



Etude de la migration de l'uranium en milieu naturel : approche expérimentale et modélisation géochimique

Vannapha Phrommavanh

► **To cite this version:**

Vannapha Phrommavanh. Etude de la migration de l'uranium en milieu naturel : approche expérimentale et modélisation géochimique. Géochimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. <tel-00356619v2>

HAL Id: tel-00356619

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00356619v2>

Submitted on 9 Feb 2009

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.

*Laboratoire de Mesures et de Modélisation de la Migration des
Radionucléides (CEA de Saclay)*
et
Laboratoire d'études des Transferts en Hydrologie et Environnement

THESE

présentée par

Vannapha PHROMMAVANH

pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I

Spécialité : **Géochimie**

**ETUDE DE LA MIGRATION DE L'URANIUM EN MILIEU NATUREL :
APPROCHE EXPERIMENTALE ET MODELISATION GEOCHIMIQUE.**

Date de soutenance : 28 octobre 2008

Composition du jury

| | | |
|------------------------|--------------------|--|
| Prof. Patrick PIERSON | Président | Université Joseph Fourier de Grenoble |
| Prof. David VAUGHAN | Rapporteur | Université de Manchester, Royaume-Uni |
| Prof. Pierre TOULHOAT | Rapporteur | Université Claude Bernard de Lyon, INERIS |
| Dr. Jean-Paul GAUDET | Directeur de thèse | Université Joseph Fourier de Grenoble |
| Dr. Michaël DESCOSTES | Examineur | CEA de Saclay / L3MR |
| Dr. Eric VIOLLIER | Examineur | Université Denis Diderot / IPG de Paris |
| Dr. Catherine BEUCAIRE | Invité | CEA de Saclay / L3MR |
| Yves BOURLAT | Invité | CEA de Saclay / Direction |

REMERCIEMENTS

Je remercie M. **Xavier Vitart**, **Christophe Poinssot**, **Etienne Tevissen** et Me. **Cécile Ferry** de m'avoir accueillie au CEA et d'avoir pu rendre possible ma thèse.

Mes remerciements vont également à mes rapporteurs, M. **David Vaughan** et **Pierre Toulhoat**, pour avoir accepté de juger mon travail, à M. **Patrick Pierson** pour avoir présidé mon jury, et à M. **Eric Viollier** pour sa participation à mon jury, ainsi que de m'avoir prodigué un bureau de transition et pour ses conseils.

Au cours de ma thèse, de nombreuses personnes ont été impliquées à différents stades de l'étude. C'est pourquoi, la liste de mes remerciements sera longue mais peut-être pas exhaustive.

Tout a commencé en 2002, lorsqu' Yves Bourlat et Jean-Michel Taillade ont contacté Michaël Descostes, au sujet d'un piézomètre dont la composition chimique variait selon les saisons. Ce phénomène a mis à l'œuvre deux stagiaires Emilie Garcia et Pierre-Damien (qui ont affronté avant moi les moustiques du Bouchet).

Je souhaiterais remercier **Yves Bourlat** et **Jean-Michel Taillade** d'avoir soutenu mes travaux durant ces dernières années et de ne pas avoir pris peur devant l'ampleur des analyses que nous avons décidées de faire.

Je ne saurais assez remercier **Michaël Descostes**, **Catherine Beaucaire** et **Jean-Paul Gaudet**, les trois mousquetaires qui m'ont tant aidée durant cette étude de longue haleine. Michaël, merci de m'avoir transmis le goût du terrain et de la géochimie, et de m'avoir supportée tant d'années (ce qui va me coûter cher en Ruinart). Sincèrement, merci. Catherine, je te remercie de m'avoir transmis tout cela aussi, et de m'avoir encouragée (notamment autour d'un très bon repas) tout en m'aidant à relativiser. Jean-Paul, merci de m'avoir soutenue et conseillée, et d'avoir bravé mes innombrables graphiques de chimie juste après le déjeuner.

Je remercie **Philippe Béguinel (SPR)** qui m'a beaucoup aidé en ce qui concerne l'historique du site et les analyses au SPR, et qui a été de très bon conseil tout au long de cette étude.

Passons côté terrain dont les acteurs principaux au L3MR ont été **Patrick Meier**, Michaël Descostes, **Jonathan Klein** et **Elodie Laporte**. Patrick, je sais que cela ne sert à rien de te remercier sur une page, que seuls des nems seraient à la hauteur, mais merci pour tout ce que tu m'as appris sur le terrain. Jonathan, merci de m'avoir aidé pour les forages et d'avoir testé avant moi les incubateurs (tout le labo se souvient encore des odeurs d'œuf pourri). Elodie, j'ai passé de très bons moments en travaillant avec toi. Tu as vraiment donné un coup d'accélérateur à cette étude grâce la masse de travail que tu as accomplie aussi bien sur le terrain qu'au labo. Merci à Arnaud Poulesquen et Jérémy Petit qui ont aussi participé ponctuellement au terrain.

Toujours côté terrain, je voudrais remercier **Christian Moreau (SNPE)** de m'avoir accordé du temps pour l'explication de l'historique du site, d'avoir facilité mes campagnes de terrain et de m'avoir encouragée. Merci d'avoir sauvé *in extremis* les fameuses archives des années 1960. Elles n'ont pas été de trop pour comprendre ce labyrinthe d'étangs et de cours d'eau. Je remercie également **Philippe Labrousse**, **Sylvie Pineau-Fortin** et **Vanessa Plouzennec (CEB)** pour leur intérêt et surtout d'avoir affronté le mauvais temps pour nous accompagner dans la tournée des piézomètres.

Je souhaite remercier la grande équipe « terrain » du **SPR** de l'époque, à savoir **Jean-Claude Obert**, **Alain Prigent** et **Jean-Claude Protas**. Merci pour le dépannage de matériel de terrain et le prêt de pluviomètres.

Côté laboratoire, je remercie **Mélanie Herbette, Aline Juery, Nathalie Coreau**, Patrick Meier, **Bernard Grenut, Yves Charles** et **Céline Puente**. Compte tenu des nombreuses données qui ont été recueillies, il va sans dire que votre aide a été primordiale. Travailler avec vous a été un vrai plaisir.

De nombreuses personnes du **SPR** ont aussi été d'une grande aide, notamment **Dominique Hamon** (données eaux), **Laurent Ferreux, Gérard Gatignol** et **Nicolas Comte** (cartographie gamma), **Géraldine Barbey** (organisation des missions), **Amel Mostefa, Luc Longeau** et **Stéphane Scapolan** (campagnes de carottages SPR), **Frédéric Bonniec** et **Stéphane Brun** (spectrométrie gamma).

