI- IV. 2. 1 & SI- IV. 2. 3). Moreover, similar fitting components, with the highest proportion of U(IV)-rhabdophane (59%), were determined for the

C6-10cm sample (Figure IV. 2. 2; Table SI- IV. 2. 3) that was interpreted as a mixture between an organic-poor soil layer and mine water deposits (Figures IV. 2. 1 and SI- IV. 2. 2a; Table SI- IV. 2. 1). In our EXAFS-LCF procedure, the U(IV)-rhabdophane model compound $(\text{Ca}_{0.01}\text{U}_{0.01}\text{La}_{0.98})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was used as a proxy for the isostructural mineral ningyoite $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ that was identified by SEM-EDXS analysis as an abundant U-host phase in these samples, as illustrated in Figure IV. 2. 4 for sample C6-10cm. The local structure around U^{4+} ions in our $(\text{Ca}_{0.01}\text{U}_{0.01}\text{La}_{0.98})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rhabdophane model compound was consistent with that expected in the rhabdophane/ningyoite structure, with characteristic U-P paths at 3.1 and 3.7 Å as well as U-Ca/La paths at 4.1 Å (Morin et al., 2016), as confirmed by shell-by-shell fitting (Figure IV. 2. 3 ; Table SI- IV. 2. 4). Another U(IV) phosphate mineral devoid of calcium was also observed in the mine water deposits below the U-redox boundary and was interpreted as lermontovite $\text{U}(\text{PO}_4)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ or vyacheslavite $\text{U}(\text{PO}_4)(\text{OH}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (Figure SI- IV. 2. 6), that have been discovered in weathered zones of hydrothermal uranium deposits (Pekov et al., 2014). To our knowledge, the crystal structure of both these rare minerals have not been yet determined, which makes it difficult to evaluate their contribution to the EXAFS spectra in our soil samples. Besides, a unique grain of uraninite was also observed in the investigated samples (Figure SI- IV. 2. 8) but the contribution of this component to LCF was systematically found to be below 1%. Interestingly, ningyoite $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the C6-10cm sample was often found to be associated with massive pyrite grains (Figure IV. 2. 4; Figure SI- IV. 2. 7). Such observations could be interpreted as resulting from U(VI) reduction at the surface of pyrite (Wersin et al., 1994; Scott et al., 2007; Descotes et al., 2010). Consistently, ningyoite or coffinite association with framboidal pyrite have been recently reported to be typical of (early)-diagenetic sedimentary uranium ore deposits (Doynikova et al., 2014; Bonnetti et al. 2015), while pitchblende is often associated with massive pyrite in meta-sedimentary (Simpson et al., 1977; England et al., 2001) and hydrothermal (Cunningham et al., 1998) uranium ore deposits. To this regard, ningyoite associated to massive pyrite crystals and large lermontovite crystals found in the contaminated wetland soil studied could likely originate from epigenic zones of the Ty Gallen ore deposit that may be of hydrothermal origin (Gaines et al., 1997; Finch et al., 1999).

IV. 2. A. 3. 5. Uranium speciation within the water-table fluctuation zone.

For the slightly oxidized sample C2-15cm that was interpreted as an organic-poor mine water deposit sample located at the U-redox boundary, the best fit was obtained with 15% of autunite, 55% of U(IV)-rhabdophane and 40% of U(IV)-humus model (Figure IV. 2. 1, IV. 2. 2, SI- IV. 2. 2a, Table SI- IV. 2. 2 and SI- IV. 2. 3). The proportion of U-phosphate minerals was lower (36%) in the slightly oxidized C2-25 cm sample (Figures IV. 2. 1 & IV. 2. 2), which corresponded to an organic-rich A1 soil layer contaminated by mine water deposit (Table SI- IV. 2. 1; Figure SI- IV. 2. 2a). In the C2-10cm sample identified as a mine water deposit located just above the redox boundary of the C2 core, uranium was fully oxidized (Figure IV. 2. 1) and was mainly under the form of mononuclear U(VI) species bound to organic matter/biomass (Figure IV. 2. 2). Indeed, best LCF fit were obtained with 35 % U(VI)-humic acid and 66% U(VI)-biosorbed sample (Table SI- IV. 2. 3). Adding autunite as a third fitting component did not improve the fit and yielded less than 10% for this component. This result indicated that U(IV)-phosphates that might have been initially present in this mine water deposit layer could have been oxidized and dissolved. One may thus infer that a fraction of the released U(VI) could have been scavenged by organic matter that occurs in mixture with this layer (9.8 % TC; Table SI- IV. 2. 1). Such a hypothetical process could help explain the exceptionally high concentrations of U under the form of U(VI)-organic complexes that we observed in the upper organic-rich layers, in both the C2 and C6 cores.

Finally, the EXAFS spectrum of the C6-5cm sample was fit with 17% of U(VI)-biosorbed model compound and 76% of U(IV)-humus (Figure IV. 2. 2, Table SI- IV. 2. 3) model compound that was obtained by experimental incubation of the C2-0cm humus sample. We thus inferred that the abundance of such U(IV)-humus species in the C6-5cm layer located just beneath the water table could have resulted from the reduction of a contaminated organic-rich layer of the A1-type similar to the overlying C6-0cm layer, after a rise of the water-table. Shell-by shell analysis of the U(IV)-humus data indicated a U-P paths at 3.1 Å and a U-C path at 3.7 Å (Figure IV. 2. 3, Table SI- IV. 2. 4), which could be interpreted as bidentate and monodentate binding to phosphoryl and carboxyl groups, respectively. It thus appears that during the reduction of our U(VI)-humus samples, U(VI)-PO₄ monodentate complexes evolved toward U(IV)-PO₄ bidentate complexes, which is consistent with local environment of U(IV) and U(VI) in phosphate minerals and in mononuclear complexes, as discussed in Morin et al. (2016) and Seder-colomina et al. (2015). In contrast, both U(VI) and U(IV) were mainly bound to

carboxyl group through mononuclear - monodentate complexes in our contaminated humus and organic rich soils samples, with a characteristic U-C distance at 3.3-3.4 Å (Figure IV. 2. 3; Table SI- IV. 2. 4).

IV. 2. A. 3. 6. Implications for U mobility in contaminated wetlands

The large contribution of U(IV)-phosphate minerals, especially ningyoite, to uranium speciation in the contaminated wetland soil studied raises issues on both the origin and the fate of such U(IV) minerals in contaminated environments. A few laboratory studies have reported the formation of ningyoite-like minerals *via* the bioreduction of poorly crystalline uranyl phosphate minerals (Khijniak et al., 2005; Rui et al., 2013) or *via* biostimulation by glycerol phosphate under anaerobic conditions (Newsome et al., 2015). Accordingly, one could infer that U(IV)-phosphates observed in the Ty Gallen contaminated wetland soil could originate from the reduction of aqueous U(VI) species or of U(VI)-phosphate minerals, under reducing conditions that typically establish below the water table level in wetland soils. Such reduction processes could have been locally enhanced by the presence of reducing environments around massive pyrite crystals likely inherited from the Ty Gallen ore deposit. The presence of fine-grained ningyoite in the investigated soil (Figure IV. 2. 4; Figure SI- IV. 2. 6-8) would also support such a hypothesis. However, ningyoite coating on massive pyrite grains (Figure IV. 2. 4; SI- IV. 2. 7) together with large lemontovite/vyacheslavite grains and rare uraninite grains (Figure SI- IV. 2. 6-8) occurred only in mine water deposit layers characterized by abundant smectite component (Figure SI- IV. 2. 2a), which rather suggests that these U(IV) minerals are inherited from the uranium ore and were transported to the wetland by mine water discharges.

A massive accumulation of U(VI) (1000 – 4500 mg/kg) was observed in organic-rich surface layers located at and above the water-table redox boundary, under the form of uranyl monodentate complexes bound to carboxyl and phosphoryl groups of humic substances and microbial biomass (Figure IV. 2. 2 & IV. 2. 3). Such an association of uranyl with organic matter is consistent with previous studies of U speciation in naturally U-rich peatlands and contaminated wetland soils (Regenspurg et al., 2010; Li et al., 2015; Mikutta et al., 2016). In the present study, given that U redox state rather depend on the water-table level (Figure IV. 2. 1) than on the nature of U host phases (Figure IV. 2. 2), we propose that such uranium accumulation is due to organic complexation of U(VI) released by oxidative dissolution of U(IV)-phosphate minerals at and above the water-table redox boundary. This explanation is

especially supported by the presence of minute amount of U(VI)-phosphate mineral in the mine water deposit layer located at the water table redox boundary and its disappearing to the benefit of U(VI)-organic complexes just above this redox boundary, i.e. C2-15 cm and C2-10cm sample in Figure IV. 2. 2. Such U remobilization due to water-table fluctuations is consistent with the results of Gilson et al. (2015) that showed U redistribution during a short drying and rewetting period in sandy wetland mesocosms.

The significant complexation of U(IV) by organic matter observed in all the samples below the water table redox boundary (Figure IV. 2. 2) likely result from the reduction of U(VI)-humus material, as illustrated by the C6-5cm sample. The presence of U(IV)-humus material in the deepest mine water deposit layers suggests past uranium redistribution before these layers were covered by more recent soil deposits. In contrast, it is important to note that the organic rich A1 and organic poor A2 soil layers located far below the present water-table are devoided of uranium contamination, i.e. samples C2-35/40/45 cm and C6-20/25/30/cm in Figure IV. 2. 2. This result strongly suggests that in the carbonate-free environment studied here, U was not remobilized from the U(IV)-phosphate minerals and U(IV)-humate complexes out from these deep layers. Thus, permanent waterlogging would have ensured reducing conditions, potentially leading to long-term U scavenging.

In summary, our study yields evidence for major redistribution of uranium *via* oxidative dissolution of U(IV)-phosphate minerals at and above the water-table, and subsequent reduction of U(VI) to U(IV)-organic complexes below the uranium redox boundary. To this regard, our results calls for evaluating the kinetic of such oxidation-reduction reactions, with respect to water-table fluctuation. Further research is therefore needed to evaluate *in situ* and *ex situ* the reactivity of U(IV) phosphates and mononuclear species in order to predict U mobility in such environments as a function of seasonal hydrological fluctuations.

ACKNOWLEDGEMENTS

Jean-Claude Boulliard is greatly acknowledged for having supplied mineral species samples from the IMPMC mineralogy collection. We are indebted to Imène Estève and Beatrice Doisneau for their help in the correlation of SEM-EDXS analyses with μ -XRF maps. We also acknowledge Ludovic Delbes for his help in XRD measurements and Rozimina Ibrahim for her help in samples preparation. We also thank Ms Moizan the site's owner for the access to the field. The authors thank Jean-Louis Hazemann for his help on the FAME-CRG beamline at ESRF and Ryan Davis for his help during measurements at the 11-2 SSRL Beamline. Portion of this research was carried out at the Stanford Synchrotron Radiation Light Source, a national user facility operated by Stanford University, and behalf of the US DOE Office of Basic Energy Sciences. This study was conducted within the framework of the IRSN/IMPMC collaborative research program number LS 20218/C151903-P150778. Lucie Stetten's PhD has been granted by Region Ile de France, DIM R2DS PhD grant number 2015-03.

Supporting Information

Redox fluctuations and organic complexation govern uranium redistribution from U(IV)-phosphate minerals in a mining-polluted wetland soil, Brittany, France

Lucie Stetten^{1,2}, Pascale Blanchart², Arnaud Mangeret², Pierre Lefebvre¹, Pierre Le Pape¹, Jessica Brest¹, Pauline Merrot¹, Anthony Julien², Olivier Proux³, Sam Webb⁴, John R. Bargar⁴, Charlotte Cazala², Guillaume Morin^{1,*}

¹ Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 CNRS-Sorbonne Université-IRD-MNHN, case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France

² Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, IRSN, PRP-DGE, 31 avenue de la Division Leclerc, 92262 Fontenay-aux-Roses, France

³ Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble (OSUG), UMR CNRS 832, Université Grenoble-Alpes, F-38041 Grenoble Cedex 9, France - BM30B/CRG-FAME, ESRF, Polygone scientifique Louis Néel, 71 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France.

⁴ Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL), SLAC National Accelerator National Laboratory, MS 69, 2575 Sand Hill Road, Menlo Park, CA 94025, USA

This file contains 18 pages, 8 figures and 5 tables.

- I. Site and sampling location
- II. Chemical and mineralogical characteristics of the soil cores
- III. Model compounds synthesis and characterization
- IV. XANES fitting results at the U L_{III}-edge
- V. EXAFS fitting results at the U L_{III}-edge
- VI. μ XRF and μ XAS results at the U L_{III}-edge
- VII. SEM-EDXS results

I. Site and sampling location

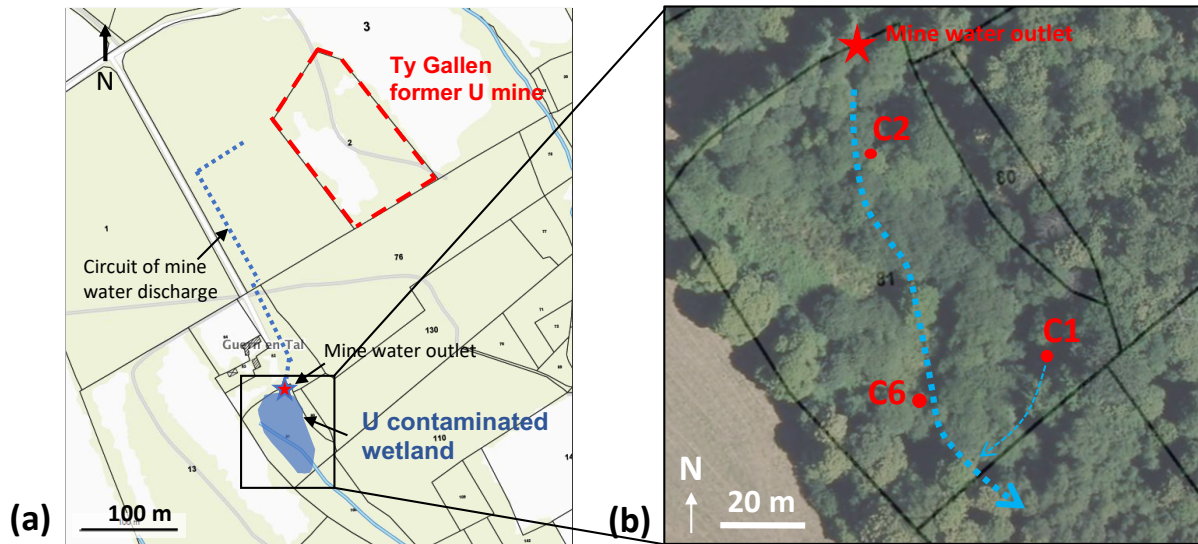


Figure SI- IV. 2. 1: Maps indicating (a) the location of the studied zone downstream of the former Ty Gallen mine and (b) the location of the three sampling cores indicated with red dots and the trajectory of sub-surface water from the site and from the uncontaminated source at C1 in blue dotted lines (IRSN, 2017; Aerial photograph from geoportail© <https://www.geoportail.gouv.fr/>).

II. Chemical and mineralogical characteristics of the soil cores

Table SI- IV. 2. 1. Chemical composition of the soil core samples determined by using ICP-AES^a and ICP-MS^b after acid digestion, energy-dispersive X ray fluorescence spectrometry^d and EMPA^c on pressed pellets. Relative uncertainties on the reported values are given for each column (see text). Total Carbon (TC) was determined by using carbon analyzer, with Total Inorganic Carbon being found negligible in all samples (see text). Qualitative smectite (Sm) content from XRD analysis, ranging from absence (-) to abundance (+++). Four types of layer are distinguished, based on TC and mineralogy: “humus layer” (O-type layer); “organo-mineral layers” (A1 and A2-type layers); and “mine water deposit” (MWD) (see text and Figures SI- IV. 2. 2a and SI- IV. 2. 2b).

Sample	Layer	TC	Sm	U ^{b,d}	Si ^c	Al ^a	Fe ^{a,d}	Mg ^a	K ^a	Na ^a	Ca ^a	P ^a	S ^a	Zr ^a	Mn ^a
	r	wt%		$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
		$\pm 10\%$		<10%	<20%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<7%
C1-0 cm	A1	20.8	-	22 ^b	22	3.1	0.7 ^a	0.14	1.0	0.56	0.22	0.11	0.17	0.004	0.004
C1-5 cm	A1	25.9	-	11 ^d	25	2.8	0.5 ^a	0.09	0.6	0.41	0.12	0.10	0.29	0.004	0.003
C1-10 cm	A2	8.3	-	35 ^b	25	5.8	0.6 ^a	0.17	1.9	1.1	0.16	0.09	0.12	0.008	0.005
C1-20 cm	A2	2.3	-	27 ^b	24	6.3	0.5 ^a	0.14	2.5	1.3	0.17	0.08	0.023	0.008	0.005
C1-25cm	-	-	-	25 ^d	26	-	0.7 ^d	-	-	-	-	-	-	-	-
C1-30cm	A2	7.1	-	34 ^b	25	5.6	0.4 ^a	0.13	2.1	1.1	0.15	0.08	0.086	0.008	0.004
C2-0 cm	O	30.5	-	3496 ^b	-	1.9	1.2 ^a	0.25	0.47	0.16	0.48	0.13	0.26	0.004	0.021
C2-5 cm	A1	25.2	+	4255 ^b	23	4.3	1.3 ^a	0.45	1.0	0.38	0.41	0.16	0.27	0.008	0.015
C2-10 cm	MWD	9.8	+++	3245 ^b	23	8.4	1.8 ^a	1.0	2.2	0.76	0.41	0.16	0.14	0.014	0.026
C2-15 cm	MWD	1.7	+++	1850 ^b	25	9.3	3.2 ^a	1.1	2.7	1.2	0.40	0.21	0.15	0.017	0.036
C2-20 cm	A2	3.1	-	124 ^d	25	6.4	0.8 ^a	0.26	2.5	1.5	0.35	0.14	0.12	0.011	0.014
C2-25 cm	A2	8.2	+	2155 ^b	24	8.0	1.3 ^a	0.66	2.1	0.98	0.32	0.14	0.095	0.015	0.016
C2-30 cm	MWD	7.4	+++	2255 ^b	25	8.4	1.5 ^a	0.79	2.3	0.99	0.36	0.16	0.097	0.016	0.020
C2-35 cm	A1	22.7	-	22 ^d	20	3.5	0.5 ^d	0.13	1.0	0.58	0.20	0.13	0.26	0.006	0.007
C2-40 cm	O	27.5	-	22 ^b	29	1.0	0.3 ^a	0.08	0.21	0.11	0.18	0.09	0.34	<LQ	0.004
C2-45cm	O	26.8	-	29 ^d	25		0.4 ^d								
C2-52cm	MWD	6.1	+++		27	8.1	1.4 ^a	0.70	2.2	1.04	0.33	0.15	0.10	0.015	1.8
C6-0 cm	A1	21.1	+	998 ^b	18	4.8	1.4 ^a	0.38	1.4	0.78	0.36	0.16	0.25	0.007	0.026
C6-5 cm	A1	24.7	+	1104 ^b	19	4.1	1.4 ^a	0.34	1.1	0.66	0.37	0.14	0.28	0.007	0.026
C6-10 cm	MWD	3.6	++	616 ^b	25	6.2	0.7 ^a	0.23	3.1	1.28	0.21	0.10	0.17	0.007	0.010
C6-15 cm	A1	18.2	-	28 ^b	23	3.8	0.7 ^a	0.19	0.80	0.46	0.15	0.11	0.22	0.009	0.007
C6-20 cm	A2	0.8	-	9 ^b	25	7.7	1.1 ^a	0.32	2.6	1.13	0.16	0.10	<LQ	0.011	0.010
C6-25 cm	A2	1.4	-	15 ^d	27	6.7	1.2 ^a	0.24	2.2	1.15	0.16	0.07	<LQ	0.01	0.009
C6-30 cm	A2	1.5	-	9 ^d	24	6.5	1.1 ^a	0.2	2.5	1.25	0.17	0.06	<LQ	0.01	0.008
C6-33 cm	MWD	14.6	++	1192 ^b	20	6.1	1.3 ^a	0.46	1.9	1.14	0.32	0.14	0.31	0.01	0.018
C6-38 cm	MWD	9.6	++	955 ^b	20	7.1	1.2 ^a	0.45	2.5	1.45	0.31	0.13	0.23	0.011	0.017

Notes : LQ : limit of quantification ;

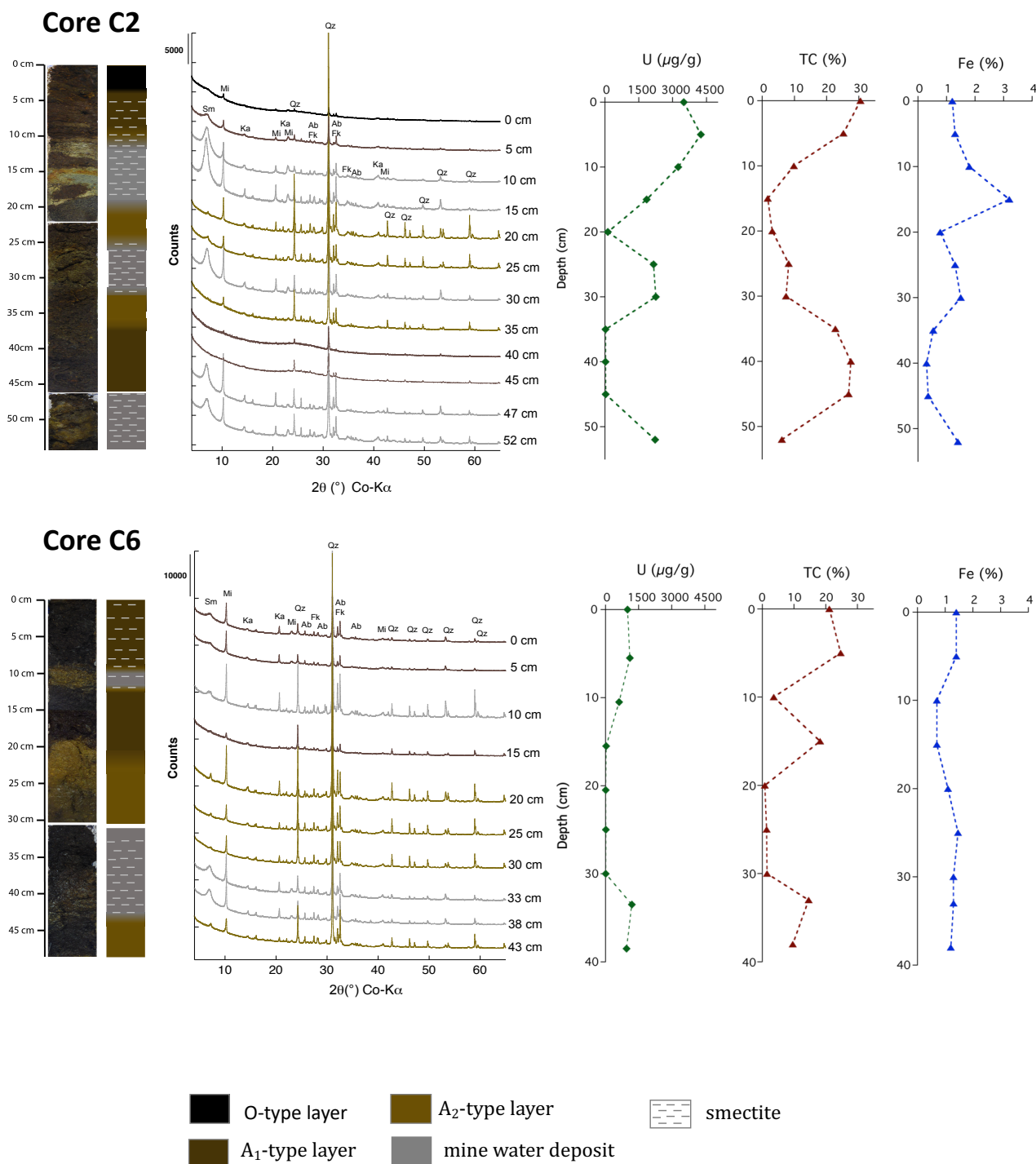


Figure SI- IV. 2. 2a. Pedo-lithology of the C2 and C6 soil core profiles. Left to right: Picture of the soil cores, schematic pedo-lithologic interpretation, powder X-ray diffraction patterns, and U, TC and Fe concentration profiles. Sm : smectite ; Ka : kaolinite ; Mi : mica ; Qz : quartz ; Ab : albite ; Fk : K-feldspar.

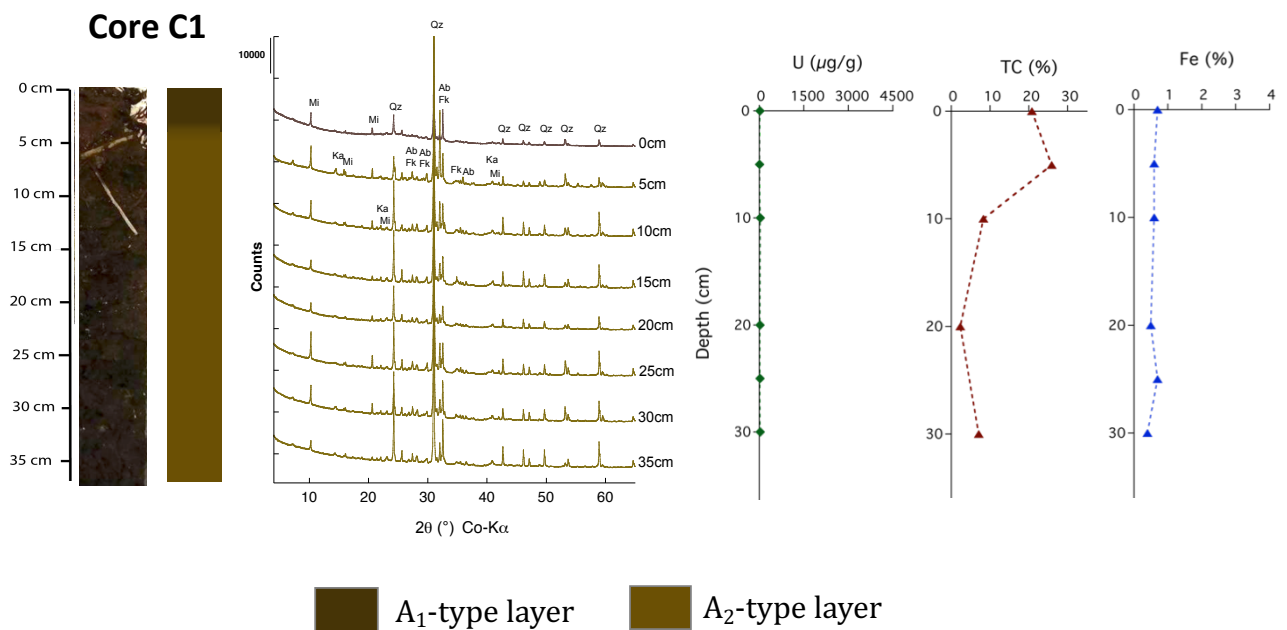


Figure SI- IV. 2. 2b. Pedo-lithology of the C1 soil core profile. Left to right: Picture of the soil core, schematic pedo-lithologic interpretation, powder X-ray diffraction patterns, and U, TC and Fe concentration profiles. Sm : smectite ; Ka : kaolinite ; Mi : mica ; Qz : quartz ; Ab : albite ; Fk : K-feldspar.

III. Model compounds synthesis and characterization

U(VI)-humic acid model compound: The U(VI)-humic acid sample was prepared by reacting 40 mg of purified peat humic acid (PPHA) from Suwanee River (IHSS) with 40 mL of a 10^{-4} M U(VI) nitrate solution at a final pH of 6.5. For this purpose, PPHA was first solubilized in 40 mL milli-Q H₂O at pH 8 under rotational shaking for 24 h. The PPHA solution was then adjusted to pH 3.5 using 0.1 M HCl. A volume of 2 mL of a 2.0 mM U(VI) nitrate solution at pH 1.5 was then added dropwise to the PPHA solution and the pH was adjusted to 6.5 using 0.2M NaOH. The solution was then stirred for 1 h before being evaporated at room temperature under vacuum to obtain the sample as a solid paste.

U(IV)-doped rhabdophane model compound: U(IV)-doped rhabdophane mineral model compound ($\text{Ca}_{0.01}\text{U}_{0.01}\text{La}_{0.98}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) was synthesized according to the protocol adapted from Roncal-Herrero et al. (2011) in an anaerobic glove box ($\text{O}_2 < 20\text{ppm}$) by mixing 10mL of an aqueous solution of 30mM LaCl_3 at $\text{pH} < 1$ with 660 μL of 6mM U(IV) solution, 381 μL of 10^{-2} M aqueous CaCl_2 solution and 3mL of 0,3M H_3PO_4 solution. Precipitation was obtained by rising the pH to 5 by adding 1M NaOH dropwise. The volume was then completed to 30mL with O_2 -free milli-Q water and the resulting suspension was heated to 80°C for 1:30 hours, and further gently stirred for 6 days at room temperature ($\sim 22^\circ\text{C}$). The solid was then centrifuged at 4500 rpm for 15 min to remove the supernatant solution, reacted with a 1M NaHCO_3 solution in order to remove sorbed U(IV) (Alessi et al., 2012), rinsed three times with O_2 -free deionized water, vacuum dried in the anaerobic glove box and stored under anoxic condition.

U(IV)-humus model compound: The U(IV)-humus sample was obtained by incubating 1g of the topsoil humus layer from the C2 core sampling site, with 1 mL of O_2 -free milli-Q water under anaerobic conditions for 20 days in a glass vial sealed by a butyl rubber stopper. After incubation, the solid was vacuum dried in the anaerobic glove box and stored under anoxic condition.

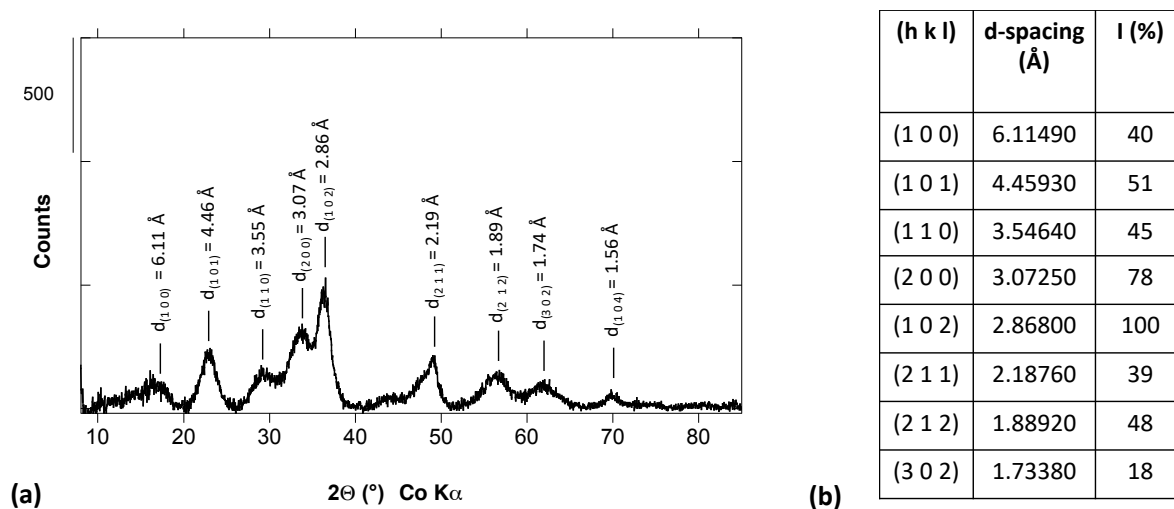


Figure SI- IV. 2. 3. (a) Background subtracted XRD powder pattern of the synthetic nanocrystalline U(IV)-doped rhabdophane model compound $(\text{Ca}_{0.01}\text{U}_{0.01}\text{La}_{0.98})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Data were collected in an anoxic chamber cell at the Co $K\alpha$ -radiation wavelength using a X'Pert Pro diffractometer equipped with an X'Celerator® solid state detector, using a 0.0167° 2θ step and counting 2 hours in continuous mode. (b) List of majors Bragg peaks of synthetic rhabdophane-(La) with chemical formula $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS file n°00-046-1439)

IV. XANES fitting results at the U L_{III}-edge

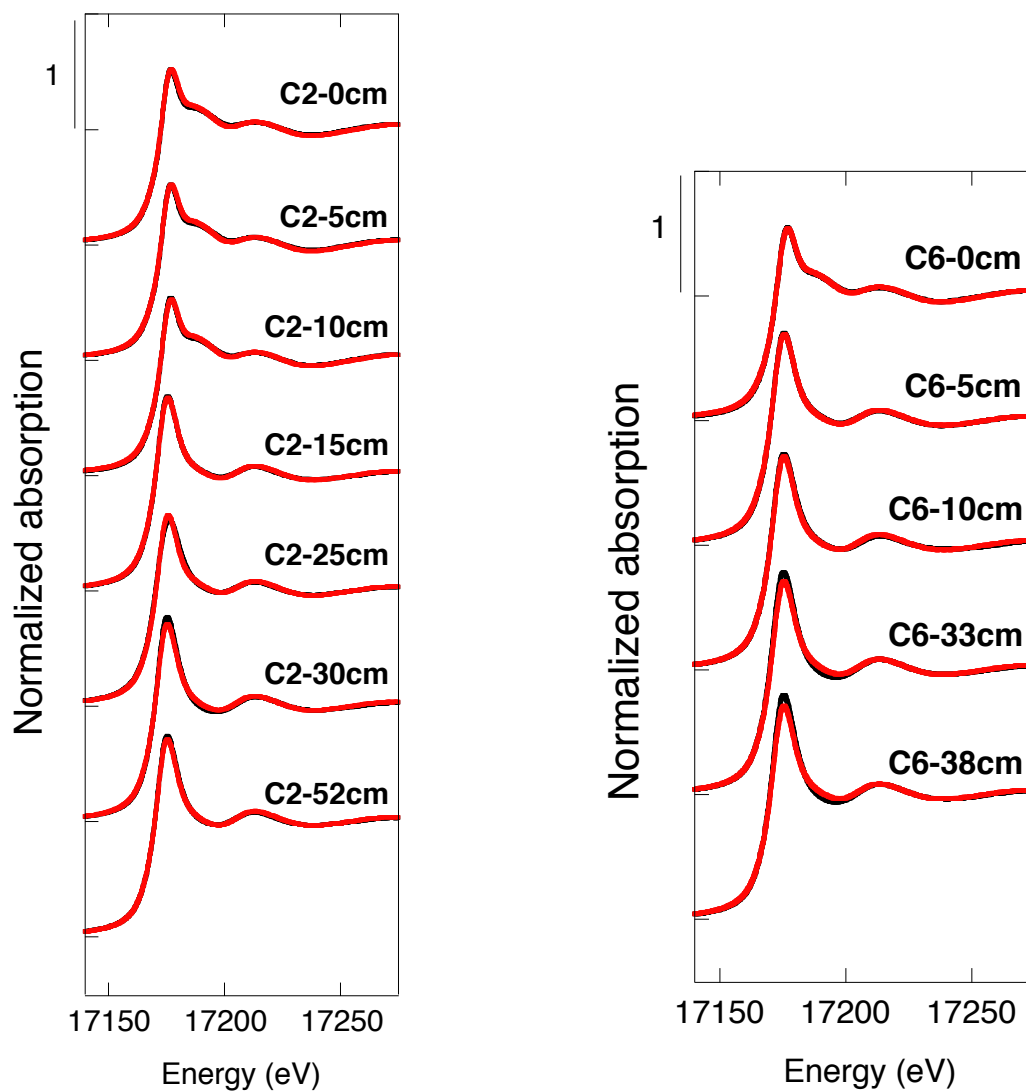


Figure SI- IV. 2. 4. LCF analysis of the U L_{III}-edge XANES spectra for core C2 and C6 with experimental and fit curves displayed in black and red lines respectively. The data are fit with linear combination of a synthetic U(VI)-humic acid model compound and an experimentally reduced organic-rich surface soil horizon « reduced humus » used as pure U(IV) model compound. The corresponding results are reported in Table SI-IV. 2. 2.

Table SI- IV. 2. 2: Results of LCF analyses for the U L_{III}-edge XANES spectra of bulk samples from the C2 and C6 cores. Results are expressed in percentage of the fitting components corresponding to experimental spectra of a synthetic U(VI)-humic acid model compound and an experimentally reduced organic-rich surface soil horizon « reduced humus » used as pure U(IV) model compound. Details of the synthesis procedures for each U(VI) and U (IV) model compound are given in the section above. Uncertainties on the fitting components are given under bracket and refer to the last digit. Corresponding experimental spectra and fit curves are displayed in Figure SI- IV. 2. 3.

Sample	U(VI)- humic acid	U(IV)-humus	Sum	R-factor 10 ⁻⁵	Chi ² _R 10 ⁻³
C2 core					
0	100 (1)	0 (0)	100	7.5	5.3
5	100 (1)	0 (0)	100	7.3	5.2
10	100 (10)	0 (10)	100	7.3	5.2
15	14 (6)	86 (6)	100	3.3	2.4
25	22 (13)	78 (13)	100	14	10
30	0 (1)	100 (0)	100	26	19
52	0 (1)	100 (0)	100	6.6	4.9
C6 core					
0	88 (8)	12 (8)	100	3.7	2.6
5	07 (5)	93 (5)	100	2.1	1.6
10	0 (1)	100 (0)	100	8.5	6.3
33	0 (10)	100 (10)	100	45	34
38	0 (53)	100 (53)	100	53	39

V. EXAFS fitting results at the U L_{III}-edge

Principal Component Analysis for LCF analyses of the U L_{III}-edge EXAFS spectra of soil samples from the C2 and C6 cores: Principal Component Analysis performed with the Sixpack code (Webb, 2005) indicated that the k^3 -weighted U L_{III}-edge EXAFS data of the soil samples could be reliably reconstructed using the three first spectral components that represented 97% of the variance of the dataset. Target transform analysis (Webb, 2005) suggested U(IV)-rhabdophane, U(IV)-humus, U(VI)-humic acid and U(VI)-biosorbed are the most relevant model compounds among our reference spectra database. Accordingly, the best fits of all the soil core samples were obtained using linear combinations of only two or three components among these four model compound spectra plus that of autunite, as detailed in the results and discussion section.

Table SI- IV. 2. 3: Results of LCF analyses of the U L_{III}-edge EXAFS spectra of soil samples from the C2 and C6 cores. Results are expressed in percentage of the fitting components corresponding to experimental spectra of synthetic U(VI)-humic acid, U(VI) biosorbed to microbial cells, and U(IV)-doped rhabdophane model compounds, an experimentally reduced organic-rich surface soil horizon « reduced humus » and a autunite Ca(UO₂)₂(PO₄)₂•11H₂O from the IMPMC collection. Details of the synthesis procedures for synthetic U(VI) and U(IV) model compound are given in the section above. Uncertainties on the fitting components are given under bracket and refer to the last digit. Corresponding experimental spectra and fit curves are displayed in Figure IV. 2. 2.

Sample	U(VI)- Humic acid	U(VI)- biosorbed	U(VI)- autunite	U(IV)- rhabdophane	U(IV)- humus	Sum	R- factor	Chi ² _R
								10 ⁻²
C2 core								
C2-0cm	37 (35)	63 (38)			-	100	2.3	1.9
C2-5cm	31 (21)	65(13)			8 (22)	104	3.1	1.5
C2-10cm	35 (38)	66 (42)			-	101	3.6	1.8
C2-15cm			15 (11)	55 (44)	40 (38)	110	4.3	2.1
C2-25cm	-	19 (18)		36 (47)	40 (46)	95	4.2	2.2
C2-30cm				56 (39)	44 (33)	100	2.1	1.6
C2-52cm				51 (42)	52 (35)	103	2.3	1.8
C6 core								
C6-0cm	48 (37)	45 (41)		-	-	93	2.5	1.7
C6-5cm		17(31)			76 (28)	93	2.5	2.9
C6-10cm				59 (45)	42 (38)	101	4.5	2.1
C6-33cm				37 (42)	58 (35)	95	4.1	1.8
C6-38cm				42 (39)	56 (33)	98	6.4	1.6

Table SI- IV. 2. 4. Shell-by-shell fitting results for U L_{III} -Edge EXAFS Data of selected model compounds including U(VI) Biosorbed, U(VI)-humate, U(VI)-autunite, U(IV)-rhabdophane, U(IV)-humus and of the C2-0cm and C6-0cm soil samples. Coordination number (N), interatomic distance (R), Debye–Waller parameter (σ) and energy offset (ΔE_0). Fit quality was estimated by a reduced χ_R^2 parameter of the following form: $\chi_R^2 = N_{ind}/[(N_{ind} - N_p) n \varepsilon^2] \sum (k^3(\chi(k)_{exp} - k^3(\chi(k)_{calc}))^2$, with $N_{ind} = (2\Delta k\Delta R)/\pi$, the number of independent parameters, N_p the number of free fit parameters, n the number of data points, ε the uncertainty on the experimental data. Uncertainty on each refined parameter was estimated as $3\chi_R\sqrt{\text{var}(p)}$ is given in parentheses. (*) Fixed parameter.

Sample	shell	$R(\text{\AA})$	N	$\sigma(\text{\AA})$	$\Delta E_0(\text{eV})$	χ_R^2
U(VI) – biosorbed	U – O	1.785(5)	2*	0.053(2)	0(2)	13
	U – O MS	3.58*	6*	-	-	
	U – O	2.36(2)	5*	0.123(8)	-	
	U – C	2.88(3)	2*	0.08(1)	-	
	U – P	3.59(2)	2*	-	-	
U(VI) – humate	U – O	1.782(5)	2*	0.050(2)	0(2)	7
	U – O MS	3.58*	6*	-	-	
	U – O	2.372(6)	5*	0.090(3)	-	
	U – C	2.9*	1*	0.06*	-	
	U – C	3.32(2)	2*	-	-	
U(VI) – autunite Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ •11H ₂ O	U – O	1.777(6)	2*	0.049(4)	-1(2)	24
	U – O MS	3.58*	6*	-	-	
	U – O	2.276(7)	5*	0.069(4)	-	
	U – P	3.61(2)	4*	0.06(1)	-	
	U – O – P	3.73(3)	12*	0.08(2)	-	
U(IV) – rhabdophane (Ca _{0.01} U _{0.01} La _{0.98})PO ₄ •H ₂ O	U – O	1.7(1)	0.2(1)	0.05*	-7.5(2)	32
	U – O	2.24(3)	4*	0.10(2)	-	
	U – O	2.39(5)	4*	0.10(2)	-	
	U – P	3.09(3)	2*	0.08(1)	-	
	U – P	3.68(1)	4*	0.14(4)	-	
	U – La	4.15(4)	4*	0.11(2)	-	
U(IV) - humus	U – O	1.72(2)	0.5(2)	0.04(3)	-4(4)	18
	U – O	2.22(6)	2.7(10)	-	-	
	U – O	2.37(2)	4.5(13)	-	-	
	U – O	2.5(1)	1.7(11)	-	-	
	U – P	3.03(2)	0.5(3)	-	-	
	U – C	3.44(4)	1*	-	-	
C2-0cm	U-O	1.770(4)	2*	0.046(3)	-2.0(13)	10
	U-O MS	3.58*	6*	-	-	
	U-O1	2.27(1)	2*	0.07(1)	-	
	U-O2	2.42(1)	3*	-	-	
	U-C	2.92(3)	2*	0.07(1)	-	
	U-C	3.21(4)	1.7(14)	-	-	
C6-0cm	U-P	3.55(3)	0.8(5)	-	-	13
	U-O	1.771(4)	2*	0.053(3)	-2.5(14)	
	U-O MS	3.58*	6*	-	-	
	U-O1	2.28(2)	2*	0.08(2)	-	
	U-O2	2.40(2)	3*	-	-	
	U-C	2.91(1)	2.0*	0.07(2)	-	
	U-C	3.29(6)	1.5(14)	-	-	
U-P	3.59(5)	0.5(5)	-	-		

VI. μ -XRF and μ -XANES results

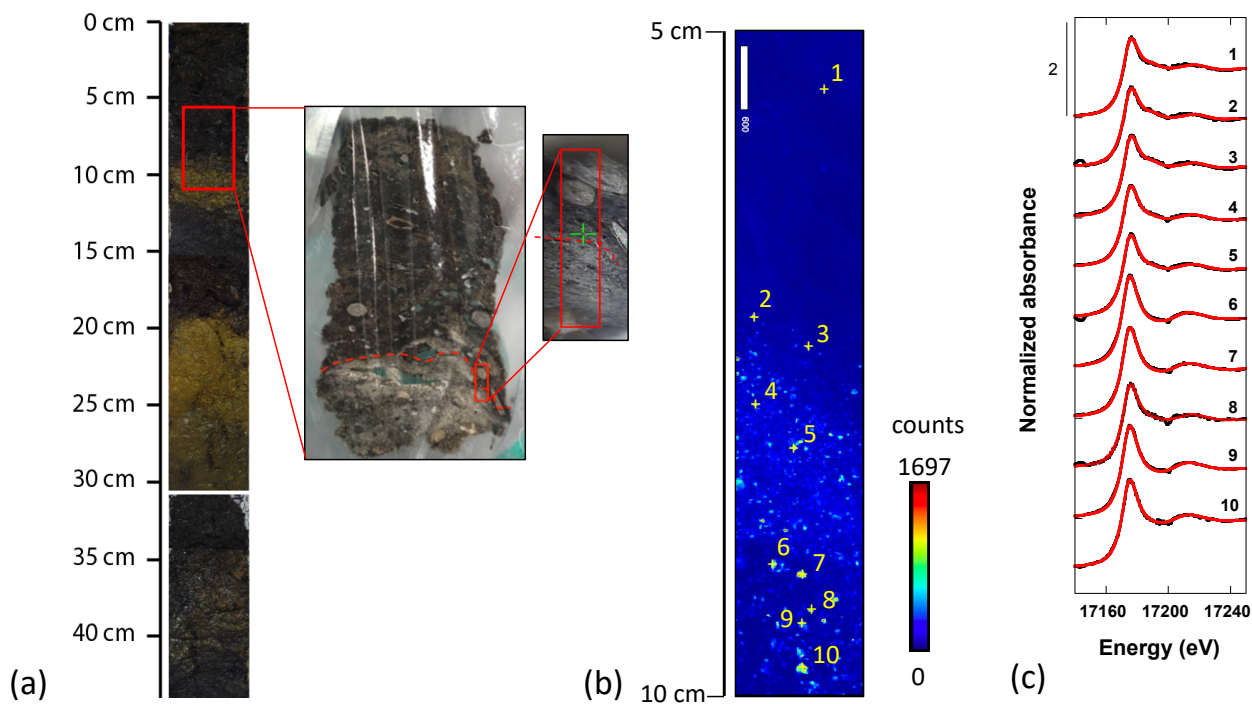


Figure SI- IV. 2. 5 : (a) Pictures of the C6_5-10cm polished section showing the localization of the μ -XRF mapping reported in Figure IV. 2. 3, (b) μ -XRF map with μ -XANES selected spots (red cross) and legend in counts on the U L_{III} fluorescence line and (c) μ -XANES spectra (black lines) of the selected spots with their respective LCF-fits (red lines). LCF fits were performed using U(VI)-humic acid and U(IV)-humus model compound spectra as U(VI) and U(IV) references. Fitted proportions of U(VI) and U(IV), R -factors and reduced χ^2 (χ^2_R) are reported in Table SI- IV. 2. 5.