Je voudrais remercier quelques personnes de l'**IRSN**, à savoir **Denise Stammose, Sylvain Bassot, Christophe Ardois** et **Aurélié Mifsud** (uranium), **Elisabeth Tinseau** et **Anne Gaudin** (MEB). L'aide que vous m'avez apportée n'est pas des moindres et je vous en suis sincèrement reconnaissante.

Retournons côté CEA ; je tiens à remercier **Olivier Marie** et **Fabien Pointurier** (MEB) grâce à qui des résultats primordiaux ont pu être obtenus, **Pierre Vitorge, Thomas Vercoouter** (SLRT), **Francis Claret** (NEXAFS), **Michel Tabarant** (ICP-AES) et **Michel Schlegel** (EXAFS). Pierre, merci pour tes conseils avisés et de m'avoir beaucoup appris concernant la SIT et l'estimation de constantes thermo. Thomas, je ne sais pas si nous avons révolutionné la SLRT des complexes uranyl mais ce fut un plaisir de travailler avec toi. Francis, je te remercie pour ton aide notamment en matière de NEXAFS. Michel T., heureusement que tu étais là pour m'aider pour les analyses de cations ! Michel S., merci pour ton aide en EXAFS et de m'avoir fait découvrir l'EXAFS-land qu'est l'ESRF de Grenoble.

En parlant de l'**ESRF de Grenoble**, je voudrais remercier **Olivier Proux et ses collègues** qui ont non seulement contribué aux expériences d'EXAFS mais qui aussi rendu mon séjour là-bas bien plus agréable. Merci pour votre accueil.

Enfin, pour terminer côté laboratoire, je voudrais remercier **Eric Prestel** et **Michael DuBow** de l'**IGM d'Orsay** (Microbiologie). Eric, merci pour ta gentillesse et l'aide colossale que tu m'as apportée, tu n'y étais pas obligé mais tu l'as fait en plus de ton propre travail. Michael, merci encore de votre collaboration.

Pour terminer, je remercie **tous les membres du L3MR** (que je n'ai pas encore cités), que j'ai appris à connaître au fil des années et avec qui j'ai passé de très bons moments. **Nathalie M.**, ma roommate de bureau, tu as été d'un soutien quotidien et d'une joie de vivre inégalée, je ne l'oublierai pas (même pour mon anniversaire surprise !). **Aurélié I.**, ma deuxième roommate, merci de ta gentillesse (j'ai adoré le papa Noël en choco), j'espère qu'on se reverra vite. **Nathalie D., Noëlle E., Virginie D.**, merci pour votre bonne humeur. **Christelle L.**, merci pour tes conseils avisés en sciences du sol, j'ai beaucoup aimé nos discussions entre grandes bavardes. **Jean R.**, les réunions de labo n'auraient pas été les mêmes sans tes interventions avec photos retouchées. **Ingmar P.**, tu as préféré rejoindre le Sud mais je ne t'oublie pas, ainsi que **Véronique. Philippe J.**, je te souhaite bonne continuation. **Jacques L.**, j'ai beaucoup appris en discutant avec toi tant sur le plan scientifique que humain, j'espère que nos routes se recroiseront vite. **Nathalie G.** (encore une Nathalie !), merci pour les moments passés ensemble et ta bonne humeur. **Jacques P.** et **Sophie P.**, ce fut un plaisir de vous connaître. **Emmanuel T.**, j'ai beaucoup apprécié ta compagnie.

En dehors du plan professionnel, il y a bien sûr le soutien de mes proches. Merci mon cher et tendre de m'avoir supportée, soutenue toutes ces années et de m'avoir encouragée dans les moments les plus difficiles. Vassana, maman et papa, vous avez été d'un soutien sans failles, vous êtes simplement géniaux. Merci de m'avoir donné la possibilité d'aller aussi loin.

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|----|
| REMERCIEMENTS..... | 2 |
| TABLE DES MATIERES..... | 4 |
| RÉSUMÉ..... | 7 |
| ABSTRACT..... | 8 |
| LISTE DES FIGURES..... | 9 |
| LISTE DES PHOTOGRAPHIES..... | 12 |
| LISTE DES TABLEAUX..... | 14 |
| | |
| INTRODUCTION GENERALE..... | 16 |
| | |
| I HYDROGEOLOGIE DU SITE ET DETERMINATION DU TERME SOURCE...21 | |
| I.1. Introduction..... | 21 |
| I.2. Hydrogéologie et représentativité du prélèvement d'eau souterraine..... | 22 |
| I.2.a. Caractérisation de la tourbe..... | 25 |
| I.2.b. Caractérisation du niveau argileux..... | 37 |
| I.2.c. Conclusion..... | 38 |
| I.3. Recherche et caractérisation du terme source..... | 40 |
| I.3.a. Caractérisation de U dans la tourbe totale..... | 40 |
| I.3.b. Caractérisation de U dans l'eau interstitielle de la tourbe..... | 41 |
| I.3.c. Caractérisation de U dans la fraction solide de la tourbe..... | 43 |
| I.3.d. Extractions totales..... | 47 |
| I.3.e. Comparaison des teneurs d'U dans les différentes fractions de la tourbe..... | 48 |
| I.3.f. Caractérisation de U dans la nappe alluviale..... | 50 |
| I.3.g. Conclusion..... | 52 |
| | |
| II MIGRATION DE L'URANIUM..... | 53 |
| II.1. Introduction..... | 53 |
| II.2. Matériels et méthodes..... | 55 |
| II.2.a. Prélèvement d'eau..... | 55 |
| II.2.b. Filtrations et ultrafiltrations en cascade..... | 56 |
| II.2.c. Mesure des paramètres physico-chimiques..... | 56 |
| II.2.d. Analyse de la chimie de l'eau..... | 57 |
| II.2.e. Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle (SLRT)..... | 59 |
| II.2.f. Calculs de spéciation..... | 62 |
| II.3. Résultats et discussion..... | 62 |
| II.3.a. Migration par voie dissoute ou colloïdale : filtrations et ultrafiltrations en cascade..... | 62 |
| II.3.b. Uranium dissous total..... | 63 |
| II.3.c. Chimie de l'eau..... | 65 |
| II.3.d. Equilibres de solubilité..... | 75 |
| II.3.e. Influence de l'activité bactérienne..... | 80 |
| II.3.f. Impact sur la chimie de l'uranium..... | 83 |
| II.4. Conclusion..... | 91 |