Table SI- IV. 2. 5: Results of LCF μ -XANES analyses of the U L_{III} -edge spectra collected on selected spots of the μ -XRF map of the polished section of sample C6_5-10cm. Results are expressed in percentage of the fitting components corresponding to experimental spectra of a synthetic U(VI)-humic acid model compound and an experimentally reduced organic-rich surface soil horizon « reduced humus » used as pure U(IV) model compound. Uncertainties on fitting components are \pm 10%. Corresponding experimental spectra and LCF are displayed in Figure SI- IV. 2. 5.

Sample	U(VI)- Humic acid %	U(IV)- humus %	Sum (%)	ΔE_0	R-factor (10^{-4})	Chi^2_R (10^{-2})
Pt1	50 (12)	49 (12)	99	-0.04	1.7	1.3
Pt2	61 (20)	39 (20)	100	-0.15	6.0	4.6
Pt3	64 (13)	39 (13)	103	-0.13	2.0	1.6
Pt4	29 (12)	70 (12)	99	-0.10	1.5	1.1
Pt5	27 (22)	73 (23)	100	-0.15	5.7	4.4
Pt6	1 (2)	100 (0)	101	0.51	8.4	6.8
Pt7	2 (2)	100 (0)	102	0.61	8.8	7.1
Pt8	13 (20)	87 (20)	100	-0.24	6.47	5.0
Pt9	1 (2)	100 (0)	101	0.46	5.8	4.6
Pt10	0 (0)	98 (2)	98	0.40	6.1	4.6

VII. SEM-EDXS analyses of U-bearing minerals observed in the C6 and C2 cores

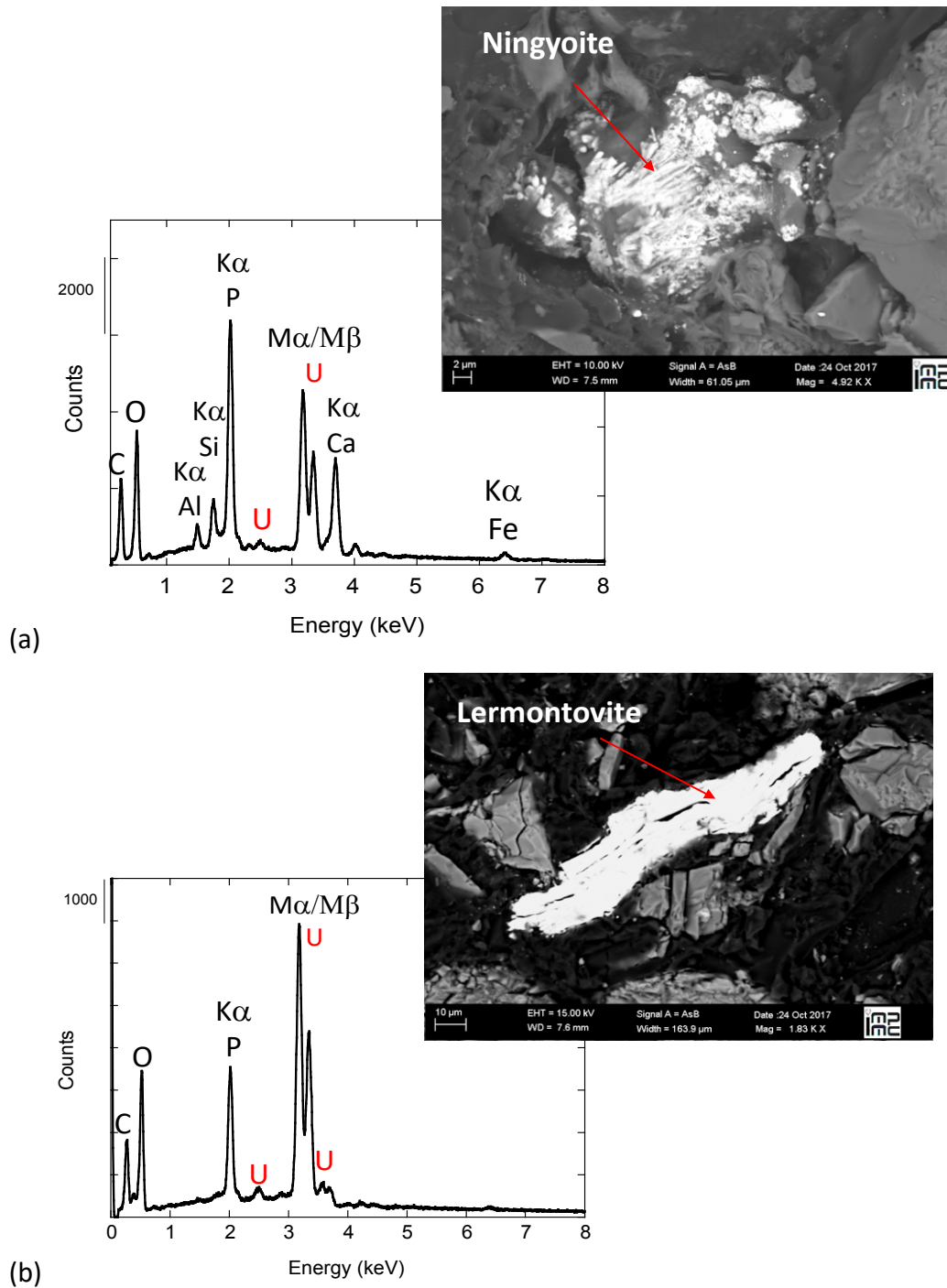


Figure SI- IV. 2. 6 : Backscattered electrons SEM image and SEM-EDXS analyses of U-bearing minerals observed in the polished section C6_5-10cm and interpreted as (a) a Ningyoite and (b) a Lermontovite mineral.

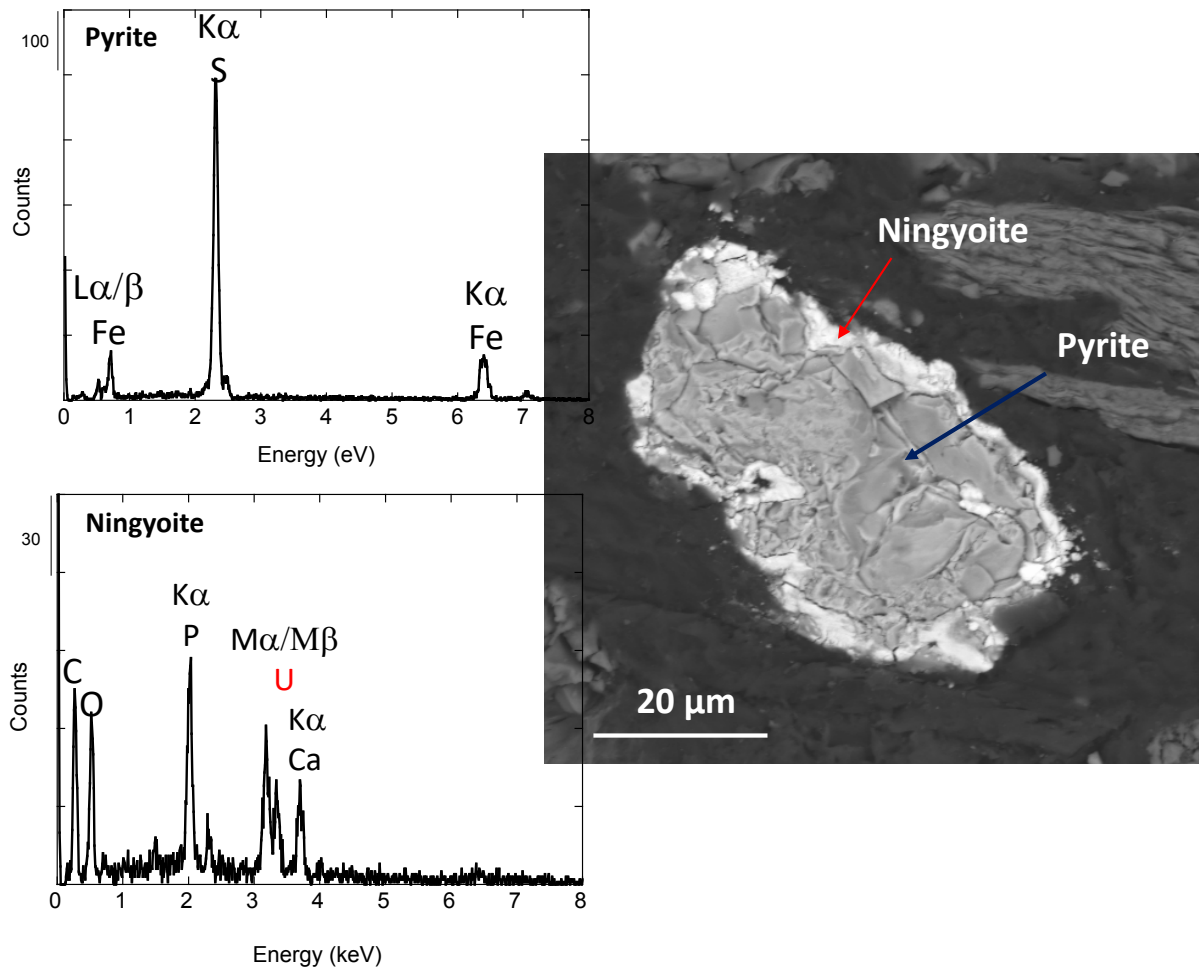


Figure SI- IV. 2. 7 : Backscattered electrons SEM image and SEM-EDXS analyses showing the association of a U-bearing mineral interpreted as ningyoite with massive pyrite grain, observed in the polished section C6_5-10cm

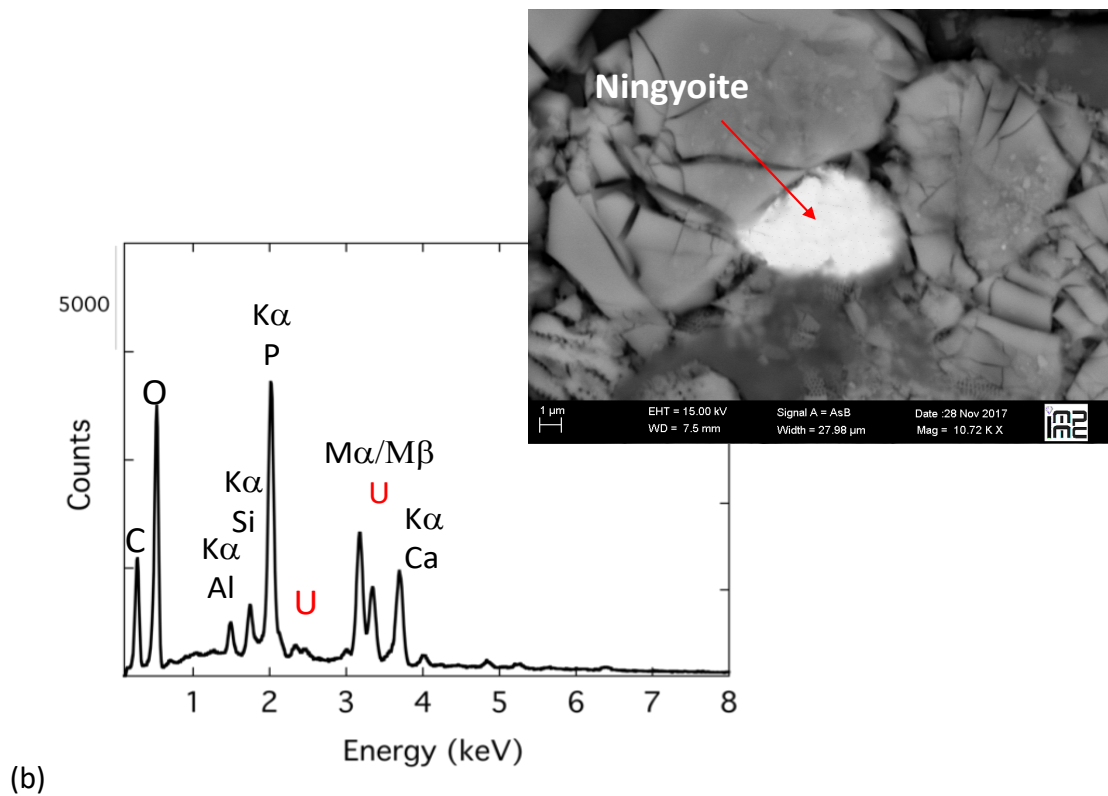
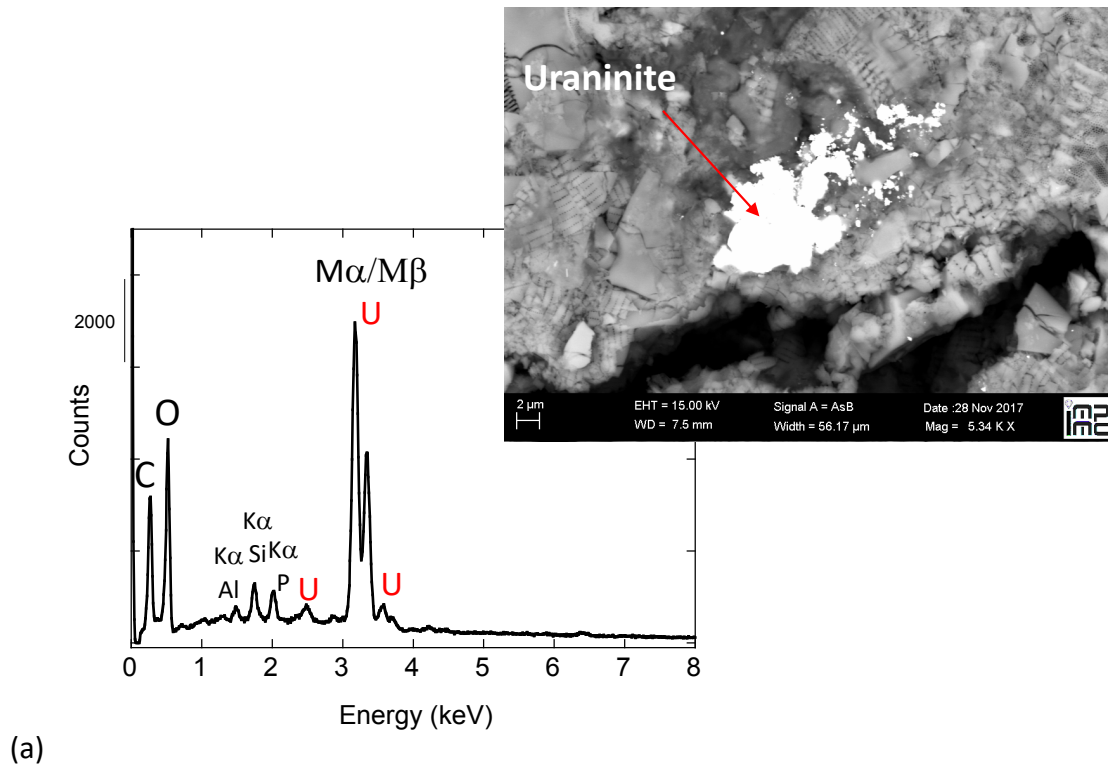


Figure SI- IV. 2. 8 : Backscattered electrons SEM image and SEM-EDXS analyses of U-bearing minerals observed in the polished sample C2_10-20cm and interpreted as (a) a uraninite and (b) a ningyoite.

IV. 2. B. Résultats supplémentaires : Mobilité de l'uranium dans les eaux porales et de « sub-surfaces ».

Compte tenu de la redistribution importante de l'uranium au niveau des profils de sol étudiés mise en évidence par les résultats de la spéciation de l'uranium dans la phase solide, une mobilité importante de l'uranium dans les eaux qui circulent au niveau de la zone humide est fortement suggérée. Afin d'évaluer le relargage de l'uranium et son transport en phase aqueuse, les concentrations en uranium dans les eaux porales anoxiques et les eaux de « sub-surface » oxiqes, prélevées dans la partie aval de la zone (Figure IV. 1. 2), ont été mesurées.

Les eaux porales présentent de fortes concentrations en uranium dissous ($<0.2\mu\text{m}$), allant de $24\ \mu\text{g.L}^{-1}$ à $77\ \mu\text{g.L}^{-1}$ bien que l'uranium soit sous forme U(IV) dans la phase solide du sol aux profondeurs étudiées (Figure IV. 2. 5). Ces résultats confirment la mobilité certaine de l'uranium dans la zone. Ils appellent également à identifier les processus responsables d'une remobilisation de l'uranium en conditions anoxiques.

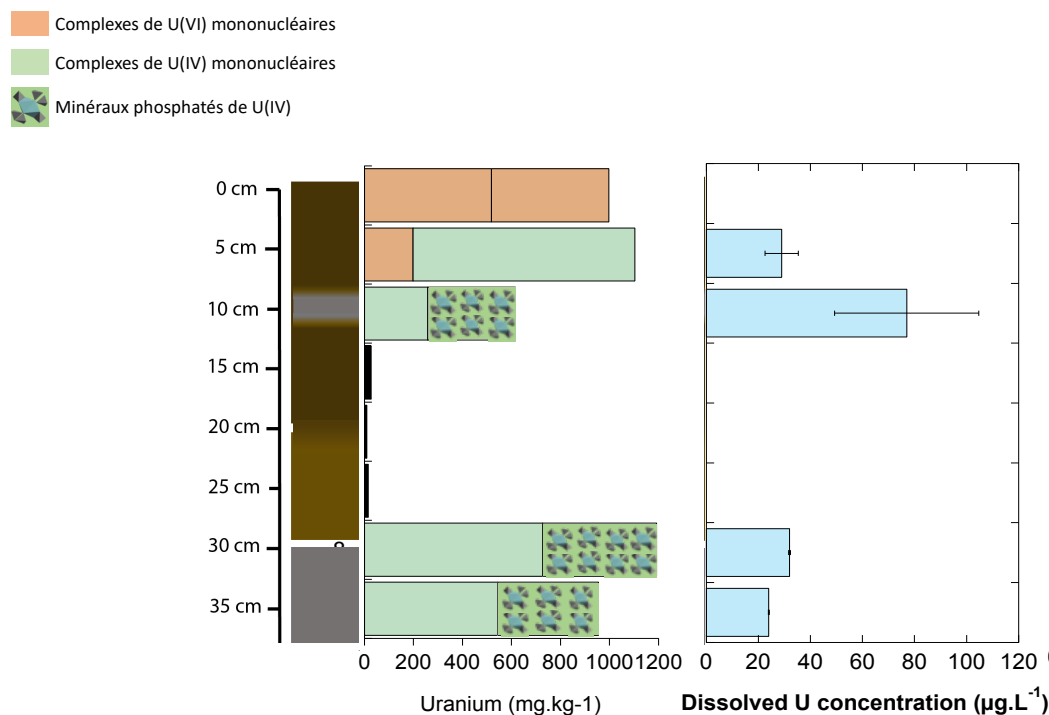


Figure IV. 2. 5 : Concentrations en uranium des eaux porales prélevées *in situ* et *ex-situ* au niveau de la carotte C6 (Figure IV. 1. 2) en regard de la spéciation de l'uranium pour cette même carotte. L'absence de données entre 15 et 30 cm de profondeur est liée à l'absence d'eaux porales extraites par les rhizomes. Les barres d'erreurs correspondent aux écarts-types calculés pour les répliqués des prélèvements.

De plus, les concentrations en uranium dans les eaux filtrées à 0.45 μm sont significativement plus élevées que les concentrations en uranium dans eaux filtrées à 0.22 μm (Tableau IV.2.1), notamment pour le prélèvement 2, situé à l'endroit où les eaux porales *in-situ* de la couche de surface organique ont été prélevées (0-5 cm de profondeur) (Figure IV. 1. 3b). Les concentrations en carbone organique dissous de ces mêmes échantillons, montrent la même tendance (Tableau IV.2.1), témoignant de la présence de colloïdes organiques. La corrélation entre la diminution des concentrations en uranium dissous et en carbone organique dissous pour les eaux filtrées à 0.45 et 0.22 μm suggèrent donc fortement la présence d'uranium mobile sous forme colloïdale organique.

Tableau IV. 2. 1 : pH, carbone organique dissous et concentrations en uranium dans les eaux porales et les eaux de « sub-surfaces » prélevées et filtrées à 0.45 μm et 0.2 μm au niveau de la carotte C6 (Figure IV. 1. 2 et Figure IV. 1. 3b).

Sample	pH	DOC mg.L ⁻¹	U $\mu\text{g.g}^{-1}$
Eaux porales			
Filtrées à 0.2 μm			
C6-5cm	6.3	31	29
C6-10cm	6.2	23.5	77
C6-33cm	5.9	18.4	32
C6-38cm	5.7	19.6	24
Eaux de sub-surfaces			
Prélèvement 1 Filtré à 0.45 μm	6.1	23.4	73
Prélèvement 1 Filtré à 0.2 μm	6.1	20.8	61
Prélèvement 2 Filtré à 0.45 μm	6.5	23.6	127
Prélèvement 2 Filtré à 0.2 μm	6.5	14.7	30

Nos résultats suggèrent donc une remobilisation de l'uranium en condition réductrice sous forme organique dissoute et colloïdale. Ceci est en accord avec plusieurs études qui montrent un important relargage de carbone organique dissous en condition réductrices (Grybos et al., 2009 ; Seder-Colomina et al., 2018) pouvant contribuer à la solubilisation de l'uranium *via* sa complexation à la fraction dissoute et colloïdale (Seder-Colomina et al., 2018 ; Grybos et al., 2007). Nos résultats corroborent également l'étude de Wang et al. (2013) qui montre la présence de colloïdes organiques de U(IV) mobiles dans les eaux porales d'une zone humide.

Dans les milieux riches en matières organiques tel que les zones humides et les tourbières où règne des conditions réductrices, il apparaît donc indispensable de prendre en compte la fraction colloïdale de l'uranium pouvant fortement contribuer aux transferts d'uranium dans ces systèmes.

IV. 2. C. Résultats majeurs et conclusions

L'évolution du degré d'oxydation de l'uranium le long des profils de sol a permis de mettre en évidence la réduction de U(VI) en U(IV), à l'interface zone vadose/zone saturée (Figure IV. 2. 1). La spectroscopie EXAFS combinée à des analyses μ -XANES et MEB-EDXS a permis de mettre en évidence la présence de minéraux phosphatés de U(IV) de type ningyoïte $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et lermontovite $\text{U}(\text{PO}_4)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ principalement dans les couches impactées par le dépôt de matériel contaminé issu des eaux d'exhaures (Figures IV. 2. 2/4 et Figures SI. 4. 2. 6/7/8). Dans ces niveaux, une fraction de l'uranium est également présente sous forme de complexes phosphatés et carboxylés de U(IV) (Figure IV. 2. 2). A l'inverse, dans les couches de surface au-dessus du front redox, caractérisées comme des couches de type humus et organo-minérales, une forte accumulation en uranium est observée, allant jusqu'à 4500 mg.kg^{-1} , sous forme de complexes de U(VI) adsorbés (Figure IV. 2. 2).

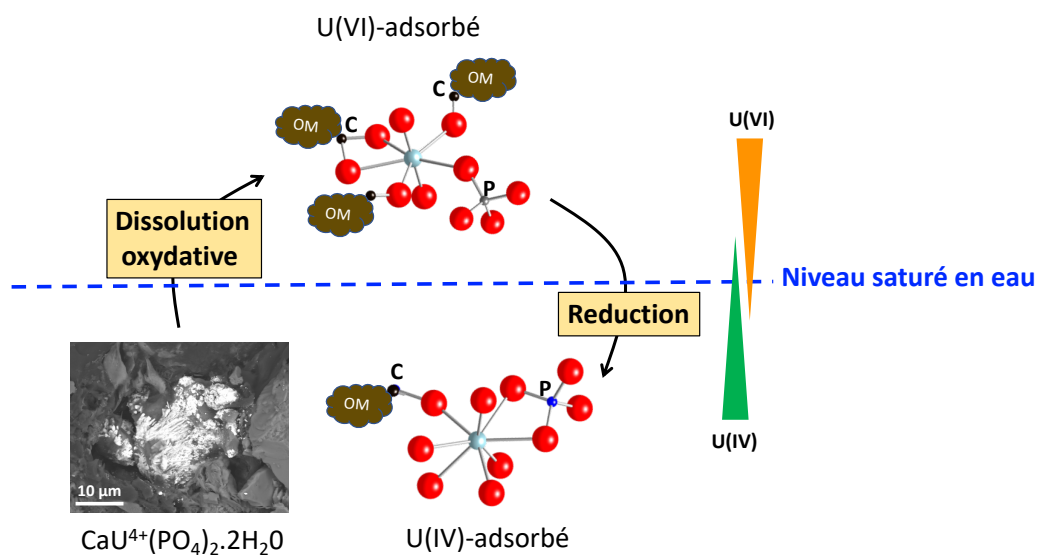


Figure IV. 2. 6. Schéma illustrant les mécanismes de redistribution de l'uranium à l'interface zone vadose/zone saturée.

Ces résultats suggèrent une redistribution importante de l'uranium au niveau du front redox, résultant des variations des conditions réductrices et oxydantes du système, engendrées par les fluctuations du niveau d'eau. En effet, lors des périodes d'assèchement du sol, les minéraux de U(IV), probablement hérités des dépôts des eaux d'exhaure, sont réoxydés. Une fois le sol de nouveau saturé en eau, ces minéraux peuvent potentiellement être soumis à des processus de dissolution conduisant au relargage d'uranium dans le milieu aqueux. Toutefois, la présence de nombreux ligands organiques permettrait son immobilisation secondaire *via* son adsorption à la matière organique engendrant une accumulation importante au niveau des couches de sols organiques (Figure IV. 2. 6). Une fois les conditions réductrices mises en place, ces complexes de U(VI) pourraient être réduits pour former des complexes organiques de U(IV) (Figure IV. 2. 6). Il apparaît donc essentiel d'évaluer le comportement géochimique des phosphates de U(IV) et des phases de U(IV) mononucléaires au cours des cycles redox et notamment d'évaluer les cinétiques d'oxydation et réduction de l'uranium au regard des fluctuations saisonnières, dans des conditions environnementales pertinentes. C'est ce que nous avons entrepris au travers d'expériences d'incubations des sols dans le chapitre V.

A ce stade de l'étude, nos résultats témoignent d'ores et déjà d'un contrôle important des cycles redox sur la mobilité de l'uranium. La surveillance des milieux contaminés en uranium et soumis à de telles fluctuations semble donc primordiale compte tenu des potentiels relargages importants d'uranium. De plus, nos observations mettent également en évidence l'importance de la matière organique dans le contrôle de la mobilité de l'uranium, aussi bien *via* des processus d'adsorption permettant l'immobilisation de l'uranium même en conditions oxydantes que *via* la solubilisation de la matière organique engendrant la remobilisation de l'uranium en conditions réductrices. Ce dernier mécanisme favorisant le relargage à long terme de l'uranium dans les environnements réducteurs riches en matières organiques.

Chapitre V

Réactivité des espèces de U(IV) soumises à des fluctuations redox

Chapitre V : Réactivité des espèces de U(IV) soumises à des fluctuations redox

Contexte de l'étude

Les milieux anoxiques, tel que les sédiments lacustres et les zones humides sont des environnements où règnent des conditions réductrices propices au piégeage de l'uranium sous sa forme réduite. Les chapitres précédents de ce travail de thèse nous ont permis de montrer que les espèces de U(IV) de type minéraux phosphatés et complexes mononucléaires adsorbés peuvent être largement prédominantes sur l'uraninite dans ces milieux (Morin et al., 2016; Stetten et al., 2018 ; Stetten et al., *submitted*). De plus, ces environnements peuvent être sujets à d'importantes perturbations pouvant fortement influencer le comportement redox et la mobilité de l'uranium. La stabilité et la réactivité des phases cristallines de U(IV) comme l'uraninite ont été assez bien documentées. En revanche, la réactivité des espèces autre que l'uraninite n'a fait l'objet que de peu d'études, bien qu'elles semblent avoir un rôle important dans le contrôle de la mobilité de l'uranium dans les milieux naturels. Sur la base de l'analyse de systèmes simplifiés en laboratoire, ces phases sont en outre considérées comme potentiellement plus labiles, surtout en présence de carbonates (Alessi et al., 2012).

V. 1. Cas des sédiments lacustres

Pour le cas des sédiments lacustres, les conditions réductrices propices à l'immobilisation de l'uranium peuvent être perturbées en cas de curage des sédiments, ayant lieu lorsque les concentrations en uranium atteignent des valeurs trop élevées. Dans le cas des sédiments lacustres, une valeur de référence est fixée à 3700 Bq.kg⁻¹ (IRSN, 2015 ;GEP, 2010). Lorsque celle-ci est atteinte, les sédiments sont donc curés et le plus souvent stockés au niveau d'installations à ciel ouvert. Ces conditions oxydantes sont alors susceptibles d'engendrer une réoxydation des phases porteuses de U(IV) facilitant la remobilisation de l'uranium sous forme aqueuse, surtout si celles-ci sont présentes sous des formes non cristallines.

L'influence des carbonates et des conditions redox sur la remobilisation de U(IV) mononucléaire dans les sédiments lacustres du Lac de Saint Clément a pu être évaluée dans le cadre du postdoctorat de Marina Seder-Colomina et pour lequel j'ai participé principalement *via* le prélèvement d'échantillons de sédiments et l'acquisition de données XANES et EXAFS

au seuil L_{III} de U et au seuil K de Fe. Dans cette étude, l'influence de l'oxygénation et de la présence de carbonates a été étudié *via* des incubations des sédiments du lac de Saint Clément ayant pour but de mimer les opérations de dragage et le stockage en surface des sédiments enrichis en uranium. Les résultats principaux de cette étude montrent que les complexes mononucléaires de U(IV) peuvent être facilement remobilisés en présence de carbonates, indépendamment des conditions redox, dès que les concentrations en carbonates dissous sont suffisantes. Dans les expériences menées par Seder-Colomina et al. (2018), environ 40% de l'uranium total est remis en solution après 8 jour d'incubation, en condition oxydante et en condition anoxique, en présence de 0.01M de HCO_3^- à un pH de 8,5. La remobilisation atteint 60-80% de l'uranium total dans des conditions plus alcalines (0.05 M HCO_3^- et pH 9,5). La modélisation thermodynamique confirme la complexation de U(VI) par les carbonates, processus bien connu pour augmenter la solubilité des espèces de U(VI) (Clark et al., 1995, Bernhard et al., 2001, Zheng et al., 2003, Philipps et al., 1995), qui peut également favoriser le processus de dissolution oxydative de U(IV), provoquant la remobilisation de l'uranium même en condition réductrice. Ce processus a été initialement décrit dans des expériences de laboratoire avec des uraninites biogéniques et non-biogéniques (Ulrich et al., 2008, 2009). Les expériences réalisées par Seder-Colomina et al. (2018) en présence de carbonates sont à des pH relativement alcalins, peu représentatifs des conditions naturelles. Toutefois, elles permettent bien d'appréhender les processus de remobilisation de l'uranium susceptibles de se produire, y compris en anoxie, dans des sites de stockages affectés par la lixiviation du béton ou la présence de minéraux carbonatés. En outre, elles permettent de comprendre les processus qui facilitent la mise en solution de U(VI) et limitent sa réduction, à des pH plus faibles, en présence de carbonates, comme c'est le cas dans les eaux interstitielles des sédiments lacustres (Stetten et al., 2018). En l'absence de carbonates, à pH 6,5, les expériences de Seder-Colomina et al. (2018) montrent une remobilisation beaucoup plus faible de l'uranium (0,6 % et 0,8 % de U total, respectivement en milieu anoxique et en oxydant) gouvernée très majoritairement par la complexation de U(IV) par le carbone organique dissous en milieu anoxique.

Ce contexte riche en matière organique et exempt de carbonates est plus représentatif de celui que nous avons rencontré dans les sols hydromorphes des zones humides. Cependant, les concentrations en uranium sont beaucoup plus élevées ($< 4500 \text{ mg.kg}^{-1}$ de U) et le pH est plus acide (pH ~ 6) dans les sols de Ty Gallen que dans les sédiments du lac de Saint Clément ($< 300 \text{ mg.kg}^{-1}$ de U ; pH ~ 7).

V. 2. Cas des sols hydromorphes

Dans les zones humides, des changements des conditions redox du système peuvent avoir lieu lors des fluctuations hydrologiques, le plus souvent saisonnières. Des périodes d'assèchement du sol et de réoxygénation se produisent régulièrement, suivies de périodes d'inondation, propices à l'établissement de conditions réductrices. Ces environnements sont donc des milieux soumis en permanence à des cycles redox pouvant potentiellement influencer la mobilité de l'uranium, surtout si celui-ci est présent sous des formes labiles.

Dans le cadre de mon travail de thèse, la réactivité géochimique des complexes mononucléaires de U(IV) et des minéraux phosphatés de U(IV) observés dans les sols de Ty Gallen a été évaluée *via* des incubations d'échantillons de sols en conditions oxiques et anoxiques. Ces expériences avaient pour objectif de mimer un cycle d'assèchement-inondation du sol, visant à reproduire des variations des conditions redox du système. En effet, lors d'une période d'assèchement, lorsque le niveau d'eau baisse, la pénétration de l'O₂ dans le milieu peut engendrer la réoxydation des phases de U(IV). Une question importante est le devenir de ces phases réoxydées lorsque le niveau d'eau remonte et qu'elles se retrouvent de nouveau immergées, dans des conditions propices à la dissolution de U(VI) mais également à sa réduction et donc à son immobilisation.

Les objectifs principaux de cette étude étaient :

- Évaluer les changements redox et les transformations à l'échelle moléculaire des phases mononucléaires de U(IV) et des minéraux phosphatés de U(IV), lorsque ceux-ci sont soumis à une période d'assèchement et d'oxygénation.
- Évaluer les changements redox et les transformations à l'échelle moléculaire des phases mononucléaires et des minéraux phosphatés, lorsque ceux-ci sont soumis à une période d'inondation et de réduction.
- Évaluer le potentiel relargage et la redistribution de l'uranium à la suite d'un cycle redox oxydation-réduction.

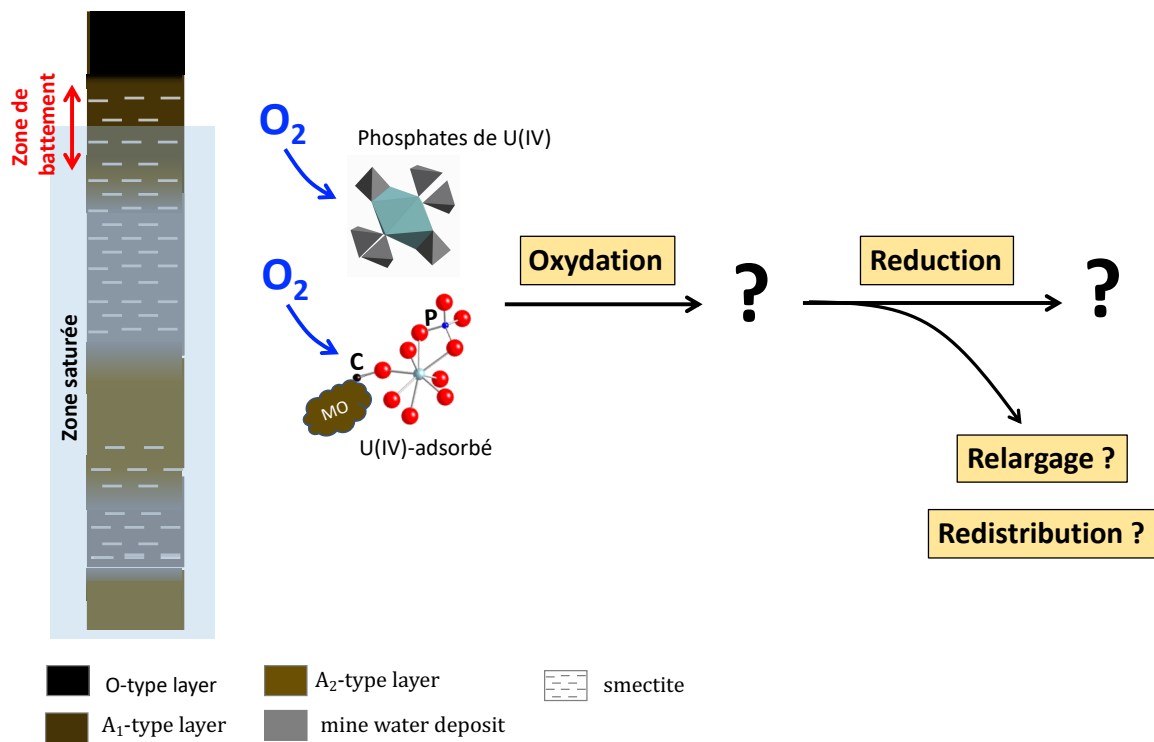


Figure V. 2. 1 : Schéma illustrant les enjeux et objectifs des expériences d'incubations des échantillons de sol, en condition oxygène et anoxique.

L'ensemble des résultats obtenus sont présentés sous la forme d'un article scientifique « *Reactivity of U(IV)-phosphates minerals and mononuclear U(VI)/U(IV) in a wetland soil under redox cycling* » destiné à être soumis à *Journal of Hazardous Materials*. Ils ont permis d'appréhender la mobilité de l'uranium suite à des perturbations redox, ce qui nous a permis de confirmer les hypothèses que nous avons émises dans l'article précédent, Stetten et al. *submitted*, quant aux mécanismes de remobilisation de l'uranium au niveau de cette zone. De manière plus générale ils ont permis d'apporter des connaissances sur les facteurs qui contrôlent la mobilité de l'uranium dans les systèmes riches en matière organique soumis à des variations importantes des conditions redox.

V. 2. A. Article: Reactivity of U(IV)-phosphates minerals and mononuclear U(VI) and U(IV) in a wetland soil under redox cycling

Lucie Stetten^{1,2}, Pascale Blanchart², Arnaud Mangeret², Jessica Brest¹, Pauline Merrot¹, Pierre Le Pape¹, Anthony Julien², John R. Bargar³, Charlotte Cazala²,
Guillaume Morin^{1,*}

¹ Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 CNRS-Sorbonne Université-IRD-MNHN, case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France

² Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, IRSN, 31 avenue de la Division Leclerc, 92262 Fontenay-aux-Roses, France

³ Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL), SLAC National Accelerator National Laboratory, MS 69, 2575 Sand Hill Road, Menlo Park, CA 94025, USA

To be submitted to *Journal of hazardous materials*

* Corresponding author: Lucie Stetten E-mail: luciestetten@gmail.com

ABSTRACT

Wetland soils are known to accumulate U because of their reducing conditions and high organic carbon content propitious to U immobilization. However, such environments are subject to hydrological fluctuations that could strongly impact the redox behavior of U and enhance U release especially if it is under non-crystalline forms. Our previous study on U speciation in a highly contaminated wetland soil has suggested a major role of water-table redox fluctuation in the redistribution of U from U(IV)-phosphate minerals to U(VI) and U(IV) mononuclear species. In this study, we aimed at directly investigating the reactivity of mononuclear U(IV) and U(VI) and of U(IV)-minerals (ningyoite and lermontovite) under redox cycling *via* incubations of wetland soil samples mimicking a dry or a flooding period. LCF-XANES and EXAFS results showed the total oxidation/reduction of U(IV)/U(VI)-mononuclear species after 20 days of oxic/anoxic incubation whereas U-phosphate minerals appear to be partly oxidized/reduced. Comparison with sterilized incubations demonstrated that U(VI) reduction is largely driven by biotic reactions. After anoxic incubation simulating soil submersion, μ -XRF mapping combined with SEM-EDXS analyses suggested partial dissolution of oxidized ningyoite, while autunite is suspected to be reduced into lermontovite. The release of U is limited by rapid adsorption into the soil matrix and re-reduction into mononuclear U(IV). Altogether, these results revealed an important reactivity of both mononuclear and mineral U species under redox cycling, leading to the release of U *via* oxidative dissolution of U-bearing minerals. Analysis of incubation waters under anoxic conditions showed that the large release of dissolved organic carbon enhances the solubilization of mononuclear U species and the dissolution of oxidized U phosphate minerals, which raises important environmental concern on the potential long-term release of U in seasonally saturated contaminated environments.

V. 2. A. 1. INTRODUCTION

U naturally occurs in continental crust at an average concentration of 2.7 ppm (Taylor, 1964) and could accumulate in plutonic and sedimentary rocks mainly *via* reductive and precipitation processes, leading to the formation of economically exploited uranium deposits (Cuney, 2009). Uranium mining operations and mine wastes dissemination can have locally raised U concentrations in surrounding environments. For instance, U concentrations exceeding the geochemical background were found in aquifer sediments (Campbell et al. 2012), lacustrine sediments (Stetten et al. 2018), soils (Cuvier et al. 2016) and wetlands (Wang et al. 2013,2014) in the vicinity of former uranium mining sites. The presence of this element in such contaminated environments may threaten their ecological quality and health due to the chemical and radiological toxicity of this radionuclide (Brugge et al. 2005), which needs further evaluation of its long-term mobility and fate.

In sub-surface environments U mobility is mainly governed by its oxidation state. U(VI) generally occurs as mobile uranyl UO_2^{2+} species that can form a variety of aqueous complexes (Langmuir, 1997; Langmuir, 1978; Stewart et al., 2010; Bednar et al., 2007). To the opposite, U(IV) is favored in reduced environments and is considered less mobile since it can form sparingly soluble minerals such as uraninite (Bargar et al. 2008) and U(IV)-phosphates minerals (Newsome et al. 2015a). However, reduction of U(VI) in the presence of a variety of organic and inorganic ligands often leads to the formation of mononuclear U(IV) species (Bernier-Latmani et al., 2010; Alessi et al., 2014a) that have been recognized as significant U species in sediments aquifers (Bargar et al., 2013), lake sediment (Morin et al., 2016; Stetten et al., 2018), wetlands (Mikutta et al., 2016) as well as U-deposits (Bhattacharyya et al., 2017).