| | |
|---|---------|
| III INFLUENCE OF BACTERIA ON URANIUM MIGRATION IN A CALCAREOUS PEATLAND..... | 93 |
| Abstract..... | 94 |
| III.1. Introduction..... | 95 |
| III.2. Experimental..... | 97 |
| III.2.a. Batch experiments..... | 97 |
| III.2.b. Bacterial populations studied via 16S rDNA sequence..... | 98 |
| III.2.c. Aqueous chemistry..... | 99 |
| III.2.d. Solid characterizations..... | 100 |
| III.2.e. Speciation calculations..... | 100 |
| III.3. Incubation batch: results and discussion..... | 101 |
| III.3.a. Bacterial populations via 16S rDNA sequence as a function of time incubation..... | 101 |
| III.3.b. Incubation batches..... | 101 |
| III.3.c. Water chemistry variations..... | 103 |
| III.3.d. Redox couples controlling Eh..... | 104 |
| III.3.e. U speciation..... | 104 |
| III.3.f. Solid characterizations..... | 105 |
| III.4. Conclusion..... | 106 |
| Acknowledgements..... | 107 |
| References..... | 108 |
| Table captions..... | 112 |
| Complementary results captions..... | 112 |
| Figure captions..... | 113 |
| Tables..... | 114 |
| Figures..... | 116 |
| Complementary results..... | 126 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 134 |
| BIBLIOGRAPHIE..... | 139 |
| Annexe 0..... | 148 |
| Annexe 0.1. Désintégrations de ²³⁸ U..... | 148 |
| Annexe 1..... | 149 |
| Annexe 1.1. Protocole de carottage..... | 149 |
| Annexe 1.2. Photographies des couches de sol observées sur site..... | 151 |
| Annexe 1.3. Photographies MEB de la tourbe..... | 152 |
| Annexe 1.4. Rapport d'analyse minéralogique semi-quantitative de la tourbe par ERM Poitiers..... | 153 |
| Annexe 1.5. 1 ^{er} comptage en spectrométrie γ | 154 |
| Annexe 1.6. Cellules poreuses PRENART© PTFE/quartz : description et mode de prélèvement..... | 155 |
| Annexe 1.7. Mode opératoire du dosage de [U] _{tot,diss.} par ICP-MS (Induced Coupled Plasma-Mass Spectrometry)..... | 158 |
| Annexe 1.8. Mode opératoire de la recherche automatique de particules par MEB..... | 160 |
| Annexe 1.9. Photographies MEB et spectre EDX des particules d'U détectées..... | 161 |
| Annexe 1.10. Mode opératoire et résultats complémentaires d'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)..... | 164 |
| Annexe 1.11. Mode opératoire des extractions à l'eau régale et à l'acide fluorhydrique..... | 166 |

| | |
|---|-----|
| Annexe 2..... | 169 |
| Annexe 2.1. Constantes thermodynamiques des réactions ajoutées ou modifiées à la base de données Minteq (sur PhreeqC)..... | 169 |
| Annexe 2.2. Variations de quelques paramètres avec la profondeur au PZPK..... | 173 |
| Annexe 2.3. Pose de cellules poreuses PRENART© en PTFE/quartz..... | 174 |
| Annexe 2.4. Mode opératoire des analyses de cations par ICP-OES (Induced coupling plasma-Optical Emission Spectroscopy)..... | 175 |
| Annexe 2.5. Récapitulatif des résultats du suivi de la chimie de l'eau..... | 176 |
| Annexe 2.6. Mode opératoire de la digestion de la matière organique dans les échantillons des eaux du site..... | 218 |
| Annexe 2.7. Estimating the stabilities of actinide aqueous species: Influence of sulfoxy-anions on uranium(IV) geochemistry and discussion of Pa(V) first hydrolysis..... | 219 |
| Annexe 2.8. Calcul de la solubilité de O ₂ en fonction de la température et la salinité par l'algorithme de Benson et Krause (1984)..... | 220 |
| Annexe 2.9. Indices de saturation vis-à-vis des phases solides d'uranium..... | 221 |

RÉSUMÉ

Cette étude est consacrée à la caractérisation de la migration de l'uranium dans une zone restreinte du site du Bouchet, ancienne usine de traitement de minerai d'uranium, aujourd'hui démantelé et en cours de réhabilitation. Certains déchets de cette usine ont été stockés dans une déposéte réhabilitée à proximité, appelée le site d'Itteville. Dans le cadre de la surveillance de l'environnement autour de la déposéte (air, eau, sédiment) imposée par arrêtés préfectoraux, un piézomètre (PZPK) situé à l'aval hydraulique de cette dernière, présente des pics d'uranium dissous total chaque hiver depuis les années 1990. Le PZPK collecte à la fois les eaux d'une formation tourbeuse calcique, saturée en eau, située entre la surface et 3 m, ainsi que l'eau d'une nappe alluviale vers 6 m de profondeur. Dans un premier temps, une caractérisation hydrogéochimique du site a mis en évidence le terme source d'uranium, qui se trouve dans la tourbe vers 0,8 m, écartant ainsi toute fuite provenant de la déposéte. En effet, quelques microparticules d'oxyde d'uranium et d'oxyde mixte d'uranium-thorium ont été détectées, mais ne constituent pas la partie majeure du terme source. Dans un second temps, la chimie des eaux de tourbe et du PZPK a fait l'objet d'un suivi bimestriel de 2004 à 2007 permettant de comprendre les raisons des fluctuations saisonnières de $[U]_{\text{tot.diss.}}$. Complétées par des modélisations géochimiques et une identification bactérienne par analyse de l'ADN 16S, les chroniques de chimie de l'eau ont mis en évidence une activité bactérienne sulfato-réductrice importante en été, entraînant des conditions plus réductrices et donc, une teneur en uranium dissous total limitée par la faible solubilité de l'uraninite $U^{IV}O_{2(s)}$. En hiver, cette activité bactérienne étant minimale et la pluviométrie efficace plus importante, les conditions sont plus oxydantes favorisant la forme $U^{(VI)}$, plus soluble, notamment sous la forme du complexe $Ca_2UO_2(CO_3)_{3(aq)}$ mis en évidence par SLRT. Enfin, l'activité bactérienne sulfato-réductrice a été reproduite en laboratoire afin de mieux caractériser son impact sur la solubilité de l'uranium dans la tourbe. Divers paramètres ont été étudiés (sources de C, température, nutriments) afin de recréer des conditions à la fois proches et aussi éloignées de celles *in situ*. Les identifications bactériennes par analyse de l'ADN 16S, en fonction du temps d'incubation, ont confirmé une augmentation de la proportion des bactéries sulfato-réductrices. Parallèlement, la chimie de l'eau, ainsi que des calculs géochimiques et des observations MEB et analyses XANES, ont mis en évidence une diminution de $[U]_{\text{tot.diss.}}$, due à sa réduction en $UO_{2(s)}$ (certainement sous forme de nanoparticules). Bien que le mécanisme réactionnel n'ait pu être déterminé, à savoir biotique (réduction directe de U par les bactéries) ou abiotique (réduction indirecte), ces expériences ont montré que les bactéries sulfato-réductrices peuvent prévaloir au sein d'une population autochtone variée dans des conditions proches de celles *in situ*. De plus, la tourbe calcique étudiée contient un stock important de weddellite ($CaC_2O_4 \cdot 2H_2O_{(s)}$), constituant un apport permanent d'ions oxalate $C_2O_4^{2-}$ qui peuvent être utilisés comme source de C lors de la réduction des ions sulfate et/ou uranium en été.