Because of the reducing conditions developing in flooded organic rich wetlands, these media are generally considered as being able to naturally attenuate U concentration of mine waters exhausts and to limit U dispersion nearby U mining sites. However, the long-term fate of U in such environment remain unclear. Indeed, U species identified in wetlands are mainly non-crystalline species (Schöner et al., 2009) such as mononuclear U(VI) and U(IV) complexes bound to organic matter (Mikutta et al., 2016, Li et al., 2015) which are considered to be less stable than crystalline ones and are easily remobilizable in the presence of carbonates (Alessi et al., 2012, Seder-Colomina et al., 2018). U(IV) mobility has been also observed under

reducing conditions in contaminated wetlands, which has been explained by the formation of organic colloids (Wang et al., 2013). In addition, such environments exhibit intermittent reducing conditions due to hydrological fluctuations that could strongly impact the stability of U(IV) species. Few studies examined the reactivity of non-uraninite species under oxidizing conditions showing that mononuclear U(IV) species are easily reoxidable and remobilizable (Cerrato et al., 2013, Newsome et al., 2015ab). Laboratory experiments combined with geochemical modeling also showed that reactivity and remobilization of sorbed U(IV) species strongly depend on the presence of ligands carbonates, U(IV) being oxidized and released in solution even under anoxic conditions (Seder-Colomina et al., 2018). In addition, U(IV)-phosphates minerals have been recently showed to be important U hosts in natural anoxic environments (Morin et al., 2016) and as products of microbial U(VI) reduction (Rui et al., 2013; Newsome et al., 2015a). The reactivity of these phases under varying redox conditions is still scarcely documented and remains debated. For instance, Latta et al. (2016) reported that the oxidation of a synthetic amorphous U(IV)-phosphate resulted in the formation of a low-solubility U(VI)-phosphate phase. In contrast, oxidation of a ningyoite-like mineral (ideal formula $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) has been shown to led to significant U remobilization (Newsome et al., 2015a). To this regard, the reactivity of U(IV)-phosphate minerals such as ningyoite needs to be detailed.

To our knowledge, laboratory studies have not yet investigated molecular environment changes and reactivity of U-bearing species in U contaminated wetland soils during under redox cycling. Our recent work on U speciation in highly contaminated wetland soils in France have highlighted the occurrence of both U(VI) and U(IV) organic complexes and U(IV) phosphates minerals (Stetten et al., *submitted*). Our results also suggested important U redistribution during redox cycling due to oxidative dissolution of U(IV) phosphates minerals leading to the adsorption of U(VI) into soil organic matter and subsequent reduction into U(IV) organic complexes. Such results raised important question concerning the transfer and mobility of U in wetland environments subject to redox fluctuations.

Based on these previous findings, the objective of this study was to investigate the reactivity of U(IV)-phosphates minerals and U(IV) and U(VI) mononuclear species at the micro and molecular scale in incubations experiment of reduced and oxidized natural wetland soil samples under oxic and anoxic conditions, respectively. This study thus aimed to better

understand the geochemical behavior of U(IV)-phosphate minerals and non-crystalline phases under redox cycling that typically occurs in seasonally saturated wetland.

V. 2. A. 2. MATERIALS & METHODS

V. 2. A. 2. 1. Samples description

The samples used for incubations experiments were collected from a highly contaminated wetland soil previously described in a Stetten et al. (*submitted*) (Figure SI-V. 2. 1a). In this previous study, U oxidation state and molecular environment were determined along two soil cores C2 and C6, carefully sampled under anoxic conditions. The studied wetland exhibited a succession of different type of layers, characterized by their mineral phases and total organic carbon (TOC) contents as (i) humus layer, (ii) organo-mineral layer and (iii) mine water deposit layer (Stetten et al., *submitted*). In the present study, three types of samples referred to as “humus layer” with U mainly as non-crystalline species, as well as “organo-mineral layer” and “mine water deposit layer”, these latter containing both non-crystalline species and U-phosphates minerals (Stetten et al., *submitted*) were selected for incubations experiments (Figure SI-V. 2. 1b). For oxic incubations, we selected pristine reduced soil samples, below the water-table: an organo-mineral layer (C2-25cm sample) and mine water deposit layers (C2-30cm and C6-33cm samples) containing both various proportions of mononuclear U(IV) and U(IV)-phosphates minerals. For anoxic incubations experiments, we selected a pristine oxidized humus layer sample above the water-table from the C2 core (C2-5cm sample). In addition, we selected a “humus layer” (S1 sample) and “mine water deposit” layer (S2 sample) collected in November 2015 and stored in wet state under aerobic conditions until they were vacuum-dried in March 2016. We used these samples as being representative of oxic incubations and also as starting samples for anoxic incubation experiments. Prior to incubation experiments, all samples were stored under anoxic conditions in an anaerobic glove box at the IMPMC laboratory.

V. 2. A. 2. 2. Incubation experiments

Incubations experiments were conducted at the IMPMC laboratory. For oxic incubation experiments, ~300mg of dry soil samples supplemented with ~1ml of O₂-free milli-Q water were put in 50 ml tinted glass vials. The glass vials have been then left open on a lab bench, under air conditions during 20 days in order to simulate a period of dryness. Anoxic incubation experiments were conducted in an anaerobic glove box (O₂<20 ppm) in sealed glass vials for 20 days in order to simulate a flooding period. For the C2-5cm sample (C2-5cm_anox), ~300 mg of dry solid sample supplemented with ~1ml of O₂-free milli-Q water was put in 50 ml tinted glass vials sealed with a butyl rubber stopper for 20 days. Anoxic incubation of S1 and S2 samples (S1_anox_bio_1ml_t20; S2_anox_bio_1ml_t20) were carried out with ~1g of dry sample in 1ml of O₂-free milli-Q water in 50 ml tinted glass vials sealed with a butyl rubber stopper for 20 days. Additional anoxic incubation of S1 and S2 samples were carried out with a lower solid:solution ratio of 1:10, including biotic incubations conducted with pristine air dried samples (S1_anox_bio_10ml_t14_A; S1_anox_bio_10ml_t14_B; S2_anox_bio_10ml_t14_A; S2_anox_bio_10ml_t14_B; A and B corresponding to duplicates) and abiotic control incubations conducted with samples previously autoclaved at 120°C for 20 min (S1_anox_abio_10ml_t14; S2_anox_abio_10ml_t14). For these 1:10 incubations, ~1g of wet soil sample supplemented by 10ml of an anoxic 9 mg.L⁻¹ NaCl solution were put in 50 ml tinted glass vials and closed with a butyl rubber stopper and gently tumbled for 14 days. At the end of these experiments, the incubation solutions of the 10 ml incubation experiment were collected, filtered through 0.2 µm. An aliquot was acidified to pH~1 using 67% HNO₃ for cations analysis, including U concentration. All anoxic incubated soil samples were then dried in a desiccator in a glove box and stored under anaerobic conditions for future analyses. Further details on incubation experimental conditions are given in Table SI-V. 2. 2.

V. 2. A. 2. 3. Chemical Analyses procedure

The initial solid soil samples of the C2 and C6 cores were previously analyzed for majors and traces elements by Stetten et al (*submitted*). For S1 and S2 initial solid samples, U content was measured by gamma spectrometry using a Ge HP type N - GEN27 detector at IRSN laboratory. Solid samples were dried at 105°C until constant masses were obtained. Solids were then 2mm sieved and ~40g of the fraction inferior to 2mm was conditioned under vacuum in aluminized bag. Each sample was counted for a 24h time. Dissolved uranium in the 1:10

incubation experiments were measured on acidified aliquots using an ICP-MS (X7 série 1 ThermoFisher®).

V. 2. A. 2. 4. XAS Data collection and analysis

U-L_{III} edge X ray absorption spectroscopy analyses were performed on the 11.2 wiggler beamline of the Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL, Menlo Park) and on the CRG-FAME bending-magnet beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble). U-L_{III} edge XANES and EXAFS spectra of the anoxic incubated samples were collected at liquid N₂ temperature, in fluorescence mode detection using a Si(220) double crystal monochromator and a 100-element solid state Ge array fluorescence detector (SSRL). XANES and EXAFS spectra of the oxic incubated samples were collected at liquid He temperature using a Si(220) double crystal monochromator and a 30 elements Ge fluorescence detector (ESRF) (Proux et al., 2005). For all measurements, the incident beam energy was calibrated using an Y-foil in double transmission setup, with first inflection point set to E=17038 eV. XAS spectra collected at BL 11-2 SSRL were deadtime corrected and average using the Sixpack software (Webb, 2005), and those collected at FAME-CRG beamline were averaged using the Athena software (Ravel & Newville, 2005). Energy calibration, normalization and background subtraction was done with the Athena software.

In order to quantitatively determining the fractions of U(VI) and U(IV) in our soil samples, U-L_{III} edge XANES spectra were fitted by least-squares linear combination (LCF) of pure U(IV) model compound, namely a U(IV) humus sample and a synthetic U(VI)-humic acid model compound (Stetten et al., *submitted*) using a home-built code (Morin et al., 2016, 2017; Stetten et al., 2018). U-L_{III} edge EXAFS spectra of incubated samples were fitted by least-squares linear combination of relevant model compounds that had already been used to fit U-L_{III} edge EXAFS spectra of the initial C2 and C6 soil samples using a home-built code (Morin et al., 2016, 2017; Stetten et al., 2018). The choice of model compounds was therefore previously detailed in Stetten et al. (*submitted*).

V. 2. A. 2. 5. μ -XRF and μ -XAS data collection and analysis

Microfocused X-ray fluorescence (μ -XRF) combined with U-L_{III} edge micro X-ray absorption Near Structure (μ -XANES) spectroscopy analyses were conducted at the 2-3 beamline (SSRL) on polished sections of the initial and incubated S2 samples (S2 and S1_anox_bio_1ml_t20). The μ -XRF maps were performed at room temperature, with a fluorescence signal recorder at 17200 eV using a Vortex silicon drift detector, a beam spot size of $\sim 2 \times 2 \mu\text{m}$, a step of $10 \mu\text{m}$ and a counting time of 50ms. In order to limit U(IV) oxidation, a continuous spray of N₂ was applied on the surface of the samples during the measurements. Points of interest were selected on the resulting map for U L_{III}-edge μ -XANES analyses using a Si(111) monochromator calibrated with elemental Y (K-edge at 17038 eV). The spectra were average using SIXPACK (Webb, 2005), normalized with Athena and analyzed by LCF with a custom-built software based on Levenberg-Marquardt least-squares minimization algorithm with a U(VI)-humic acid and a pure U(IV)-humus model compounds (Stetten et al., 2018).

V. 2. A. 2. 6. SEM-EDXS data collection and analysis

Scanning electron microscopy analyses were performed at the SEM-FIB microscopy facility at IMPMC, using a Zeiss ultra 55 equipped with a Field Emission Gun. Backscattered images and Energy Dispersive X-ray Spectra (EDXS) were recorded at 15 keV with a working distance of 7.5mm. The beam intensity was calibrated using a copper grid. Semi-quantification of the EDXS spectra were performed using the Bruker[®] Esprit program and the Phi(ρ ,z) method using mineral standard spectra. U, Ca and P content obtained with this method were then plotted in a ternary diagram using TERNPLOT (Marshall, 1996).

V. 2. A. 3. RESULTS AND DISCUSSION

V. 2. A. 3. 1. Effect of oxic incubation on mononuclear U(IV)

We used LCF-EXAFS analyses in order to investigate the evolution of the soils U(IV) species after oxic incubation experiments. In pristine reduced wetland soil samples C2-25cm, C2-30 cm and C6-33cm, U(IV) was found to be partitioned as ~40-60% U(IV)-mononuclear organic complexes such as bidentate U(IV)-phosphate (U-P path at ~3 Å) and monodentate U(IV)-carboxylate (U-C path at ~3.4 Å) complexes and ~35-55 % of U(IV) phosphate minerals interpreted as ningyoite and lermontovite (Stetten et al., *submitted*, Table SI-V. 2. 3). After 20 days of incubation under oxic conditions, the proportions of mononuclear U(IV) represented by our U(IV)-humus model compound (Stetten et al., *submitted*) drastically decreased by 23-58% to the expand of mononuclear U(VI) (51-89%), represented by our U(VI)-biosorbed model compound (Figure V. 2. 2; Table SI-V. 2. 3). These results are in agreement with the oxidation of U(IV) into U(VI) species observed by LCF-XANES analyses (Figure SI-V. 2. 3, Table SI-V. 2. 2) assuming larger uncertainties on the EXAFS LCF fitting results (Table SI-V. 2. 3) than on the XANES ones (Table SI-V. 2. 2). The local environment of U in the U(VI)-biosorbed model compound spectrum is characteristic of mononuclear U(VI) bound to both phosphate in monodentate geometry (U-P path at ~3.6 Å; Kelly et al., 2002; Seder-colomina et al., 2015; Stetten et al., *submitted*) and carboxylate in bidentate geometry (~2 U-C paths at 2.9 Å; Stetten et al., *submitted*). Such speciation could be consistent with the oxidation of mononuclear U(IV) represented by our U(IV)-humus model compound that was fit with a U-P paths at 3.1 Å and a U-C path at 3.7 Å (Figure IV. 2. 3, Table SI- IV. 2. 4) interpreted as bidentate and monodentate binding to phosphate and carboxylate groups, respectively (Stetten et al., *submitted*).

Such results are in accordance with previous laboratory works, showing mononuclear U(IV) species rapidly reoxidized after exposure to oxygen (Seder-Colomina et al., 2018; Newsome et al., 2015b; Cerrato et al., 2013). Accordingly, in our experiments, the oxidation of U(IV)-mononuclear species appears to be almost complete, except for C2-25cm_oxic sample where the oxidation rate was lower (Figure V. 2. 2, Table SI-V. 2. 2/3). In other previous laboratory work, the rate and the extend of U(IV) species oxidation has been shown to be various, depending on how the experiment is conducted (Newsome et al., 2014) as well as the geochemical characteristics the sample such as limited O₂ diffusion, presence of residual

electron donor or heterogeneities in the matrix (Sharp et al., 2011; Moon et al., 2007; Newsome et al., 2015b).

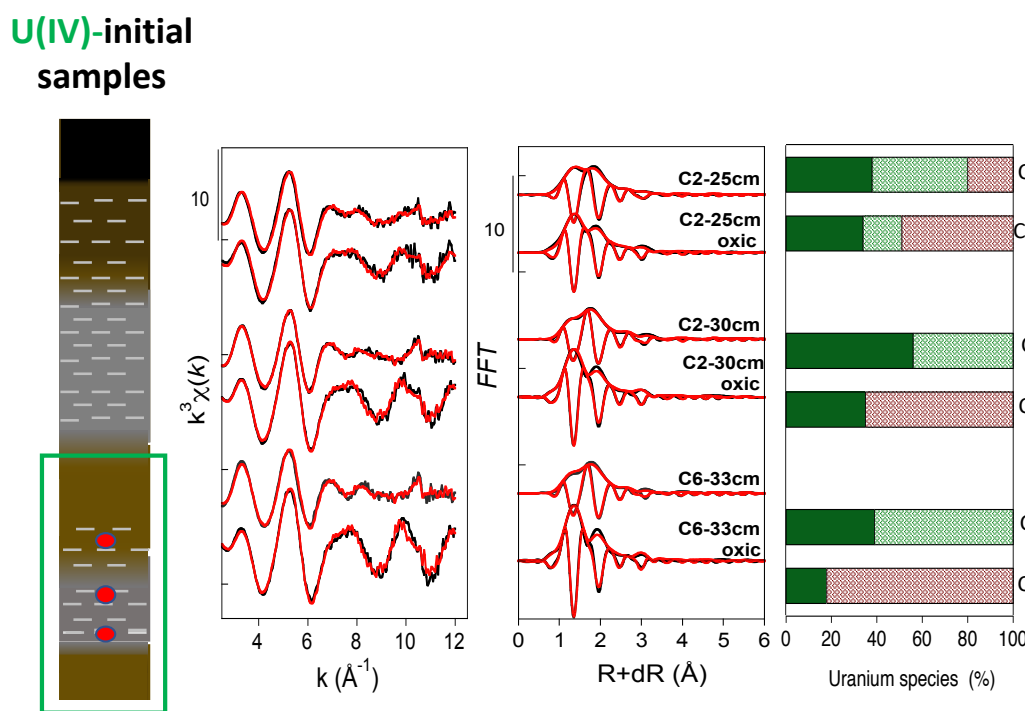


Figure V. 2. 2: LCF analysis of U L_{III} EXAFS data of (a) initial samples and (b) incubated samples under oxic conditions. Experimental and fit curves are displayed in black and red colors respectively. Modulus and Imaginary part of the Fast Fourier Transforms of the experimental and fit curves are also reported. The proportions of the fitting components, U(VI)-biosorbed (beige), U(IV)-humus (light green) and U(IV)-rhabdophane (dark green), represented by the histograms, are normalized to 100%. Non-normalized results and uncertainties are given in Table SI-V. 2. 3.

V. 2. A. 3. 2. Effect of oxic incubation on U(IV)-phosphate minerals

The fraction of U(IV)-phosphate mineral represented by our U(IV)-rhabdophane model compound also significantly decreased by 28-29% after oxic incubation (Figure V. 2. 2; Table SI-V. 2. 3). The oxidation of amorphous U(IV)-phosphate mineral could be expected to conduct to the formation of amorphous U(VI)-phosphate mineral (Latta et al., 2016), but little is known on the behavior of crystalline ningyoite (and possibly lermontovite) that are present in our pristine reduced soil samples. In our case, the autunite model compound $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ did not match the oxidized samples as an EXAF LCF component.

Instead, we obtained a good fit with our U(VI)-biosorbed model compound that includes the contribution from two U-P paths at 3.6 Å, which suggest a U binding to organic phosphate ligands and/or a U(VI)-phosphate mineral distinct from crystalline autunite (Seder-Colomina et al., 2015; Kelly et al., 2010). Such result could then be interpreted as a partial oxidative dissolution of U(IV)-phosphate minerals followed by the formation of non-crystalline U(VI) species. The remaining U(VI)-P contribution to the EXAFS could also suggest partial solid-state oxidation of U(IV) to U(IV) in the phosphate mineral grains. In addition, the incomplete oxidation of U(IV)-phosphate minerals after our oxic incubation (Figure V. 2. 2, Table SI-V. 2. 3) suggests that a fraction of these U(IV) mineral phases was recalcitrant to our 20 days oxidation or at least exhibited slower oxidation rate. This result is in accordance with the study of Newsome et al. (2015a), in which only ~20% of U(IV) was reoxidized from biologically precipitated ningyoite-like phase after 90 days of air exposure.

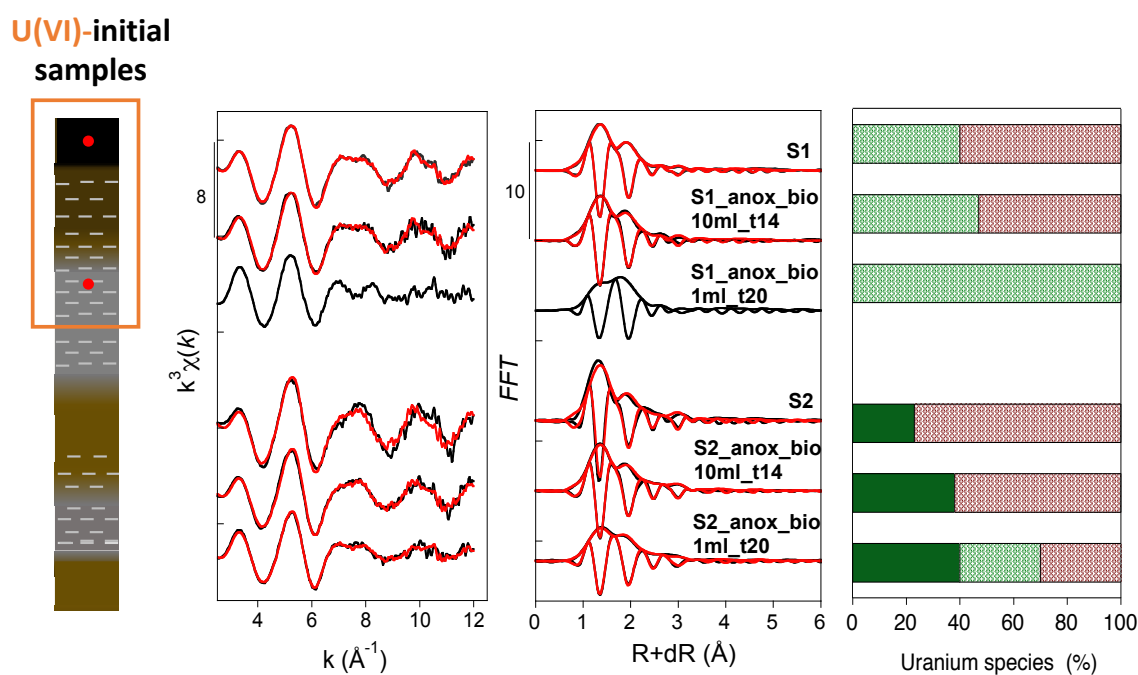


Figure V. 2. 3: LCF analysis of U L_{III} EXAFS data of (a) initial samples and (b) incubated samples under anoxic conditions. Experimental and fit curves are displayed in black and red colors respectively. Modulus and Imaginary part of the Fast Fourier Transforms of the experimental and fit curves are also reported. The proportions of the fitting components, U(VI)-biosorbed (beige), U(IV)-humus (light green) and U(IV)-rhabdophane (dark green), represented by the histograms, are normalized to 100%. Non-normalized results and uncertainties are given in Table SI-V. 2. 3.

In order to investigate the evolution of the U(IV)-mineral phase and the potential redistribution of U in the soil matrix after oxidation of the soils samples, the spatial distribution of U was investigated by μ -XRF mapping of a polished cut of the air dried S2 sample that exhibit similar U speciation as the oxic incubated samples, as determined by EXAFS (Figures V. 2. 2 and V. 2. 3, respectively; Table SI-V. 2. 3). In agreement with these EXAFS results, U was mainly found by μ -XRF as hot spots in the S2 sample (Figure V. 2. 4a) suggesting the presence of U minerals grains. LCF analysis of μ -XANES spectra collected at these hot spots showed that U is present mainly as U(VI) but also as U(IV) (Table SI-V. 2. 4) suggesting the presence of U(VI) and to a lesser extent, of U(IV), in these mineral grains. Such results confirm our hypothesis that a small fraction of the U(IV)-phosphates minerals is recalcitrant to oxidation in our “mine water deposit” wetland soil samples (Figure V. 2. 4a, selected point #4). The observation of U(VI) in hot spots #3,5,6 and 7 also suggest the presence of U(VI)-bearing mineral phases that could not be easily determined by our EXAFS analysis as detailed hereabove. Since EXAFS LCF indicates the predominance of mononuclear U(VI)-phosphate over crystalline U(VI)-phosphate as autunite, one may then infer that U(VI)-rich spots in Figure V. 2. 4a could mainly correspond to sorbed or amorphous U(VI)-phosphate phases, that were represented by the biosorbed model compound in our EXAFS LCF analysis (~ 2 U(VI)-P neighbors at 3.7\AA). Sorbed or amorphous U(VI) species could coat or replace former U(IV)-phosphate phases since they occur in the air-dried sample (S2) and likely formed after oxic incubation at high solid:solution ratio 3:10 as shown by EXAFS LCF of samples C2-30_oxic, C2-33cm_oxic. In addition, a diffuse distribution of U was also found (Figure V. 2. 4a) representing also non-crystalline U(VI) species observed by LCF-EXAFS in the S2 sample (Figure V. 2. 3; Table SI-V. 2. 3).

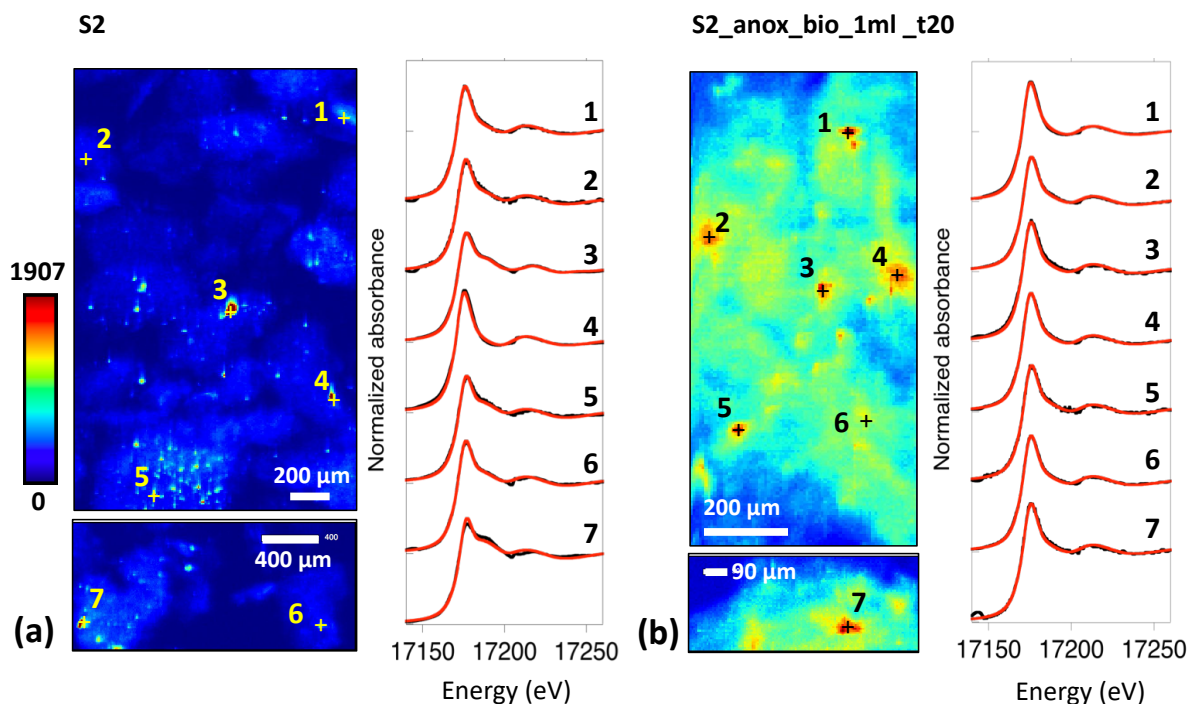


Figure V. 2. 4: Microscale analysis of U content and U redox state in polished sections, determined by μ -XRF and μ -XANES, respectively. (a) pristine sample S2 and (b) incubated S2 sample under anoxic conditions. The μ -XRF elemental maps are displayed in the same color intensity scale and show the spreading of U around U-rich grains in the incubated sample. The number of counts on the U L_{III} line increases from blue to red on the color scale; U oxidation state determined by LCF fit of the micro-XANES spectra collected on selected points in the XRF maps. Non-normalized results and uncertainties are given in Table SI-V. 2. 4.

SEM observations revealed the presence of a large amount of ningyoite-like minerals $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the air-dried S2 sample (Figure V. 2. 5d) that exhibit prismatic to acicular crystal shapes (Figure V. 2. 5a, Figure SI-V. 2. 4) characteristic of ningyoite morphologies (Muto et al., 1959). To a lesser extent, another U-bearing mineral with U:P close to 1 and devoid of Ca was interpreted as lermontovite $\text{U}(\text{PO}_4)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ based on its platy crystal shape (Figure SI-V. 2. 4b). Finally, large grains with U, P, Ca contents approaching those of autunite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ grains with its characteristic platy morphology were scarcely observed in the polished cut of sample S2 (Figure SI-V. 2. 4c). These latter grains may be related to pure U(VI) spots observed in μ -XANES as spot #7 in Figure V. 2. 4a. As reported hereabove, the amount such crystalline autunite grains, likely inherited from the Ty Gallen ore is likely to small (< 10% of total U) to be detected in the LCF EXAFS procedure. The present SEM observations are in agreement with our previous study of the same wetland site showing the presence of ningyoite and another U(IV)-phosphate interpreted as lermontive, together with minute

amounts of autunite in mine water deposit layers of the studied wetland (Stetten et al., *submitted*).

To date, only few studies have examined the oxidation and remobilization of U from U(IV)-phosphates minerals. The oxidation of ningyoite-like minerals has been shown to led to ~20% of U release after 20 days of aerobic incubation (Newsome et al., 2015a). Besides, Latta et al. (2016) showed that the oxidation of amorphous U(IV)-phosphate can led to the formation of autunite-like minerals without significant release of U. To this regard, our XANES and EXAFS results clearly show a partial oxidation of the U(IV) minerals, especially ningyoite, but we did not observe the neo-formation of autunite, according to both EXAFS and SEM-EDX observations. Indeed, the autunite grains observed by SEM-EDX were scarce and massive (Figure SI-V. 2. 4c), which differs from the reticulated microcrystals observed by Latta et al. (2016). Instead, our μ -XAS suggest that U(IV) minerals grains could have been oxidized into mixed U(IV)/U(VI) grains, in which U(VI) may be mainly present as sorbed mononuclear U(VI) or in an amorphous phase.

In summary, the totality of non-crystalline U(IV) was reoxidized after 20 days of air exposure, except for one sample, whereas a fraction of U(IV)-phosphate mineral persisted in all samples (Figure V. 2. 2, Table SI-V. 2. 3). These results confirm that monomeric U(IV) species are highly sensitive to redox change compared to crystalline U(IV) that have been shown more resistant by laboratory studies (Cerrato et al., 2013; Newsome et al., 2015b). However, we found spectroscopic evidences for the partial oxidation and transformation of U(IV)-phosphate minerals under oxidative regime. Hence, the complete oxidation of mononuclear U(IV) as well as the significant oxidation observed for U(IV)-phosphates minerals in relevant environmentally soils samples raises questions regarding the remobilization of U in seasonally saturated soils subjected to redox cycling. Most studies have focus their work on oxidative remobilization of laboratory made U(IV) species using experiments by injecting dissolved oxygen in order to follow U(VI) release (Sharp et al., 2011; Cerrato et al., 2013). In natural setting such as wetland, U(IV) species are likely to be oxidized during drying periods where the soil is not water-saturated. Thus, important remobilization of reoxidized U species could occur. However, such event is followed by a resubmersion period propitious to the formation of reducing conditions that could therefore be expected to limit U remobilization *via* reduction processes. To elucidate the fate of U when oxidized soils layers are subjected to

flooding periods, we thus examined the reactivity and remobilization of U from oxidized wetland soils samples subjected to anoxic incubations.

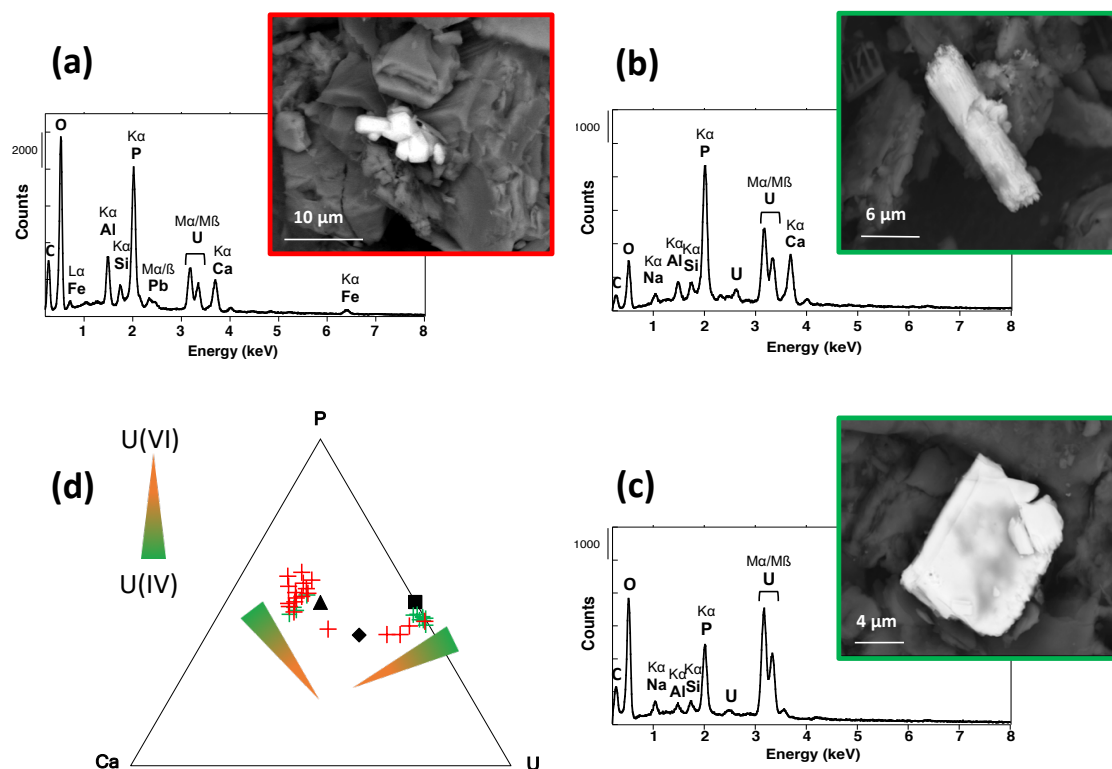


Figure V. 2. 5: (a,b,c) Backscattered electrons SEM image with EDXS analysis of (a) a U mineral interpreted as ningyosite-like mineral observed in initial S2 sample in red (b) a U mineral interpreted as ningyosite-like mineral observed in S2_anox_bio_1ml_t20 incubated sample in green and (c) a U mineral interpreted as lermontovite-like mineral observed in S2_anox_bio_1ml_t20 incubated sample (d) Ternary diagram showing P, Ca and U composition of several U minerals obtain by semi-quantitative analyses of EDXS spectra for initial S2 sample in red and S2_anox_1ml incubated sample in purple. Autunite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (diamond), ningyosite $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (triangle), lermontovite $\text{U}(\text{PO}_4)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (square) minerals with ideal stoichiometric composition are also reported in the diagram in green.

V. 2. A. 3. 3. Effect of anoxic incubations on mononuclear U(VI)

We assessed the changes of U speciation after incubation under anoxic conditions of two types of wetland soil samples: the S1 and C2_5cm humus samples with U mainly as mononuclear species and the S2 sample with U partitioned into U-phosphates minerals and

mononuclear species. First, both XANES and EXAFS LCF data indicated that the extent of U(VI) to U(IV) reduction differed between the humus layer samples (S1 and C2_5cm) and the mine water deposit layer sample (S2 sample). Full reduction of U(VI) was observed in the S1 and C2_5cm humus samples and only partial reduction of U(VI) was observed in S2 (Figures V. 2. 2 and SI-V. 2. 3; Table SI-V. 2. 2, SI-V. 2. 3). The reduction rate was systematically lower in the 14 days experiments conducted at a lower solid:solution ratio (1:10) (Figure V. 2. 3; Table SI-V. 2. 3), which could be explained by the shorter incubation time compared to the 20 days incubations. For anoxic abiotic incubations experiments with a 1:10 solid/liquid ratio, U oxidation state remained unchanged, within LCF XANES uncertainties, suggesting that no reduction process occurred in these abiotic control experiments after 14 days (Figure SI-V. 2. 3; Table SI-V. 2. 2). This quasi-absence of U reduction in abiotic incubation experiments suggested that U(VI) reduction processes occurring is mainly due to microbial activities as already reported in U-bearing sediments (Law et al., 2011). The presence of organic matter has been shown to promote microbial U(VI) reduction (Gu and Chen, 2003; Gu et al., 2005). The higher reduction rate for S1 samples could therefore also be explain by the high organic carbon content of these samples that enhanced biotic reduction processes, likely via direct or indirect dissimilatory reduction of U(VI) (Lovley et al. 1991 and 1993; Suzuki et al., 2003; Fletcher et al., 2010).

For the pristine S1 sample, the best EXAFS LCF was obtained with 60% of U(VI)-biosorbed model compound and 40% of reduced humus model compound (Figure V. 2. 3), and is thus interpreted as a mixture of bidentate U(IV)-carboxylate, monodentate U(VI) phosphate, monodentate U(IV)-carboxylate and bidentate U(IV)-phosphate (Stetten et al., *submitted*). At high solid/solution ratio U was fully reduced in this sample after 20 days of incubation (S1_anox_bio_1ml_t20 sample) (Figure SI-V. 2. 3; Figure V. 2. 3). This latter S1_anox_bio_1ml_t20 sample, used as reduced humus model compound for LCF-EXAFS analyses, was previously interpreted by shell-by-shell analyses as bidentate U(IV)-phosphate and monodentate U(IV)-carboxylate (Stetten et al., *submitted*). Altogether, these results suggest that the reduction of monodentate U(VI)-phosphate and bidentate U(VI)-carboxylate complexes lead to the formation of bidentate U(IV)-phosphate and monodentate U(IV)-carboxylate, without any U(IV) mineral neoformation that could be explain by the presence of organic-bound phosphate and carboxylate ligands that have been shown to inhibit uraninite formation (Boyanov et al. 2011, Alessi et al., 2014a). The lack of free orthophosphate may also explain the inhibition of U(IV)-phosphate minerals in such organic rich humus layers.

V. 2. A. 3. 4. Effect of anoxic incubations on U-mineral species

As reported in Section V. 2. A. 3. 2., best EXAFS-LCF of the S2 sample was obtained with 25% of U(IV)-rhabdophane model compound and 85 % of U(VI) biosorbed model compound. (Figure V. 2. 3). The persistence of U(IV)-phosphate in S2 is attributed to the presence of recalcitrant U(IV)-phosphates minerals as observed in oxic incubated samples (Figure V. 2. 2) and in previous work (Newsome et al. 2015a). As for LCF-EXAFS results of oxic incubated samples, the U(IV)-P path at 3.7Å in the U(VI)-biosorbed model compound fitting component is interpreted as the possible presence of both organic U(VI)-phosphate complexes, U(VI)-phosphate mononuclear and amorphous phase related to the reoxidation of U(IV)-phosphates minerals. After 14 days of anoxic biotic incubation, the proportion of U(IV)-phosphate slightly increase by 15% whereas U(VI)-biosorbed decrease by 20% (Figure V. 2. 3). After 20 days of anoxic incubation, LCF-EXAFS result of S2_anox_bio_1ml sample indicated a decrease of the proportion of U(VI)-biosorbed by 46%. A proportion of 30% of reduced humus was returned by the LCF fit (Figure V. 2. 3, Table SI-V. 2. 3) that could be interpreted as the reduction of monodentate U(VI)-phosphoryl and bidentate U(VI)-carboxyl complexes into U(IV)-bidentate phosphoryl and U(IV)-monodentate carboxyl complexes, as discussed in the previous section for the S1 sample. In addition, in the reduced S2 sample, the U(IV)-rhabdophane proportion raised by 17% (Figure V. 2. 3) suggesting the formation of U(IV)-phosphates minerals likely *via* the reduction of oxidized phosphates minerals. This pathway is more likely than the reduction of organically-bound U(VI), which we know to lead to organically bound U(IV) as shown for the S1 sample. It is also consistent with our μ -XAS analysis of the pristine S2 sample, in which a fraction of U(VI) fitted with the U(VI)-biosorbed model compound likely corresponds to sorbed, amorphous or disordered U(VI)-phosphate phase resulting of the oxidation of U(IV)-phosphate.

The formation of U(IV)-phosphates mineral such as ningyoite-like mineral was already shown in laboratory assays *via* bioreduction of U(VI) phosphates (Rui et al., 2013; Khijniak et al., 2005). Rui et al. (2013) suggest a slow and various reduction kinetics with ~20-80 % of U(VI) remaining in the initial biogenic HUP solid after 10 days of reaction and ~30% of U(VI) remaining in the initial abiotic HUP solid after 20 days. To this regard, we can suggest that the lower reduction rate observe in S2 sample may be due to the slow bioreduction of reoxidized phosphate minerals compare to mononuclear U(IV) species, leading to the uncomplete

reduction of U(VI)-phosphate after 14 and 20 days. However, we can't exclude that the poorly ordered oxidized phosphate mineral phases were partially dissolved. For these reasons, we then investigate the evolution of U-phosphates minerals during our experiments at the micro-scale.

In S2_anox_bio_1ml_t20 sample, a high content of U was found as diffuse halos surrounding U hot spots (Figure V. 2. 4b) with U mainly present as U(IV). LCF- μ -XANES results shows that a very minor proportion of U(VI) remained in hot spots (Figure V. 2. 4b and Table SI-V. 2. 4) suggesting the drastic but incomplete reduction of U(VI) mineral grains, as observed by LCF-EXAFS (Figure V. 2. 3). In addition, the scattering of uranium around U mineral grains observed in the μ -XRF maps suggest an important remobilization U from these grains that could be attributed to the partial dissolution of oxidized U-phosphate minerals observed in the S2 sample (Figure V. 2. 4, Table SI-V. 2. 4). Such dissolution, migration and scavenging of U(VI) in the soil matrix could have occurred at the beginning of the incubation experiment before U(VI) was reduced to much less soluble U(IV) mononuclear species, that are identified by EXAFS LCF as the U(IV)-humus component (Figure V. 2. 3; Table SI-V. 2.3).

SEM-EDX observation revealed a higher amount of lermontovite-like mineral (Figure V. 2. 5cd and SI-V. 2. 5) after anoxic incubation (i.e. in the S2_anox_bio_1ml_t20 sample), than in the pristine S2 sample (Figure V. 2. 5d and SI-V. 2. 4). Conversely, ningyoite was also found in this sample but in a lower content than in the pristine sample (Figure V. 2. 5d). Moreover, some ningyoite grains observed in this sample exhibited a weathered morphology with acicular apices and eroded surfaces (Figure V. 2. 5b, Figure SI-V. 2. 5) whereas lermontovite grains exhibited massive and non-weathered morphology (Figure V. 2. 5c, Figure SI-V. 2. 5).

The larger amount of ningyoite-like minerals in the pristine S2 sample compare to incubated S2_anox_bio_1ml_t20 sample that contain mostly lermontivite-like minerals (Figure V. 2. 5d) raise questions concerning the reactivity of both mineral species and possible reduction mechanisms that could have an impact on the mineral transformation of U-phosphates minerals. The massive spreading of U around U-minerals grains (Figure V. 2. 4b) together with the decrease of the proportion of ningyoite-like minerals at the end of the anoxic incubation experiments suggest that oxidized phosphate minerals have been partially dissolved during the incubation. Ningyoite appears as a better candidate for this process than lermontovite because all of the few ningyoite grains observed in the S2_anox_bio_1ml_t20 sample exhibited a

weathered morphology (Figure V. 2. 5bd). To the opposite, the unaltered morphology of lermontovite-like minerals that are present in large quantity after the incubation experiment (Figure V. 2. 5bd) suggest that this mineral was more recalcitrant to oxidation and dissolution. In addition, we can speculate on the origin of lermontovite-minerals. Indeed, in S2 sample, some massive U-bearing minerals had a composition similar to that of autunite. In S2_anox_bio_1ml such minerals are quasi absent, suggesting that autunite-like mineral present in S2 sample could have been transformed into lermontovite-like mineral *via* a loss in Ca during the reduction process. Indeed, this rare mineral is known to mainly occur as secondary mineral in strong reducing environments and exist in intimate intergrowth with U(VI)-phosphates from the autunite or meta-autunite group (Krivovichev & Plášil, 2013). Such hypothesis is however not consistent with the study of Khijniak et al., (2005) that reported the formation of a ningyoite-like mineral after bioreduction of a meta-autunite mineral uramphite $(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ at 65°C in a laboratory experiment with *Thermoterrabacterium ferrireducens*. Nevertheless, although the crystal structure of lermontovite is still unsolved, it crystallized in the orthorhombic system and could have a layered structure as autunite (Krivovichev & Plášil, 2013), which could favor transformation of autunite phase to lermontovite *via* the loss of Ca^{2+} in the interlayer and reduction of U(VI) to U(IV). The scarcity of autunite in the wetland soil, while it is an abundant mineral of the oxidation zone of the Ty Gallen ore (<https://www.mindat.org/min-433.html>), and in return the abundance of lermontovite in reduced mine water deposits layers reduced in the wetland could be explained by a progressive transformation of autunite into lermontovite under prolonged reducing conditions. In contrast, progressive oxidation and dissolution of ningyoite, after repeated redox cycling could explain the redistribution of U toward the organic compartment of the wetland soil. The remobilization of U under oxidative regime at high solid/solution ratio appears however to be limited in the organic rich wetland soils studied by the formation of mononuclear U(VI) species, either bound to phosphate and carboxylate groups (Figure V. 2. 4b).

In addition, our results suggest that a fraction of reoxidized U(VI)-phosphate mineral are further reduced in agreement with several studies showing the formation of U(IV)-phosphate mineral via the bioreduction of U(VI)-phosphate minerals (Rui et al., 2013; Khijniak et al., 2005). However, considering that such process is likely supported by a dissolved-U(VI) reduction mechanism (Rui et al. 2013), the formation of U(IV)-minerals could be limited by the adsorption of U in the soil matrix due to the presence of ligands that inhibit mineral formation (Boyanov et al., 2011; Bernier-Latmani et al., 2010).

V. 2. A. 3. 4. U mobility after a redox cycle

In order to investigate the release of U from reoxidized U when they are submitted to flooded conditions, we measured dissolved U concentrations in 0.2 μ m filtered supernatant solutions collected at the end of the incubation of the S1 and S2 samples. Figure V. 2. 6 shows dissolved uranium concentrations measured in the solutions at the end of the 1:10 incubation performed under biotic and abiotic anoxic conditions. U concentrations of S1_anox_biotic_10ml ([U]= 1520 μ g.L⁻¹) and S1_anox_abiotic_10ml ([U]= 2156 μ g.L⁻¹) are far higher than U concentrations of S2_anox_biotic_10ml ([U]=160 μ g.L⁻¹) and S2_anox_abiotic_10ml ([U]=913 μ g.L⁻¹). Such high concentrations represented however less than 1% of both S1 and S2 solid U concentrations (4516 mg.kg⁻¹ for S1 and 2750 mg.kg⁻¹ for S2). These results show that after a complete redox cycle characterized by an oxidation event followed by a reducing period, the remobilization of U in the aqueous media is limited and did not exceed 1% of the U solid pool for S1 and S2 samples, which is consistent with the redistribution and scavenging of U in the solid phase during the incubation experiment mostly by adsorption and subsequent reduction (Figure V. 2. 4b). These results are in agreement with a recent study showing a release of U of 0.8% from initially reoxidized mononuclear U species under reducing conditions in carbonate free media (Seder-Colomina et al., 2018).

In all our anoxic incubations, dissolved organic carbon release was high, especially for organic S1 samples (Figure V. 2. 6; Table SI-V. 2. 5) and was positively correlated to dissolved U concentration, which strongly suggested solubilization of U by complexation to soluble organic ligands. Such results are in agreement with the study of Grybos et al. (2007), in which large quantities of dissolved organic matter were reported to be solubilized under reducing conditions in a wetland soil, likely because of the reductive dissolution of ferric iron oxides involved in the stabilization of organic matter. Organic species have been shown to complex U(VI) and U(IV) in aqueous or colloidal mobile species in the laboratory and in the field (Warwick et al., 2005; Bone et al., 2017; Wang et al., 2013). In the study of Seder-Colomina et al. (2018), U release under anoxic condition was mainly explained by inorganic carbon complexation except in experiments without added HCO₃⁻, where a minor U mobilization was explained by the release of organic carbon. In addition, in the same study, geochemical modeling confirms the presence of dissolved U(VI) and U(IV) organic species as major species in the aqueous media in carbonate-free experiments. In our experiments, DIC was found negligible to the opposite of DOC. In addition, our EXAFS results show an important fraction

of U bound to organic moieties (Figure V. 2. 3) in the solid phase. The final dissolved U in all our incubated sample could therefore be bound to soluble organic carbon ligands. Release of U in the S1 sample could then be due to the release of U-bearing organic molecules. In the S2 sample the dissolution of U(VI)-phosphate minerals could be more limited because of the lower amount of organic carbon, but still promoted by complexation to soluble organic ligands.

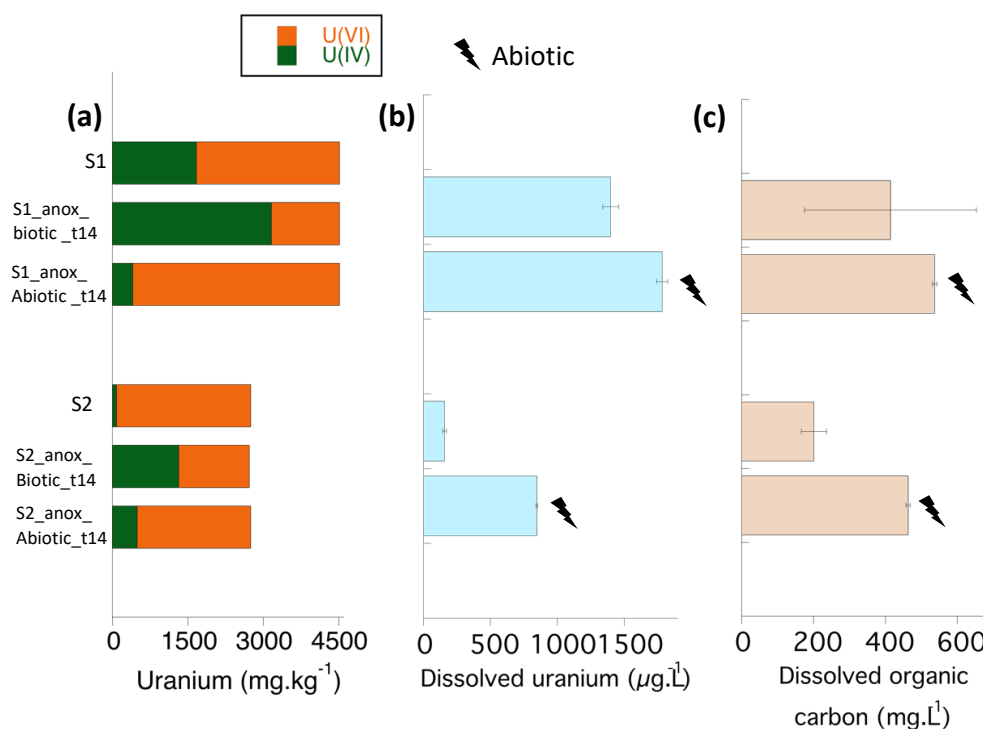


Figure V. 2. 6: (a) Uranium concentration and redox in S1, S1_anox_bio_10ml_t14, S1_anox_abio_10ml_t14 and S2, S2_anox_bio-10ml_t14_A and S2_anox_abio-10ml_t14 solid samples. (b) U concentration in biotic and abiotic incubation solutions of S1_anox and S2_anox incubated samples at the end of the 14 days (c) Dissolved organic carbon concentrations in biotic and abiotic incubation solutions of S1_anox and S2_anox incubated samples at the end of the 14 days. Corresponding data are reported in Table SI-V. 2. 2. Errors bars represent the standard deviation over the duplicates samples for biotic incubations and the relative uncertainty of the measurement for abiotic incubations.

Accordingly, laboratory experiment have reported important remobilization of U after reoxydation of non crystalline U(IV) (Cerrato et al., 2013). In contrast, U(IV)-phosphate minerals were found to be more recalcitrant to oxidative remobilisation, but significant release of U was also reported (Newsome et al. 2015a). Here, our study show that such remobilization could be limited in organic rich environnementally samples, *via* U sorption onto particulate matter. However, even if such remobilization is found to be minor (< 1% of total solid U), in our case, the extreme concentrations of U in the soil (up to 4500 ppm) could contribute to an

important release of dissolved U under reducing condition. Moreover, the presence of U(IV)-phosphates minerals that are subject to reoxidation event and subsequent dissolution appear to play an important role in the long-term release of U under redox fluctuations even in such carbonates free environments. In addition, mobility of U bound to particulate and colloidal organic matter would be important to consider to evaluate U fluxes out of the studied wetland site. Indeed, the mobilization of U bound to organic colloids as already observed in wetlands (Wang et al., 2013) and in laboratory experiments (Seder-Colomina et al., 2018; Luo et al., 2009;2011).

V. 2. A. 3. 5. Implication for U mobility

In our previous study of the same wetland, we show an important redistribution of U from U(IV)-phosphates to mononuclear U(VI)/U(IV) species, interpreted as the result of the oxidative dissolution of U-minerals and subsequent adsorption of U by organic matter occurring during redox oscillations (Stetten et al., submitted). Here, our results confirm that a drying period could enhance rapid oxidation of non crystalline species and to a lesser extend of U(IV)-phosphates minerals. Even if such oxidation have been shown to led to an important remobilization of U especially if its in non-crystalline form (Cerrato et al., 2013; Newsome et al. 2015a), our results show that in organic-rich samples, the adsorption onto soil organic ligands help to limit U release. In addition, while U(IV)-phosphates minerals are found to be important species in laboratory medias and natural environments (Bernier-Latmani et al., 2010; Lee et al., 2010, Doinikova, 2007; Morin et al., 2016; Stetten et al., submitted), their dissolution under redox cycling raise important issue concerning the long-term fate of U in seasonnally saturated environements especially if it led to the formation of labile non-crystalline species. In addition, our results suggest an important reactivity of reoxidized species, almost fully reduced after 20 days under reducing condition. In organic-rich and carbonate free environments, U mobility is mainly controlled by the fate of organic matter rather than reduction processes (Wang et al., 2013; Grybos et al., 2007), which is largely supported by the presence of aqueous U in our anoxic incubation solutions. Such observation raises important question concerning the long-term fate of U in highly contaminated organic-rich wetlands that could be slowly mobilized under both oxic and reducing conditions. Large scale modeling of such processes would be needed to properly assess the fate of U in subsurface seasonally reducing environments.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was conducted within the framework of the IRSN/IMPMP collaborative research program number LS 20218/C151903-P150778. The authors thank Jean-Louis Hazemann and Olivier Proux for their help on the FAME-CRG beamline at ESRF and Ryan Davis for his help during measurements at the 11-2 SSRL Beamline. Portion of this research was carried out at the Stanford Synchrotron Radiation Light Source, a national user facility operated by Stanford University, and behalf of the US DOE Office of Basic Energy Sciences. Jean-Claude Boulliard is also greatly acknowledged for having supplied mineral species samples from the IMPMP mineralogy collection. The SEM-EDXS and XRD platforms of IMPMP are also greatly acknowledge for having provided time for analyses. Lucie Stetten's PhD has been granted by Region Ile de France, DIM R2DS PhD grant number 2015-03.

Supporting information

Reactivity of U(IV)-phosphates minerals and mononuclear U(VI)/U(IV) in wetland soil under redox cycling

Lucie Stetten^{1,2}, Pascale Blanchart², Arnaud Mangeret², Jessica Brest¹, Pauline Merrot¹, Anthony Julien², John R. Bargar³, Charlotte Cazala², Guillaume Morin^{1,*}

¹ Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 CNRS-Sorbonne Université-IRD-MNHN, case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France

² Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, IRSN, 31 avenue de la Division Leclerc, 92262 Fontenay-aux-Roses, France

³ Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL), SLAC National Accelerator National Laboratory, MS 69, 2575 Sand Hill Road, Menlo Park, CA 94025, USA

Figure SI-V. 2. 1: (a) Map showing the localization of the wetland (Stetten et al., *submitted*) and (b) description of the type of layers for samples selected for incubation experiments with photo of in situ pore water sampling using rhizons directly inserted in selected soil layers on the field (humus layers and deposited material layer).

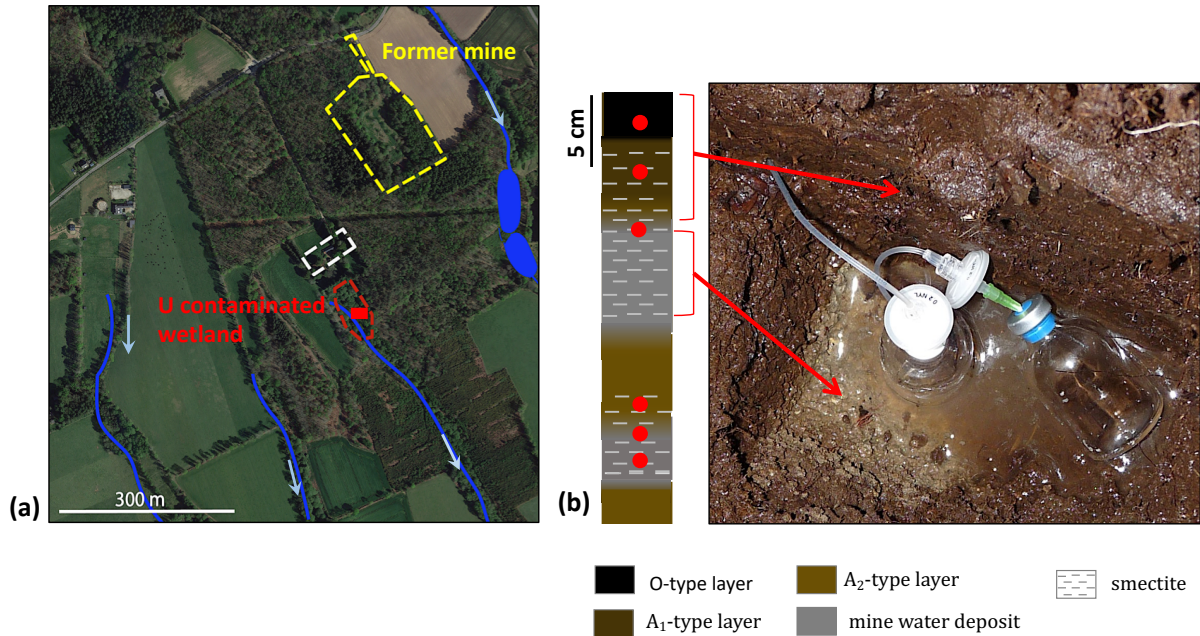


Table SI-V. 2. 1. U concentration of soil samples determined by using ICP-MS^b after acid digestion and gamma spectrometry^d. Relative uncertainties on the reported values are given for each column (see text). Total Carbon (TC) determined by using carbon analyzer, with Total Inorganic Carbon being found negligible in all samples (see text). Qualitative smectite (Sm) content from XRD analysis, ranging from absence (-) to abundance (+++). Four types of layer are distinguished, based on TC and mineralogy: “humus layer” (O-type layer); “organo-mineral layers” (A1 and A2-type layers); and “mine water deposit” (MWD) (Stetten et al., *submitted*).

Sample	Layer	TC wt% ±10%	Sm	U ^{b,d} μg.g ⁻¹ <15%
S1 (0-10cm)	O-A1	30.5-25.2	-	4516
S2 (10-15 cm)	MWD	1.7-9.8	++	2750
C2-5 cm	A1	25.2	+	4255 ^b
C2-25 cm	A2	8.2	+	2155 ^b
C2-30 cm	MWD	7.4	+++	2255 ^b
C6-33 cm	MWD	14.6	++	1192 ^b

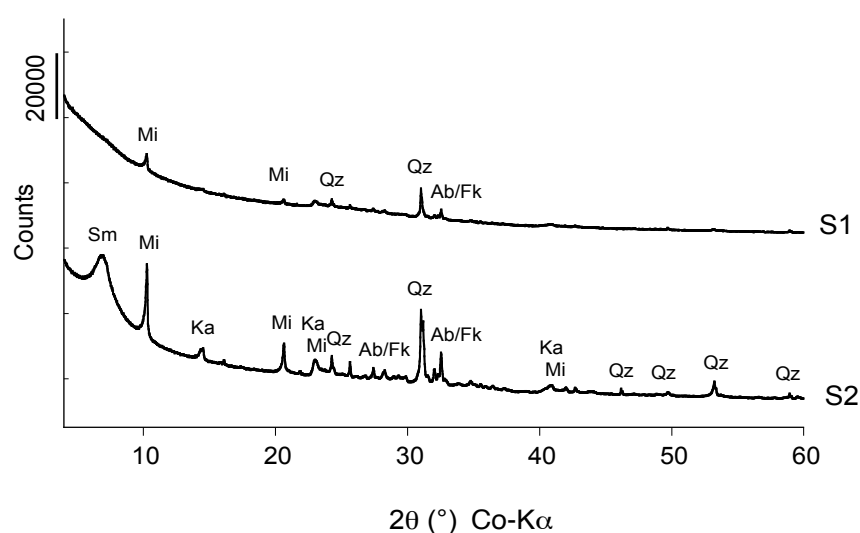


Figure SI-V. 2. 2: Powder X-ray diffraction patterns of S1 and S2 sample Sm : smectite ; Ka : kaolinite ; Mi : mica ; Qz : quartz ; Ab : albite ; Fk : K-feldspar. XRD patterns of other soil samples are presented in Stetten et al., *submitted*

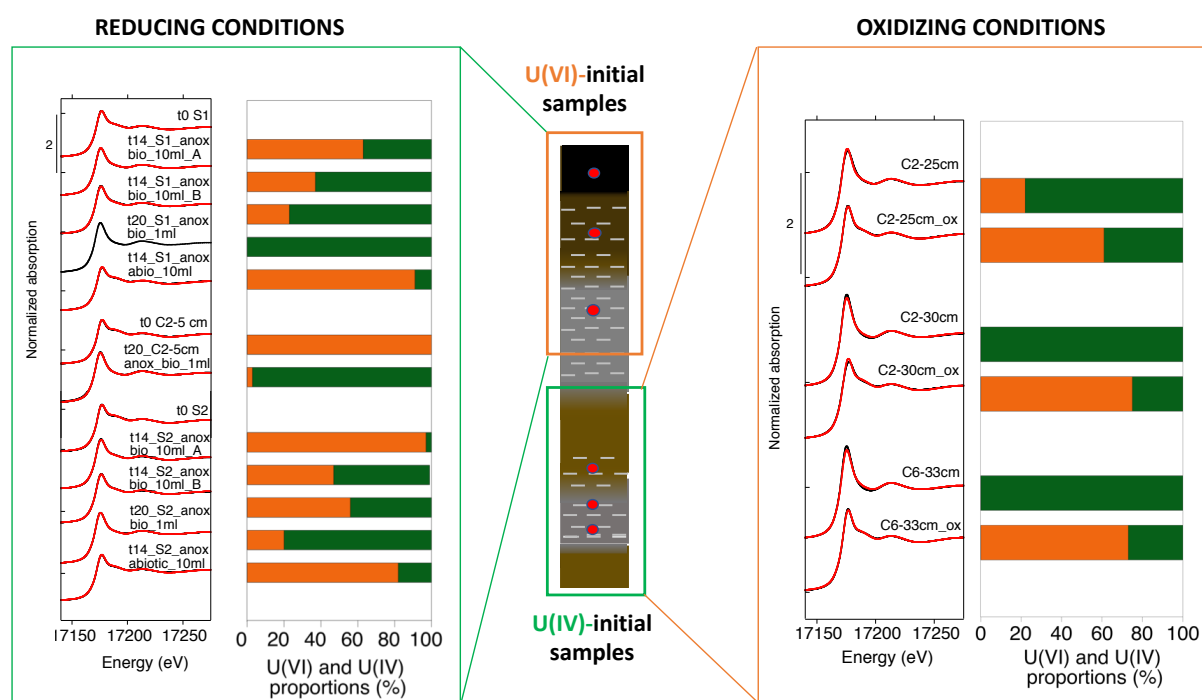


Figure SI-V. 2. 3: LCF analysis of the U L_{III}-edge XANES spectra for initial and incubated soil samples with histograms showing the proportions of U(VI) (in orange) and U(IV) (in green) obtain. (a) XANES spectra (black lines) with their respective LCF-fits (red lines) and histograms for initial (S1, S2, C2-5cm) and incubated soil samples under anoxic and biotic (S1-2, S2-5, S2-8 and C2-5cm-anox) or abiotic (S1-3 and S2-6) conditions. (b) XANES spectra (black lines) with their respective LCF-fits (red lines) and histograms for initial (C2-25cm, C2-30cm and C6-33cm) and incubated (C2-25cm_ox, C2-30cm_ox and C6-33cm_ox) soil samples under oxic conditions. The data are fit with linear combination of a synthetic U(VI)-humic acid model compound and an experimentally reduced organic-rich surface soil horizon « reduced humus » used as pure U(IV) model compound. The corresponding results are reported in Table SI-V. 2. 2.

Table SI-V. 2. 2: Results of LCF analyses of U-L_{III} edge XANES spectra of initial soil samples and incubated samples in percentage of the fitting components. Results of initial soil sample from the C2 and C6 cores was previously determined in Stetten et al. *submitted*. In the present study, percentage of U(VI) and U(IV) of the initial S1 and S2 samples and of incubated soil samples was obtain with an experimental spectra of a synthetic U(VI)-humic acid model^c compound and an experimentally reduced humus sample used as pure U(IV) model as fitting components. Uncertainties on the fitting component are given under bracket and refer to the last digit. As XANES-LCF results strongly depend on the choice of U(VI) and U(IV) model compounds, the accuracy of the fit fractions is $\pm 15\%$.

Sample ^{a,b}	Incubation conditions	U(IV)	U(VI)	Sum	ΔE_0 eV	R-factor 10 ⁻⁴	Chi ² _R 10 ⁻²
C2-25cm ^a	T0	78 (13)	22 (13)	100	0.25	0.7	0.5
C2-25cm_oxic ^b	Oxic	30 (17)	69 (17)	99	0.40	1.5	1.1
C2-30cm ^a	T0	100 (0)	0 (1)	100	0	2.6	1.9
C2-30cm_oxic ^b	Oxic	25 (19)	75 (19)	100	0.41	1.9	1.3
C6-33cm ^a	T0	100 (10)	0 (10)	100	0.03	4.5	3.4
C6-33cm_oxic ^b	Oxic	27 (09)	73 (09)	100	0.11	0.5	0.4
C2- 5 cm ^a	T0	0(0)	100(1)	100	0.2	0.7	0.5
C2-5cm_anox ^b	Anoxic	97 (06)	4(6)	101	0.31	0.3	0.2
S1 ^b	T0	37 (05)	63 (05)	100	0.19	0.2	0.1
S1 ^b	Anoxic – biotic_10ml_A	64 (09)	37 (09)	101	0.27	0.7	0.5
S1 ^b	Anoxic – biotic_10ml_B	75 (05)	23 (05)	98	0.35	0.2	0.1
S1 ^b	Anoxic - abiotic_10ml	09 (10)	89 (10)	98	0.20	0.6	0.4
S1 ^b	Anoxic – biotic_1ml	100	0	-	-	-	-
S2 ^b	T0	03 (12)	97 (12)	101	0.12	0.9	0.7
S2 ^b	Anoxic – biotic_10ml_A	53 (08)	48 (06)	101	0.43	0.5	0.4
S2 ^b	Anoxic – biotic_10ml_B	44 (08)	57 (09)	101	0.1	0.5	0.3
S2 ^b	Anoxic - abiotic_10ml	17 (09)	80 (09)	97	0.05	0.6	0.4
S2 ^b	Anoxic – biotic_1ml	80 (4)	20 (4)	100	0.01	0.1	0.1

a : Stetten et al. (submitted) ; b : This study

Table SI-V. 2. 3: Results of LCF analyses of the U L_{III}-edge EXAFS spectra of initial and incubated soil samples. Results are expressed in percentage of the fitting components corresponding to experimental spectra of synthetic U(VI)-humic acid, U(VI) biosorbed to microbial cells, and U(IV)-doped rhabdophane model compounds, an experimentally reduced organic-rich surface soil horizon « reduced humus » (Stetten et al. submitted). Uncertainties on the fitting components are given under bracket and refer to the last digit. Corresponding experimental spectra and fit curves are displayed in Figures V. 2. 2 and V. 2. 3. Uncertainty on each refined parameter was estimated as $3\chi_R\sqrt{\text{var}(p)}$ is given in parentheses.

Sample	U(VI)- humic acid	U(VI)- biosorbed	U(IV)- rhabdophane	U(IV)- humus	Sum	R- factor	Chi ² _R
						10 ⁻²	
C2-25cm ^a	-	19 (18)	36 (47)	40 (46)	95	4.2	2.2
C2-25cm_oxic ^b	-	51 (15)	35 (37)	17 (37)	103	4.1	1.3
C2-30cm ^a	-	-	56 (39)	44 (33)	100	2.1	1.6
C2-30cm_oxic ^b	-	72 (17)	38 (26)	-	110	3.4	2.6
C6-33cm ^a	-	-	37 (42)	58 (35)	95	4.1	1.8
C6-33cm_oxic ^b	-	89 (17)	20 (27)	-	109	4.2	2.8
S1 ^b	-	59 (21)	-	39 (29)	98	2.4	3.1
S1_anox_bio_10ml_A ^b	-	52 (14)	-	47 (19)	99	4.8	1.3
S1_anox_bio_1ml ^a	-	-	-	100			
S2 ^b	-	85 (24)	25 (39)	-	110	9.0	5.5
S2_anox_bio_10ml_A ^b	-	65 (15)	40 (24)	-	105	3.5	2.1
S2_anox_bio_1ml ^b	-	31 (16)	40 (40)	30 (41)	101	2.8	1.6
C2-5cm_t0 ^a	31 (21)	63 (38)	-	08 (22)	104	3.1	1.5
C2-5cm_anox ^b	-	18 (23)	-	77 (29)	95	3.7	4.4

a : Stetten et al. (submitted) ; b : This study

Table SI-V. 2. 4: Results of LCF analyses of U-L_{III} edge μ -XANES spectra of initial S2 and S2_anox_1ml samples in percentage of the fitting components. Percentages of U(VI) and U(IV) were obtained with an experimental spectra of a synthetic U(VI)-humic acid model compound and an experimentally reduced humus sample used as pure U(IV) model as fitting components. Uncertainties on the fitting component are given under bracket and refer to the last digit. As μ -XANES-LCF results strongly depend on the choice of U(VI) and U(IV) model compounds, the accuracy of the fit is $\pm 15\%$.

Sample	U(IV)	U(VI)	Sum	ΔE_0 eV	R-factor 10^{-4}	χ^2_R 10^{-2}
S2						
Pt1	71 (17)	29 (17)	100	0.67	2.2	1.7
Pt2	44 (18)	57 (18)	101	0.93	4.7	3.7
Pt3	22 (31)	80 (31)	102	0.36	4.2	3.3
Pt4	100 (0)	0 (02)	100	1.0	4.8	3.7
Pt5	21 (27)	77 (27)	98	1.0	5.7	4.2
Pt6	40 (18)	62 (17)	102	0.62	1.9	1.5
Pt7	0 (0)	98 (02)	98	0.51	7.5	5.5
S2_anox_bio_1ml						
Pt1	100 (0)	0 (0)	100	0.5	1.4	1.1
Pt2	72 (11)	28 (11)	100	0.27	0.9	0.7
Pt3	87 (27)	15 (27)	102	0.63	6.4	5.2
Pt4	90 (15)	10 (15)	100	0.37	1.4	1.1
Pt5	68 (15)	34 (15)	102	0.26	3.2	2.6
Pt6	81 (13)	19 (13)	100	0.42	1.1	0.9
Pt7	81 (23)	21 (23)	102	0.12	6.4	5.2

Table SI-V. 2. 5. pH, dissolved organic and inorganic carbon and U concentration measured in the incubation solutions. Uncertainties on the reported values are given in the third line.

Sample	pH	DOC mg.L ⁻¹	DIC mg.L ⁻¹	U μ g.L ⁻¹
S1_anox_biotic_10ml_A	5.6	583	18	1355
S1_anox_biotic_10ml_B	5.7	245	4	1441
S1_anox_abiotic_10ml	5.9	587	16	1782
S2_anox_biotic_10ml_A	5.5	226	5	169
S2_anox_biotic_10ml_B	5.9	176	10	148
S2_anox_abiotic_10ml	5.8	463	26	847

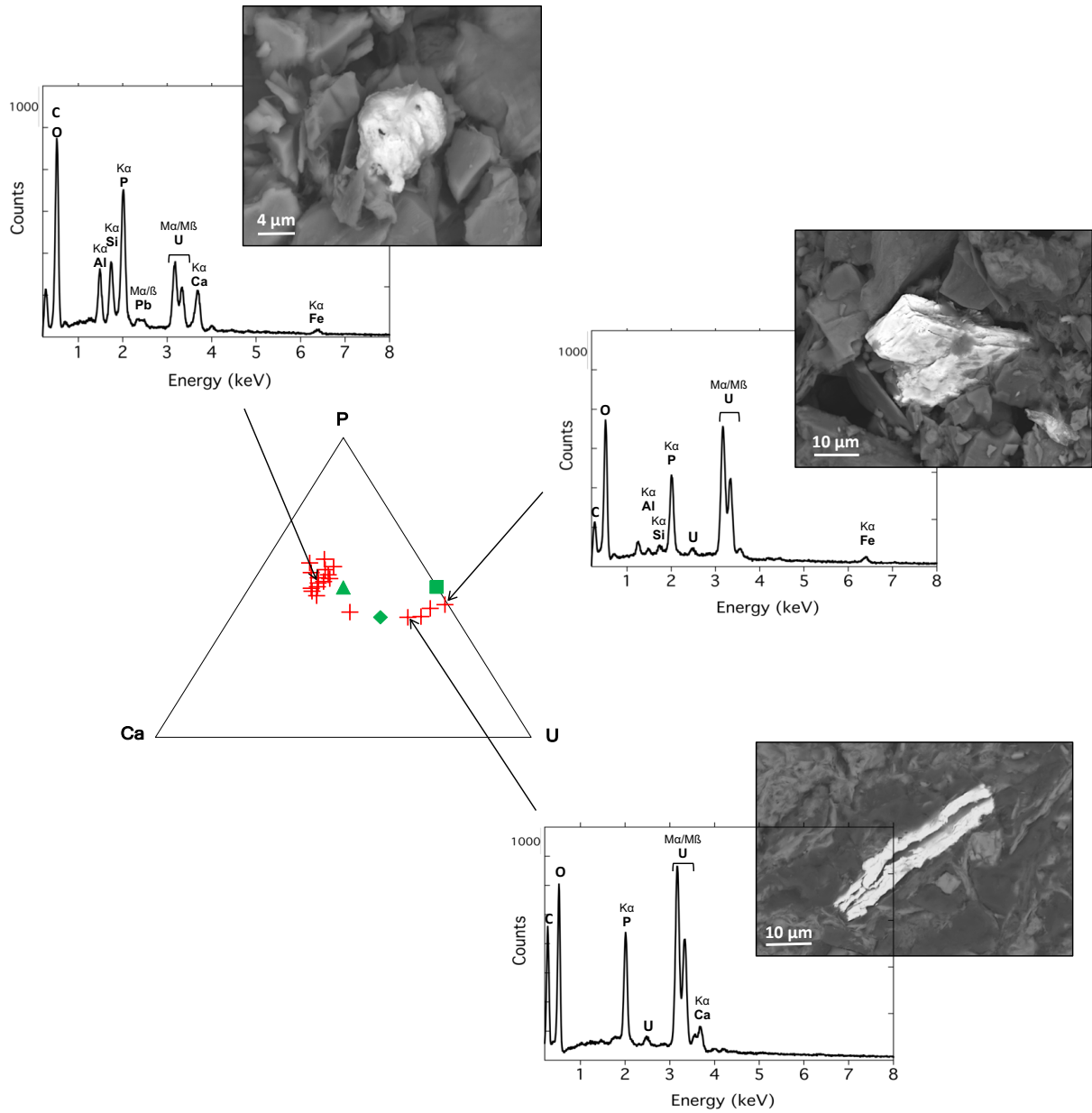


Figure SI-V. 2. 4 : Backscattered electrons SEM image and SEM-EDXS analyses of U-bearing minerals interpreted as (a) an altered ningyoite and (b) a lermontovite and (c) an autunite observed in initial S2 sample

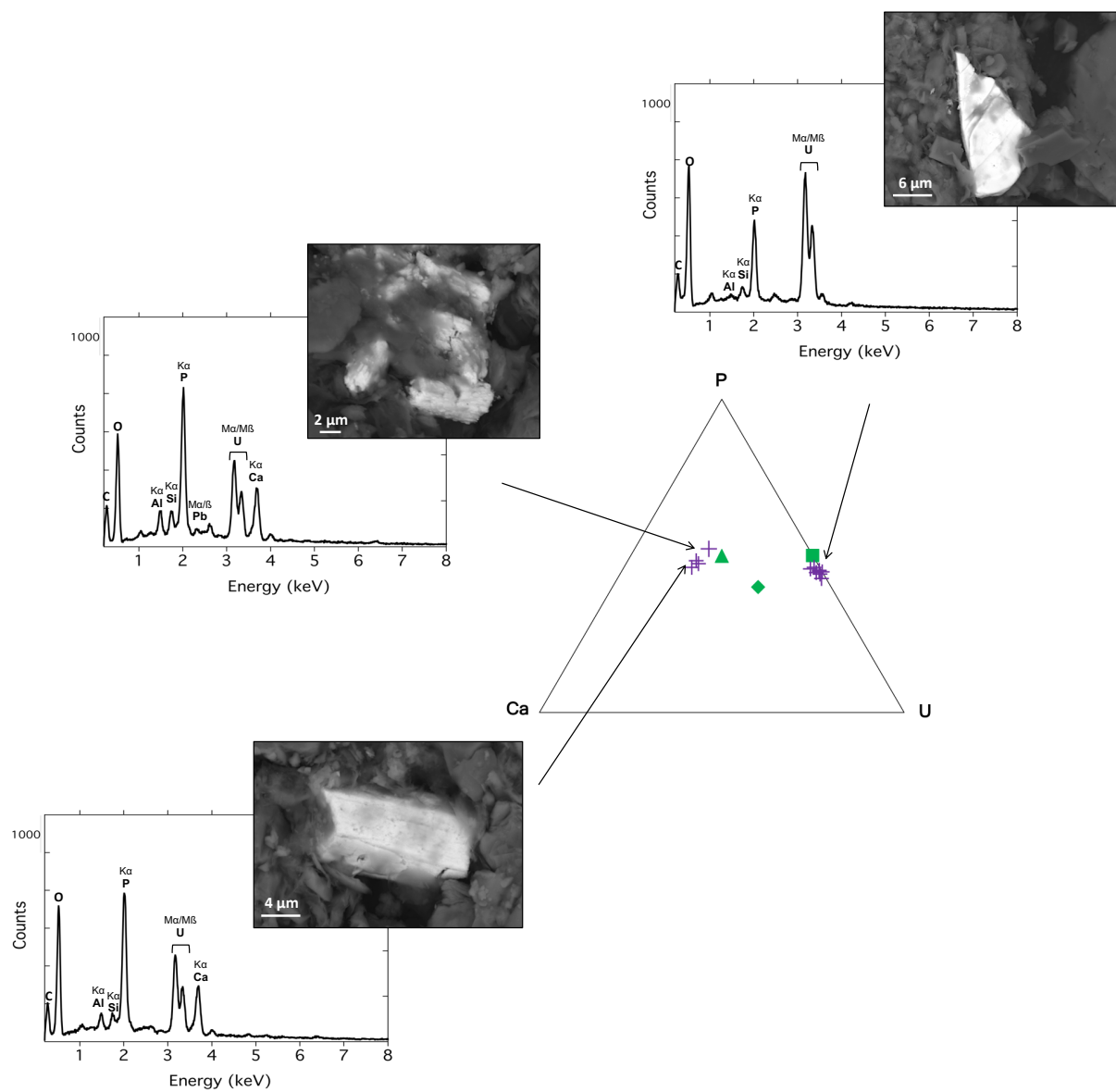


Figure SI-V. 2. 5 : Backscattered electrons SEM image and SEM-EDXS analyses of U-bearing minerals interpreted as (a) an altered ningyoite and (b) a lermontovite and (c) an autunite observed in incubated S2_anox_bio_1ml_t20 sample

V. 2. B. Résultats principaux et conclusion

Ce travail a permis de mettre en évidence une réactivité importante des phases mononucléaires de U(IV) et U(VI), complètement oxydées ou réduites après 20 jours d'incubation en conditions oxydantes ou réductrices (Figure V. 2. 2 ; Figure V. 2. 3 ; Figure SI-V. 2. 3). Les minéraux phosphatés d'uranium, présents dans les échantillons de sols fortement contaminés par les dépôts des eaux minières, apparaissent globalement plus résistants aux processus d'oxydation et réduction mais subissent tout de même une oxydation/réduction partielle significative lors du cycle redox. Ceci se traduit par des transformations complexes de ces phases qui peuvent différer selon les minéraux concernés et conduisent à des implications différentes en termes de remobilisation et redistribution de l'uranium (Figure V. 2. 7).

Nos résultats suggèrent que les phosphates de U(IV) de type lermontovite $U(PO_4)(OH)\cdot H_2O$ pourraient être issus de la réduction *in-situ* des phosphates de U(VI) de type autunite $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot 11H_2O$, hérités du minerai, et resteraient ensuite peu sensibles aux cycles redox. En revanche les phosphates de type ningyoite $CaU(PO_4)_2\cdot 2H_2O$ peuvent s'oxyder lors des périodes d'assèchement, jusqu'à former des complexes phosphatés de U(VI) adsorbés ou des phases amorphes. Ces formes labiles peuvent alors être remobilisées lors des périodes d'immersion, provoquant une redistribution de U(VI) qui se complexe alors à la matière organique. Ces complexes organiques de U(VI) peuvent ensuite être réduits en complexes organiques de U(IV) et subir des cycles de réduction/oxydation, l'uranium restant alors lié à la matière organique. Ces complexes organiques se distribuent dans un continuum dissous/colloïdal/particulaire dont la mobilité va alors directement impacter la remobilisation de l'uranium.

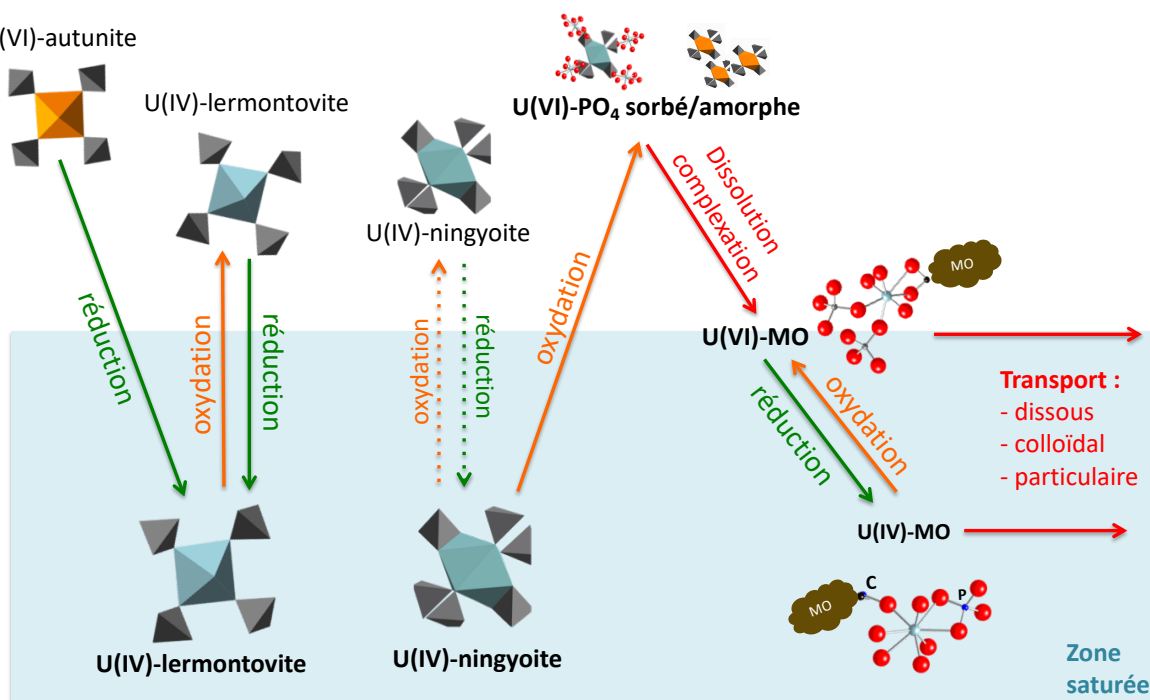


Figure V. 2. 7 : Schéma interprétatif des processus affectant les phases de U(IV) observées dans les sols de Ty Gallen lors d'épisodes d'oxydation et de réduction.

Les concentrations en uranium dissous ($< 0.2 \mu\text{m}$) à la fin des incubations restent inférieures à 1% de l'uranium total dans les échantillons, avec cependant des concentrations atteignant 2 ppm. La corrélation positive observée entre le relargage d'uranium en phase dissoute ($< 0.2 \mu\text{m}$) et le relargage de carbone organique dissous en condition réductrice, dans nos expériences d'incubation anoxiques, montre une remobilisation significative de l'uranium, *via* la solubilisation de la matière organique du sol. Ces résultats témoignent que dans les milieux riches en matière organique, le relargage d'uranium peut être limité par la complexation de l'uranium à la matière organique particulaire. Le rôle de la matière organique dans le contrôle de la mobilité de l'uranium apparaît donc comme déterminant dans ces systèmes, d'autant plus que le transport des matières organiques colloïdales et particulaires vient probablement s'ajouter au transport dissous. Cette observation a des implications environnementales importantes compte tenu du relargage potentiel d'uranium sur le long terme dans les environnements réducteurs riches en matières organiques.

Chapitre VI

Conclusions générales

Chapitre VI : Conclusions générales

Alors que l'exploitation minière d'uranium a complètement cessé en France, les territoires concernés gardent des traces de ces activités qui ont engendré la production d'une grande quantité de déchets miniers ayant localement occasionné des relargages d'uranium dans le milieu naturel. Ainsi, au-delà des déchets miniers, les environnements contaminés constituent également des matériaux sources susceptibles de conduire à la dissémination de l'uranium. Dans ce contexte, une des missions de l'IRSN est d'améliorer les connaissances sur le transfert des radionucléides dans les environnements situés en aval d'anciennes mines d'uranium, notamment lorsqu'ils sont marqués ou contaminés. Il est désormais établi qu'il est nécessaire de mieux connaître la spéciation de l'uranium dans les phases solides pour identifier les mécanismes qui permettent son immobilisation ou sa remobilisation. Ceci est en particulier primordial pour améliorer notre évaluation de la mobilité à long terme de l'uranium dans ces milieux naturels contaminés qui peuvent constituer des termes sources secondaires de contamination.

L'objectif principal de ce travail de thèse était (1) d'étudier la spéciation de l'uranium dans des milieux contaminés situés en aval d'anciens sites miniers (2) identifier les mécanismes influençant le comportement redox et la mobilité de l'uranium sur ces sites et (3) évaluer la réactivité des phases d'uranium présentes.

Deux sites ont été étudiés au cours de ce travail :

- Les sédiments du lac de Saint Clément (Massif Central), cible d'apports en uranium provenant du site de stockage de résidus de l'ancienne mine d'uranium des Bois Noirs (cf. Chapitre III).
- Des sols hydromorphes d'une zone humide contaminées par des dépôts issus du rejet des eaux d'exhaures pendant la période d'exploitation de l'ancienne mine d'uranium de Ty Gallen (cf. Chapitres IV et V).

Ces environnements réducteurs, sédiments lacustres et sols hydromorphes, *a priori* propices à la réduction et l'immobilisation de l'uranium, ont constitué de très bons modèles pour étudier les mécanismes de piégeages de l'uranium. De plus, la détermination des formes

sous lesquelles l'uranium est immobilisé a permis d'une part d'améliorer les connaissances sur le cycle biogéochimique de l'uranium dans les environnements de sub-surface et d'autre part, d'anticiper les potentiels relargage de l'uranium. Couplée à l'analyse de la chimie des eaux porales, cette étude nous a ainsi permis de développer des modèles conceptuels des mécanismes impliqués dans l'immobilisation et la mobilisation de l'uranium dans ces systèmes naturels complexes.

VI. 1. Formes sous lesquelles l'uranium est piégé

Le piégeage de l'uranium dans les milieux naturels est principalement contrôlé par des processus d'oxydo-réduction, d'adsorption et de précipitation. Les formes chimiques de l'uranium résultantes de ces processus sont multiples, avec des réactivités propres qui vont fortement déterminer la pérennité du piégeage de l'uranium.

Dans le cadre de l'étude des sédiments du Lac de Saint Clément, les formes adsorbées de U(IV) de type complexes mononucléaires associés à des groupements phosphates, silicates et/ou carboxylates apparaissent comme les phases majoritaires de U(IV). Nos résultats montrent que les processus de piégeage de l'uranium au cours de la diagenèse précoce des sédiments ne conduisent pas à la formation de l'uraninite, bien que la précipitation de celle-ci soit thermodynamiquement favorable du point de vue de la modélisation géochimique à l'équilibre (cf. Chapitre III ; Stetten et al., 2018). Ces observations peuvent être expliquées par la présence d'une grande quantité et variété de ligands en phase solide et dissoute, ayant une forte affinité pour U(IV). A cet égard, la présence de matière organique et les phyllosilicates de type chlorite et micas observés en grande quantité dans les sédiments ont potentiellement une forte affinité pour adsorber l'uranium, inhibant ainsi la précipitation d'uraninite, au profit de la formation de complexes mononucléaires de U(IV). Les minéraux porteurs d'uranium sont minoritaires dans le sédiment étudié et majoritairement représentées par la ningyoite $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, probablement héritée du minerai (Morin et al., 2016). En effet, la formation de ningyoite cristalline en conditions réductrices à température ambiante reste peu probable au vu de nos expériences de synthèses qui conduisent à une phase amorphe à cette température. S'ajoute à cette complexité, la difficulté à distinguer par spectroscopie EXAFS les formes non-cristallines de U(IV) néoformées, des minéraux d'uranium métamictes (amorphisés par irradiation interne) (Morin et al., 2016).

Dans le cadre de l'étude des sols de Ty Gallen, l'uranium se trouve partagé entre des phases de U(IV) de type complexes mononucléaires associés à des groupements phosphates et carboxylates et, des minéraux phosphatés d'uranium ayant des compositions chimiques proches des minéraux de type ningyoite $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et lermontovite $\text{U}(\text{PO}_4)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ et, plus rarement, dans la zone oxydante, autunite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (cf. Chapitre IV ; Stetten et al., *submitted*). Ces minéraux sont probablement hérités du minerai car ils sont seulement présents dans les couches de sol impactées par les dépôts de matières transportées par les eaux d'exhaure. De plus, ils sont souvent associés à la pyrite massive et quasi-absents des couches organiques du sol (humus). Cependant l'étude des incubations en conditions oxydantes et anoxiques suggèrent que ces minéraux ont pu évoluer au cours du transport depuis la mine et lors des cycles redox dans la zone humide, avec des variations de l'état d'oxydation de l'uranium en phase solide. Nos résultats suggèrent en outre que l'altération de ces minéraux porteurs hérités se traduit par la présence de complexes mononucléaires de U(IV) et de U(VI) associés à la matière organique, témoignant d'une redistribution importante de l'uranium.