Mots-clés : uranium, migration, redox, tourbe calcique, bactéries sulfato-réductrices, incubation, modélisation géochimique.

ABSTRACT

The present study deals with characterizing uranium migration in a limited zone of Le Bouchet site, a former uranium ore treatment facility, which is dismantled and the rehabilitation of which is under process. Some wastes are packed in a rehabilitated disposal nearby, called the Itteville site. In the framework of the monitoring of the deposit environment (air, water, sediment) set by prefectorial decrees, a piezometer (PZPK) located downstream to the latter, has shown total dissolved uranium peaks each winter since the 1990's. PZPK collects both the interstitial water of a calcareous peat formation, between the surface and 3 m, and an alluvial aquifer near 6 m of depth. Firstly, a hydrogeochemical characterization of the site has evidenced the uranium source term, which is present in the peat soil near 0.8 m, hence excluding any leaching from the waste disposal. Actually, a few microparticles of uranium oxide and mixed uranium-thorium oxide have been detected, but they do not represent the major part of the source term. Secondly, water chemistry of the peat soil water and PZPK has been monitored every two months from 2004 to 2007 in order to understand the reasons of the seasonal fluctuations of $[U]_{\text{tot.diss.}}$. Completed with geochemical modeling and a bacterial identification by 16S rDNA sequence analysis, water chemistry data showed an important sulfate-reducing bacterial activity in summertime, leading to reducing conditions and therefore, a total dissolved uranium content limited by the low solubility of uraninite $U^{IV}O_{2(s)}$. In wintertime, the latter bacterial activity being minimal and the effective pluviometry more important, conditions are more oxidant, which favors $U^{(VI)}$, more soluble, notably as the $Ca_2UO_2(CO_3)_{3(aq)}$ complex, evidenced by TRLFS. Finally, bacterial activity has been reproduced in laboratory in order to better characterize its impact on uranium solubility in the peat soil. Various parameters were tested (C sources, temperature, nutrients) to recreate conditions close and also different to those *in situ*. 16S rDNA sequence bacterial identifications, throughout the incubation time, have confirmed an increase of sulfate-reducing bacteria proportion. At the same time, water chemistry, as well as geochemical calculations and SEM observations and XANES analyses, have evidenced an decrease of $[U]_{\text{tot.diss.}}$, owing to its reduction as $UO_{2(s)}$ (certainly as nanoparticles). Even though the reaction mechanism could not be determined, that is to say biotic (direct uranium reduction by bacteria) or abiotic (indirect reduction), these experiments have showed that sulfate-reducing bacteria can prevail among a varied indigenous population in conditions close to those *in situ*. Moreover, the studied calcareous peat contains a significant amount of weddellite ($CaC_2O_4 \cdot 2H_2O_{(s)}$), accounting for a permanent input of oxalate ions $C_2O_4^{2-}$ which can be used as C source in the course of sulfate and/or uranium reduction in the summer.

Keywords: uranium, migration, redox, calcareous peat, sulfate-reducing bacteria, incubation, geochemical modeling.

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Diagrammes de Pourbaix de U ($[U]_{\text{tot.diss.}} : 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) et solubilité en milieu oxydant (Eh : 350 mV/ENH) et réducteur (Eh : -350 mV/ENH) dans l'eau pure (A, B, C), avec $[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot.}}$ à $7.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (D, E, F) et avec $[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot.}}$ et $[\text{Ca}^{2+}]$ à $7.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (G, H, I)..... | 19 |
| Figure 2 : Teneurs d'uranium dissous mesurées au piézomètre PZPK depuis 1991. Les mesures de 1991 à 2003 ont été réalisées par le Service de Protection contre les Rayonnements du CEA de Saclay, et celles de 2004 à 2007 ont été effectuées lors de cette étude..... | 21 |
| Figure 3 : Coupe géologique synthétique de la région étudiée..... | 22 |
| Figure 4 : Plan du site avec la localisation des points de prélèvements. La zone de l'ancienne usine, notée a, et celle de la dépositante, notée b, sont représentées en jaune. Les rivières 1 et 2 sont représentées en bleu. La rivière 1 s'écoule vers l'est et la 2 vers le nord jusqu'à leur confluence située au nord-est de la carte. Elles sont prélevées en quatre points de prélèvements marqués par des carrés verts. La nappe alluviale, située à 6 m de profondeur, et dont le sens d'écoulement est représenté par une flèche jaune, est prélevée en cinq points illustrés par des ronds jaunes et des losanges. La nappe profonde Eocène à 40 m, dont le sens d'écoulement est indiqué par une flèche rouge, est prélevée en deux points représentés par des triangles violets..... | 23 |
| Figure 5 : Teneurs en U des piézomètres PZPK, PZCEB et PZPI indiquant la migration de l'uranium..... | 24 |
| Figure 6 : Coupe du sol à proximité du piézomètre PZPK crépiné de 1 à 6 mètres. L'échelle de la profondeur est interrompue entre 6,5 et 39,5 mètres afin de représenter la nappe profonde située vers 40 mètres de profondeur. Comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre, des particules micrométriques d'oxyde d'U sont présentes dans la tourbe..... | 25 |
| Figure 7 : Photographies MEB de la matière organique de la tourbe réalisées à l'IRSN/DEI/SARG/LETS..... | 26 |
| Figure 8 : Teneur massique en eau, exprimée en pourcentage, dans les échantillons de tourbe prélevés en novembre 2004 (carottage par SPR) et en mai 2006 (carottage manuel par L3MR)..... | 27 |
| Figure 9 : Teneurs en carbone total, azote total Kjeldahl et soufre total des échantillons de roche totale sèche (sans traitement à l'eau oxygénée) exprimées en % massique. Ces analyses ont été réalisées par le BRGM..... | 28 |
| Figure 10 : Teneur massique de carbonate par calcimétrie Bernard par rapport à la masse minérale totale, et de la calcite par analyse semi-quantitative en DRX..... | 29 |
| Figure 11 : Résultats de la perte au feu à 1000°C et des analyses chimiques élémentaires exprimés en % massique d'oxyde. Les analyses chimiques ont été réalisées par spectrométrie de fluorescence X pour les échantillons à 0,4 et 0,9 m, et par spectrométrie d'absorption atomique (Na_2O et CaO) et ICP – AES pour l'échantillon à 1,25 m. Ces analyses ont été réalisées par le BRGM..... | 30 |
| Figure 12 : Teneurs massiques des phases minérales identifiées rapportées à la fraction traitée à l'eau oxygénée. Les proportions des minéraux argileux gonflants et des oxyhydroxydes de fer amorphes et/ou cristallisés sont inférieures aux limites de détection..... | 31 |
| Figure 13 : Schéma simplifié d'un cristal de calcite rhomboédrique..... | 33 |
| Figure 14 : Activité massique des descendants radioactifs de ^{238}U dans la tourbe totale, soit la fraction solide et l'eau interstitielle, mesurée par spectrométrie γ en août 2006..... | 41 |
| Figure 15 : Concentration d'uranium dissous total dans l'eau interstitielle de la tourbe en fonction de la profondeur, à différentes dates de prélèvements..... | 42 |