Les résultats obtenus sur les eaux porales filtrées à 0.2 μm montrent que la forte affinité de U(IV) et U(VI) pour la matière organique permet de diminuer la mobilité de l'uranium après sa libération par les phases porteuses héritées. Cependant, la très forte accumulation d'uranium dans les couches de sol supérieures, sous la forme de complexes mononucléaires de U(VI) associés à des ligands phosphates et carboxylates, pose la question de la mobilité de l'uranium associé à la matière organique particulaire, à l'échelle du site.

Un premier résultat de notre travail sur des sites naturels contaminés, est donc est la quasi-absence d'uraninite comme phase porteuse de l'uranium longtemps considérée comme produit principal de la réduction de l'uranium dans les milieux réducteurs. Les formes de U(IV) autres que l'uraninite avaient jusqu'à présent été identifiées principalement au laboratoire (Bernier-Latmani et al., 2010 ; Alessi et al., 2014a) ainsi que dans des sols et sédiments dans quelques études récentes (Campbell et al., 2012 ; Mikutta et al., 2016). Parmi celles-ci, les complexes mononucléaires ont été les plus souvent évoqués tandis que les minéraux phosphatés de U(IV) n'avaient jusqu'à présent pas été identifiés formellement dans des environnements contaminés. La formation de phases solides à composition proche de la ningyoite, comme produits de la bioréduction de U(VI) à température ambiante, a été proposée dans la littérature sur la base d'expériences de laboratoire sans que la nature cristalline ou amorphe de ces phases ait été clairement identifiée. A cet égard, notre travail montre la nécessité de prendre en compte ces

minéraux, particulièrement la ningyosite, potentiellement présente dans les milieux naturels contaminés, notamment en aval d'anciens gisements.

VI. 2. Processus de réduction de U(VI) en U(IV)

Au-delà de l'identification du partage de U(IV) entre des formes mononucléaires et des minéraux porteurs de type phosphates de U(IV), notre travail a contribué à faire avancer la compréhension des conditions de formation et d'évolution de ces formes solides de U(IV). Dans les milieux réducteurs, l'uranium peut être réduit via des processus d'origine biotique ou abiotique multiples (cf. Chapitre I. 2) (Figure VI. 1.1).

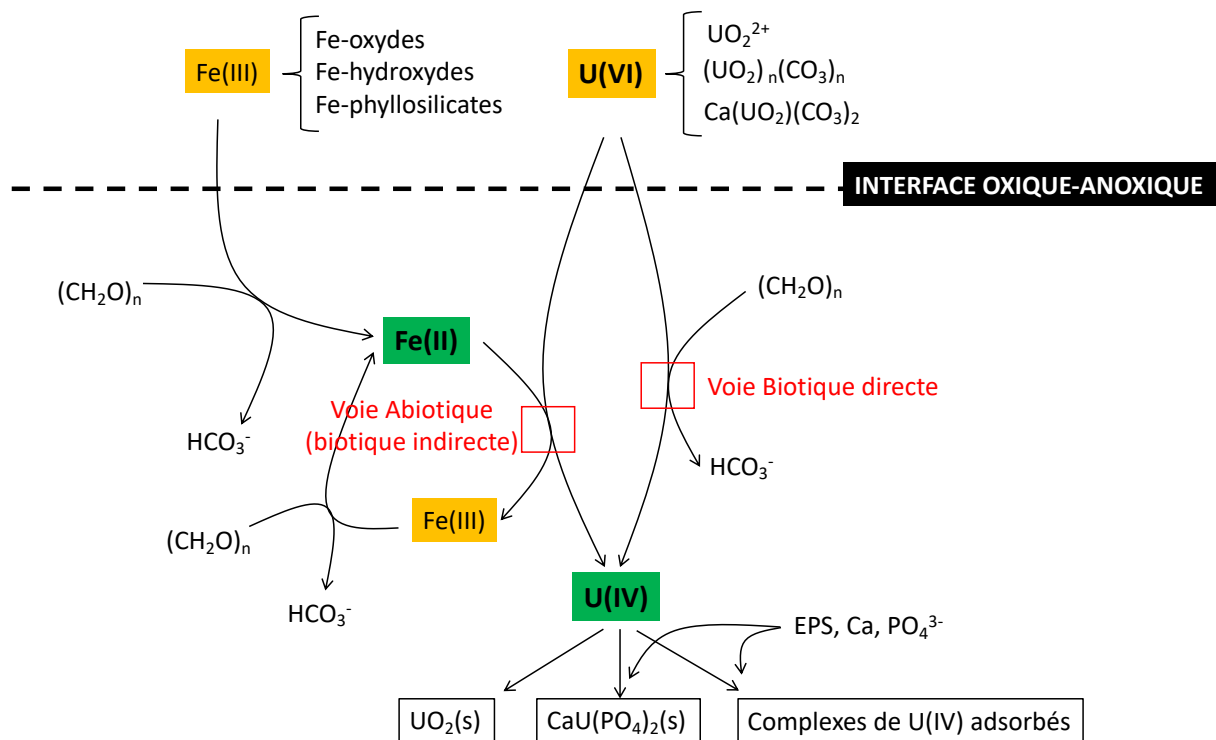


Figure VI. 1. 1 : Schéma conceptuel du cycle de l'uranium à l'interface oxique-anoxique illustrant les processus de réduction de l'uranium. La voie abiotique, ou biotique indirecte, correspond au processus de réduction de l'uranium par le Fe^{2+} issu du processus microbien de ferri-réduction lors de la diagenèse précoce du sédiment (cf. Chapitre III ; Stetten et al., 2018), également observé en laboratoire avec des minéraux porteurs de Fe(II) et Fe^{2+} (aq) (Veeramani et al., 2010 ; Brookshaw et al., 2015 ; Tsarev et al., 2016 ; Du et al., 2011). La voie biotique directe correspond à la réduction de U(VI) par des bactéries metallo-réductrices et/ ou sulfato-réductrices ayant la capacité de catalyser la réaction de réduction de U(VI) (Lovley et al., 1991 ; 1993). Cette voie est envisagée dans les sols hydromorphes étudiés (cf. Chapitre V). Les formes de U(IV) résultantes peuvent être variées, selon la présence ou non de ligands.

Alors qu'il est relativement facile d'étudier ces mécanismes dans le cadre d'études en laboratoire dans des systèmes contraints, la discrimination de ces processus dans le milieu naturel apparaît plus complexe. Dans le cadre de cette thèse, la nature des processus ayant une influence sur le comportement redox et la mobilité de l'uranium a été déterminée *via* des approches géochimiques et des expériences en laboratoire. Les processus mis en évidence pour les deux sites étudiés sont illustrés dans la figure VI. 1. 1.

Pour le cas des sédiments du lac de Saint Clément, nous proposons un contrôle biotique indirect de la réduction de l'uranium, par le Fe^{2+} issu de la ferri-réduction lors de la diagenèse précoce du sédiment, avec une participation possible du Fe^{2+} structural dans les phyllosilicates. Ce mécanisme de réduction de l'uranium, par ailleurs récemment démontré par des études en laboratoire (Ilton et al., 2004 ; Brookshaw et al., 2015 ; Tsarev et al., 2016), est mis en évidence dans notre étude par la corrélation entre d'une part, la réduction de Fe(III) en Fe(II) structural dans les phyllosilicates, conduisant au relargage de Fe^{2+} dans l'eau porale et, d'autre part, la réduction et l'immobilisation progressive de l'uranium sous l'interface eau-sédiment (cf. Chapitre III ; Stetten et al., 2018). Cette hypothèse a été confirmée par une modélisation géochimique simplifiée du système, confirmant que la réduction de U(VI) par $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ était thermodynamiquement favorable (cf. Chapitre III). Le relargage de Fe^{2+} dans les eaux porales est classiquement le signe de l'activité de bactéries ferri-réductrices, connues également pour leur capacité de catalyser la réduction de U(VI) (Lovley et al., 1991). Ainsi, la réduction biotique directe de l'uranium dans ces sédiments ne peut pas être exclue.

Pour les sols hydromorphes, nous avons mis en évidence un contrôle biotique, direct ou indirect, de la réduction de l'uranium, exprimé par l'absence de réduction de U(VI) en U(IV) lors des expériences d'incubations en condition « abiotique » contrairement aux expériences d'incubations en condition « biotique » (cf. Chapitre V ; Stetten et al., *in prep*). La réduction des phases de U(VI) dans les sols étudiés ne semble toutefois pas être le mécanisme principal responsable du piégeage de l'uranium. En effet, une forte accumulation de U(VI) est observée pour les couches organiques de surface (humus). Ces résultats mettent en évidence le rôle important des processus d'adsorption dans le contrôle de la mobilité de l'uranium dans les environnements riches en matières organiques, propices à la complexation des formes de U(VI) et U(IV). De plus, le partitionnement entre les phases mononucléaires de U(VI) et U(IV) et les phosphates de U(IV) entre les différentes couches de sol suggère une importante remobilisation de l'uranium au cours des cycles redox *via* l'oxydation et la dissolution partielle des phosphates

d'uranium qui conduirait à un relargage d'uranium limité grâce à la formation de phases non cristallines adsorbées.

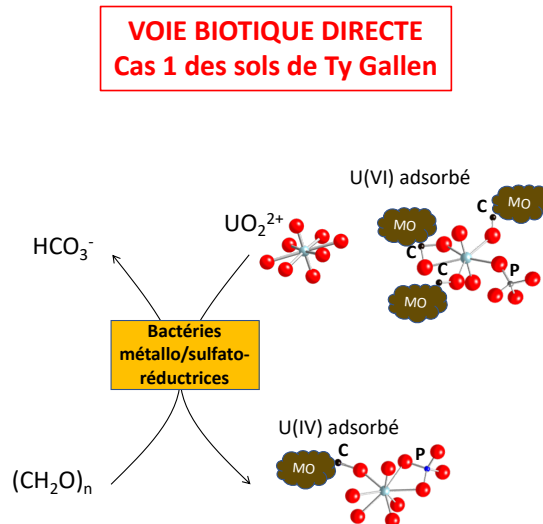
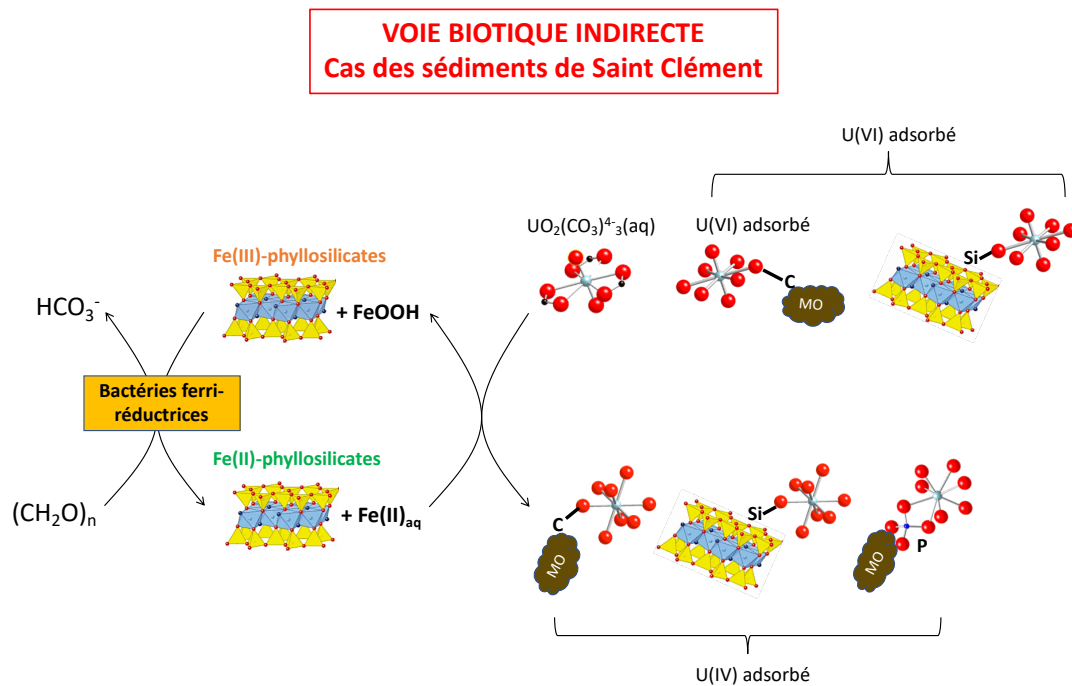


Figure VI. 1. 2 : Schémas conceptuel des processus de réduction biotique directe ou indirecte de l'uranium mis en évidence dans la présente étude. La réduction biotique indirecte de l'uranium par le Fe^{2+} structural des phyllosilicates et/ou le $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ issu du processus microbien de ferri-réduction est mise en évidence dans les sédiments du Lac de Saint Clément (cf. Chapitre III, Stetten et al., 2018). Le processus de réduction biotique directe de U(VI) en U(IV) est également représenté et suggéré comme un processus possible dans le cadre de la réduction de U(VI) dans les sols étudiés (cf. Chapitre V).

Ces résultats témoignent de la complexité et de la diversité des processus pouvant influencer le comportement redox de l'uranium, qui dépendent des conditions géochimiques spécifiques à chaque environnement. Alors que le rôle des espèces de Fe(II) dans la réduction de l'uranium a été démontré dans de nombreuses études en laboratoire sur des échantillons synthétiques et naturels (cf. Chapitre I. 2), d'un point de vue thermodynamique, la capacité d'une espèce de Fe(II) à réduire U(VI) est fortement dépendante de la nature des couples ox/red mis en jeu dans les processus d'oxydo-réduction, qui va fortement influencer la valeur du potentiel redox du couple ox/red impliqué dans la réaction d'oxydo-réduction (cf. Chapitre III) (Figure VI. 1. 3).

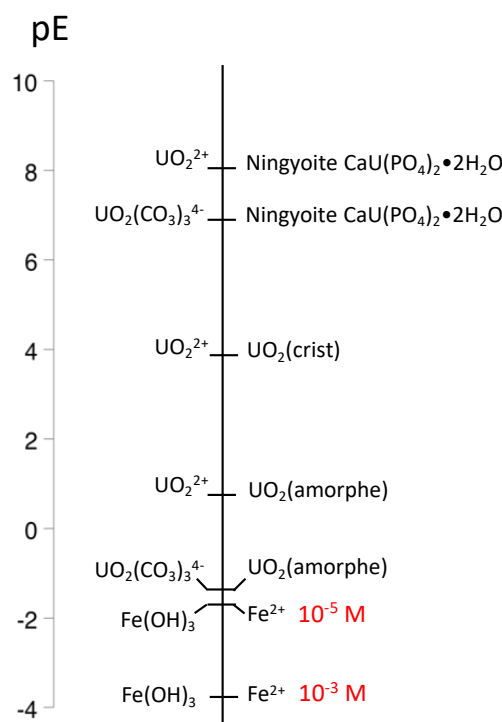


Figure VI. 1. 3 : Valeur des pE de quelques couples redox U(VI)/U(IV) et Fe(III)/Fe(II). $pE = -\log(e)$ avec (e) l'activité de l'électron, relié au potentiel d'oxydo-réduction : $Eh = 0.059pE$. Les pE ont été calculés à partir des constantes K de dissolution et des ΔG^0_f associés aux différentes espèces (Guillaumont, 2003 ; Michard, 1989 ; Beverskog and Puigdomenech, 1996). Calculs effectués pour : $[U] = 10^{-6} M$; $[HCO_3^-] = 3 \cdot 10^{-3} M$; $[H_2PO_4] = 10^{-6} M$; $[Ca^{2+}] = 10^{-3} M$ et $[Fe^{2+}] = 10^{-5} M$ ou $10^{-3} M$.

Par exemple, il est désormais bien connu que la présence de carbonates favorise la formation de complexes carbonatés d'uranyles qui stabilisent la forme U(VI) en solution, limitant ainsi sa réduction ou favorisant la dissolution oxydative des formes solides de U(IV). Au cours de la thèse nous avons aussi montré que la nature des formes solides de U(IV) influence encore plus fortement la capacité de U(VI) à être réduit, par exemple par Fe²⁺ (aq).

Ainsi la formation de phases très insolubles comme UO_2 facilite la réduction, tandis que la réduction vers des phosphates de U(IV) va dépendre de l'activité en phosphate dissous, qui elle-même dépend de la spéciation du phosphore en phase solide dans le milieu étudié (apatite, PO_4 adsorbé etc..). En outre, la disponibilité du phosphore dans le milieu est déterminante pour engendrer la formation de telles phases, bien que d'un point de vue thermodynamique, la réaction de réduction de U(VI) en ningyosite soit favorable (Figure VI.1.3). La situation est encore plus incertaine pour les formes adsorbées mononucléaires de U(IV) dont les constantes de stabilité sont inconnues et dépendent en outre des paramètres électrostatiques des surfaces de sorption (charge intrinsèque et pH). Ces formes apparaissent cependant favorisées, au moins cinétiquement, puisqu'elles sont ubiquistes dans les milieux étudiés. Enfin, nos résultats suggèrent que la réduction de l'uranium par les espèces de Fe(II) du milieu peut être un processus important, entrant en compétition avec la réduction enzymatique de l'uranium par les microorganismes. Toutefois, au-delà de l'étude thermodynamique d'un système simple, la prédiction de la réduction de l'uranium par le Fe(II) dans les milieux naturels reste très difficile compte tenu de la multitude des paramètres physico-chimique pouvant influencer l'évolution du système. Ceci concerne en premier lieu la nature des phases dissoutes et solides de l'uranium, du phosphore et du fer, chacune étant impliquée dans les réactions de dissolution, précipitation, adsorption, qui influencent directement les constantes d'équilibre des réactions redox. La biodisponibilité, ou bioaccessibilité de ces différentes espèces est également à prendre en compte pour aborder la question des cinétiques des réactions d'oxydo-réduction biologiques directes ou indirectes.

Dans cette thèse, nous avons pu démontrer que, grâce à une étude géochimique combinée à une détermination fine de la nature des phases de Fe(III)/Fe(II) et U(VI)/U(IV) présentes dans un système naturel, il était possible d'approcher la nature des processus qui régissent le comportement redox de l'uranium. Toutefois, le manque de connaissances sur les constantes thermodynamiques des espèces de U(IV) adsorbées que nous avons identifiées comme produit de la réduction de U(VI) dans les sédiments limitent fortement les approches de modélisation géochimiques. Celles-ci sont utilisables d'un point de vue qualitatif pour anticiper les tendances de comportement du système et les espèces majoritaires en solution mais restent peu applicables pour prédire avec précisions les concentrations à l'équilibre avec les solides. Elles aident également à déterminer la nature des processus qui contrôlent le comportement redox de l'uranium et appréhender la pérennité du piégeage de l'uranium. La modélisation des flux est

en outre limitée par la difficulté à disposer de données cinétiques des réactions biologiques dans les milieux naturels.

De nouvelles approches prometteuses pour identifier la nature biotique ou abiotique de la réduction de l'uranium font leur apparition. Ces méthodes, basées sur la mesure du fractionnement isotopique de l'uranium $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, seraient à terme, un moyen fiable de discriminer la nature des processus influençant le redox de l'uranium dans les milieux naturels (Stylo et al., 2015b). De mon point de vue, dans les milieux naturels réducteurs, la combinaison des processus biotiques et abiotiques est probable. En effet, en regard de ce travail et de la littérature, il apparaît évident que dans les milieux naturels présentant à la fois une diversité microbienne importante pouvant contribuer à catalyser la réduction de U(VI) et la présence de donneurs d'électrons variés, ces deux processus peuvent entrer en compétition, voire chacun apporter leur contribution, encore difficile à quantifier. Il apparaît donc essentiel d'évaluer tous les paramètres pouvant influencer ces processus tel que la nature des phases d'uranium, la composition géochimique du milieu, la présence de potentiels donneurs d'électrons, la diversité microbienne et la cinétique des réactions biologiques en microcosme ou dans des milieux naturels, souvent plus pauvres en nutriments assimilables que dans des cultures de laboratoires.

VI. 3. Réactivité des formes cristallines et complexées de U(IV)

La réactivité des phases porteuses de U(IV) et leur transformation au cours d'un cycle redox a été étudiée *via* des incubations en laboratoire. Les résultats de ces expériences mettent en évidence la forte réactivité des complexes mononucléaires de U(IV) et U(VI), complètement oxydés ou réduits après des périodes d'incubation de 20 jours. A l'inverse, les minéraux phosphatés de U(IV) semblent plus résistants au processus d'oxydation. Une faible proportion de U(IV) est toutefois oxydée en U(VI), vraisemblablement en phase solide, ce qui pourrait conduire à une distorsion et une fragilisation de la structure, engendrant sa dissolution partielle, notamment en ce qui concerne la ningyoïte. Cependant, les résultats de cette étude montrent que le relargage d'uranium dans la fraction dissoute est fortement limité par la complexation de U(VI) par la matière organique particulaire.

Ces résultats nous ont permis de confirmer les hypothèses quant aux mécanismes de redistribution de l'uranium liés aux cycles redox saisonniers, établies sur l'observation du

système naturel contaminé (Stetten et al., *submitted*). Ceci implique notamment un transfert de l'uranium depuis les minéraux porteurs de U(IV) vers des complexes organiques de U(VI) en conditions oxydantes et une re-réduction en complexes organiques de U(IV) en conditions réductrices (Figure VI. 3. 1).

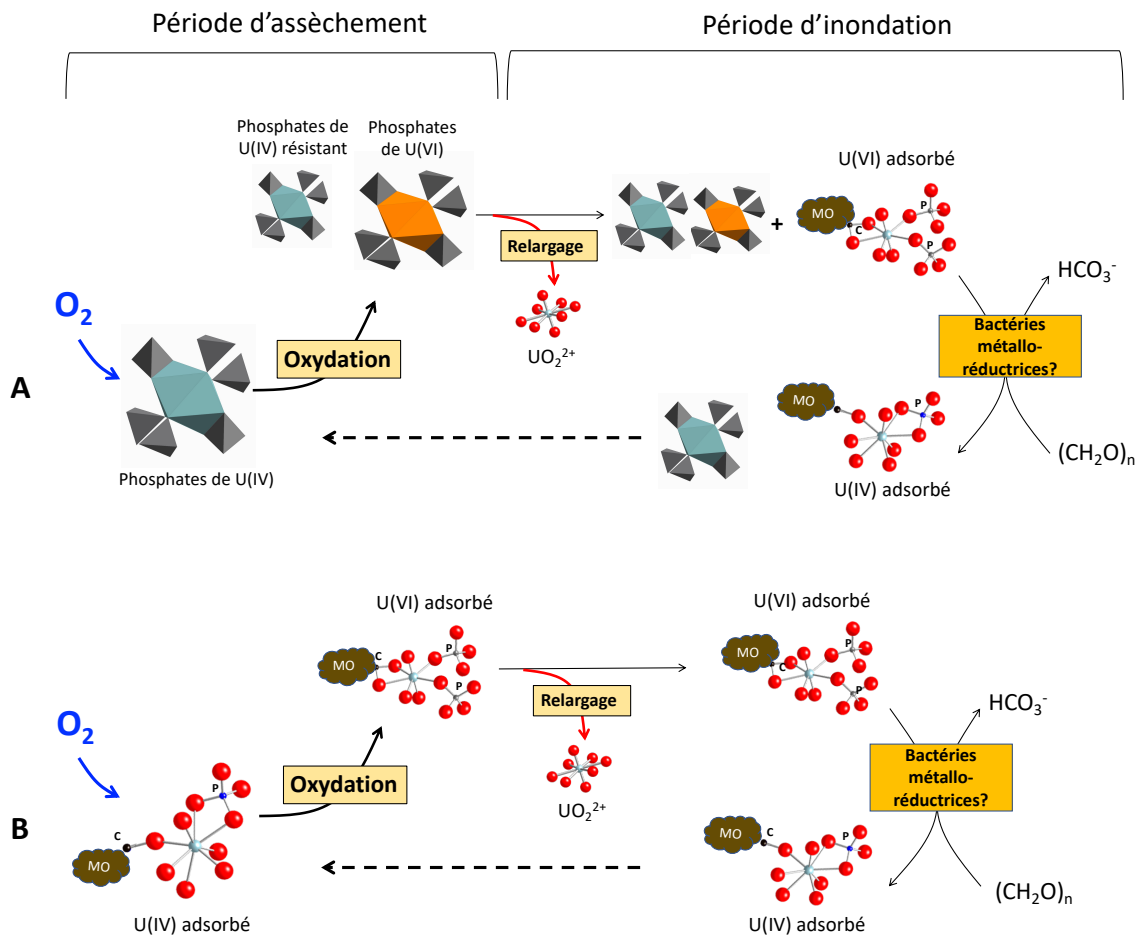


Figure VI. 3. 1 : Schéma illustrant les processus de redistribution de l'uranium au cours des cycles redox (cf. Chapitres IV et V). Au cours des périodes d'assèchement, une partie des phosphates de U(IV) (A) et les complexes mononucléaires de U(IV) (B) sont oxydés. Lorsque ces phases se retrouvent ré-inondées, un relargage de l'uranium peut se produire *via* (A) la dissolution partielle des phosphates de U(VI) et (B) la remobilisation des complexes de U(VI). Une partie de U(VI) est également redistribuée sous forme de complexes adsorbés. En parallèle, U(VI) est réduit par voie biotique directe (représentée sur le schéma) ou indirecte (non représentée sur le schéma) conduisant à la formation de complexes de U(IV) et à la re-réduction des phosphates de U(VI) non dissous.

Ces incubations expérimentales en laboratoire nous ont apporté des informations cinétiques très utiles sur ces processus d'oxydation et de réduction de l'uranium. Elles montrent que l'oxydation ou la réduction quasi-totale de l'uranium peut intervenir en moins d'un mois, ce qui est compatible avec des cycles saisonniers. Quelques études se sont intéressées à cette problématique sur des échantillon modèles de phases monomériques de U(IV) et de phosphates de U(IV) de type ningyoite. Ces études montrent une remobilisation importante de l'uranium suite à l'oxydation des monomères de U(IV) (Cerrato et al., 2013) et dans une moindre mesure, l'oxydation des phosphates de U(IV) (Newsome et al. 2015b).

VI. 4. Implications environnementales

Au-delà de ces systèmes simplifiés, les résultats obtenus à l'IRSN et l'IMPMC par Marina Seder-Colomina, sur la remobilisation de l'uranium lors de l'incubation oxygène ou anoxique des sédiments du lac de Saint Clément montrent que la remobilisation de l'uranium dépend fortement du pH et des ligands présents. La mobilisation de l'uranium peut être très fortement augmentée par la présence de carbonates via la formation de complexes carbonatés mobiles, indépendamment du degré d'oxydation de l'uranium et des conditions oxydantes ou réductrices. Lors de l'incubation d'un sédiment à 300 ppm de U total, la présence de carbonates augmente les concentrations en uranium en solution jusqu'à ~1 ppm alors qu'en absence de carbonates la complexation par la matière organique dissoute produit des concentrations en uranium dissous au maximum de ~15 ppb (cf. Chapitre V.1 ; Seder-Colomina et al., 2018). Dans les sols très contaminés de Ty Gallen qui contiennent jusqu'à 4500 ppm de U, riches en matière organique et à pH ~6, donc dépourvus de carbonates dissous, nos résultats montrent que la complexation de U(VI) et U(IV) par la matière organique particulaire limite la remobilisation de l'uranium sous forme dissoute à 0.15-1.79 ppm (cf. Chapitre V.2 ; Stetten et al. *in prep.*). En effet, même si ces valeurs sont très élevées en regard de la valeur guide pour la potabilité proposée par l'organisation mondiale de la santé égale à 0.03 ppm (WHO, 2011), le relargage d'uranium dans la fraction dissoute après un cycle d'oxydation et de re-réduction des phases d'uranium ne représente qu'une très faible proportion (<1%) de l'uranium initialement présent dans le solide, même dans le cas des incubation abiotiques ou l'uranium n'est pas réduit. Ce pourcentage est similaire à celui observé pour les sédiments de Saint Clément en absence de carbonates (Seder-Colomina et al., 2018).

Les eaux porales prélevées, plus représentatives de la mobilité de l'uranium au niveau de la zone humide de Ty Gallen présentent également de fortes concentrations en uranium (24-77 $\mu\text{g.L}^{-1}$), plus de 100 fois supérieures aux concentrations typiques rencontrées dans les eaux de surfaces ($\sim 0.44 \mu\text{g.L}^{-1}$) (Salpeteur et Angel, 2010) et légèrement supérieures à la valeur guide proposée par l'organisation mondiale de la santé de 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (WHO, 2011). Ces résultats sont importants à prendre en compte, compte tenu de la potentielle libération d'uranium à long terme au niveau de la zone étudiée, que l'on sait désormais être favorisée par les cycles hydrologiques saisonniers.

Un paramètre également important à prendre en considération compte tenu des résultats obtenus sur les sols de Ty Gallen est le rôle de la matière organique dans la rétention et la potentielle remobilisation de U(VI) et U(IV). En effet, en condition oxydante, la complexation de U(VI) avec la matière organique du sol semble être un mécanisme de rétention efficace compte tenu des fortes concentrations en uranium observées dans les couches organiques oxydées du sol étudié. Toutefois, le relargage de carbone organique dissous en condition réductrices, observé dans les expériences d'incubations des sédiments du lac de Saint Clément et des sols de Ty Gallen ainsi que dans les eaux porales des sols de Ty Gallen (cf. Chapitre V) peut contribuer au relargage de l'uranium en conditions réductrices *via* sa complexation à la fraction dissoute et colloïdale. Ces résultats corroborent l'étude de Wang et al. (2013) qui montre la présence de colloïdes organiques de U(IV) mobiles dans les eaux porales d'une zone humide. En outre, et ceci est particulièrement important, une évaluation des flux sortants d'uranium de la zone humide nécessiterait d'évaluer le transport de l'uranium par la matière organique particulaire que l'on sait pouvoir être très fortement concentrée en uranium (jusqu'à 4500 ppm de U). Dans les milieux riches en matières organiques tel que les zones humides et les tourbières où règne des conditions réductrices, il apparaît donc indispensable d'évaluer la mobilité de la matière organique qui peut fortement contribuer aux transferts d'uranium dans ces systèmes *via* la formation de complexes dissous, colloïdaux et particuliers.

Chapitre VII

Perspectives

Chapitre VII : Perspectives

Ce travail de thèse a également permis de faire émerger des questions scientifiques importantes concernant le comportement redox de l'uranium dans les milieux naturels aux interfaces oxydées-anoxiques, l'origine des phases porteuses d'uranium et leur réactivité dans les milieux sujets à des variations des conditions redox. De ce fait, quelques perspectives de ce travail sont proposées. Pour certaines d'entre elles, des outils analytiques ont été mis en place à la fin de cette thèse.

Quelle est l'origine (néoformée vs héritée) des minéraux porteurs d'uranium observés ?

Dans les sols hydromorphes, la microscopie électronique à balayage nous a permis d'identifier la présence d'une grande quantité de minéraux phosphatés, ayant des teneurs variables en U et Ca et interprétés comme des ningyoïtes, des lermontovites et des autunites. Bien que quelques indices laissent penser que ces phases sont d'origine héritées, comme par exemple leur présence majoritaire dans les dépôts de matériels contaminés issus de l'exhaure minier et leur habitus souvent automorphe, l'origine de ces phases cristallines phosphatées de U(IV) et U(VI) reste floue. Alors que l'historique des minéraux présents dans le minerai identifie la présence d'uraninite, d'autunite et de ningyoïte, aucune information sur la potentielle présence de lermontovite n'est disponible. De plus, les compositions des ningyoïtes et leurs multiples morphologies posent des questions sur la potentielle présence de ningyoïtes néoformées et sur la possible évolution du redox en phase solide, conduisant à des solutions solides partielles U(IV)-U(VI) au sein de ces minéraux. La vérification de ces hypothèses nécessiterait une étude plus systématique de la cristallographie de ces minéraux sur des phases pures synthétisées avec des mélanges U(IV)-U(VI) et soumises à des forçages redox.

En parallèle, pour tenter d'éclairer l'origine des différents minéraux ainsi que les processus de dissolution/reprécipitation, nous avons démarré avec Jérôme Aléon (IMPMC-CNRS-MNHN) des analyses isotopiques ayant pour objectif la datation des minéraux porteurs d'uranium *via* la méthode de datation U-Pb en utilisant la nano-sonde ionique. La NanoSIMS est un outil qui permet de cartographier la dispersion des éléments chimiques avec précision et d'effectuer des analyses isotopiques fines sur des zones de petite taille. Cette technique s'avère prometteuse pour mesurer avec précision les isotopes de U et Pb sur les minéraux porteurs d'uranium observés dans nos échantillons de sols. Ces analyses permettront à terme, de dater

via les méthodes U-Pb et Pb-Pb les phases porteuses de l'uranium et de différencier la part de phases porteuses d'uranium héritées de la mine et néoformées. Des expériences préliminaires nous ont permis de mesurer des isotopes de U, Th et Pb dans des phosphates d'uranium naturels (autunite, torbernite) issus de la collection de minéralogie de Sorbonne Université, en collaboration avec Jean-Claude Boulliard, ainsi que sur quelques grains d'uranium d'échantillons de sol préalablement repérés par MEB-EDXS.

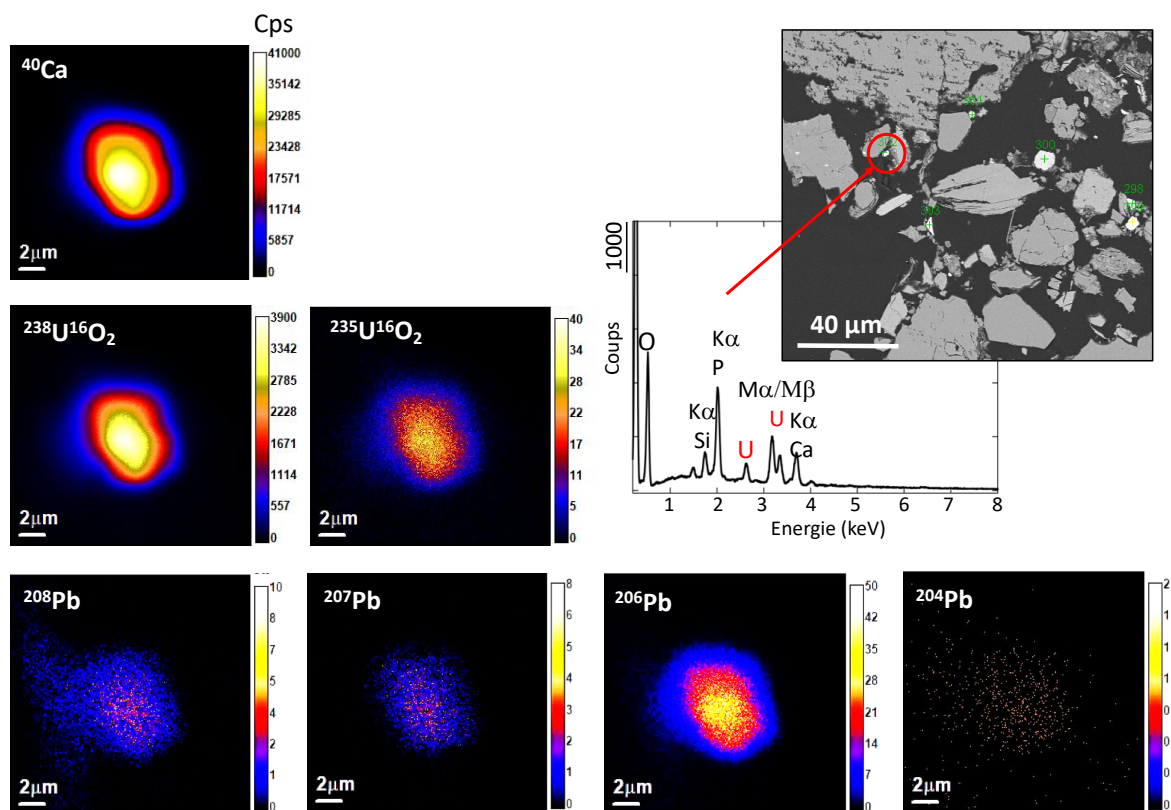


Figure VII.1. Images NanoSIMS de la distribution de ^{40}Ca , ^{238}U , ^{235}U , ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb et ^{204}Pb dans un grain d'uranium initialement repéré en MEB-EDXS et interprété comme appartenant à la famille des ningyoïtes $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La taille des pixels est de 78 nm. L'image MEB en détection ASB ainsi que le spectre EDXS correspondant sont présentés.

Les analyses ont été effectuées par imagerie avec le duoplasmastron avec un faisceau d'ions primaires O^+ et un temps de séjour de 1ms par pixel. Une préimplantation de $30 \times 30 \mu\text{m}$ avec un courant primaire de 500pA a été effectuée pendant 5 min avant d'effectuer les analyses sur un champ de $20 \times 20 \mu\text{m}$ avec un courant primaire de 100pA. Les images NanoSIMS des ions secondaires ^{40}Ca , $^{235}\text{U}^{16}\text{O}_2$, $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2$, $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}$, ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{230}Th , ^{63}Cu ont été

enregistrées simultanément. Les images obtenues pour un grain d'uranium identifié comme une ningyosite sont présentées sur la figure VII. 1. Les résultats sur le comptage des isotopes sont prometteurs bien que les données nécessitent d'être traitées et extraites à l'aide du logiciel LIMAGE pour extraire les rapports isotopiques. Ces mesures nécessitent également d'être calibrées à l'aide de minéraux de références dont les rapports isotopiques sont connus. Pour cela, des mesures fines des isotopes de U, Pb et Th sont en cours à l'IRSN en collaboration avec Alkiviadis Gourgotis. Ce projet sera poursuivi fin 2018 et en 2019.

*Y a-t'il un intermédiaire lors des processus de réduction et oxydation de l'uranium ?
Importance de U(V) dans l'environnement*

Les analyses de spectroscopie d'absorption des rayons X effectuées au seuil L_{III} de U nous ont permis de discriminer avec précision les espèces de U(VI) et de U(IV) considérées comme les espèces redox stables de l'uranium présentes dans l'environnement. Alors que certaines études suggèrent que la réduction de U(VI) engendre la formation directe de U(IV) (Scott et al., 2005) d'autres études suggèrent qu'il existe un intermédiaire U(V) au processus de réduction, *via* le transfert d'un seul électron, U(V) étant ensuite disproportionné pour former U(IV) (Steele & Taylor, 2007 ; Latta et al., 2015). Quelques études suggèrent également que U(V) peut être stabilisé à la surface des minéraux ou *via* son incorporation aux oxydes et oxyhydroxydes de fer tel que la magnétite et la rouille verte (Roberts et al., 2017 ; Pidchenko et al., 2017). A ce jour, bien que de plus en plus d'études donnent des évidences de la stabilité de cette forme de l'uranium et de son potentiel rôle dans les processus de réduction, la présence de U(V) n'est pas reconnue dans les systèmes environnementaux. Il apparaît donc comme primordial d'évaluer l'importance de U(V) dans les systèmes environnementaux pour élaborer des modèles réalistes de prédiction du devenir de l'uranium.

Dans le cadre de l'étude de l'évolution du redox de l'uranium dans les sols et les sédiments étudiés, les approches utilisées pour la détermination du degré d'oxydation de l'uranium n'ont pas permis d'évaluer la présence de U(V), les analyses XANES au seuil L_{III} de U ne permettant pas la discrimination de U(V). L'utilisation d'une détection par fluorescence à haute résolution d'énergie (HERFD, High Energy Resolution Fluorescence Detection) pour l'acquisition de spectres XANES au seuil $M_{IV,V}$ de l'uranium permet d'obtenir des spectres très résolus permettant une discrimination plus précise des états redox de l'uranium et donc la mise en évidence de U(V). Pour identifier la présence ou l'absence de U(V) dans des échantillons

naturels, l'acquisition de spectres HERFD-XANES au seuil $M_{IV,V}$ de l'uranium est donc une approche prometteuse.

Des analyses préliminaires HERFD-XANES au seuil $M_{IV,V}$ de l'uranium ont été effectuées en juin 2018 sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL en collaboration avec Pierre Le Pape (CR CNRS, IMPMC) et Myrtille Hunault, scientifique de la ligne MARS. Ces analyses ont permis l'acquisition de spectres HERFD-XANES au seuil $M_{IV,V}$ de U sur des échantillons de références de U(VI), de U(V) et de U(IV), ainsi que sur quelques échantillons naturels. Ces mesures sont encore à optimiser d'un point de vue de la préparation des échantillons afin d'avoir un rendement de photons récupérés par le détecteur optimal. Il sera également nécessaire de mettre en place un conditionnement en anoxie au cours de l'expérience permettant de conserver le degré d'oxydation de l'uranium des échantillons. Toutefois, les spectres obtenus durant la session sont prometteurs. Ces données nécessiteront dans un premier temps un traitement approfondi, afin de quantifier les différents états d'oxydation de l'uranium (U(VI) ; U(V) ; U(IV)). Ce travail sera donc poursuivi fin 2018 et 2019.

Quelle est la stabilité à long terme des phases porteuses de l'uranium suite à des cycles redox répétés ?

Alors que dans le cadre de ce travail, la réactivité des complexes mononucléaires de U(IV) et des phosphates de U(IV) a été évaluée au cours d'un cycle d'oxydation-réduction, il serait très intéressant d'évaluer la réactivité de ces mêmes espèces suite à plusieurs cycles redox répétés, mimant ainsi plusieurs périodes d'assèchement et inondation, pour appréhender la mobilité à long terme de l'uranium. En effet, il n'est pas à exclure que l'altération répétée des minéraux porteurs de U(IV) peut à terme accélérer les mécanismes de relargage de l'uranium et engendrer la dissolution complète ou non des minéraux phosphatés d'uranium. De plus, ces expériences permettraient de mettre en évidence la résistance plus ou moins importante des minéraux porteurs d'uranium observés. La mise en place de mésocosmes au laboratoire permettant l'incubation d'échantillons de sols, le suivi des paramètres physico-chimiques et des concentrations en uranium dans le solide et les eaux porales peut être un bon moyen d'évaluer la mobilité à long terme de l'uranium dans ces environnements fragiles en faisant subir pour un même échantillon des cycles redox répétés. Ces expériences permettraient également de suivre avec précision les transformations des phases porteuses d'uranium à l'échelle moléculaire si elles sont en parallèle, menées sur des phases pures.

Comment produire des modèles prédictifs de la mobilité de l'uranium ? Quels paramètres prendre en compte ?

Les espèces mononucléaires de U(IV) de type complexes adsorbés sont encore mal connues dans la littérature. Toutefois, les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse montrent que les complexes mononucléaires de U(IV) constituent les formes majoritaires de l'uranium dans des sédiments de lac et des zones humides. La modélisation géochimique effectuée dans le cadre de l'étude des sédiments du lac de Saint Clément a montré que le taux de réduction de U(VI) est fortement dépendant de la nature des espèces de U(VI) et U(IV) impliquées. Une perspective importante à ce travail est donc la détermination des constantes thermodynamiques associées aux espèces de U(IV) mononucléaires qui contrôlent la mobilité de l'uranium dans ces environnements, pour pouvoir d'une part, modéliser la solubilité de l'uranium mais également modéliser les processus affectant le comportement redox de l'uranium. La prise en compte des catalyses microbiennes des réaction d'oxydo-réduction doit également être envisagée pour évaluer les cinétiques des processus de réduction de l'uranium et ainsi produire des modèles prédictifs permettant d'estimer les flux moyens aux interfaces redox. Des calculs de bilan de masse permettraient également d'évaluer les pertes et gains en uranium pour établir un bilan de l'efficacité du piégeage de l'uranium. Ceci nécessiterait toutefois de connaître les concentrations et la spéciation de l'uranium au moment du dépôt et à l'exutoire de la zone humide ainsi que d'évaluer la présence de colloïdes susceptibles d'être transportés.

Enfin, l'analyse de la spéciation de l'uranium dans d'autres systèmes anoxiques tel que des sédiments lacustres et d'autres zones humides permettrait de prendre en compte l'influence de la variabilité des contextes géochimiques sur le comportement redox et la mobilité à long terme de l'uranium et, de mettre en évidence les facteurs environnementaux et géochimiques ayant une influence majeure sur les mécanismes de piégeage et de relargage de l'uranium.

ANNEXE

Article publié dans Geochemical Perspectives Letters:

**Mononuclear U(IV) complexes and ningyoite as major
uranium species in lake sediments**

Mononuclear U(IV) complexes and ningyoite as major uranium species in lake sediments

Guillaume Morin^{a*}, Arnaud Mangeret^b, Guillaume Othmane^a, Lucie Stetten^{a,b}, Marina Seder-Colomina^{a,b}, Jessica Brest^a, Georges Ona-Nguema^a, Sylvain Bassot^b, Christelle Courbet^b, Jérôme Guillevic^b, Antoine Thouvenot^c, Olivier Mathon^d, Olivier Proux^e, John R. Bargar^f

^a Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 CNRS-UPMC-IRD-MNHN, case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France

^b Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, IRSN, PRP-DGE, 31 avenue de la Division Leclerc, Fontenay-aux-Roses, 92262, France.