| | |
|--|----|
| Figure 16 : Nombre de particules d'oxyde d'uranium et d'oxyde mixte d'uranium-thorium, sur 400 particules détectées au total en moyenne avec un seuil de numéro atomique de 20-25 et 3 réplicats de plot carbone pour chaque profondeur..... | 45 |
| Figure 17 : Spectre XANES de la tourbe à 0,8 m de profondeur (initial peat 0.8m), d'un standard de schoepite et d'uraninite (urn_006.dat)..... | 46 |
| Figure 18 : Teneurs d'uranium, en ppm de matière sèche, dans le sol à 0,8 m, dans la calcite à 0,5 m et dans la tourbe à 0,5 m, obtenues par attaque à l'eau régale et acide fluorhydrique. La valeur reportée pour le sol global à 0,5 m correspond à celle mesurée par spectrométrie γ | 47 |
| Figure 19 : Comparaison des teneurs d'uranium, exprimées en ppm de matière sèche, par comptage en spectrométrie γ , analyses ICP-MS et observations MEB. Les concentrations estimées par cette dernière technique sont très faibles par rapport aux autres résultats..... | 48 |
| Figure 20 : Nombre de particules d'oxyde d'U et d'oxyde mixte d'U-Th, sur 400 particules détectées au total en moyenne, avec un seuil de numéro atomique de 20-25 et 3 réplicats de plot carbone pour chaque profondeur (A). et les fractions de particules de pyrite (FeS_2) et de barytine (BaSO_4) rapportées au nombre de particules détectées au total (B)..... | 49 |
| Figure 21 : Concentration d'uranium dissous total dans l'eau interstitielle de la tourbe (notée EPX1), au PZPK et PZVP, en fonction du temps. Les échantillons filtrés à $0,2 \mu\text{m}$ et acidifiés à pH 2 ont été analysés par ICP-MS..... | 50 |
| Figure 22 : Concentration d'uranium dissous total au PZPK en fonction du nombre de vidanges effectuées en juillet 2006 et en décembre 2006..... | 51 |
| Figure 23 : Concentration d'uranium dissous total des eaux porales de tourbe, des piézomètres PZPK et PZVP (nappe alluviale)..... | 53 |
| Figure 24 : Concentration d'uranium dissous total dans les eaux porales (notées EPX1) et le piézomètre PZPK en fonction du temps..... | 54 |
| Figure 25 : Concentration d'uranium dissous total au PZPK en fonction du seuil de filtration...63 | |
| Figure 26 : Concentration d'uranium total dissous en fonction du temps dans les eaux porales (notées EPX1), au PZPK et PZVP (nappe alluviale)..... | 64 |
| Figure 27 : Température mesurée <i>in situ</i> au PZPK, au PZVP, et <i>ex situ</i> dans les eaux porales (notées EPX1), conductivité et oxygène dissous au PZPK et PZVP en fonction du temps. Pour O_2 dissous, la solubilité à l'équilibre avec $\text{O}_{2(g)}$ atmosphérique est représentée à 9 et 19°C (valeurs minimale et maximale au PZPK)..... | 66 |
| Figure 28 : Valeurs de pH et Eh en fonction du temps. Les mesures sont effectuées <i>in situ</i> au PZPK et <i>ex situ</i> dans les eaux porales EPX1 prélevées à différentes profondeurs..... | 68 |
| Figure 29 : Pluviométrie efficace trimestrielle de la région superposée à la conductivité, O_2 dissous et Eh au PZPK en fonction du temps. Eh superposé à O_2 dissous au PZPK en fonction du temps..... | 69 |
| Figure 30 : CIT, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{tot.}}$, $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{U}]_{\text{tot.diss.}}$, $[\text{Fe}]_{\text{tot.diss.}}$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ et Eh dans les eaux de tourbe à 0,5, 0,8, 1,1 et 1,4 m de profondeur..... | 71 |
| Figure 31 : CIT, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{tot.}}$, $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{U}]_{\text{tot.diss.}}$, $[\text{Fe}]_{\text{tot.diss.}}$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ et Eh au PZPK et PZVP..... | 72 |
| Figure 32 : $[\text{U}]_{\text{tot.diss.}}$ et $[\text{Fe}]_{\text{tot.diss.}}$ au PZPK..... | 73 |
| Figure 33 : Teneurs en ions oxalate déterminées par le TOC..... | 74 |
| Figure 34 : Indices de saturation de la calcite en fonction du temps dans les eaux de tourbe (notées EPX1 ; A), au PZPK et PZVP (B et C) comparés à la spéciation du Ca^{2+} total (D), au pH et à la pression partielle de $\text{CO}_2(g)$ (E) dans les eaux de tourbe au-dessus de 1 m en hiver et en été..... | 76 |
| Figure 35 : $[\text{Ba}^{2+}]$ (A, B), et indices de saturation du gypse (C, D), de la barytine (E, F) et célestine (G, H) en fonction du temps dans les différents points de prélèvement..... | 79 |
| Figure 36 : $[\text{Si}]_{\text{tot.diss.}}$ et indices de saturation de la calcédoine en fonction du temps dans les eaux de tourbe (notées EPX1), au PZPK et PZVP..... | 80 |