^c Université de Clermont Ferrand, Athos Environment, F-63171 Aubiere, France

^d European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), BP 220, F-38043 Grenoble Cedex, France

^e Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble (OSUG), UMR CNRS 832, Université Grenoble-Alpes, F-38041 Grenoble Cedex 9, France - BM30B/CRG-FAME, ESRF, Polygone scientifique Louis Néel, 71 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France.

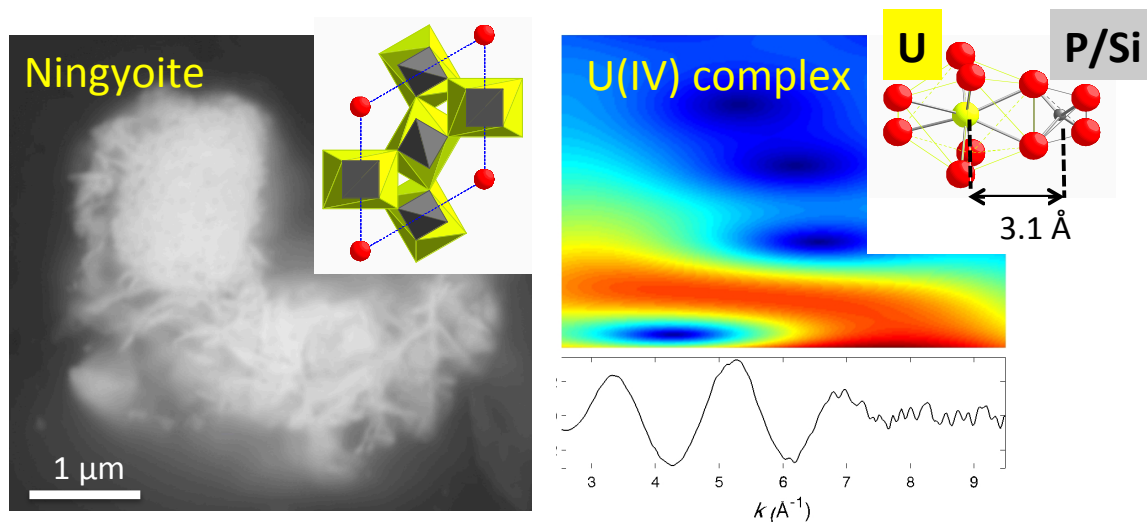
^f Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL), SLAC National Accelerator National Laboratory, MS 69, 2575 Sand Hill Road, Menlo Park, California 94025, United States.

Published in *Geochemical Perspectives Letters*

* Corresponding author, Email: guillaume.morin@impmc.upmc.fr

Tel: +33 1 44 27 75 04; Fax: +33 1 44 27 37 85

Graphical Abstract



Abstract

Natural attenuation of uranium in subsurface environments is usually assigned to immobilization processes due to microbially mediated reduction of U(VI). Recent laboratory studies have established that the end products of such a process include both low solubility biogenic uraninite and more labile non-crystalline U(IV) species. Indeed, biogenic uraninite formation may be inhibited in the presence of organic or inorganic phosphoryl ligands, leading to the formation of non-crystalline U(IV)-phosphate complexes or nanoscale U(IV)-phosphate solids. Such species have been observed in shallow contaminated alluvial aquifers and can thus be suspected to form in other important environments, among which lacustrine sediments have a global environmental significance since they may represent major uranium accumulation reservoirs in riverine watersheds. Here, on the basis of microscopic, spectroscopic and chemical extraction analyses, we report the occurrence of mononuclear U(IV)-phosphate/silicate complexes, accompanied by nano-crystalline ningyoite-like U(IV)-phosphate minerals, as major scavengers for uranium in lacustrine sediments downstream from a former uranium mine in France. This observation reveals that uranium trapping mechanisms during early diagenesis of lacustrine sediments can virtually exclude uraninite formation, which has important implications for better modeling uranium cycling in natural and contaminated freshwaters. Moreover, our results raise issues concerning the long-term fate of mononuclear U(IV) complexes and U(IV) phosphate nano-minerals, especially with respect to re-oxidation events.

Introduction

Redox cycling of uranium exerts a major control on its mobility in the environment because of the low solubility of U(IV) phases compared to that of U(VI) ones (Bargar *et al.*, 2008). In natural anoxic environments such as estuarine and coastal sediments, early diagenesis conditions favor the reduction of U(VI) species into low solubility U(IV) species, which decreases uranium concentrations in overlying waters and sediment pore-waters (Barnes and Cochran, 1993). Researches addressing remediation of U-contaminated groundwaters has focused on *in-situ* biostimulation strategies involving microbial reduction of U(VI) (Wu *et al.*, 2007; Yabusaki *et al.*, 2007) into biogenic uraninite (Suzuki *et al.*, 2005; Bargar *et al.*, 2008) as well as non-uraninite U(IV) phases (Kelly *et al.*, 2008; Alessi *et al.*, 2014b; Bargar *et al.*, 2013; Newsome *et al.*, 2014). *Ex-situ* incubations of aquifer sediments under anoxic conditions have highlighted the importance of non-crystalline U(IV) species as major products of microbial reduction of U(VI) (Sharp *et al.*, 2011; Alessi *et al.*, 2014a). In laboratory bioassays, mononuclear U(IV)-phosphate complexes, in which a U(IV) ion coordinates to a PO₄ group, have been especially observed as products of microbial uranyl reduction (Bernier-Latmani *et al.*, 2010; Fletcher *et al.*, 2010; Sivaswamy *et al.*, 2011). U(IV)-phosphate mineral phases as ningyoite CaU(PO₄)₂•2H₂O have also been identified after microbial reduction of dissolved U(VI) in the presence of phosphate (Bernier-Latmani *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2010) or after reduction of U(VI)-phosphate mineral phases (Khijniak *et al.*, 2005; Rui *et al.*, 2013). The occurrence and distribution of non-uraninite U(IV) phases in natural systems is however scarcely documented (Qafoku *et al.*, 2009). Recently, Campbell *et al.*, (2012) showed that non-crystalline mononuclear U(IV) is present in aquifer sediments at the Rifle site. On the basis of this observation, it can be suspected that non-crystalline U(IV) species may form in other reducing environments, among which lacustrine sediments have a global environmental significance since they represent major uranium accumulation reservoirs in freshwater watersheds. Studies of uranium distribution in lacustrine environments suggested associations of U with organic matter in bottom lake sediments (Ueda *et al.*, 2000; Chappaz *et al.*, 2010) as well as in the water column (Alberic *et al.*, 2000) but no direct determination of uranium speciation in such environments have been yet reported.

Here we used a combination of X-ray absorption spectroscopy, electron microscopy and selective chemical extraction to investigate uranium speciation in contaminated lake sediments. We show that uranium occurs mainly under the form of mononuclear U(IV)-phosphate/silicate

complexes, and to a lesser extent as nano-crystalline U(IV)-phosphate of the ningyoite-rhabdophane group. This result has major implications for better predicting the behavior and fate of uranium in lacustrine environments.

Sampling site and analytical methods

Sediments cores were sampled in March 2011 and October 2012, with an Uwitec[®] gravity multicorer, in the lake Saint-Clément in a high U geological background area located ~20 kilometers downstream from the former uranium mine of Bois Noirs/Limouzat in the Massif Central, France (Fig. S-1). Core sections were immediately placed in a glove bag, purged with N₂, sealed in hermetic containers, transported below 4°C, and dried under vacuum in a glove-box at the IMPMC laboratory 24 hours after sampling. Samples were preserved under anoxic conditions until and during mineralogical and spectroscopic analyses, and during chemical extractions. For SEM-EDXS analyses, sediments were embedded in epoxy resin and prepared as thin sections. Here, we studied the most concentrated samples collected at 120-123 cm and 143-146 cm depth in the 2012 core and at 190-194 cm depth in the 2011 core, with total bulk U contents of ~ 200, 275 and 360 mg/kg (Fig. S-1; Table S-1). To determine uranium solid-state speciation, we used X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectroscopy, Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectroscopy at the U L_{III}-edge, and Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDXS) analyses. In addition, we used 1M NaHCO₃ O₂-free solution extraction (Alessi *et al.*, 2012) for evaluating the proportion of non-crystalline U(IV) species in the same samples. See Supporting Information for detailed procedures.

Identification of U-bearing minerals in the sediment samples

X-ray diffraction indicated that the sediments consisted mainly of quartz, feldspar, micas and chlorite, in agreement with their chemical composition (Table S-1) and with the granitic geological substratum (Fig. S-1). The high organic carbon content ~12 wt% was related to fresh organic matter including vegetal debris. Barite [BaSO₄] was detected under SEM-EDXS analyses, and pyrite [FeS₂] was present as rare submicron sized crystals. Systematic SEM observations and EDXS analyses of the 143-146 cm sample revealed scarce U-bearing minerals (Table S-2): zircon, thorite (Fig. S-2), monazite (Fig. S-3), rhabdophane (Fig. S-4&S-5), and a nano-crystalline U-rich phosphate mineral of the ningyoite group (Fig. 1; Fig. S-6). It was the

most concentrated U phase identified in the sample, with the following approximate structural formula: $[(U_{0.95}Ca_{0.3}Fe_{0.15}Al_{0.15}Y_{0.4}Nd_{0.0})](PO_4)(SiO_4) \cdot nH_2O$ (Table S-2; Fig. S-6). According to Muto *et al.*, (1959), powder XRD data of ningyosite $[CaU(PO_4)_2 \cdot 2H_2O]$ indicate that this mineral is isostructural to rhabdophane $[REE^{3+}PO_4 \cdot H_2O]$, with an equivalent amount of U^{4+} and Ca^{2+} ions substituting for the REE^{3+} ions. In the mineral phase identified here, the excess of U^{4+} over Ca^{2+} is likely compensated by SiO_4^{4-} for PO_4^{3-} substitution, as in Si-rich ningyosite (Doinikova *et al.*, 2014). Most ningyosite ore deposits are suspected to have formed in reducing zones close to the anoxic-oxic boundary, possibly via microbial activity (Doinikova, 2007) as suggested by laboratory experiments (Khijniak *et al.*, 2005; Bernier-Latmani *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2010; Rui *et al.*, 2013). In the sediments studied here, evaluating the importance of the U(IV) mineral phases with respect to other uranium species required both bulk XANES and EXAFS analyses and selective chemical extractions assays.

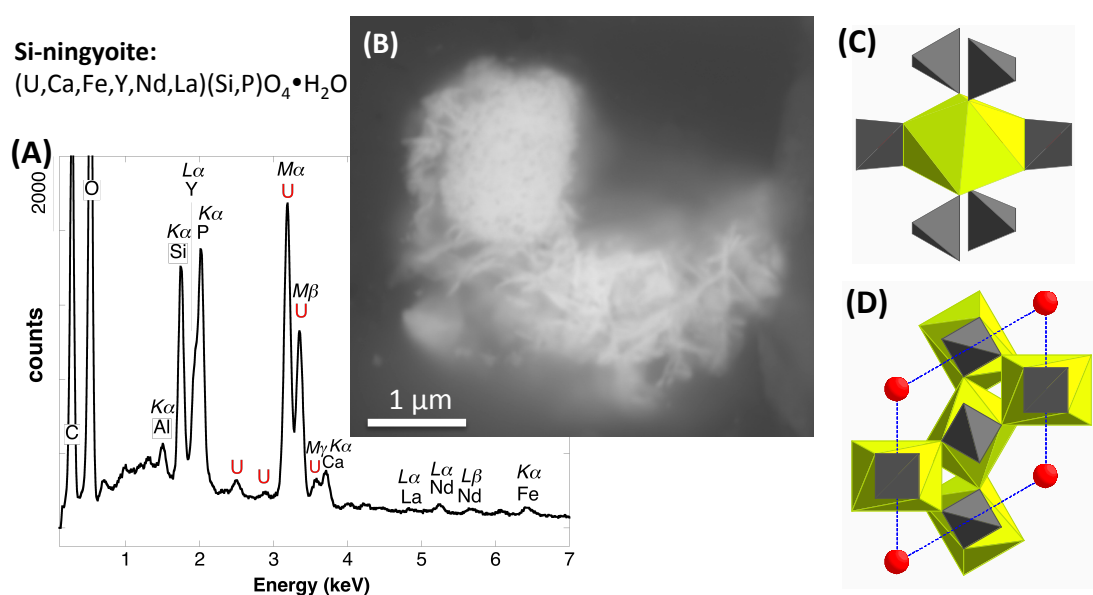


Figure 1: Backscattered electrons SEM image (b) and EDXS analysis (a) (Table S-2) of Si-ningyosite in sample 143-146 cm with nano-sized acicular shaped crystals characteristic of the ningyosite and rhabdophane group minerals. Coordination of the $U^{IV}O_8$ polyhedron (yellow) to phosphate tetrahedra (gray) (c), and cation polyhedra (d) in the ningyosite/rhabdophane structure (Table S-4).

Uranium oxidation state

XANES analyses at the U L_{III}-edge indicated that uranium was mainly present as U(IV) in the sediment samples studied (Fig. 2a). Indeed, the shoulder at ~17190 eV that is characteristic of the uranyl ion, e.g. in U(VI)-pyrophosphate (Fig. 3a & Fig. S-7), was not observed in the XANES spectra of the sediment samples (Fig. 2a & S-7a). Linear Combination Fitting (LCF) of the XANES spectra indicated that the proportion of U(VI) accounted at most for 20% of total U in the 143-146 cm sample and was below 10% of total U in the two other sediment samples (Fig. 2a, Table S-3).

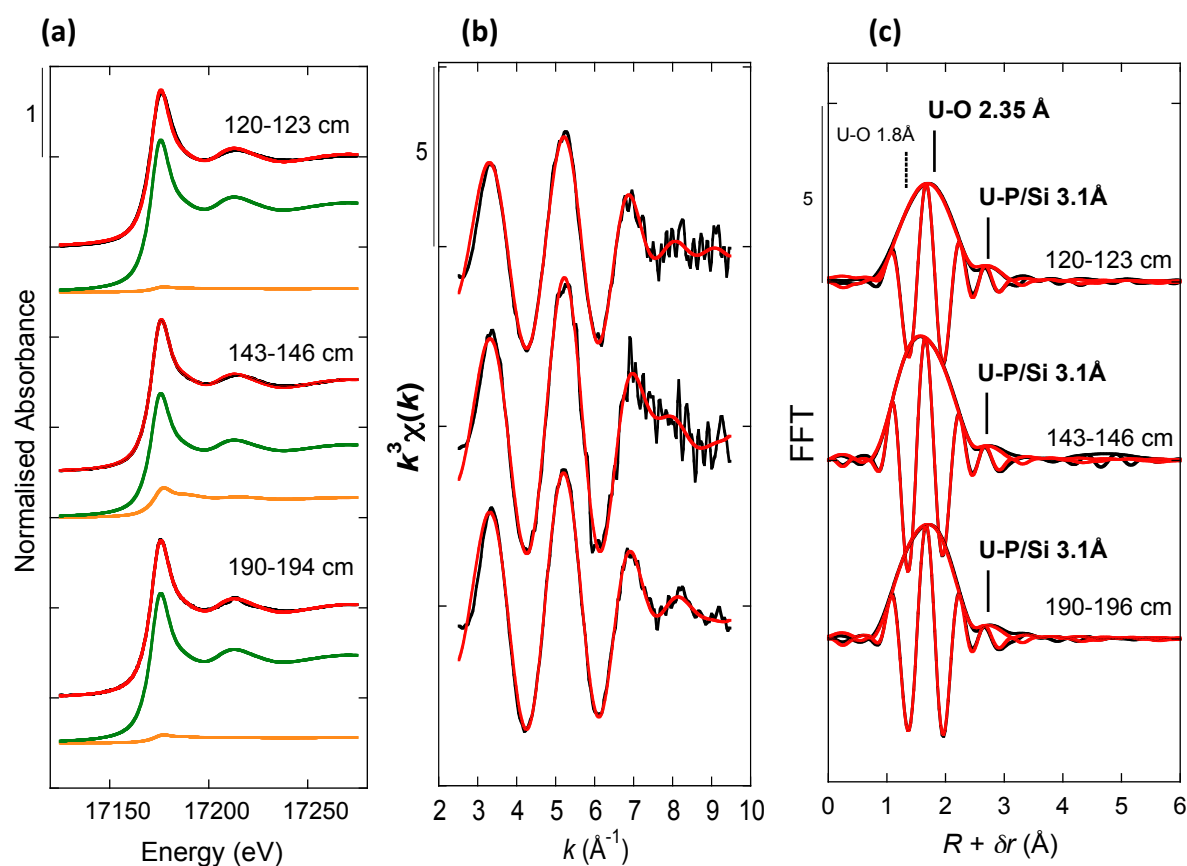


Figure 2 Uranium L_{III}-edge XANES and EXAFS data of the lake sediment samples (black). Linear Combination Fits (red) of the XANES spectra (a) included U(IV) citrate (green) and U(VI) pyrophosphate (orange) as components. Shell-by-shell fits (red) of the unfiltered $k^3\chi(k)$ EXAFS spectra (b) and their Fast Fourier Transforms (c) are displayed. See Table S-3 for fitting parameters.

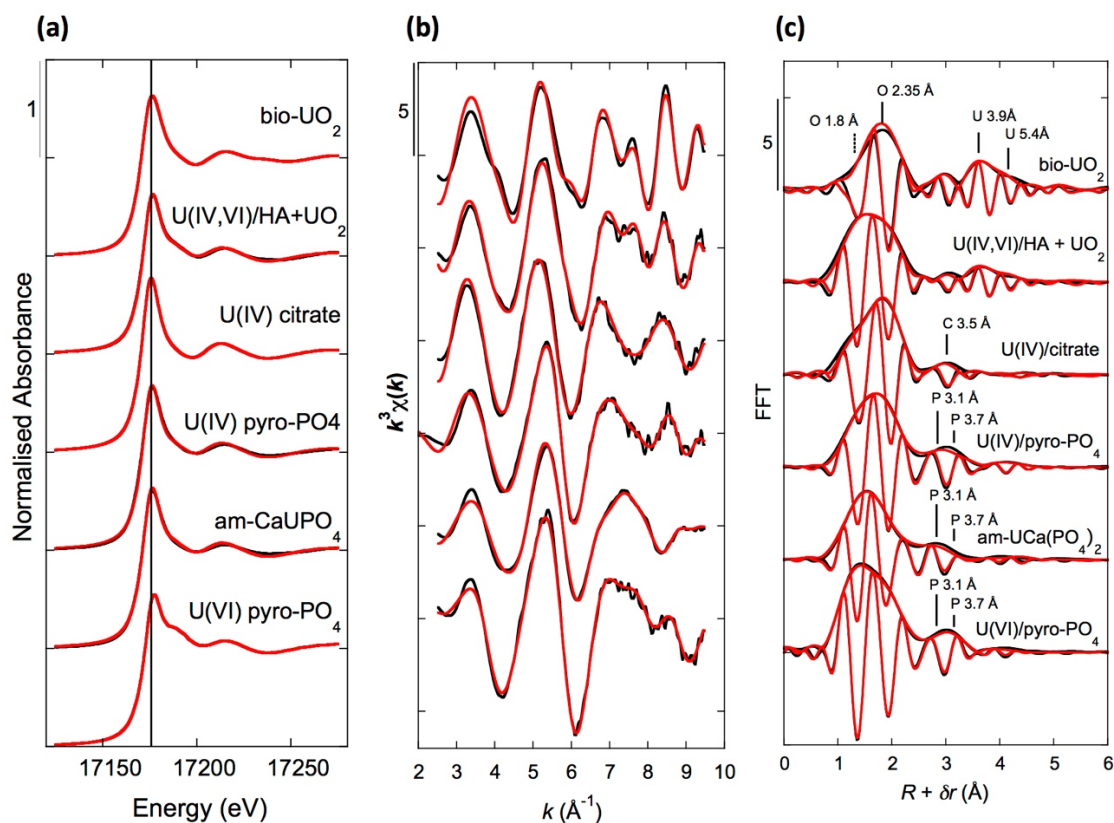


Figure 3: Uranium L_{III} -edge XANES and EXAFS data of relevant model compounds (black). Linear Combination Fits of the XANES spectra (a), shell-by-shell fitting of the unfiltered $k^3\chi(k)$ functions (b) and their Fast Fourier Transforms (c) are displayed (red). See Table S-3 for fitting parameters.

Chemical extraction as a probe for mononuclear U(IV) species

The proportion of mononuclear U(IV) species in the sediment samples was evaluated by selective chemical extraction using a 1 M NaHCO_3 O_2 -free solution under anoxic conditions using the protocol of Alessi *et al.*, (2012) (Supporting Information). As shown in Figure 4a, $65 \pm 5\%$ of the total uranium content was extracted from the three samples by this method, and could be assigned to mononuclear U(IV). Indeed, non-crystalline U(IV) species may include mononuclear and polymerized U(IV)-complexes, the latter being less extractable than the former (Alessi *et al.*, 2014a). U(IV)-bearing minerals identified by SEM-EDX, including ningyoite, rhabdophane, thorite and zircon, thus likely accounted at most for $35 \pm 5\%$ of the total uranium in the sediment samples.

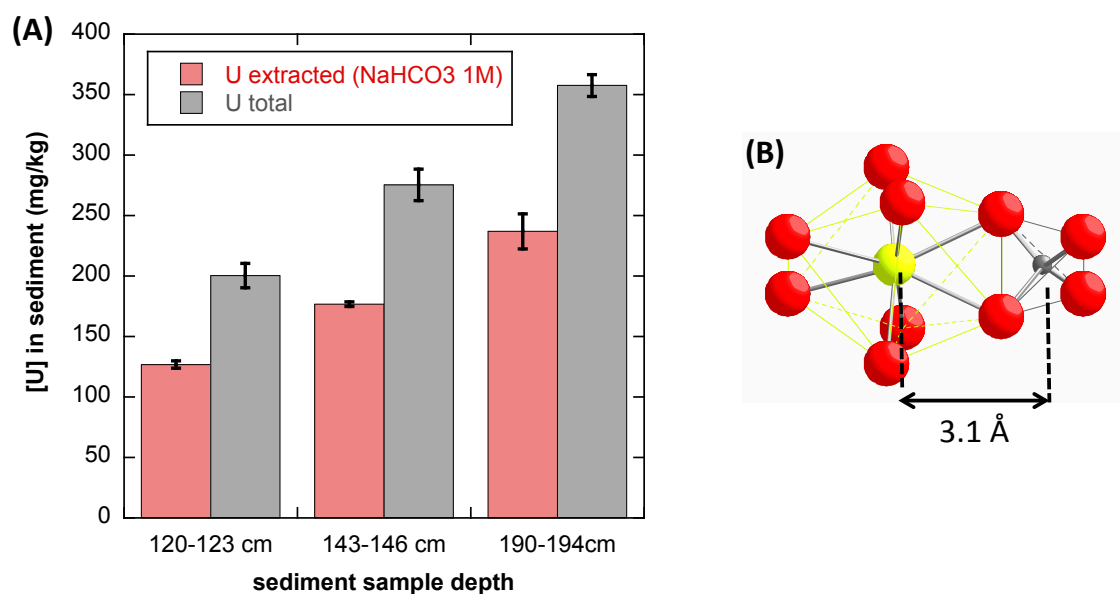


Figure 4: Concentration of U(IV) extracted by O₂-free NaHCO₃ (1M) solution compared to total bulk U (a). Local structure of mononuclear U(IV)-phosphate/silicate bidentate edge-sharing complexes (b) determined by EXAFS analysis as major solid state species of uranium in the sediments studied (Fig. 2, Table S-3). The phosphate/silicate tetrahedron could be connected to either organic or inorganic substrates.

EXAFS evidence for mononuclear U(IV)-phosphate/silicate complexes as major U species

U L_{III}-edge EXAFS data of the three sediments samples were rather similar one to each other (Fig. 2b,c), and significantly differed from that of biogenic nano-uraninite (Fig. 3b,c). Indeed, best fits of the sediment sample data were obtained with 8-9 U-O scattering paths at ~ 2.35 Å and ~ 1 U-P or U-Si path at ~ 3.1 Å, with similar fit quality for a P or Si neighbor (Fig. 2c & Fig. S-8, Table S-3). The U-O paths were consistent with U⁴⁺ ions 8-fold coordinated to oxygen atoms (Table S-4). A minor U-O path at a distance of ~ 1.8 Å improved the fits, accounting for < 5 -20% of uranyl ions identified by XANES analysis (Fig. 2a, Table S-3).

The observed U-P/Si distance of ~ 3.1 Å corresponds to edge-sharing bidentate bridging of the UO₈ group to a PO₄/SiO₄ tetrahedron (Rui *et al.*, 2013) (Fig. 4b, Table S-4), such U-P distance being characteristic of non-uraninite U(IV) species identified as products of microbial (Bernier-Latmani *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2010; Boyanov *et al.*, 2011) or abiotic (Veeramani *et*

al., 2011) U(VI) reduction. Moreover, a sole P/Si atom was detected beyond the first oxygen coordination sphere of the U absorber, which contrasts with the higher number of second neighbors observed for amorphous U(IV) phases (Table S-3, Fig. S-9). This result demonstrated that uranium was mainly present as mononuclear U(IV)-phosphate/silicate complexes in the sediment, likely accounting for most of the extractable U(IV) fraction ($65 \pm 5\%$ of total U in Fig. 4).

Neither the U-U paths of the uraninite structure (Fig. 3), nor the U-P/Si at 3.7-3.8 Å (Fig. 1c) and U-U/Th/Ca/REE paths at 3.6-4.1 Å (Fig. 1d) that are characteristic of crystalline (Table S-4) and amorphous (Fig. S-9) U(IV)-bearing phosphate and silicate mineral phases, were detected around the U absorber in the sediments (Fig. 2c, Table S-3). Owing to the sensitivity of EXAFS to minor components (Alessi *et al.*, 2012), crystalline phases thus accounted for less than 10% of U, suggesting that the non-extractable U fraction in the sediments ($35 \pm 5\%$ of total U in Fig. 4) consisted of nano-crystalline or amorphous U(IV) phases. For instance, biogenic nano-crystalline U(IV) are not easily extracted by 1M NaHCO₃ (Alessi *et al.*, 2014a). We thus infer that a fraction of the primary U(IV)-bearing uranium minerals identified by SEM-EDXS, as zircon and thorite are likely metamict because of their high U and Th contents (Table S-2), which would make such phases difficult to detect by EXAFS as minor phases in mixture with mononuclear U(IV) complexes. Accordingly, ~1 instead of 4 Pu-Zr paths at 3.6 Å were reported for Pu L_{III}-edge EXAFS analysis of highly metamict zircon (Begg *et al.*, 2000). In the same way, ~ 2 to 4-times less P and U neighbors were observed by EXAFS in our amorphous U(IV) model compounds (Table S-3, Fig. 3) than in their crystalline analogues (Table S-4).

Finally, Continuous Cauchy Wavelet Transform analysis of the EXAFS data confirmed that mononuclear U(IV) was mainly complexed to phosphate or silicate groups, even if a minor contribution from carboxylic/phenolic or carbonate groups could not be excluded (Fig. S-8). Hence, our EXAFS results indicated that uranium was mainly under the form of mononuclear U(IV)-phosphate/silicate complexes in the sediment studied and thus provide a direct clue of the importance of such species in lacustrine systems.

Environmental implications

The knowledge of uranium speciation in natural sediments impacted by anthropogenic activities is essential for predicting the fate of uranium during and after sediment deposition. In that context, lacustrine sediments are of particular importance because they represent important accumulation reservoirs for this element in continental watersheds. The present study yields evidences for mononuclear U(IV)-phosphate complexes as the main uranium species in lake sediments impacted by a former uranium mine. This observation reveals that uranium trapping mechanisms during early diagenesis of lacustrine sediments can virtually exclude uraninite formation, which has important implication for modeling uranium cycling in natural and contaminated freshwater systems. The absence of uraninite in the sediments studied here supports previous laboratory studies attesting that phosphate ions can inhibit uraninite precipitation (Khijniak *et al.*, 2005; Bernier-Latmani *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2010; Boyanov *et al.*, 2011; Rui *et al.*, 2013), and suggest that silicate could act similarly in natural systems. Our results also indicates that U(IV)-phosphates such as ningyoite, although present, account for a minor fraction of the total U(IV). Such phase could have formed in the sediment after bioreduction of either soluble U(VI) (Bernier-Latmani *et al.*, 2010) or, more likely, of a secondary U(VI)-phosphate/silicate mineral inherited from the uranium ore (Rui *et al.*, 2013) (Fig. S-1).

Importantly, we show the predominance of mononuclear U(IV)-phosphate/silicate species, in agreement with results of laboratory studies involving U(VI) reduction in the presence of phosphate (Sharp *et al.*, 2011; Alessi *et al.*, 2014a; Bernier-Latmani *et al.*, 2010; Fletcher *et al.*, 2010; Sivaswamy *et al.*, 2011; Boyanov *et al.*, 2011; Veeramani *et al.*, 2011). Such U(IV) mononuclear species could either be sorbed to the surface of phosphate (Veeramani *et al.*, 2011) as well as of silicate minerals, or be bound to organic phosphoryl groups (Alessi *et al.*, 2014a). The major occurrence of such species in lacustrine sediments has important environmental implications since mononuclear U(IV) species are potentially more labile than uraninite (Alessi *et al.*, 2014b; Cerrato *et al.*, 2013) and polymerized non-crystalline U(IV) phosphate phases (Alessi *et al.*, 2014a). Such lability raises issues concerning the long-term fate of the mononuclear U(IV) species, especially when subjected to sharp redox changes, for example in sediment remediation strategies as dredging operations.

Acknowledgments

We thank Dr. Evelyne Barker, Dr. Imène Esteve and Sebastien Charron, and Loic Martin and Ludovic Delbès, for their help in chemical, SEM, and XRD analyses, respectively. We also thank Prof. Jordi Bruno and another anonymous reviewer for their constructive comments that have helped us to improve the quality of the manuscript. This study was supported by IRSN and CNRS-NEEDS Program. We thank EDF and DREAL Auvergne for having authorized access to the lake of Saint-Clément. The SEM equipment of IMPMC was funded by Région IDF, CNRS, UPMC and ANR. ESRF, French CRG and SSRL facilities are acknowledged for having provided beamtime. SSRL and SLAC are supported by the U.S. Department of Energy (DOE), Office of Science, Office of Basic Energy Sciences under Contract No. DE-AC02-76SF00515, the DOE Office of Biological and Environmental Research (BER), and by the National Institutes of Health, National Institute of General Medical Sciences (including P41GM103393). Partial support was provided by the U.S. DOE BER and SBR program.

Supporting Information

Mononuclear U(IV) complexes and ningyoite as major uranium species in lake sediments.

Guillaume Morin^{a*}, Arnaud Mangeret^b, Guillaume Othmane^a, Lucie Stetten^{a,b}, Marina Seder-Colomina^{a,b}, Jessica Brest^a, Georges Ona-Nguema^a, Sylvain Bassot^b, Christelle Courbet^b, Jérôme Guillevic^b, Antoine Thouvenot^c, Olivier Mathon^d, Olivier Proux^e, John R. Bargar^f

^a Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 CNRS-UPMC-IRD-MNHN, case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France

^b Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, IRSN, PRP-DGE, 31 avenue de la Division Leclerc, Fontenay-aux-Roses, 92262, France

^c Université de Clermont Ferrand, Athos Environment, F-63171 Aubiere, France

^d European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), BP 220, F-38043 Grenoble Cedex, France

^e Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble (OSUG), UMR CNRS 832, Université Grenoble-Alpes, F-38041 Grenoble Cedex 9, France - BM30B/CRG-FAME, ESRF, Polygone scientifique Louis Néel, 71 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France.

^f Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL), SLAC National Accelerator National Laboratory, MS 69, 2575 Sand Hill Road, Menlo Park, California 94025, United States.

* Corresponding author, Email: guillaume.morin@impmc.upmc.fr

1. Chemical analyses procedures

Sample 2011_190-194cm was analyzed for uranium content using the following procedure. Prior to ICP-MS analysis, about 50 mg of powdered samples were dissolved in 2 mL of concentrated HF–HNO₃ mixture, heated at 90°C for 1h and then evaporated to dryness at 60°C. The residue was dissolved in 1 mL of HNO₃–H₃BO₃ mixture and slowly evaporated at 60°C to remove possible weakly soluble fluorides. The new residue was dissolved in 2% HNO₃ for analysis. Trace element compositions of the digested samples were measured by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) using a X Series II instrument of Thermo Scientific at the University Pierre & Marie Curie.

Samples 2012_120-123 cm and 2012_143-146 cm were analyzed for uranium content at the SARM-CRPG laboratory (Nancy, France) by ICP-MS Thermo Elemental X7. The powdered samples were fused with LiBO₂ and dissolved with HNO₃ prior to analysis. Major elements were analyzed by ICP-OES thermo Fisher ICap 6500. Details on the analytical procedures can be found at <http://www.crbg.cnrs-nancy.fr/SARM/>.

2. Selective chemical extraction procedure

Non-crystalline U(IV) species were extracted by reacting 0.1 g of sediment sample with 10 mL of a O₂-free NaHCO₃ 1M under gentle shaking for 24 hours in an anoxic glove box according to a protocol adapted from Alessi *et al.*, (2012). Supernatants were recovered by centrifugation at 6000 rpm for 30 mn and filtered through 0.2 μm. An aliquot of 0.5 mL of the supernatant was mixed with 4.5 mL of 1.0 M HNO₃. Dissolved uranium concentrations were then measured by ICP-MS after 100 to 1000 times dilution into 0.1 M HNO₃.

3. Mineralogical analyses procedures.

Scanning Electron Microscopy analyses were performed using a Zeiss ultra 55 equipped with a Field Emission Gun (FEG) operating at 15 kV with a working distance of 7.5 mm. Images were collected in backscattering mode using the AsB detector. Semi-quantitative analysis of the Energy Dispersive X-ray (EDX) spectra was performed using the Bruker® Esprit program, by comparison with a standard spectra database and after absorption correction using the Phi(rho,z) method. Calibration of the beam intensity was done using the X-ray emission from a copper grid.

4. Model compounds synthesis procedures

Biogenic uraninite was produced under anoxic conditions at neutral pH by reducing 1.5 mM of uranyl acetate ($\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in the presence of 20 mM of sodium methanoate as the electron source using a dissimilatory iron-reducing bacterium *Shewanella oneidensis* MR-1 (5.7×10^8 CFU/mL). The experimental procedures and the composition of the basic medium were similar to those followed by Ona-Nguema *et al.*, (2002) and Ona-Nguema *et al.*, (2009), with exception of the nature of strain used. The cultures were buffered with 30 mM of NaHCO_3 and 20 mM of 1,4-piperazinediethanesulfonic acid (PIPES) as described by Schofield *et al.* (2008). After 24 hours, the solids were harvested by centrifugation at 6000 rpm and vacuum-dried in a dryer placed into a glove-box. The solid was then treated using an O_2 -free NaHCO_3 1M solution to removed non-crysatalline U species (Alessi *et al.*, 2012) and washed three times with O_2 -free deionized water, in order to obtain the solid sample referred to as bio- UO_2 .

Acidic U(IV) stock solutions. A 74 mM U(IV) chloride solution was prepared by dissolving 20 mg of bio- UO_2 into 1 mL of HCl 37%. A 0.2 mM U(IV) chloride solution was prepared by dissolving 5.4 mg of bio- UO_2 into 1 mL of HCl 37% and completing to 100 mL with O_2 -free deionized water.

U(IV,VI) humic acid + UO_2 referred to as “U(IV,VI)/HA + UO_2 ” was obtained in a Jacomex® anoxic glove box by reacting purified peat humic acid (HA) from Suwanee River obtained from International Humic Substances Society (IHSS) with a $5 \cdot 10^{-6}$ M U(IV) solution at acidic pH and rising the pH to 6. For this purpose, 40 mg PPHA was first solubilized in 40 mL O_2 -free H_2O at pH 8 under shaking for 24 h. The PPHA solution was then adjusted to pH 3.5 using O_2 -free HCl 0.1 M. A volume of 1 mL of a 0.2 mM U(IV) chloride O_2 -free solution at pH 1.5 was then added dropwise to the acidified PPHA solution and the pH was then adjusted to 6.5 using a 0.2M NaOH O_2 -free solution. The solution was then stirred for 1 h before being evaporated at room temperature under vacuum in the glove box to obtain the sample as a solid paste.

U(IV) citrate was prepared in a Jacomex® anoxic glove box by mixing 1.5 mL of a 260 mM citric acid O_2 -free solution at pH 2 (100 mg sodium citrate in 1 mL H_2O + 0.5 mL HCl 35 wt%), with 4 mL of a 0.2 mM U(IV) chloride O_2 -free solution at pH 1.5, and rising the pH of the mixture to the value of 6.5 with an appropriate volume of 1M NaOH O_2 -free solution. The mixed solution was then stirred for 1 h and then evaporated under vacuum within the glove box to obtain U(IV)-citrate as a solid paste.

U(IV) pyrophosphate was prepared in a Jacomex® anoxic glove box by mixing 2.5 mL of a 150 mM pyrophosphoric acid O₂-free solution at pH ~2 (100 mg sodium pyrophosphate in 2 mL deionized O₂-free H₂O + 0.5 mL H₃PO₄ 85 wt%), with 4 mL of a 0.2 mM U(IV) chloride O₂-free solution at pH 1.5, and rising the pH of the mixture to the value of 6.5 with an appropriate volume of 1M NaOH O₂-free solution. The mixed solution was then stirred for 1 h and then evaporated under vacuum within the glove box to obtain U(IV)-citrate as a solid paste.

U(VI) pyrophosphate was prepared similarly as the U(IV) pyrophosphate sample but replacing the 4 mL of 0.2 mM U(IV) chloride solution by 0.4 mL of a 2 mM uranyl nitrate solution.

Amorphous CaU(PO₄)₂ • nH₂O, was prepared in a Jacomex® anoxic glove box by mixing 20 mL of a 0.74M H₃PO₄ O₂-free solution at pH ~0.8, with 1 mL of a 74 mM U(IV) chloride O₂-free solution at pH -1 and with 0.740 mL of 0.01 M CaCl₂ O₂-free solution. The pH was then adjusted to 5 using NaOH O₂-free solution with decreasing molarities and the solution was stirred for 1 hour. The solid was harvested by centrifugation at 6000 rpm for 15 mn, washed 3 times with O₂-free deionized H₂O and vacuum-dried in the glove box.

5. X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) data collection

Uranium L_{III}-edge XAS data were collected at 15 K on the FAME and BM23 bending magnet beamlines at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) and on the 11-2 wiggler beamline at the Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL). Data for the 120-123 cm sample and for the am-CaUPO₄•nH₂O model compound were recorded on the FAME beamline using a 30 elements Ge array fluorescence detector and in transmission mode respectively. Data for the 143-146 cm sample and for all other model compounds were collected on BM23 using a 13 elements Ge array fluorescence detector. U L_{III}-XANES data and U L_{II}-EXAFS data for the 190-194 cm sample were recorded on the 11-2 beamline using a 30 elements Ge array fluorescence detector. The energy of the beam delivered by the Si(111) (BM23) or Si(220) (FAME and 11-2) double-crystal monochromator was calibrated by setting to 17173.4 eV the first inflection point in the U L_{III}-edge of uranyl nitrate recorded in double transmission setup, i.e. similar to Zr and Y foils first inflection points calibrated to 17998 and 17038 eV, respectively. A minimum of 12 scans was collected for each sample. Data were averaged, normalized and background subtracted using ATHENA (Ravel and Newville, 2005) to extract experimental XANES and $k^3 \chi(k)$ EXAFS functions.

6. X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) data analysis

U L_{III}-XANES data of the sediment samples as well as of the model compound samples were fitted using linear combinations (LCF) of the spectra of our purest U(IV) and U(VI) species, namely U(IV) citrate and U(VI) pyrophosphate (Fig. 2a, Fig. 3, Table S-3). The quality of the LCF fits was estimated by a *R*-factor: $Rf = \sum [y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}}]^2 / \sum y_{\text{exp}}^2$ where *y* is the normalized absorbance.

U L_{III}-EXAFS data of the sediment samples and of the model compounds were analyzed using a classical shell-by-shell fit procedure based on the plane-wave EXAFS formalism (Teo, 1986) and using a Levenberg–Marquardt least-squares minimization algorithm. Theoretical phase and amplitude functions employed in this fitting procedure were calculated according to the curved-wave scattering theory, thanks to the ab initio FEFF8 code (Ankudinov *et al.*, 1998), and using the crystal structures of torbernite (Locock and Burns, 2003) for the U^{VI}–O and U^{VI}–P paths, of CaU(PO₄)₂ (Dusausoy *et al.*, 1996) for U^{IV}–O and U^{IV}–P paths, of coffinite (Fuchs and Gebert 1958) for U^{IV}–Si paths, of uraninite (Wyckoff, 1963) for U^{IV}–O and U–U paths, and of uranyl acetate dihydrate (Howatson and Grev, 1975) for U–C paths. The quality of this shell-by-shell fit was estimated by using a reduced χ^2 parameter (Table S-3) and by comparing the Continuous Cauchy Wavelet Transform (CCWT) of the experimental and calculated EXAFS spectra (Munoz *et al.*, 2003, 2005). This latter approach reinforced the identification of the nature of the second-neighbor atoms around uranium.

For the shell-by-shell fitting procedure, the fit quality was estimated using a reduced χ^2 as follows :

$$\chi^2_R = N_{\text{ind}} / [(N_{\text{ind}} - N_p) n] \sum_{i=1,n} [k^3 \chi(k)_{\text{exp}i} - k^3 \chi(k)_{\text{calc}i}]^2 / [1 + \varepsilon(k)_i^2]$$

with $N_{\text{ind}} = (2\Delta k \Delta R) / \pi$, the number of independent parameters, N_p the number of free fitting parameters, n the number of fitted data points, $k^3 \chi(k)_{\text{exp}i}$ and $k^3 \chi(k)_{\text{calc}i}$ the experimental and calculated data point i , and $\varepsilon(k)_i$ the measurement uncertainty for each data point i . This latter value was estimated for each data point i as the Fourier back-transform of the data in the 15-25 Å R-range, following a method modified after Ravel and Newville (2005). Uncertainty on each refined parameter was estimated as $3 \times \sqrt{\text{VAR}(p) \chi_p^2}$, where $\text{VAR}(p)$ is the variance of parameter p returned by the Levenberg–Marquardt routine for the lowest χ^2_R value.

For the U(VI) pyrophosphate model compound, the number of U–O_{axial} paths found at a distance of 1.77 Å was fixed to $N=2$ and the number of U–O_{equatorial} paths found at a distance of 2.35 Å was fixed to $N=5$, in agreement with the geometry of the uranyl ion (Burns, 1999). The 6 multiple scattering paths within the Oax–U–Oax molecule were also added. For the biogenic

UO₂ model compound, the number of first oxygen neighbors found at a distance of 2.34 Å was fixed to $N = 8$, as expected from the crystal structure (Wyckoff, 1963).

For all other samples, including model compounds and lake sediment samples, that were dominated by U(IV), the first coordination sphere around U was fit with a U-O path at a distance of 2.3 – 2.4 Å with N values varying between 4 and 9, and an additional U-O path at a distance of 1.76 – 1.79 Å with N values varying between 0 and 1.3. This latter path could be attributed to the presence of a minor (in lake sediments and in sample U(IV) citrate) to significant (in sample U(VI)/HA+UO₂) contribution from U(VI) as uranyl. In order better constrain the fitted N value for this path, the corresponding Debye-Waller value was fixed to that obtained after fitting of our pure U(VI) model compound (U(VI) pyrophosphate), i.e. 0.05 Å. The expected coordination number for U(IV) is CN = 8 in minerals as UO₂ (Wyckoff, 1963) and can reach CN = 9 in hydrated U(IV) complexes (Hennig et al. 2007), in agreement with the $N = 8-9$ values of the U-O path at 2.3-2.4 Å found for the lake sediments and our U(IV)-rich model compounds, especially U(IV) citrate. The lower N values found for this U-O path in samples U(VI,IV)/HA+UO₂ and U(IV) pyrophosphate and am-CaU(PO₄)₂•nH₂O ($N = 4 - 6$) is due to the significant proportion of uranyl in these samples (30 – 50%).

Table S-1. Chemical composition of the samples studied.