| | |
|--|-----|
| Figure 37 : Concentration de SO ₄ ²⁻ superposée à celle de C ₂ O ₄ ²⁻ et CIT en fonction du temps dans les eaux de tourbe (notées EPX1) et au PZPK..... | 81 |
| Figure 38 : (A) Spectres de fluorescence des solutions synthétiques A, sans Ca ²⁺ , et B, avec Ca ²⁺ ; (B) des échantillons naturels d'hiver; (C) d'un échantillon naturel d'été. Le pic observé vers 533 nm est dû au rayonnement laser initial résiduel..... | 84 |
| Figure 39 : Spéciation de U _{total dissous} en fonction du temps dans les eaux de tourbe (notées EPX1). | 88 |
| Figure 40 : Spéciation de U _{total dissous} en fonction du temps au PZPK et PZVP..... | 90 |
| Figure 41 : Mécanismes de régulation de [U] _{tot.diss.} au PZPK en hiver et en été. Les diagrammes Eh-pH correspondent aux dates 01/2006 et 08/2006..... | 92 |
| Figure 42 : Diagrammes de solubilité de l'uranium en hiver au PZPK. Les domaines en pointillés représentent ceux des phases plus solubles que l'uraninite, U ₄ O _{9(s)} et U ₃ O _{8(s)} | 138 |
| Figure 43 : Photographies MEB de la matière organique de la tourbe réalisées au CEA DIF/DASE/SRCE/LMSG (A et B), et à l'IRSN/DEI/SARG/LETS (C à F). Les petites particules qui ressortent avec une forte intensité de brillance sont des particules de pyrite framboïdale (analyse EDS). Les conditions expérimentales sont indiquées sur chaque image. | 152 |
| Figure 44 : Activité massique des descendants radioactifs de ²³⁸ U dans la tourbe totale, soit la fraction solide et l'eau interstitielle, mesurée par spectrométrie γ en novembre 2004..... | 154 |
| Figure 45 : [U] _{tot.diss.} , [SO ₄ ²⁻] et Eh en fonction de la profondeur au PZPK..... | 173 |
| Figure 46 : Indices de saturation de la rutherfordine UO ₂ CO _{3(s)} et schoepite UO ₂ (OH) _{2(s)} en fonction du temps dans les eaux de tourbe (notées EPX1), au PZPK et PZVP..... | 221 |
| Figure 47 : Indices de saturation de U ^{IV} (C ₂ O ₄) ₂ .6H ₂ O _(s) et U ^{VI} (C ₂ O ₄).3H ₂ O _(s) en fonction du temps dans les eaux de tourbe (notées EPX1), au PZPK et PZVP..... | 222 |
| Figure 48 : Indices de saturation de l'uraninite amorphe UO _{2(am)} en fonction du temps dans les eaux de tourbe (notées EPX1), au PZPK et PZVP..... | 222 |

LISTE DES PHOTOGRAPHIES

| | |
|--|-----|
| Photographie 1 : Passage de craie situé vers 0,5 m de profondeur dans la tourbe noire saturée en eau..... | 26 |
| Photographie 2 : Photographies de particules attribuées à de la calcite et weddellite par MEB avec une tension de 25 kV réalisées à l'IRSN/DEI/SARG/LETS. Les images (a), (b), (c) et (d) représentent des particules présumées de calcite CaCO_3 , observées dans la tourbe à 0,5 m en mode « électrons rétrodiffusés » avec une échelle de 10-25 μm . Les image (e) et (f) montrent des particules pouvant être attribuées à de la weddellite $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dans la tourbe à 1,4 m en mode « électrons secondaires » avec une échelle 100-250 μm . Le spectre EDXS de la particule (b), est présenté en bas. Les autres particules ont des spectres identiques à ce dernier..... | 32 |
| Photographie 3 : Photographies de particules de pyrites framboïdales, sulfure de fer FeS_2 par MEB avec une tension de 30 kV sur des échantillons de tourbe prélevée à 1,4 m de profondeur. L'image (a) a été réalisée en mode « électrons secondaires ». Les images (b), (c) et (d) ont été réalisées en mode « électrons secondaires » pour (b) et (d), et en mode « électrons rétrodiffusés » pour (c). Le spectre EDXS des particules (d) est présenté en bas. Les autres particules de pyrite ont des spectres identiques..... | 34 |
| Photographie 4 : Photographies de particules de barytine BaSO_4 , par MEB avec une tension de 25 kV réalisées en mode « électrons rétrodiffusés » sur des échantillons de tourbe prélevée à 0,8 m de profondeur. Le spectre EDXS de la particule (e) est représenté en bas. Les autres particules présentent des spectres similaires..... | 35 |
| Photographie 5 : Photographies de particules de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, au Microscope Electronique à Balayage (MEB) avec une tension de 25 kV réalisées en mode « électrons rétrodiffusés » sur des échantillons de tourbe prélevée à 0,8 m de profondeur. Le spectre EDXS de la particule (c) est représenté en bas. Les autres particules ont des spectres identiques..... | 36 |
| Photographie 6 : Lysimètre PRENART© en PTFE/quartz (diamètre 21 mm ; longueur 95 mm ; taille de pore 2 μm)..... | 42 |
| Photographie 7 : Photographies MEB de particules de phases minérales d'uranium avec une tension de 30 kV en mode « électrons rétrodiffusés » sur des échantillons de tourbe prélevée à 1 m de profondeur. L'image (a), accompagnée de son spectre EDXS, représente une particule d'oxyde d'uranium. L'image (b), accompagnée de ses spectres EDXS, montre une particule d'oxyde mixte d'uranium-thorium. Le deuxième spectre EDXS est la suite du premier avec une échelle plus petite..... | 44 |
| Photographie 8 : Préleveur manuel à fermeture actionnée par un poids en plomb gainé..... | 55 |
| Photographie 9 : Set de tarières en acier traité (tarière Edelman à gauche et tarière « russe » en forme de cylindre à droite), utilisé lors des prélèvements de sol manuels (SDEC France-Eijkelpamp). La tarière « russe » fait 0,5 m de longueur, 60/52 mm de diamètre extérieur/intérieur et 0,5 L de volume..... | 149 |
| Photographie 10 : “Plan de travail” des carottages stériles (A) et le sol tourbeux après carottages (B)..... | 150 |
| Photographie 11 : Photographie de tourbe noire humide prélevée entre 0,5 et 1 m de profondeur (A), d'argile grise prélevée entre 3,1 et 3,6 m de profondeur (B), des alluvions calcaires dans lesquelles se trouve la nappe alluviale (C) et du substratum marno-calcaire (partie blanche). Ces deux derniers ont partiellement prélevés lors de la pose du nouveau forage PZVP en septembre 2006..... | 151 |
| Photographie 12 : Mesure des paramètres des eaux interstitielles de tourbe..... | 156 |
| Photographie 13 : Photographies de particules d'U et mixtes d'U-Th, par MEB avec une tension de 30 kV réalisées en mode « électrons rétrodiffusés » (CEA DIF/DASE/SRCE/LMSG)..... | 163 |

Photographie 14 : Montage EXAFS de la ligne BM30 (Fame) à l'ESRF de Grenoble (A) et échantillon de tourbe présentant des traces d'impacts du faisceau de rayons X sur l'enveloppe plastique (B).....165

Photographie 15 : Montage de l'extraction d'uranium de la tourbe par attaque à l'eau régale... 166

Photographie 16 : Canules en polypropylène permettant la mise en place des cellules poreuses en PTFE/Quartz à 5 m du piézomètre PZPK.....174

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|-----|
| Tableau 1 : Teneurs massiques des phases minérales identifiées..... | 38 |
| Tableau 2 : Constantes de dissociation pKa de couples acido-basiques présents dans les eaux du Site..... | 58 |
| Tableau 3 : Caractéristiques, composition chimique, espèces majoritaires calculées et temps de vie mesurés des échantillons naturels et des solutions synthétiques..... | 61 |
| Tableau 4 : Tableau de la chaîne de désintégration de ^{238}U (Delacroix <i>et al.</i> , 2004)..... | 148 |
| Tableau 5 : Spécificités techniques des cellules de prélèvement en PTFE/Quartz..... | 155 |
| Tableau 6 : Limites de détection en mg.L^{-1} des cellules de prélèvement en PTFE/Quartz..... | 155 |
| Tableau 7 : Récapitulatif des étalons pour analyses d' $[\text{U}]_{\text{tot.diss.}}$ par ICP-MS..... | 159 |
| Tableau 8 : Constantes thermodynamiques des réactions ajoutées ou modifiées à la base de données Minteq..... | 169 |
| Tableau 9 : Longueurs d'onde sélectionnées pour le dosage de Ca, K, Mg et Na..... | 175 |
| Tableau 10 : $[\text{U}]_{\text{tot.diss.}}$ au PZPK..... | 176 |
| Tableau 11 : $[\text{U}]_{\text{tot.diss.}}$ dans les eaux porales et PZVP..... | 177 |
| Tableau 12 : Eh au PZPK..... | 178 |
| Tableau 13 : Eh dans les eaux porales et PZVP..... | 179 |
| Tableau 14 : pH au PZPK..... | 180 |
| Tableau 15 : pH dans les eaux porales et PZVP..... | 181 |
| Tableau 16 : Conductivité, Solides Dissous Totaux, Oxygène dissous, Température et Turbidité au PZPK..... | 182 |
| Tableau 17 : Alcalinité au PZPK..... | 184 |
| Tableau 18 : Alcalinité dans les eaux porales et PZVP..... | 185 |
| Tableau 19 : $[\text{SO}_4^{2-}]$ au PZPK..... | 186 |
| Tableau 20 : $[\text{SO}_4^{2-}]$ dans les eaux porales et PZVP..... | 187 |
| Tableau 21 : $[\text{Cl}^-]$ au PZPK..... | 188 |
| Tableau 22 : $[\text{Cl}^-]$ dans les eaux porales et PZVP..... | 189 |
| Tableau 23 : $[\text{NO}_3^-]$ au PZPK..... | 190 |
| Tableau 24 : $[\text{NO}_3^-]$ dans les eaux porales et PZVP..... | 191 |
| Tableau 25 : C total au PZPK..... | 192 |
| Tableau 26 : C total dans les eaux porales et PZVP..... | 193 |
| Tableau 27 : CIT au PZPK..... | 194 |
| Tableau 28 : CIT dans les eaux porales et PZVP..... | 195 |
| Tableau 29 : COT au PZPK..... | 196 |
| Tableau 30 : COT dans les eaux porales et PZVP..... | 197 |
| Tableau 31 : $[\text{Ca}^{2+}]$ au PZPK..... | 198 |
| Tableau 32 : $[\text{Ca}^{2+}]$ dans les eaux porales et PZVP..... | 199 |
| Tableau 33 : $[\text{Na}^+]$ au PZPK..... | 200 |
| Tableau 34 : $[\text{Na}^+]$ dans les eaux porales et PZVP..... | 201 |
| Tableau 35 : $[\text{Mg}^{2+}]$ au PZPK..... | 202 |
| Tableau 36 : $[\text{Mg}^{2+}]$ dans les eaux porales et PZVP..... | 203 |
| Tableau 37 : $[\text{K}^+]$ au PZPK..... | 204 |
| Tableau 38 : $[\text{K}^+]$ dans les eaux porales et PZVP..... | 205 |
| Tableau 39 : $[\text{Sr}^{2+}]$ au PZPK..... | 206 |
| Tableau 40 : $[\text{Sr}^{2+}]$ dans les eaux porales et PZVP..... | 207 |
| Tableau 41 : $[\text{Ba}^{2+}]$ au PZPK..... | 208 |
| Tableau 42 : $[\text{Ba}^{2+}]$ dans les eaux porales et PZVP..... | 209 |
| Tableau 43 : $[\text{Si}]_{\text{tot.diss.}}$ au PZPK..... | 210 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 44 : $[\text{Si}]_{\text{tot.diss.}}$ dans les eaux porales et PZVP..... | 211 |
| Tableau 45 : $[\text{F}^-]$ au PZPK..... | 212 |
| Tableau 46 : $[\text{F}^-]$ dans les eaux porales et PZVP..... | 213 |
| Tableau 47 : $[\text{Fe}]_{\text{tot.diss.}}$ au PZPK..... | 214 |
| Tableau 48 : $[\text{Fe}]_{\text{tot.diss.}}$ dans les eaux porales et PZVP..... | 215 |
| Tableau 49 : $[\text{Mn}]_{\text{tot.diss.}}$ au PZPK..... | 216 |
| Tableau 50 : $[\text{Mn}]_{\text{tot.diss.}}$ dans les eaux porales et PZVP..... | 217 |

INTRODUCTION GENERALE

L'uranium est un élément radioactif naturellement présent dans les eaux et dans les sols. Sa concentration moyenne dans l'eau de mer est de $1,3 \cdot 10^{-8}$ mol.L⁻¹ (Michard, 1989) et de $2,1 \cdot 10^{-9}$ mol.L⁻¹ dans les eaux de rivières (Gaillardet *et al.*, 2003). Son abondance dans la biosphère est variable et dépend essentiellement du contexte géologique. Alors que ses teneurs dans la croûte continentale globale varient de 0,91 à 2,7 µg.g⁻¹ (Reimann et de Caritat, 1998), des teneurs comprises entre 8 et 40 µg.g⁻¹ ont été reportées dans les roches granitiques (Pannetier, 1980). Toutefois certains contextes géologiques permettent de rencontrer des teneurs en uranium bien plus élevées, à l'instar de gisements sédimentaires pouvant contenir de 1000 à 5000 µg.g⁻¹ d'U. Il s'agit principalement de gisements liés à des conditions physico-chimiques favorables à l'immobilisation et la concentration de l'uranium (conditions d'oxydo-réduction, solubilité, etc.). Ces facteurs seront explicités plus loin. D'autres ressources dites non classiques sont importantes, tels que les gisements de phosphate. Actuellement, les principaux pays producteurs d'U sont le Canada, l'Australie, le Kazakhstan et le Niger entre autres (NEA OCDE-IAEA, 2007).