Samples	120-123 cm	143-146 cm	190-194 cm
Sampling date	2012	2012	2011
SiO ₂ (wt %)	42.5(4)	43.4(4)	n.m.
Al ₂ O ₃ (wt %)	14.6(1)	14.7(1)	14.5(1)
Fe ₂ O ₃ (wt %)	5.2(1)	5.4(1)	6.8(1)
MnO (wt %)	0.08(1)	0.09(1)	0.02(1)
MgO (wt %)	0.95(5)	0.95(5)	1.6(5)
CaO (wt %)	0.64(3)	0.65(3)	0.65(5)
Na ₂ O (wt %)	0.82(4)	0.85(4)	1.2(1)
K ₂ O (wt %)	2.3(1)	2.4(2)	1.67(2)
TiO ₂ (wt %)	0.73(4)	0.7(4)	0.5(5)
P ₂ O ₅ (wt %)	0.37(4)	0.39(4)	n.m.
T.O.C [#] (wt %)	12.4(5)	12.0(5)	n.m.
L.O.I* (wt %)	31.4	30.0	n.m.
U (ppm)	200(10)	275(14)	358(15)
Th (ppm)	34(2)	36(2)	34(2)
Zr (ppm)	153(12)	167(13)	n.m.
Ba (ppm)	671(33)	784(40)	n.m.
Ce (ppm)	128(6)	134(7)	142(8)
La (ppm)	65(3)	71(4)	78(5)
Nd (ppm)	57(3)	63(3)	70(5)
Y (ppm)	46(2)	51(3)	47(5)

* Loss on ignition ; [#] Total Organic Carbon

Table S-2. SEM-EDXS semi-quantitative analyses of U-bearing mineral phases identified in the 143-146 cm sediment sample. Data are expressed in percentage of oxides with ~15% relative uncertainties estimated from standard deviations over 2 to 4 analyses. Characteristic molar ratios are given below.

	Si-ningyoite Fig. 1a	rhabdophane Fig. 1b	monazite / rhabdophane Fig. S4	monazite Fig. S3	thorite Fig. S2a	zircon Fig. S2b
SiO ₂	11.0	5.8	0.6	2.5	14.5	23.2
P ₂ O ₅	11.6	19.3	32.7	22.7	9.7	-
UO ₂	45.1	3.5	0.5	0.9	5.9	1.5
ThO ₂	-	0.6	-	22.4	32.7	0.5
ZrO ₂	-	-	-	-	10.5	52.3
HfO ₂	-	-	-	-	-	2.2
TiO ₂	-	-	-	-	0.4	1.5
La ₂ O ₃	-	5.4	21.7	9.8	-	-
Nd ₂ O ₃	1.0	-	9.4	6.2	-	-
Ce ₂ O ₃	-	15.8	-	35.3	2.3	-
Y ₂ O ₃	7.8	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	1.5	5.4	0.3	-	5.3	2.7
CaO	2.7	4.3	3.0	0.3	1.7	1.0
FeO	2.5	5.8	-	-	3.6	1.5
MgO	-	0.2	-	-	0.5	0.2
Sum	83.2	66.6	68.2	100.0	87.1	86.8
U/(Si+P)	0.48	0.02	0.004	0.008	0.06	0.015
Th/(Si+P)	-	0.004	-	0.23	0.33	0.005
Zr/(Si+P)	-	-	-	-	0.23	1.10
P/(Si+P)	0.47	0.74	0.98	0.87	0.36	-

Note: symbol (-) indicates values below quantification limit

Table S-3 Results of XANES Linear Combination fit (LCF) and of EXAFS shell-by-shell fit for the Saint-Clément lake sediment (Fig. 2) and for relevant model compounds (Fig. 3). The XANES LCF component are ^aU(IV) citrate and ^bU(VI) pyrophosphate (Fig S-7). EXAFS fitting parameters include $R(\text{Å})$: interatomic distances; N : number of neighbors; $\sigma(\text{Å})$: Debye Waller factor, $\Delta E_0(\text{eV})$: threshold energy shift in electron volts, with uncertainties on last digit given in parenthesis. R_f and χ^2_R are Goodness of fit parameter. For the sediment samples, the two χ^2_R values refer to fit solutions including P or Si as second neighbor, respectively. Detailed fitting procedure is reported in Supporting Information § 6.

Sample	XANES				EXAFS					
	U(IV) ^a ±10%	U(VI) ^b ±10%	Sum (%)	R_f (10 ⁻¹)	shell	$R(\text{Å})$	N	σ (Å)	ΔE_0 (eV)	χ^2_R
120-123 cm (2012)	95	<5	99	3.2	U – O	1.76(2)	0.3(1)	0.05*	-5(2)	2.8/2.9
					U – O	2.33(2)	9(1)	0.13(1)	-	
					U – P/Si	3.09(2)	1.0(2)	0.08*	-	
143-146 cm (2012)	77	21	99	5.7	U – O	1.76(1)	0.8(1)	0.05*	-4(2)	3.7/3.9
					U – O	2.33(2)	9(1)	0.13(1)	-	
					U – P/Si	3.10(2)	1.0(2)	0.08*	-	
190-194 cm (2011)	94	6	99	8.2	U – O	1.76(1)	0.6(1)	0.05*	-4(1)	1.6/1.7
					U – O	2.34(1)	9(1)	0.13(1)	-	
					U – P/Si	3.09(2)	0.9(2)	0.08*	-	
UO ₂ -bio	100*				U – O	2.34(1)	8*	0.12(1)	-2(1)	8.9
					U – U	3.85(1)	8(5)	0.09(2)	-	
					U – O	4.51(3)	13(13)	-	-	
					U – U	5.38(5)	2(2)	-	-	
U(VI,IV)/HA + UO ₂	49	50	99	0.7	U – O	1.79(1)	1.3(1)	0.05*	2(1)	6.0
					U – O	2.35(1)	5(1)	0.09(1)	-	
					U – C	3.38(2)	3(1)	-	-	
					U – U	3.87*	5(1)	-	-	
					U – O	4.53*	9(1)	-	-	
					U – U	5.47*	2(1)	-	-	
U(IV) citrate	100*				U – O	1.79(1)	0.6(1)	0.05*	-1(1)	4.4
					U – O	2.39(1)	9(1)	0.11(1)	-	
					U – C	3.50(2)	6(2)	-	-	
U(IV) pyrophosphate	68	31	99	1.5	U – Oax	1.78(1)	0.9(1)	0.05*	-1(1)	3.0
					U – O	2.34(1)	5.4(8)	0.08(1)	-	
					U – P	3.12(2)	1.4(5)	0.07(3)	-	
					U – P	3.70(2)	2.2(9)	-	-	
					U – U	4.14(2)	1.2(7)	-	-	
am- CaU(PO ₄) ₂ ·nH ₂ O	58	40	98	2.0	U – Oax	1.77(1)	1.1(1)	0.05*	-2(3)	2.1
					U – O	2.30(2)	5.9(9)	0.11(1)	-	
					U – P	3.13(3)	1.3(7)	0.06(6)	-	
					U – P	3.69(5)	0.8(3)	-	-	
					U – U	4.43(4)	0.6(4)	-	-	
U(VI) pyrophosphate	100*				U – Oax	1.77(1)	2*	0.05(1)	-2(1)	3.0
					MS	3.54*	6*	-	-	
					U – Oeq	2.35(1)	5*	0.07(1)	-	
					U – P	3.10(2)	1.2(2)	-	-	
					U – P	3.64(2)	1.6(4)	-	-	
					U – U	4.13(3)	0.6(3)	-	-	

Note : (-) linked to the parameter above in the table; (*) fixed parameter.

Table S-4 Selected bond distances calculated from available crystal structure data for U(IV)-bearing phosphate and silicate minerals relevant to the present study. The U⁴⁺ ion is 8-fold coordinated to oxygen atoms at an average distance of $\langle 2.37 \text{ \AA} \rangle$ in synthetic CaU(PO₄)₂, a xenotime-analogue of ningyoite, as well as in coffinite and uraninite (Wyckoff 1963). The U-P distances at $\sim 3.1 \text{ \AA}$ and at $\sim 3.7 \text{ \AA}$ correspond to edge-sharing bidentate bridging, and corner-sharing monodentate bridging, respectively, of the UO₈ group to a PO₄ tetrahedron. Both U-P distances are expected in ningyoite that has a rhabdophane structure (Muto *et al.*, 1959)(Fig. 1c). This UO₈-PO₄ bridging scheme is similar to the UO₈-SiO₄ bridging scheme in coffinite group minerals. In addition, in these various mineral structures, the MeO₈ polyhedron shares edges with MeO₈ polyhedra within the 3.6-4.1 \AA distance range (Fig 1d). None of these U-Me paths is observed in the EXAFS data of our sediment samples (Fig. 2, Table S-3).

Mineral species	paths	$R(\text{\AA})$	paths	$R(\text{\AA})$	paths	$R(\text{\AA})$	References
ningyoite, CaU(PO ₄) ₂ •2H ₂ O	8 U-O	n.a.	2 U-P 2 U-P	n.a. n.a.	4 U-Ca	n.a.	Muto <i>et al.</i> , (1959)
rhabdophane(Ce), CePO ₄ •2H ₂ O	8 Ce-O	$\langle 2.49 \rangle$	2 Ce-P 4 Ce-P	3.22 3.65	4 Ce-Ce	4.13	(Mooney <i>et al.</i> , 1948)
synthetic CaU(PO ₄) ₂	8 U-O	$\langle 2.37 \rangle$	2 U-P 4 U-P	$\langle 3.07 \rangle$ $\langle 3.71 \rangle$	3 U-Ca 2 U-Ca	$\langle 3.84 \rangle$ $\langle 4.60 \rangle$	(Dusauroy <i>et al.</i> , 1996)
(isotstructural to xenotime REEPO ₄)							
coffinite, USiO ₄	8 U-O	$\langle 2.37 \rangle$	2 U-Si 4 U-Si	3.13 3.83	4 U-U	3.83	(Labs <i>et al.</i> , 2014)
thorite, ThSiO ₄	8 Th-O	$\langle 2.42 \rangle$	2 Th-Si 4 Th-Si	3.15 3.92	4 Th-Th	3.92	(Labs <i>et al.</i> , 2014)
zircon, ZrSiO ₄	8 Zr-O	$\langle 2.20 \rangle$	2 Zr-Si 4 Zr-Si	2.99 3.62	4 Zr-Zr	3.62	(Hazen & Finger, 1979)

Note : n.a.: crystal structure not available ; $\langle \rangle$ indicates average distance over a given coordination shell.

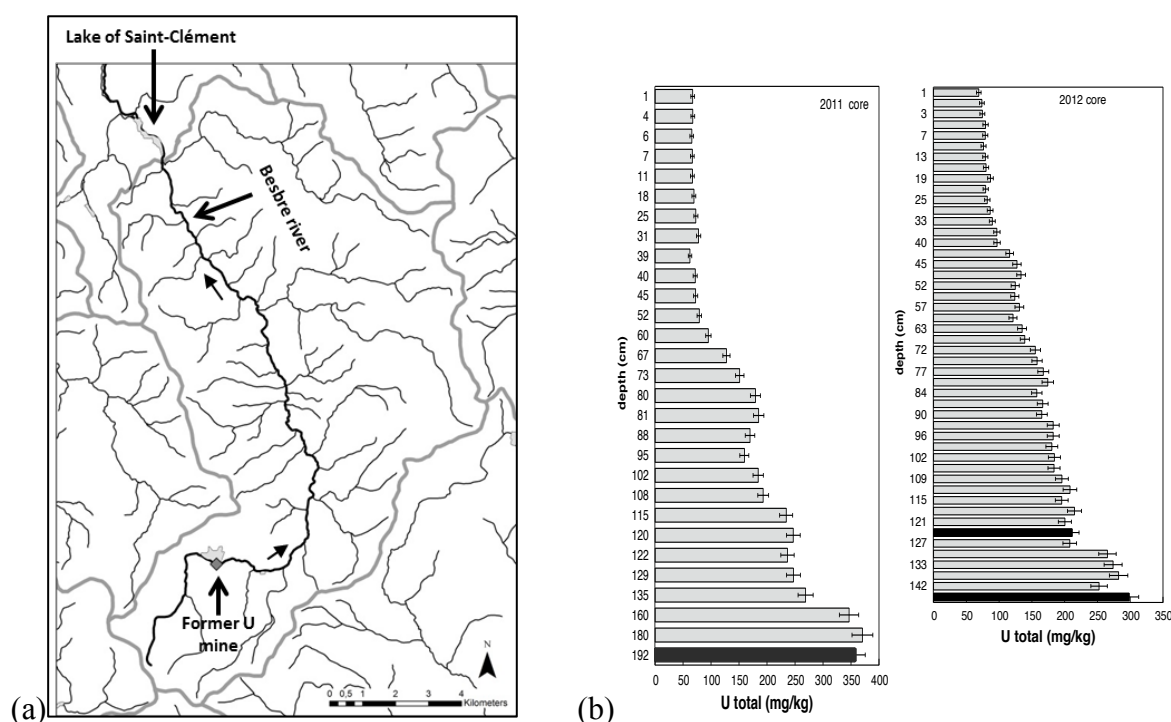


Figure S-1 Sampling site location (A) and uranium content in the sediments studied (B). Bottom lake sediments were cored in Lake Saint-Clément located in Allier, Massif Central, France. The lake is supplied by the Besbre River that drains the discharges from the Bois-Noirs treated mine water, located 20 km upstream from the lake. The uranium ore body of Bois Noirs is a hydrothermal vein deposit hosted by a Hercynian granite. The major mineralization consists of pitchblende/uraninite [UO_{2+x}] partly replaced by coffinite [USiO_4], deposited with minor pyrite and marcasite [FeS_2] in massive quartz [SiO_2] veins (Cuney, 1978). Supergene weathering formed secondary uranyl minerals, mostly torbernite [$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8-12(\text{H}_2\text{O})$], uranophane [$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$] and uranopilite [$(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$]. Granitic accessory minerals as zircon [ZrSiO_4], thorite [ThSiO_4] and monazite [REEPO_4] are considered as primary uranium source for the hydrothermal deposit. About 7000 t of U were extracted between 1958 and 1980 and about 1.3 Mt of fine mill tailings are stored in a pond closed by a dam, from which percolating waters are treated (IRSN, 2015). The U content in the bottom lake sediments of Lake Saint-Clément increases regularly with depth down to about 1.5 to 2 meters depth. In order to facilitate the determination of uranium speciation in the present study, we focused on three concentrated deep sediment samples indicated in black color in (B). Chemical analysis procedures are reported in Supporting Information §1 and complete analysis of the three samples studied is reported in Table S-1

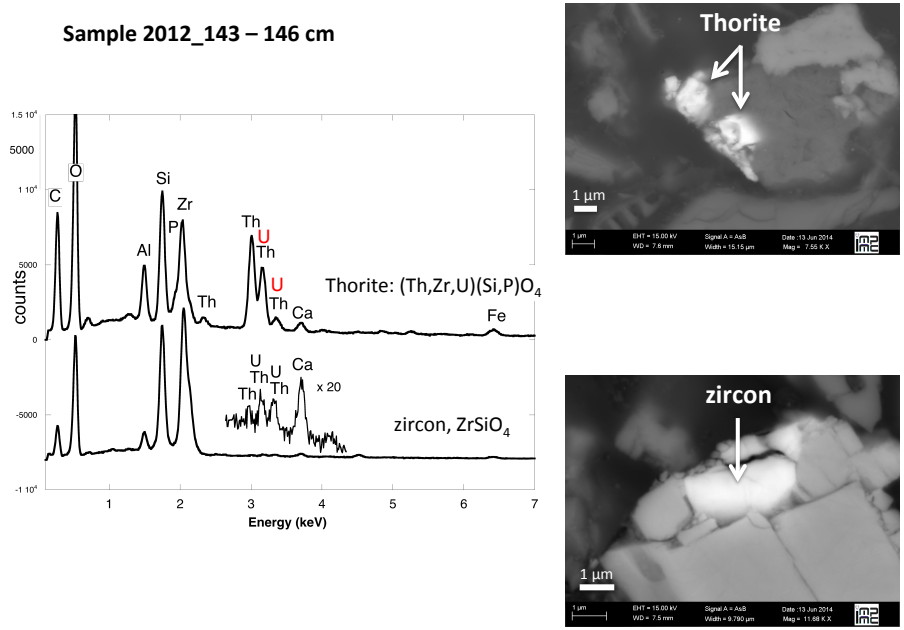


Figure S-2 SEM-EDX analyses of uranium-rich P-thorite (auerlite) and zircon crystals in the sediment sample 2012_143-146cm. Corresponding semi-quantitative analyses are reported in Table S-1.

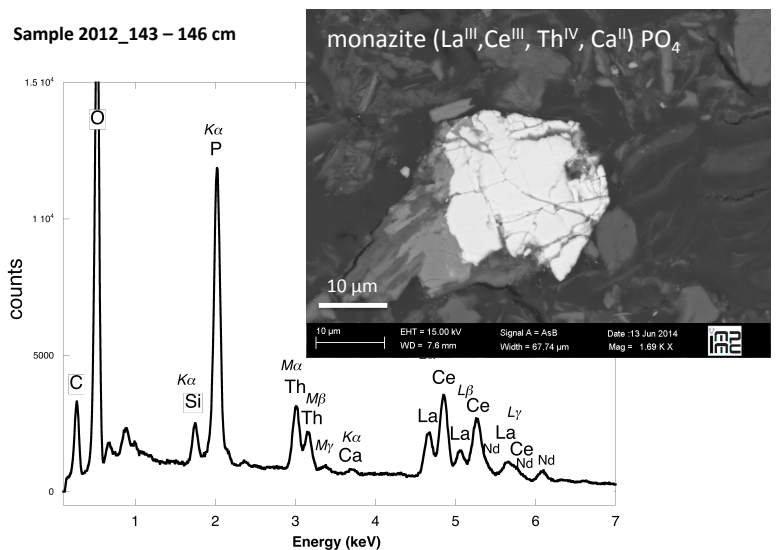


Figure S-3 SEM-EDX analysis of Th-monazite in the 2012_143-146cm sediment samples. Corresponding semi-quantitative analyses are reported in Table S-2.

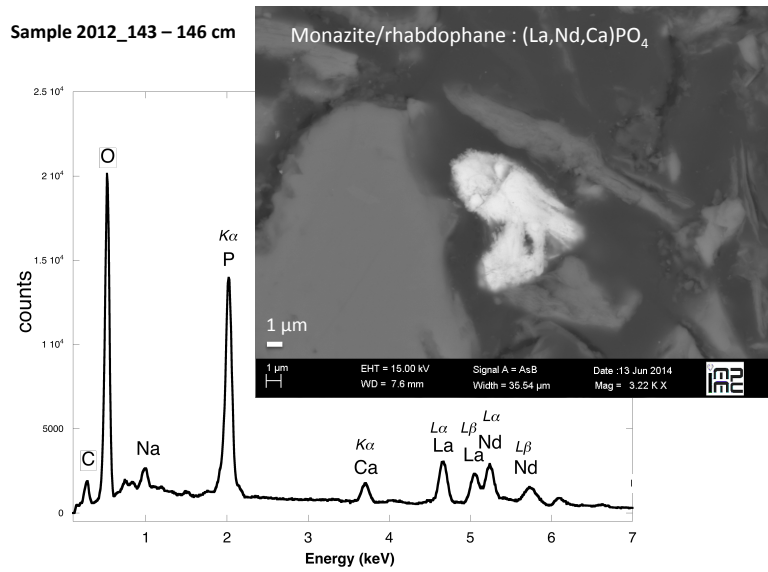


Figure S-4 SEM-EDX analysis of monazite grain coated by aggregates of rhabdophane crystals with characteristic acicular shape, in the 2012_143-146 cm sediment sample. Corresponding semi-quantitative analysis are reported in Table S-2.

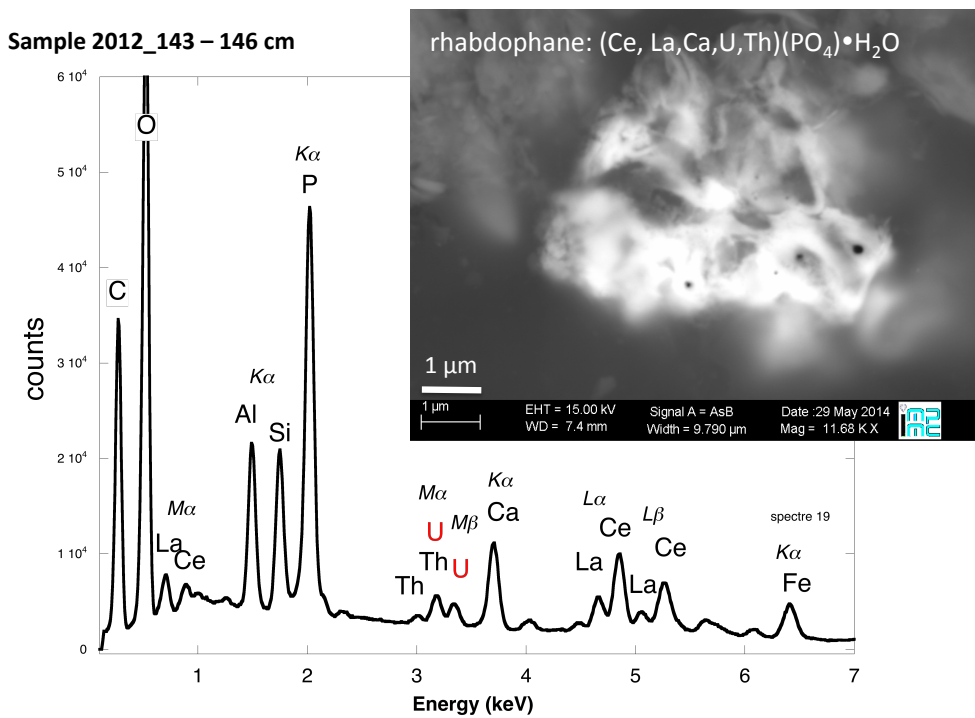


Figure S-5 SEM-EDX analysis of U-rich rhabdophane aggregate, in the 2012_143-146cm sediment sample. Corresponding semi-quantitative analysis are reported in Table S-2.

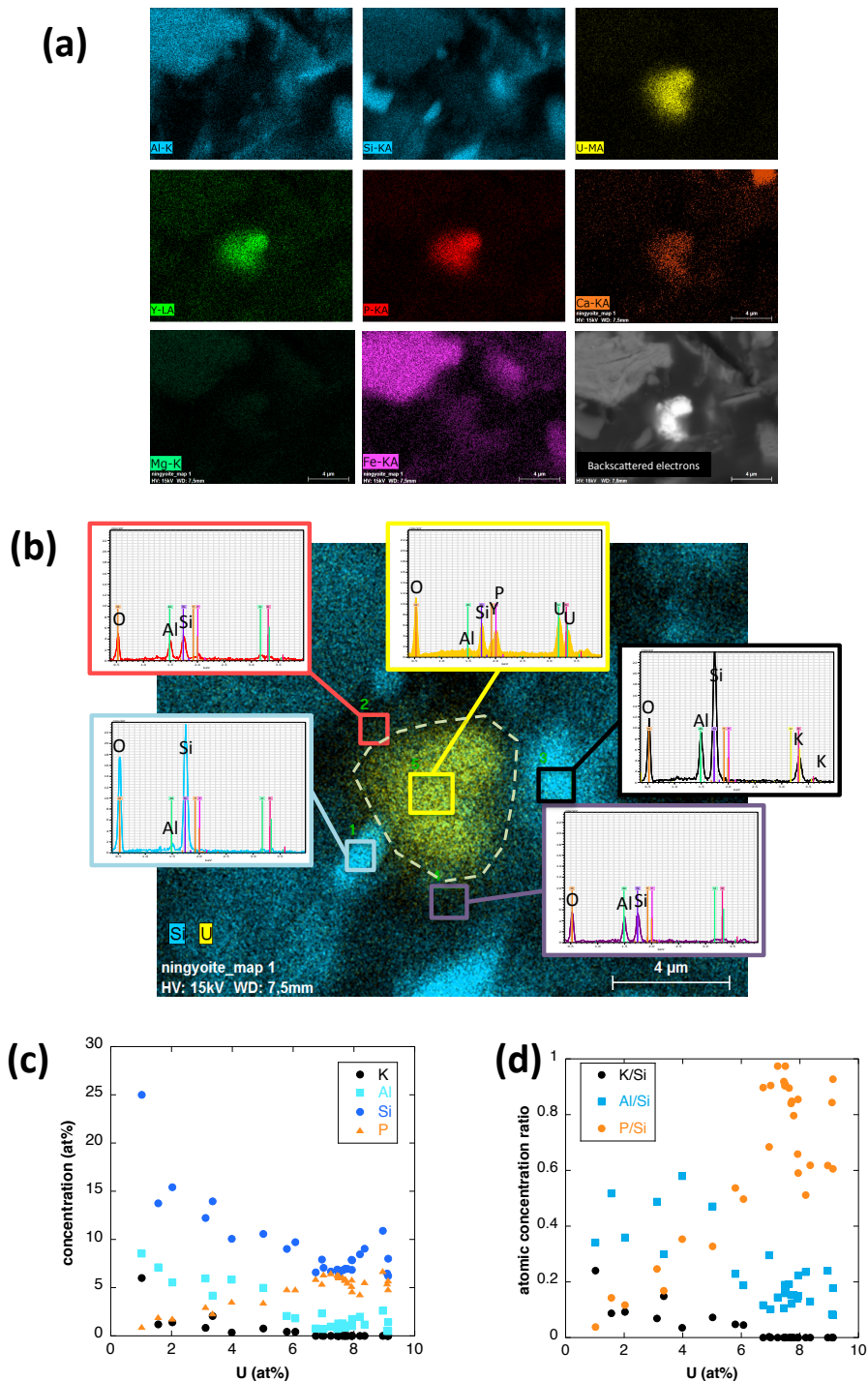


Figure S-6 Additional SEM-EDX data for the area surrounding the Si-ningyoite grain shown in Fig. 1, including: elemental maps obtained from integrated intensity of specific emission lines (A); spectra of specific areas in and around the Si-ningyoite grain (B); elemental compositions obtained from 25 punctual analyses within the dashed area given in atomic concentrations (C) and atomic concentration ratios (D). These data indicate that the composition of the Si-ningyoite grain can be isolated from that of surrounding K-feldspar, quartz and clays particles, which exhibit different Al/Si, and K/Si ratios. This result is consistent with the classical $\sim 1 \mu\text{m}^3$ interaction volume of a SEM probe, especially in a heavy material as a U-phosphate mineral. Semi-quantitative analysis obtained from four EDX spectra with high counting rate (0.5 – 1 million counts) is given in Table S-2.

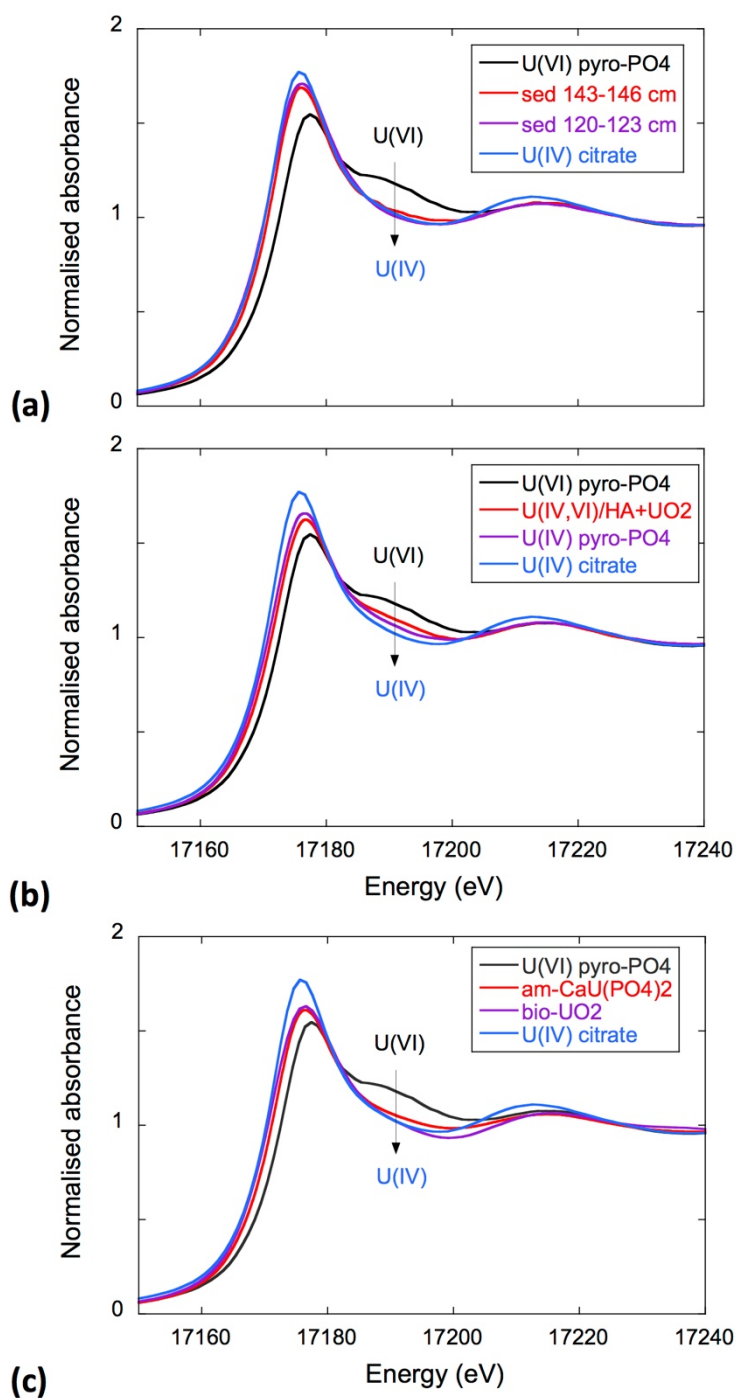


Figure S-7 U L_{III} -edge XANES spectra for the U(IV) and U(VI) model compounds, namely U(IV) citrate and U(VI) pyrophosphate, compared to (A) two of the studied sediment samples, (B) the U(IV) pyrophosphate and the U(VI,IV)/HA+UO₂ model compounds, and (C) the biogenic UO₂ and the amorphous CaU(PO₄)₂ • nH₂O model compounds. Among our model compounds spectra, U(IV)-citrate and U(VI)-pyrophosphate were chosen as fitting components since they exhibited the purest U(IV) and U(VI) compositions, as compared to our other model compounds (Table S-3).

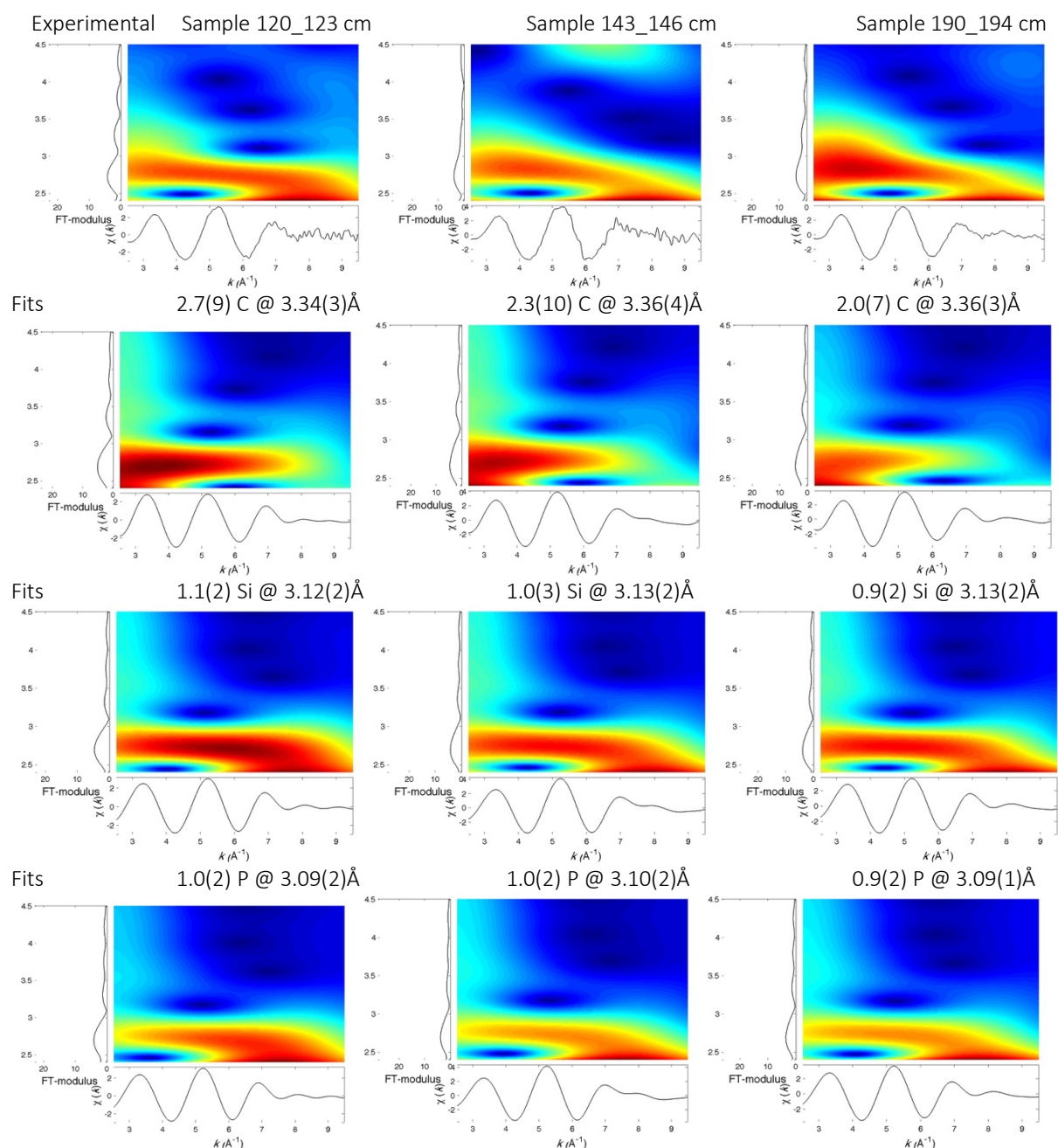


Figure S-8 Continuous Cauchy-Wavelet transform (CCWT) of U L_{III}-edge EXAFS data for the three lake sediment samples studied (from left to right) compared to CCWT of shell-by-shell fits with C, Si or P atoms as second neighbors (from top to bottom). The fits with ~ 2.5 U-C paths reasonably matched the experimental k^3 -EXAFS and FT but yielded $\chi^2_R \sim 20\%$ larger than the U-P or U-Si fits reported in Table S-3 and Fig 3. Moreover, the strong CCWT signal at $k < 5 \text{ \AA}^{-1}$ arising from the C atoms poorly matched the CCWT of the experimental data compared to the CCWT of the P or Si fits. However, potential bonding of U(IV) to carboxylic/phenolic or carbonate groups, in addition to phosphate/silicate groups, cannot be excluded, since CCWT of the experimental data suggests a minor contribution of C atoms at $k < 5 \text{ \AA}^{-1}$, especially for sample 190-194 cm. Uncertainties on the fit parameters are given in parentheses and refer to the last digit (Table S-3, Fig. 3). The color code corresponds to the EXAFS signal intensity in arbitrary units, increasing from blue to red. The ordinate axis corresponds to the distance $R+\Delta r$ (\AA) from the U absorbing atom, uncorrected from phase-shift. The CCWT analysis was limited to the 2.4-4.5 \AA $R+\Delta r$ -range, in order to avoid the high intensity EXAFS signal from the first neighbor oxygen atoms around the U absorbing atom.

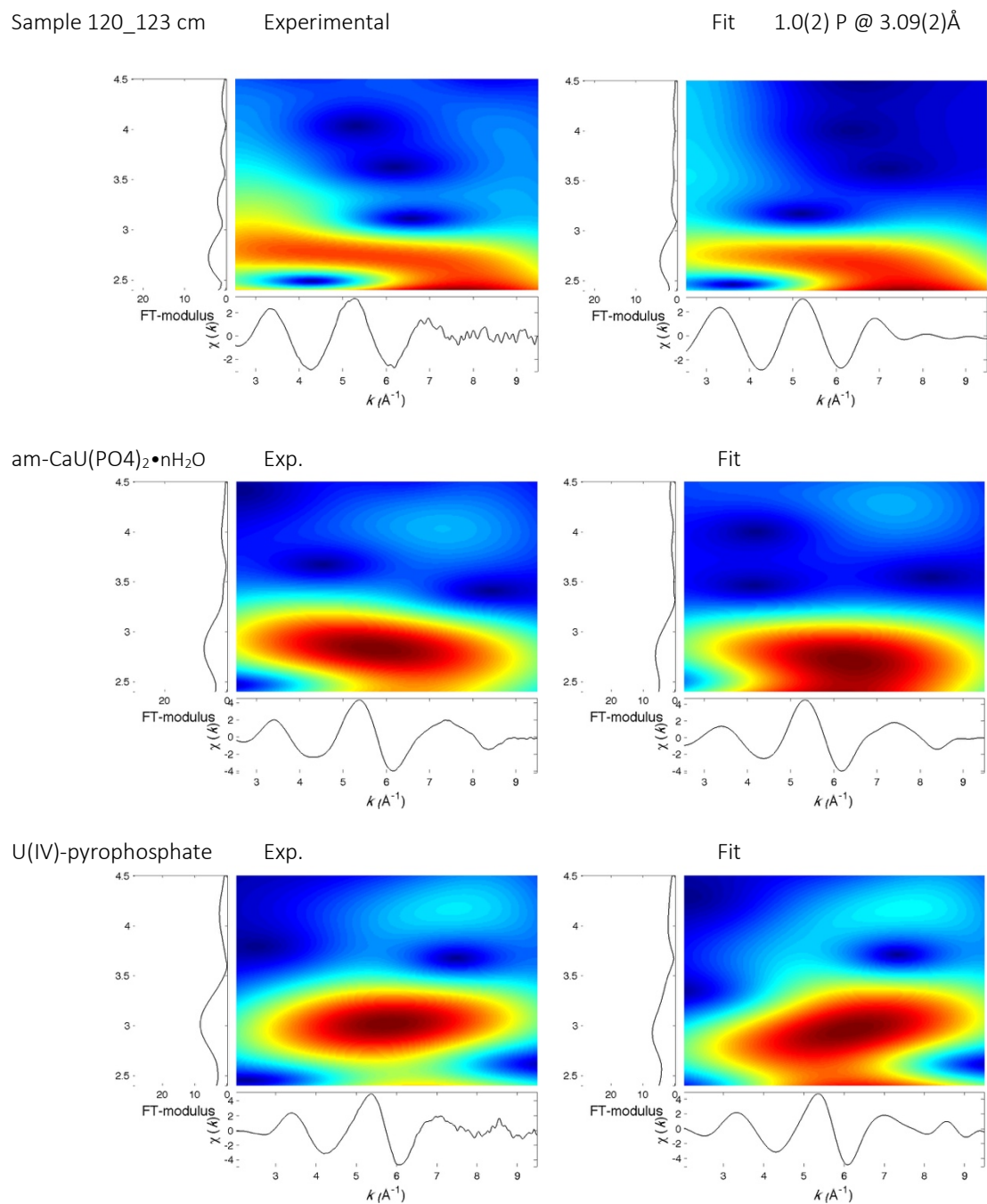


Figure S-9 Continuous Cauchy-Wavelet transform (CCWT) of U L_{III}-edge EXAFS data for the 120-123 cm depth lake sediment samples compared to the data for amorphous U(IV)-phosphate inorganic model compounds. CCWT of both data (left) and fits (right) show that, compared to a single P/Si second neighbor atom observed at $R \sim 3.1$ Å in the sediment samples, the contributions from U-P paths at $R \sim 3.1$ and 3.7 Å, centered at $k \sim 5.5$ Å⁻¹ is sharp for the amorphous model compounds, as also indicated by the fitting results (Table S-3; Fig. 3). An additional U-U path at $R \sim 4.1$ - 4.3 Å, centered at $k \sim 8$ Å⁻¹, is observed for U(IV)-pyrophosphate, and, to a lesser extent, for am-CaU(PO₄)₂•nH₂O, whereas this contribution is absent for the sediment samples. Corresponding fitting parameters are reported in Table S-3. The CCWT analysis was limited to the 2.4-4.5 Å $R + \Delta r$ -range, uncorrected for phase shift, in order to avoid the high intensity EXAFS signal from the first neighbor oxygen atoms around the U absorbing atom.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

A

Alberic P., Viollier E., Jezequel D., Grosbois C., Michard G. (2000) Interactions between trace elements and dissolved organic matter in the stagnant anoxic deep layer of a meromictic lake. *Limnology and Oceanography* **45**, 1088-1096.

Alessi D. S., Uster B., Veeramani H., Suvorova E. I., Lezama-Pacheco J. S., Stubbs J. E., Bargar J. R., Bernier-Latmani R. (2012) Quantitative separation of monomeric U(IV) from UO₂ in products of U(VI) reduction. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 6150–6157.

Alessi D. S., Lezama-Pacheco J. S., Stubbs J. E., Janousch M., Bargar J. R., Persson P., Bernier-Latmani R. (2014a) The product of microbial uranium reduction includes multiple species with U(IV)–phosphate coordination. *Geochim. Cosmochim. Acta* **131**, 115–127.

Alessi D. S., Lezama-Pacheco J. S., Janot N., Suvorova E. I., Cerrato J. M., Giammar D. E., Davis J. A., Fox P. M., Williams K. H., Long P. E., Handley K. M., Bernier-Latmani R. and Bargar J. R. (2014b) Speciation and reactivity of uranium products formed during in situ bioremediation in a shallow alluvial aquifer. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 12842–12850.

Aller R. C. (2014) Sedimentary diagenesis, depositional environments, and benthic fluxes. In *Treatise on Geochemistry, Second Edition* (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian), **8**, 293–334.

ANDRA (2015) Inventaire national des matières et déchets radioactifs. Rapport de synthèse

Ankudinov A. L., Ravel B., Rehr J. J., Conradson S. D. (1998) Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Physical Review B* **58**, 7565–7576.

Ansoborlo E., Lebaron-Jacobs L., Prat O. (2015). Uranium in drinking-water: A unique case of guideline value increases and discrepancies between chemical and radiochemical guidelines. *Environment International* **77**, 1-4.

B

Bargar J., Retmeyer R., Lenhart J. J., Davis J. A. (2000) Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2737–2749.

- Bargar J. R., Bernier-Latmani R., Giammar D. E., Tebo B. M. (2008) Biogenic Uraninite Nanoparticles and their importance for uranium remediation. *Elements* **4** (6), 407–412.
- Bargar J. R., Williams K. H., Campbell K. M., Long P. E., Stubbs J. E., Suvorova E. I., Lezama-Pacheco J. S., Alessi D. S., Stylo M., Webb S. M., Davic J. A., Giammar D. E., Blue L. Y., Bernier-Latmani R. (2013) Uranium redox transition pathways in acetate-amended sediments. *PNAS* **110**, 4506–4511.
- Barnes C. E. and Cochran J. K. (1993) Uranium geochemistry in estuarine sediments: controls on removal and release processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 555–569.
- Bednar A. J., Medina V. F., Ulmer-Scholle D. S., Frey B. A., Johnson B. L., Brostoff W. N., Larson S. L. (2007) Effects of organic matter on the distribution of uranium in soil and plant matrices. *Chemosphere* **70**, 237–247. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.06.032>
- Begg B.D., Hess N.J., Weber W.J., Conradson S.D., Schweiger M.J., Ewing R.C. (2000) XAS and XRD study of annealed ²³⁸Pu- and ²³⁹Pu-substituted zircons (Zr_{0.92}Pu_{0.08}SiO₄). *Journal of Nuclear Materials* **278**, 212-224.
- Behrends T. and Van Cappellen P. (2005) Competition between enzymatic and abiotic reduction of uranium(VI) under iron reducing conditions. *Chem. Geol.* **220**, 315–327.
- Bernhard G., Geipel G., Reich T., Brendler V., Amayri S., Nitsche H. (2001) Uranyl(VI) carbonate complex formation: Validation of the Ca₂UO₂(CO₃)₃(aq.) species. *Radiochim. Acta*, **89** (8), 511-518.
- Bernier-Latmani R., Veeramani H., Vecchia E. D., Junier P., Lezama-Pacheco J. S., Suvorova E. I., Sharp J. O., Wigginton N. S., Bargar J. R. (2010) Non-uraninite products of microbial U(VI) reduction. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 9456– 9462.
- Bhattacharyya A., Campbell K. M., Kelly S. D., Roebbert Y., Weyer S., Bernier-Latmani R., Borch T. (2017) Biogenic non-crystalline U (IV) revealed as major component in uranium ore deposits. *Nature Communications* **8**, 15538.
- Bone S. E., Dynes J. J., Cliff J., Bargar J. R. (2017) Uranium(IV) adsorption by natural organic matter in anoxic sediments. *PNAS* **114**, 711–716. <https://doi.org/10.1073/pnas.1611918114>
- Bonnetti C., Cuney M., Malartre F., Michels R., Liu X., Peng Y. (2015) The Nuheting deposit, Erlian Basin, NE China: Synsedimentary to diagenetic uranium mineralization. *Ore Geology Reviews* **69**, 118-139.
- Boyanov M. I., O’Loughlin E. J., Roden E. E., Fein J. B., Kemner K. M. (2007) Adsorption of Fe(II) and U(VI) to carboxyl-functionalized microspheres: the influence of speciation on uranyl reduction studied by titration and XAFS. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1898–1912.

Boyanov M. I., Fletcher K. E., Kwon M. J., Rui X., O'Loughlin E. J., Löffler F. E., Kemner K. M. (2011) Solution and microbial controls on the formation of reduced U(IV) phases. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 8336–8344.

Brookshaw D. R., Lloyd J. R., Vaughan D. J., Patrick R. A. D. (2014) Bioreduction of biotite and chlorite by a *Shewanella* species. *Am. Miner.* **99**(8–9), 1746–1754.

Brookshaw D. R., Patrick R. A. D., Bots P., Law G. T. W., Lloyd J. R., Mosselmans J. F. W., Vaughan D. J., Dardenne K., Morris K. (2015) Redox interactions of Tc(VII), U(VI), and Np(V) with microbially reduced biotite and chlorite. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 13139–13148. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03463>

Brugge D., DeLemos J. L., Oldmixon B. (2005) Exposure Pathways and Health Effects Associated with Chemical and Radiological Toxicity of Natural Uranium: A Review. *Reviews on Environmental Health* **20**. <https://doi.org/10.1515/REVEH.2005.20.3.177>

Burgos W. D., Senko J. M., Dempsey B. A., Roden E. E., Stone J. J., Kemner K. M., Kelly S. D. (2007) Soil Humic Acid Decreases Biological Uranium(VI) Reduction by *Shewanella putrefaciens* CN32. *Environmental Engineering Science* **24**, 755-761.

C

Campbell K. M., Davis J. A., Bargar J., Giammar D., Bernier- Latmani R., Kukkadapu R., Williams K. H., Veramani H., Ulrich K. U., Stubbs J., Yabusaki S., Figueroa L., Leshner E., Wilkins M. J., Peacock A., Long P. E. (2011) Composition, stability, and measurement of reduced uranium phases for groundwater bioremediation at Old Rifle, CO. *Appl. Geochem.* **26**, S167–S169.

Campbell K. M., Kukkadapu R. K., Qafoku N. P., Peacock A. D., Leshner E., Williams K. H., Bargar J. R., Wilkins M. J., Figueroa L., Ranville J., Davis J. A., Long P. E. (2012) Geochemical, mineralogical and microbiological characteristics of sediment from a naturally reduced zone in a uranium- contaminated aquifer. *Appl. Geochem.* **27**, 1499–1511.

Carignan J, Hild P, Mevelle G, Morel J, Yeghicheyan D (2001) Routine analyses of trace element in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: a study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards Newsletter* **25**, 187-198. [doi:10.1111/j.1751-908X.2001.tb00595.x](https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00595.x)

Catalano J., Heald S., Zachara J. M., Brown, Jr., G. (2004) Spectroscopic and diffraction study of uranium speciation in contaminated vadose zone sediments from the Hanford site. Washington State US. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 2822–2828.

- Catalano J., Mckinley J., Zachara J. M., Heald S., Smith S. and Brown, Jr., G. (2006) Changes in uranium speciation through a depth sequence of contaminated Hanford sediments. *Environ. Sci. Technol.* **40**(8), 2517–2524.
- Cazala C., Reyss J., Decossas J. L., Royer A. (2003) Improvement in the determination of ^{238}U , $^{228-234}\text{Th}$, $^{226-228}\text{Ra}$, ^{210}Pb , and ^7Be by α spectrometry on evaporated fresh water samples. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4990–4993.
- Cerrato J. M., Ashner M. N., Alessi D. S., Lezama-Pacheco J. S., Bernier-Latmani R., Bargar J. R., Giammar D. E. (2013) Relative reactivity of biogenic and chemogenic uraninite and biogenic noncrystalline U(IV). *Environ. Sci. Technol.* **47**, 9756–9763.
- Chaillou G., Anschutz P., Lavaux G., Schäfer J., Blanc G. (2002) The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Mar. Chem.* **80**, 41–59.
- Chappaz A., Gobeil C., Tessier A. (2010) Controls on uranium distribution in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 203–214.
- Clark D. L., Hobart D. E., Neu M. P. (1995) Actinide carbonate complexes and their importance in actinide environmental chemistry. *Chem. Rev.* **95** (1), 25-48.
- Cochran J. K., Carey A. E., Sholkovitz E. R., Suprenant L. D. (1986) The geochemistry of uranium and thorium in coastal marine sediments and sediment porewaters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 663–680.
- Cornell R. M. and Schwertmann U. (2003) *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Cosmidis J., Benzerara K., Morin G., Busigny V., Lebeau O., Jézéquel D., Noël V., Dublet G., Othmane G. (2014) Biomineralization of iron-phosphates in the water column of Lake Pavin (Massif Central, France). *Geochim. Cosmochim. Acta* **126**, 78–96.
- Couture R.-M., Charlet L., Markelova E., Madé B., Parsons C. T. (2015) On–Off Mobilization of Contaminants in Soils during Redox Oscillations. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 3015–3023.
- Crane R. A., Dickinson M., Popescu I. C., Scott T. B. (2011) Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water. *Water Research* **45**, 2931–2942. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.012>
- Cumberland S. A., Douglas G., Grice K., Moreau J. W. (2016) Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes. *Earth-Science Reviews* **159**, 160–185. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.05.010>
- Cuney M. (1978) Geologic Environment, Mineralogy, and Fluid Inclusions of the Bois Noirs-Limouzat Uranium Vein, Forez, France. *Econ. Geol.* **73**, 1567-1610

Cuney M. (2009) The extreme diversity of uranium deposits. *Miner Deposita* **44**, 3–9.

Cunningham C. G., Rasmussen J. D., Steven T. A., Rye R. O., Rowley P. D., Romberger S. B., Selverstone J. (1998) Hydrothermal uranium deposits containing molybdenum and fluorite in the Marysvale volcanic field, west-central Utah. *Miner. Deposita*, **33**, 477–494.

Cuvier A., Pourcelot L., Probst A., Prunier J., Le Roux G. (2016) Trace elements and Pb isotopes in soils and sediments impacted by uranium mining. *Science of The Total Environment* **566–567**, 238–249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.213>

D

Dang D. H., Novotnik B., Wang W., Georg R. B., Evans R. D. (2016) Uranium isotope fractionation during adsorption, (Co)-precipitation, and Biotic Reduction. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 12695–12704.

Davison W. (1993) Iron and manganese in lakes. *Earth Sci. Rev.* **34**, 119–163.

Decarreau A. (1985) Partitioning of divalent transition elements between octahedral sheets of trioctahedral smectites and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1537–1544.

Denecke M. A., Reich T., Bubner M., Pompe S., Heise K. H., Nitsche H., Allen P. G. Bucher J. J., Edelstein N. M., Shuh D. K. (1998) Determination of structural parameters of uranyl ions complexed with organic acids using EXAFS. *Journal of Alloys and Compounds* **271–273**, 123–127.

Descostes M., Schlegel M. L., Eglizaud N., Descamps F., Miserque F., Simon E. (2010) Uptake of uranium and trace elements in pyrite (FeS₂) suspensions *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 1551–1562.

Dhivert E., Grosbois C., Coynel A., Lefèvre I., Desmet M. (2015) Influences of major flood sediments inputs on sedimentary and geochemical signals archived in a reservoir core (Upper Loire Basin, France). *CATENA* **126**, 75–85.

Doinikova O. A. (2007) Uranium deposits with a new phosphate type of blacks. *Geol. Ore Deposits (Transl. of Geol. Rudn. Mestorozhd.)* **49**(1), 80–86.

Doinikova O. A., Sidorenko G.A., Sivtsov A.V. (2014) Phosphosilicates of tetravalent uranium. *Doklady Earth Sciences* **456**(2), 755–758.

Dong W. and Brooks S. (2006) Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, and Ba²⁺) using anion exchange method. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 4689–4695.

Dong H. L., Jaisi D. P., Kim J. W., Zhang G. X. (2009) Microbe-clay mineral interactions. *Am. Miner.* **94**, 1505–1519.

Dong H. (2012) Clay-microbe interactions and implications for environmental mitigation. *Elements* **8**, 113–118.

Doynikova O. A., Tarasov N. N., Mokhov A. V. (2014) A New Phosphatic Type of Uranium Deposits in Russia. Doklady *Earth Sciences* **457**, 910–914.

Du X., Boonchayaanant B., Wu W.-M., Fendorf S., Bargar J., Criddle C. S. (2011) Reduction of uranium(VI) by soluble iron (II) conforms with thermodynamic predictions. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 4718–4725.

Dusausoy Y., Ghermani N. E., Podor R., Cuney M. (1996) Low-temperature ordered phase of $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2$: synthesis and crystal structure. *Eur. J. Mineral.* **8**, 667–673.

E

Emerson S. (1976) Early diagenesis in anaerobic lake sediments: chemical equilibria in interstitial waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 925–934.

England G. L., Rasmussen B., Krapez B., Groves D. I. (2001) The origin of uraninite, bitumen nodules and carbon seams in the Witwatersrand gold–uranium–pyrite ore deposits, based on a Permo-Triassic analogue. *Econ. Geol.* **96**, 1907–1920.

F

Fadrus H. and Maly J. (1975) Suppression of iron (III) interference in the determination of iron (II) in water by the 1,10-phenanthroline method. *Analyst* **100**, 549–554.

Finch R., Murakami T. (1999) Systematics and paragenesis of uranium minerals. In : *Uranium: Mineralogy, geochemistry and the environment*. Burns P. C., Finch R., (Eds), Mineralogical Society of America: Washington, DC. Vol. 38, pp. 91–179.

Fletcher K. E., Boyanov M. I., Thomas S. H., Wu Q., Kemner K. M., Löffler F. E. (2010) U(VI) reduction to mononuclear U(IV) by *Desulfitobacterium* species. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 4705–4709.

Fox P. M., Davis J. A., Kukkadapu R., Singer D. M., Bargar J., Williams K. H. (2013) Abiotic U(VI) reduction by sorbed Fe(II) on natural sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **117**, 266–282.

Froelich P. N., Klinkhammer G. P., Bender M. L., Luedtke N. A., Heath G. R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartam B., Maynard V. (1975) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1075-1090.

Fuchs L.H., Gebert E. (1958) X-ray studies of synthetic coffinite, thorite and uranothorites. *American Mineralogist* **43**, 243-248.

G

Gaines R. V., Skinner H. C. W., Foord E. E., Mason B., Rosenzweig A., King V. T., Dowty E. (1997) *Dana's New Mineralogy*. 8th Edition, Wiley & Sons, (Ed), New-York. 1819p.

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 terme. Rapport final du Groupe d'expertise pluraliste sur les mines d'uranium du Limousin (GEP). http://www.irsn.fr/FR/expertise/rapports_expertise/Documents/environnement/Rapport_final_GEP_Mines.pdf.

Gilson E. R., Huang S., Koster van Groos P. G., Scheckel K. G., Qafoku O., Peacock A. D., Kaplan D. I., Jaffe P. R. (2015) Uranium Redistribution Due to Water Table Fluctuations in Sandy Wetland Mesocosms. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 12214-12222.

Ginder-Vogel M. and Fendorf S. (2008) Chapter 11: Biogeochemical Uranium Redox Transformations: Potential Oxidants of Uraninite. In: *Developments in Earth and Environmental Sciences*. Elsevier (Ed), pp. 293–319. [https://doi.org/10.1016/S1571-9197\(07\)07011-5](https://doi.org/10.1016/S1571-9197(07)07011-5)

Gregory K. B. and Lovley D. R. (2005) Remediation and recovery of uranium from contaminated subsurface environments with electrodes. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 8943–8947.

Grenthe I., Drożdżyński J., Fujino T. E., Buck C., Albrecht-Schmitt T. E., Wolf S. F. (2006) Uranium. In: *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Edition 3; Morss L. R., Edelstein N., Fuger J., Katz J. J. (Eds.), 5, pp. 253-698.

Grybos M., Davranche M., Gruau G., Petitjean P. (2007) Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? *Journal of Colloid and Interface Science* **314**, 490–501. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.04.062>

Grybos M., Davranche M., Gruau G., Petitjean P., Pédrot M. (2009) Increasing pH drives organic matter solubilization from wetland soils under reducing conditions. *Geoderma* **154**(1–2), 13-19.

Gu B., Liang L., Dickey M. J., Yin X., Dai S. (1998) Reductive precipitation of uranium(VI) by zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3366–3373. <https://doi.org/10.1021/es980010o>

Gu B. and Chen J. (2003) Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 3575–3582. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00162-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00162-5)

Gu B., Yan H., Zhou P., Watson D. B., Park M., Istok J. (2005) Natural Humics Impact Uranium Bioreduction and Oxidation. *Environ. Sci. Technol.* **39**(14), 5268-5275.

H

Ha-Duong M. and Journé V. (2014) Calculating nuclear accident probabilities from empirical frequencies. *Environment Systems and Decisions* **34**, 249–258. <https://doi.org/10.1007/s10669-014-9499-0>

Hazen R.M., Finger L.W. (1979) Crystal structure and compressibility of zircon at high pressure. *American Mineralogist* **64**, 196-201.

Hennig C., Schmeide K., Brendler V., Moll, H., Tsushima S., Scheinost A.C. (2007) EXAFS Investigation of U(VI), U(IV), and Th(IV) Sulfato complexes in aqueous solution. *Inorganic Chemistry* **46**, 5882–5892.

Hiemstra T., Riemsdijk W. H. V., Rossberg A., Ulrich K. U. (2009) A surface structural model for ferrihydrite II: Adsorption of uranyl and carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4437-4451. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.04.035>

Howatson J. and Grev D. M. (1975) Crystal and molecular structure of uranyl acetate dihydrate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 1933–1935.

Hua B., Xu H., Terry J., Deng B. (2006) Kinetics of uranium (VI) reduction by hydrogen sulfide in anoxic aqueous systems. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 4666–4671. <https://doi.org/10.1021/es051804n>

Hyacinthe C., Bonneville S., Van Capellen P. (2006) Reactive iron(III) in sediments: chemical versus microbial extractions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4166–4180.

Hyun P. S., Davis J. A., Hayes K. F. (2014) Abiotic U(VI) reduction by aqueous sulfide. *Appl. Geochem.* **50**, 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.07.021>

I

IAEA (2009) World Distribution of Uranium Deposits (UDEPO) with Uranium Deposit Classification. International Atomic Energy Agency. <http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1629_web.pdf>.

Ielsch G., Cuney M., Buscail F., Rossi F., Leon F., Cushing M. E. (2017) Estimation and mapping of uranium content of geological units in France. *J. Environ. Radioact.* **166**, 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.05.022>

Ildefonse P., Cabaret D., Sainctavit P., Calas G., Flank A. M., Lagarde P. (1998) Aluminium X-ray absorption Near Edge Structure in model compounds and Earth's surface minerals. *Phys. Chem. Miner.* **25**, 112–121.

Ilton E. S., Haiduc A., Moses C. O., Heald S. M., Elbert D. C., Veblen D. R. (2004) Heterogeneous reduction of uranyl by micas: crystal chemical and solution controls. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2417–2435. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.08.010>

IRSN/PRP-ENV/SERIS. (2015) Valeur Guide Environnementale (VGE) et valeurs de référence spécifiques (QS) pour l'uranium. Synthèse et éléments pour l'application aux eaux douces françaises. Rapport IRSN/PRP-ENV/SERIS/2015-004.

IRSN MIMAUSA database, Memory and Impact of uranium mines: synthesis and records, march 2017, <https://mimausabdd.irsrn.fr/>

IRSN (2017) *Contrôles de second niveau effectués sur les anciens sites miniers d'uranium du Morbihan et du Finistère*; Report of IRSN RT/PRP-DGE/2017-00010; Institute of Radioprotection and Nuclear Safety : France, Fontenay-aux-Roses, 2017; http://webissimo.developpementdurable.gouv.fr/IMG/pdf/mimausa_finistere_morbihan_2017-00010_web_cle676286.pdf

J

Juillot F., Morin G., Ildefonse P., Trainor T. P., Benedetti M. F., Galois L., Calas G., Brown Jr., G. E. (2003) Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter- impacted soils from northern France: evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Am. Miner.* **88**, 509–526.

K

Kaplan D., Kukkadapu R., Seaman J. C., Arey B. W., Dohnalkova A. C., Buettner S., Li D., Varga T., Scheckel K. G., Jaffé P. R. (2016) Iron mineralogy and uranium-binding environment in the rhizosphere of a wetland soil. *Science of the total environment*, **569-570**, 53-64.

Kaplan D. I., Buettner S. W., Li D., Huang S., Koster van Groos P. G., Jaffé P. R., Seaman J. C. (2017) In situ porewater uranium concentrations in a contaminated wetland: Effect of seasons and sediment depth. *Applied Geochemistry* **85**, 128-136.

Kelly S. D., Kemner K. M., Fein J. B., Fowle D. A., Boyanov M. I., Bunker B. A., Yee N. (2002) X-ray absorption fine structure determination of pH-dependent U-bacterial cell wall interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3855–3871.

Kelly S. D., Kemner K. M., Carley J., Criddle C., Jardine P. M., Marsh T. L., Phillips D., Watson D., Wu W. M. (2008) Speciation of uranium in sediments before and after in situ biostimulation. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 1558–1564.

Kelly S. D. (2010) Uranium chemistry in soils and sediments. In *Dev. Psychiatry*, Singh B., Grafe M. (Eds), Vol. 34, pp. 41.

Khijniak T. V., Slobodkin A. I., Coker V., Renshaw J. C., Livens F. R., Bonch-Osmolovskaya E. A., Birkeland N.-K., Medvedeva-Lyalikova N. N., Lloyd J. R. (2005) Reduction of Uranium(VI) Phosphate during Growth of the Thermophilic Bacterium *Thermoterrabacterium ferrireducens*. *Applied and environmental microbiology* 6423–6426.

Kostka J. E., Haefele E., Viehweger R., Stucki J. W. (1999) Respiration and dissolution of iron(III)- containing clay minerals by bacteria. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3127–3133.

Krause M. O. and Oliver J. H. (1979) Natural widths of atomic K and L levels, $K\alpha$ X-ray lines and several KLL Auger lines. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 329–338.

Krivovichev S. V., Plášil J. (2013) Mineralogy and Crystallography of Uranium. In: *Uranium: From Cradle to Grave*, Burns PC, Sigmon GE (eds). Mineralogical Association of Canada Short Courses 43: pp 15-119

Krupka K. M. and Serne R. J. (2002) Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Sediments. Report of the Pacific Northwest National Laboratory (PNNL-14126), Richland, WA.

L

Labs S., Hennig C., Weiss S., Curtius H., Zanker H., Bosbach D. (2014) Synthesis of Coffinite, $USiO_4$, and structural investigations of $UxTh(1-x)SiO_4$ Solid Solution. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 854–860.

Landa E. R. and Gray J. R. (1995) U.S. Geological Survey-Research on the environmental fate of uranium mining and milling wastes. *Environ. Geol.* **26**, 19–31.

Langmuir D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore-deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 547–569.

Langmuir D. (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*; Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1997.

Latta D. E., Boyanov M. I., Kemner K. M., O'Loughlin E. J., Scherer M. M. (2012) Abiotic reduction of uranium by Fe(II) in soil. *Appl. Geochem.* **27**, 1512–1524.

Latta D. E., Mishra B., Cook R. E., Kemner K. M., Boyanov M. I. (2014) Stable U(IV) complexes form at high-affinity mineral surface sites. *Environ. Sci. Technol.* **48**(3), 1683–1691.

Latta D. E., Kemner K. M., Mishra B., Boyanov M. I. (2016) Effects of calcium and phosphate on uranium(IV) oxidation: comparison between nanoparticulate uraninite and amorphous U(IV)–phosphate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **174**, 122–142.

Law G. T. W., Geissler A., Burke I. T., Livens F. R., Lloyd J. R., McBeth J. M., Morris K., (2011) Uranium Redox Cycling in Sediment and Biomineral Systems. *Geomicrobiology Journal* **28**, 497–506. <https://doi.org/10.1080/01490451.2010.512033>

Lee S. Y., Baik M. H., Lee Y. J., Lee Y. B. (2009) Adsorption of U(VI) ions on biotite from aqueous solutions. *Applied Clay Science* **46**, 255–259. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.08.013>

Lee S. Y., Baik M. H., Choi J. W. (2010) Biogenic formation and growth of uraninite (UO_2). *Environ. Sci. Technol.* **44**, 8409–8414.

Lenhart J., Cabaniss S., MacCarthy P., Honeyman B. D. (2009) Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids. *Radiochimica Acta* **88**(6), 345–354. <https://doi:10.1524/ract.2000.88.6.345>

Li D., Kaplan D. I., Chang H.-S., Seaman J. C., Jaffé P. R., Koster van Groos P., Scheckel K. G., Segre C. U., Chen N., Jiang D.-T. (2015) Spectroscopic evidence of uranium immobilization in acidic wetlands by natural organic matter and plant roots. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 2823–2832.

Liger E., Charlet L., Van Cappellen P. (1999) Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II). *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2939–2955.

Locock A. J. and Burns P. C. (2003) Crystal structures and synthesis of the copper-dominant members of the autunite and meta-autunite groups: torbernite, zeunerite, metatorbernite and metazeunerite. *Can. Mineral.* **41**, 489–502.

Long P. E., Williams K. H., Davis J. A., Fox P. M., Wilkins M. J., Yabusaki S. B., Fang Y., Waichler S. R., Berman E. S. F., Gupta M., Chandler D. P., Murray C., Peacock A. D., Giloteaux L., Handley K. M., Lovley D. R., Banfield J. F. (2015) Bicarbonate impact on U(VI) bioreduction in a shallow alluvial aquifer. *Geochim. Cosmochim. Acta* **150**, 106–124.

Lovley D. R., Phillips E. J. P., Gorby Y. A., Landa E. R. (1991) Microbial reduction of uranium. *Nature* **350**, 413–416.

Lovley D. R., Roden E. E., Phillips E. J., Woodward J. (1993) Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate-reducing bacteria. *Marine Geology* **113**, 41–53. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(93\)90148-O](https://doi.org/10.1016/0025-3227(93)90148-O)

Luo W. and Gu B. (2008) Dissolution and mobilization of uranium in a reduced sediment by natural humic substances under anaerobic conditions. *Environ. Sci. Technol.* **43**(1), 152–156.

Luo W. and Gu B. (2011) Dissolution of uranium-bearing minerals and mobilization of uranium by organic ligands in a biologically reduced sediment. *Environ. Sci. Technol.* **45**(7), 2994–2999.

M

Malinowski E. R. (1978) Theory of error for target factor analysis with applications to mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **103**, 339–354.

Malinowski E. R. (1991) *Factor Analysis in Chemistry*. John Wiley, New York.

Marshall, D. (1996) Ternplot: An excel spreadsheet for ternary diagrams. *Computers & Geosciences* **22**, 697–699. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(96\)00012-X](https://doi.org/10.1016/0098-3004(96)00012-X)

Mikutta C., Langner P., Bargar J. R., Kretzschmar R. (2016) Tetra- and Hexavalent uranium forms bidentate-mononuclear complexes with particulate organic matter in a naturally uranium-enriched peatland. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 10465–10475.

Moon H. S., Komlos J., Jaffé P. R. (2007) Uranium reoxidation in previously bioreduced sediment by dissolved oxygen and nitrate. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 4587–4592.

Mooney R.C.L. (1948) Crystal structures of a series of rare earth phosphates. *Journal of Chemical Physics* **16**, 1003–1003.

Morford J. L., Emerson S. R., Breckel E. J. and Hyun Kim S. (2005) Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediment from a continental margin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5021–5032.

Morin G., Mangeret A., Othmane G., Stetten L., Seder-Colomina M., Brest J., Ona-Nguema G., Bassot S., Courbet C., Guillevic J., Thouvenot A., Mathon O., Proux O., Bargar J. R. (2016) Mononuclear U(IV) complexes and ningyoite as major uranium species in lake sediments. *Geochem. Perspect. Lett.* **2**, 95–105.

Munõz M., Argoul P., Farges F. (2003) Continuous Cauchy wavelet transform analyses of EXAFS spectra: a qualitative approach. *Am. Miner.* **88**, 694–700.

Munõz M., Farges F., Argoul P. (2005) Continuous Cauchy wavelet transform of XAFS spectra. *Phys. Scr.* 221–222.

Muto T., Meyrowitz R., Pommer A. M., Murano T. (1959) Ningyoite, a new uranous phosphate mineral from Japan. *Am. Mineral.* **44**, 633–650.

Munasinghe S. P., Elwood Madden M. E., Brooks S. C., Elwood Madden A. S. (2015) Dynamic interplay between uranyl phosphate precipitation, sorption, and phase evolution. *Appl. Geochem.* **58**, 147–160.

N

National Research Council (NRC). (1995) Wetlands: Characteristics and Boundaries. Washington, DC: National Academy Press. <https://doi.org/10.17226/4766>

Newsome L., Morris K., Lloyd J. R. (2014) The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides. *Chem. Geol.* **363**, 164–184. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.034>

Newsome L., Morris K., Shaw S., Trivedi D., Lloyd J. R. (2015a) The stability of microbially reduced U(IV); impact of residual electron donor and sediment ageing. *Chem. Geol.* **409**, 125–135.

Newsome L., Morris K., Trivedi D., Bewsher A., Lloyd J. R. (2015b) Biostimulation by glycerol phosphate to precipitate recalcitrant uranium(IV) phosphate. *Environ. Sci. Technol.* **49** (18), 11070–11078.

Noël V., Marchand C., Juillot F., Ona-Nguema G., Viollier E., Marakovic G., Olivi L., Delbes L., Gelebart F., Morin G. (2014) EXAFS analysis of iron cycling in mangrove sediments downstream a lateritized ultramafic watershed (Vavouto Bay, New Caledonia). *Geochim. Cosmochim. Acta* **136**, 211–228.

Noël V., Boye K., Lezama Pacheco J. S., Bone S. E., Janot N., Cardarelli E., Williams K. H., Bargar J. R. (2017) Redox Controls over the Stability of U(IV) in Floodplains of the Upper Colorado River Basin. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 10954–10964.

Noller B. N., Woods P. H., Ross B. J. (1994) Case-studies of wetland filtration of mine wastewater in constructed and naturally-occurring systems in Northern Australia. *Water Sci. Technol.* **29**, 257-265.

O

Och L. M., Müller B., März C., Wichser A., Vologina E. G., Sturm M. (2016) Elevated uranium concentrations in lake Baikal sediments: burial and early diagenesis. *Chem. Geol.* **441**, 92–105.

Ogier S. (1999) Diagenèse précoce en domaine lacustre : étude des composés minéraux et organiques des sédiments récents du lac d'Aydat (Puy de Dôme, France). Géologie appliquée. Université d'Orléans, <tel-00002273>.

O'Loughlin E. J., Kelly S. D., Cook R. E., Csencsits R., Kemner K. M. (2003) Reduction of uranium (VI) by mixed iron (II)/ iron(III) hydroxide (green rust): formation of UO₂ nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* **37** (4), 721–727. <https://doi.org/10.1021/es0208409>

Ona-Nguema G., Abdelmoula M., Jorand F., Benali O., Géhin A., Block J.-C., Génin J.-M. R. (2002) Iron(II,III) hydroxycarbonate green rust formation and stabilisation from lepidocrocite bioreduction. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 16-20.

Ona-Nguema G., Morin G., Wang Y., Menguy N., Juillot F., Olivi L., Aquilanti G., Abdelmoula M., Ruby C., Bargar J. R. Guyot F., Calas G., Brown J. R. G. E. (2009) Arsenite sequestration at the surface of nano-Fe(OH)₂, ferrous-carbonate hydroxide, and green-rust after bioreduction of arsenic-sorbed lepidocrocite by *Shewanella putrefaciens*. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 1359-1381.

Othmane G., Allard T., Morin G., Sélo M., Llorens I., Chen H., Bargar J., Fayek M., Calas G. (2013) Uranium association with iron-bearing phases in mill tailings from Gunnar, Canada. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 12695-12702.

Owen D. E., and Otton J. K. (1995) Mountain wetlands: efficient uranium filters - potential impacts. *Ecological Engineering* **5**, 77-93.

P

Pastor L., Deflandre B., Viollier E., Cathalot C., Metzger E., Rabouille C., Escoubeyrou K., Lloret E., Pruski A. M., Vétion G., Desmalades M., Buscail R., Grémare A. (2011) Influence of the organic matter composition on benthic oxygen demand in the Rhône River prodelta (NW Mediterranean Sea). *Cont. Shelf Res.* **31**(9), 1008–1019.

Pekov I., Krivovicheb S. V., Yapaskurt V. O., Chkanov N. V., Belakovskiy D. I. (2014) Beshtauite, $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Mount Beshtau, Northern Caucasus, Russia. *Amer. Mineral.* **99**, 1783-1787.

Pentráková L., Su K., Pentrák M., Stucki J. W. (2013) A review of microbial redox interactions with structural Fe in clay minerals. *Clay Miner.* **48**, 543–560.

Phillips E. J. P., Landa E. R., Lovley D. R. (1995) Remediation of uranium contaminated soils with bicarbonate extraction and microbial U(VI) reduction. *J. Ind. Microb.* **14**(3), 203-207.

Phrommavanh V. (2008) Etude de la migration de l'uranium en milieu naturel : approche expérimentale et modélisation géochimique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I.

Pidchenko I., Kvashnina K. O., Yokosawa T., Finck N., Bahl S., Schild D., Polly R., Bohnert E., Rossberg A., Göttlicher J., Dardenne K., Rothe J., Schäfer T., Geckeis H., Vitova T. (2017) Uranium Redox Transformations after U(VI) Coprecipitation with Magnetite Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 2217–2225. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04035>

Podda F. and Michard G. (1994) Colorimetric determination of alkalinity. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Série II* **319**(6), 651-657.

Proux O., Biquard X., Lahera E., Menthonnex J.-J., Prat A., Ulrich O., Soldo Y., Trévisson P., Kapoujvan G., Perroux G., Taunier P., Grand D., Jeantet P., Deleglise M., Roux J.-P., Hazemann J.-L. (2005) FAME: a new beamline for X-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and biological interests. *Phys. Scripta* **115**, 970-973.

Pulford I. D. (2010) Gold and uranium. In: *Trace Elements in Soils*; Hooda, P. S., (Ed.), Blackwell Publishing Ltd., 551–565.

Q

Qafoku N. P., Gartman B. N., Kukkadapu R. K., Arey B. W., Williams K. H., Mouser P. J., Heald S. M., Bargar J. R., Janot N., Yabusaki S., Long P. E. (2014) Geochemical and mineralogical investigation of uranium in multi-element contaminated, organic-rich subsurface sediment. *Appl. Geochem.* **42**, 77–85.

R

Ravel B. and Newville M. (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **12**, 537–541.

Reddy R. and Delaune R. D. (2008) *Biogeochemistry of wetlands: science and applications*. CRC Press (Ed.), New-York.

Regenspurg S., Margot-Roquier C., Harfouche M., Froidevaux P., Steinmann P., Junier P., Bernier-Latmani R. (2010) Speciation of naturally-accumulated uranium in an organic-rich soil of an alpine region (Switzerland). *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 2082–2098.

Reyss J.-L., Mangeret A., Courbet C., Bassot S., Alcalde G., Thouvenot A., Guillevic J. (2016) Estimation of sedimentation rates based on the excess of radium 228 in granitic reservoir sediments. *J. Environ. Radioact.* **162–163**, 8–13.

Roberts H. E., Morris K., Law G. T. W., Mosselmans J. F. W., Bots P., Kvashnina K., Shaw S. (2017) Uranium(V) Incorporation Mechanisms and Stability in Fe(II)/Fe(III) (oxyhydr)Oxides. *Environmental Science & Technology Letters* **4**, 421–426.
<https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00348>

Roncal-Herrero T., Rodriguez-Blanco J. D., Oelkers E. H., Benning L. G. (2011) The direct precipitation of rhabdophane (REEP₄nH₂O) nano-rods from acidic aqueous solutions at 5–100°C. *J. Nanopart. Res.* **13**, 4049–4062.

Rossberg A., Ulrich K. U., Weiss S., Tsushima S., Hiemstra T., Scheinost A. C. (2009) Identification of Uranyl Surface Complexes on Ferrihydrite: Advanced EXAFS Data Analysis and CD-MUSIC Modeling. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 1400–1406.
<https://doi.org/10.1021/es801727w>

Roubault, M. (1955) Les gisements d'uranium de la France métropolitaine et des Territoires français d'Outre-Mer. Actes de la Conférence intern. sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, Genève, vol. VI, pp 171-181 - Rapport CEA n°437

Royer A., Reyss J. L., Decossas J. L. (2002) Uranium distribution of a lake sediments in a former mining area. *Radioprotection* **37**, C1-69-C1-74.
<https://doi.org/10.1051/radiopro/2002110>

Rui X., Kwon M. J., O'Loughlin E. J., Dunham-Cheatham S., Fein J. B., Bunker B., Kemner K. M., Boyanov M. I. (2013) Bioreduction of hydrogen uranyl phosphate: mechanisms and U(IV) products. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 5668–5678.

S

Sachs S., Brendler V., Geipel G. (2007) Uranium(VI) complexation by humic acid under neutral pH conditions studied by laser-induced fluorescence spectroscopy. *Radiochimica Acta* **95**. <https://doi.org/10.1524/ract.2007.95.2.103>

Salminen R. (2005) Geochemical Atlas of Europe. Part I: Background Information, Methodology and Maps. Geological Survey of Finland, Espoo.

Salpeteur I. and Angel J. M. (2010) Valeurs de référence pour les teneurs en éléments traces dans les eaux de rivières et les sédiments, obtenues en France dans le cadre du nouvel Atlas géochimique européen* (I). *Environnement Risques Santé* 121–135. <https://doi.org/10.1684/ers.2010.0332>

Schlosser F., Krüger S., Rösch N. (2006) A Density Functional Study of Uranyl Monocarboxylates. *Inorg. Chem.* **45**, 1480–1490.

Schmeide K., Sachs S., Bubner M., Reich T., Heise K. H., Bernhard G. (2003) Interaction of uranium(VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR spectroscopy. *Inorganica Chimica Acta* **351**, 133-140. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(03\)00184-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(03)00184-1)

Schmitt J.-M., Descostes M., Polak C. (2013) L'exploitation par ISR des gisements d'uranium de type Roll front : des interactions multiples avec les eaux souterraines. *Géologies* **179**.

Schöner A., Noubactep C., Büchel G., Sauter M. (2009) Geochemistry of natural wetlands in former uranium milling sites (eastern Germany) and implications for uranium retention. *Chemie der Erde* **69**, 91–107

Schöner A., Noubactep C., Sauter M. (2004) Assessment of uranium retention in wetlands: Characterisation of bonding strength, considerations to optimise reductive precipitation.- IMWA Symposium - Mine Water 2004 - Process, Policy and Progress, Vol. (ISBN 0-9543827-4-9); University of Newcastle upon Tyne, United Kingdom. **2**, 19-24.

Schumann R. R., Zielinski R. A., Otton J. K., Pantea M. P., Orem W. H. (2017) Uranium delivery and uptake in a montane wetland, north-central Colorado, USA. *Applied Geochemistry* **78**, 363-379.

Scott T. B., Allen G. C., Heard P. J., Randell M. G. (2005) Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of magnetite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69** (24), 5639–5646.

Scott T. B., Riba Tort O., Allen G. C. (2007) Aqueous uptake of uranium onto pyrite surfaces; reactivity of fresh versus weathered material *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5044–5053.

Seder-Colomina M., Morin G., Brest J., Ona-Nguema G., Gordien N., Pernelle J.-J., Banerjee D., Mathon O., Esposito G., Van Hullebusch E. D. (2015) Uranium(VI) Scavenging by Amorphous Iron Phosphate Encrusting *Sphaerotilus natans* Filaments. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 14065–14075

Seder-Colomina M., Mangeret A., Stetten L., Merrot P., Diez O., Julien A., Barker E., Thouvenot A., Bargar J., Cazala C., Morin G. (2018) Carbonate facilitated mobilization of uranium from lacustrine sediments under anoxic conditions. *Environ. Sci. Technol.* Just Accepted Manuscript.

Sharp J. O., Schofield E. J., Veeramani H., Suvorova E. I., Kennedy D. W., Marshall M. J., Mehta A., Bargar J. R., Bernier-Latmani R. (2009) Structural similarities between biogenic uraninites produced by phylogenetically and metabolically diverse bacteria. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 8295–8301.

Sharp J. O., Lezama-Pacheco J. S., Schofield E. J., Junier P., Ulrich K.-U., Chinni S., Veeramani H., Margot-Roquier C., Webb S. M., Tebo B. M., Giammar D. E., Bargar J. R., Bernier-Latmani R. (2011) Uranium speciation and stability after reductive immobilization in aquifer sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 6497–6510.

Shum K. T. and Sundby B. (1996) Organic matter processing in continental shelf sediments—the subtidal pump revisited. *Mar. Chem.* **53**, 81–87.

Simpson P. R., Bowles J. F. W. (1977) Uranium mineralisation in the Witwatersrand and Dominion reef systems. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* **286**, 527–548.

Singer D. M., Maher K., Brown Jr. G. E. (2009) Uranyl–chlorite sorption/desorption: evaluation of different U(VI) sequestration processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 5989–6007.

Singer D. M., Chatman S. M., Ilton E. S., Rosso K. M., Banfield J. F., Waychunas G. A. (2012) U(VI) Sorption and Reduction Kinetics on the Magnetite (111) Surface. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 3821–3830.

Sivaswamy V., Boyanov M. I., Peyton B. M., Viamajala S., Gerlach R., Apel, W. A., Sani, R. K., Dohnalkova A., Kemner K. M., Borch T. (2011) Multiple Mechanisms of Uranium Immobilization by *Cellulomonas sp.* Strain ES6. *Biotechnology and Bioengineering* **108**, 264–276.

Steele H., Taylor R. J. (2007) A Theoretical Study of the Inner-Sphere Disproportionation Reaction Mechanism of the Pentavalent Actinyl Ions. *Inorg. Chem.* **46**(16), 6311–6318.

Stetten L., Mangeret A., Brest J., Seder-Colomina M., Le Pape P., Ikogou M., Zeyen N., Thouvenot A., Julien A., Alcalde G., Reyss J. L., Bombled B., Rabouille C., Olivi L., Proux O., Cazala C., Morin G. (2018) Geochemical control on the reduction of U(VI) to mononuclear U(IV) species in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **222**, 171–186.

Stewart B. D., Neiss J. and Fendorf S. (2007) Quantifying constraints imposed by calcium and iron on bacterial reduction of uranium(VI). *J. Environ. Qual.* **36**, 363–372.

Stewart B. D., Mayes M. A. and Fendorf S. (2010) Impact of uranyl-calcium-carbonato complexes on uranium(VI) adsorption to synthetic and natural sediments. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 928–934.

Stylo M., Alessi D. S., Shao P. P., Lezama-Pacheco J. S., Bargar J. R., Bernier-Latmani R., (2013) Biogeochemical Controls on the Product of Microbial U(VI) Reduction. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 12351–12358. <https://doi.org/10.1021/es402631w>

Stylo M., Neubert N., Roebber Y., Weyer S., Bernier-Latmani R. (2015a) Mechanism of Uranium Reduction and Immobilization in *Desulfovibrio vulgaris* Biofilms. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 10553–10561. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01769>

Stylo M., Neubert N., Wang Y., Mong N., Romaniello S. J., Weyer S., Bernier-Latmani R. (2015b) Uranium isotopes fingerprint biotic reduction. *PNAS* **112**, 5619–5624.

Suzuki Y., Kelly S. D., Kemner K. A., Banfield J. F. (2003) Microbial populations stimulated for hexavalent uranium reduction in uranium mine sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* **69**, 1337–1346.

Suzuki Y., Kelly S. D., Kemner K. A., Banfield J. F. (2005) Direct microbial reduction and subsequent preservation of uranium in natural near-surface sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* **71**, 1790–1797.

T

Tanaka K. and Watanabe N. (2015) Size distribution of alkali elements in riverbed sediment and its relevance to fractionation of alkali elements during chemical weathering. *Chem. Geol.* **411**, 12–18.

Taylor S. R. (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 1273–1285.

Teo B. K. (1986) *EXAFS: Basic principles and data analysis*. Springer-Verlag, Berlin.

Tsarev S., Waite T. D., Collins N. (2016) Uranium reduction by Fe(II) in the presence of Montmorillonite and Nontronite. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 8223–8230.

U

Ueda S., Hasegawa H., Iyogi T., Kawabata H., KonDo K. (2000) Investigation of physico-chemical form of uranium in sediment of brackish Lake Obushi using sequential extraction procedure. *Limnology* **13**, 231–236.

Ulrich K.-U., Singh A., Schofield E. J., Bargar J. R., Veeramani H., Sharp J. O., Bernier-Latmani R., Giammar D. E. (2008) Dissolution of Biogenic and Synthetic UO₂ under Varied Reducing Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **42**(15), 5600-5606.

Ulrich K.-U., Ilton E. S., Veeramani H., Sharp J. O., Bernier-Latmani R., Schofield E. J., Bargar J. R., Giammar D. E. (2009) Comparative dissolution kinetics of biogenic and chemogenic uraninite under oxidizing conditions in the presence of carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**(20), 6065-6083.

V

Van der Lee J. and De Windt L. (2002) CHESSTutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. Users Manual Nr. LHM/ RD/02/13, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

Veeramani H., Alessi D. S., Suvorova E. I., Lezama-Pacheco J. S., Stubbs J. E., Sharp J. O., Dippon U., Kappler A., Bargar J. R., Bernier-Latmani R. (2011) Products of abiotic U(VI) reduction by biogenic magnetite and vivianite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 2512–2528. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.024>

Vodyanitskii Y. N. (2007) Reductive biogenic transformation of Fe (III)-containing phyllosilicates (review of publications). *Eurasian Soil Sci.* **40**(1355), 1363.

W

Wang Y., Fruttschi M., Suvorova E., Phrommavanh V., Descostes M., Osman A., Geipel G., Bernier-Latmani R. (2013) Mobile uranium(IV)-bearing colloids in a mining impacted wetland. *Nat. Geosci.* **4**, 2942.

Wang Y., Bagnoud A., Suvorova E., McGivney E., Chesaux L., Phrommavanh V., Descostes M., Bernier-Latmani R. (2014) Geochemical control on uranium(IV) mobility in a mining-impacted wetland. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 1062–1070.

Warwick P., Evans N., Hall A., Walker G., Steigleder E. (2005) Stability constants of U(VI) and U(IV)-humic acid complexes. *J Radioanal Nucl Chem* **266** (2), 179-190.

Webb S. M. (2005) SIXpack: a graphical user interface for XAS analysis using IFEFFIT. *Phys. Scr.* **T115**, 1011–1014.

Wersin P., Höhener P., Giovanoli R., Stumm W. (1991) Early diagenetic influences on iron transformations in a fresh- water lake sediment. *Chem. Geol.* **90**, 233–252.

Wersin P., Hochella M. F., Persson P., Redden G., Leckie J. O., Harris D. W. (1994) Interaction between aqueous uranium(VI) and sulfide minerals – spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2829–2843.

Wheatley S., Sovacool B. K., Sornette D. (2016) Reassessing the safety of nuclear power. *Energy Research & Social Science* **15**, 96–100. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2015.12.026>

Wilkins M. J., Livens F. R., Vaughan D. J., Lloyd J. R. (2006) The impact of Fe(III)-reducing bacteria on uranium mobility. *Biogeochemistry* **78**, 125–150.

Williams K. H., Bargar J. R., Lloyd J. R., Lovley D. R. (2013) Bioremediation of uranium-contaminated groundwater: a systems approach to subsurface biogeochemistry. *Curr. Opin. Biotechnol.* **24**, 489–497.

World Health Organization (WHO) (2011) Uranium in Drinking Water.

Wu W. M., Carley J., Luo J., Ginder-Vogel M.A., Cardenas E., Leigh M.B., Hwang C.C., Kelly S. D., Ruan C. M., Wu L. Y., Van Nostrand J., Gentry T., Lowe K., Mehlhorn T., Carroll S., Luo W. S., Fields M. W., Gu B. H., Watson D., Kemner K. M., Marsh T., Tiedje J., Zhou J. Z., Fendorf S., Kitanidis P. K., Jardine P. M., Criddle C. S. (2007) In situ bioreduction of uranium(VI) to submicromolar levels and reoxidation by dissolved oxygen. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 5716-5723.

Wyckoff R. W. G. (1963) Crystal structures vol. 1, 2nd ed. New York: Interscience Publishers (ed), NY. pp. 239-444.

Y

Yabusaki S. B., Fang Y., Long P. E., Resch C. T., Peacock A. D., Komlos J., Jaffe P. R., Morrison S. J., Dayvault R. D., White D. C., Anderson R. T. (2007) Uranium removal from groundwater via in situ biostimulation: field-scale modeling of transport and biological processes. *Journal of Contaminant Hydrology* **93**, 216-235.

Z

Zheng Z., Tokunaga T. K., Wan J. (2003) Influence of calcium carbonate on U(VI) sorption to soils. *Environ. Sci. Technol.* **37** (24), 5603-5608.