L'uranium dit naturel est un mélange des isotopes ²³⁸U, ²³⁵U et ²³⁴U avec des proportions de 99,274, 0,720 et 0,0055% respectivement. Le rapport ²³⁵U/²³⁸U est donc égal à 0,72% en milieu naturel. L'uranium appauvri et l'uranium enrichi sont définis en fonction de ce rapport qui est inférieur, dans le premier cas, et supérieur, dans le deuxième cas, à la valeur de référence 0,72%. L'uranium 235 est le seul nucléide naturel qui soit fissile, ou fissionable, autrement dit il peut par capture de neutron se scinder en deux noyaux fils avec émission de neutrons (fission nucléaire). C'est pourquoi les propriétés de l'uranium enrichi lui confèrent des applications dans le nucléaire civil (combustible dans les réacteurs nucléaires) mais également dans le nucléaire militaire (bombes atomiques).

Une double toxicité est attribuée à l'uranium (Ménétrier *et al.*, 2000) :

- Toxicité chimique, avec accumulation dans les reins et les os (Kurttio *et al.*, 2005) en particulier. Compte tenu de cette toxicité chimique, la valeur guide de la teneur maximale d'uranium dans l'eau potable est de 15 µg.L⁻¹, soit $6,3 \cdot 10^{-8}$ mol.L⁻¹ (OMS, 2006) ;
- Toxicité radiologique car tous ses isotopes sont radioactifs et les isotopes ²³⁸U, ²³⁵U et ²³⁴U ont des demi-vies longues avec $4,468 \cdot 10^9$ années pour le premier (Activités et périodes en § Annexe 0.1). La valeur guide pour cette toxicité est de 10 Bq.L⁻¹, soit 120 µg.L⁻¹ ou $1,13 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ en ne considérant que ²³⁸U¹.

La toxicité chimique de l'uranium étant la plus pénalisante, celle-ci sera considérée comme valeur de référence.

L'activité minière et industrielle a laissé de nombreux sites pollués où l'uranium est susceptible de migrer vers la biosphère. En France, l'ANDRA recense les sites contenant des déchets radioactifs en France depuis les petits producteurs jusqu'au site de stockage de La Hague (ANDRA, 2006). Aucune activité minière n'est actuellement recensée en France. Pour autant, le programme MIMAUSA (IRSN, 2007) rassemble des informations relatives aux anciens sites miniers d'uranium français et complète les connaissances par des investigations sur terrain car, même si toutes les mines ont été fermées, certains sites présentent des pollutions significatives. De nombreux sites pollués sont également recensés dans le monde, notamment, le site de Hanford aux Etats-Unis où un ancien bassin de déchets radioactifs a contaminé des sédiments en uranium. Ce site a fait l'objet d'études complètes visant à évaluer la migration d'U vers l'aquifère souterrain (Bond *et al.*, 2008) et illustre la complexité de la migration de l'uranium.

¹ L'activité massique de ²³⁸U étant de $3,72 \cdot 10^4$ Bq.g⁻¹.

La migration de cet élément radioactif dans l'environnement dépend de nombreux facteurs qui peuvent affecter la solubilité de l'uranium. En effet, le pH, les ligands organiques et inorganiques et les conditions d'oxydo-réduction contrôlent sa spéciation et sa solubilité (Michard *et al.*, 1987 ; Grenthe *et al.*, 2004). De plus, la présence de minéraux et substances humiques capables d'adsorber l'uranium à leur surface ou de le co-précipiter est susceptible d'influencer sa migration, ainsi que l'activité bactérienne selon des mécanismes relativement complexes. Cinq principaux facteurs peuvent être ainsi identifiés :

- **Composition chimique des eaux naturelles :** La Figure 1 montre que la présence de ligands tels que les ions carbonate entraîne la formation de complexes carbonatés (Cf. Figure 1-D, E et F), rendant l'uranium plus soluble que dans l'eau pure où U est sous forme de complexes hydroxydes (Cf. Figure 1-A, B et C). De plus, la présence de calcium associée à celle des ions carbonate (cas des milieux calcaires) donne lieu à la formation du complexe $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ qui est particulièrement stable et induit une solubilité encore plus importante (Cf. Figure 1-G, H et I). D'autres ligands inorganiques peuvent également complexer l'uranium, tels que les ions phosphate et sulfate (Vitorge *et al.*, 2007 ; Vercouter *et al.*, 2008) mais leur concentration dans le milieu naturel est généralement limitée. C'est pourquoi les ions carbonate sont souvent les ligands majoritaires de l'uranium (Michard *et al.*, 1987 ; Gascoyne, 1989). Dans certains milieux naturels, en particulier les zones humides, des ligands organiques, tels que les ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, acétate CH_3COO^- entre autres peuvent être présents (Čížkova *et al.*, 1999). Ils sont donc susceptibles de complexer plus ou moins l'uranium selon les conditions de pH et leur concentration.
- **Conditions d'oxydo-réduction :** De même, les conditions redox sont un paramètre clé dans la spéciation de U. En milieu oxydant, l'uranium est principalement sous forme d' $\text{U}^{(\text{VI})}$. Dans ce cas, l'uranium est très soluble car les phases susceptibles de précipiter, la schoepite $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ et la rutherfordine $\text{UO}_2\text{CO}_{3(\text{s})}$, ont des solubilités élevées supérieures ou égales à $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (Cf. Figure 1-B, E et H). En revanche, en milieu réducteur, l'espèce $\text{U}^{(\text{IV})}$ est majoritaire. Ici, l'uranium est peu soluble car sa concentration est contrôlée par la faible solubilité d'environ $3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ de l'uraninite $\text{UO}_{2(\text{s})}$ (Alaux-Negrel *et al.*, 1993) (Cf. Figure 1-C, F et I).
- **Sorption à la surface des minéraux et co-précipitation :** Dans l'environnement, l'uranium peut être « piégé » par des phases solides par sorption à leur surface ainsi que par co-précipitation lors de la formation de minéraux. Cette sorption dépend notamment des phases solides présentes, de la chimie de l'eau et de la concentration en U. Parmi les principales phases étudiées, les hydroxydes (ferrihydrite $\text{Fe}(\text{OH})_3$), oxy-hydroxydes (goéthite $\alpha\text{-FeOOH}$, lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$) et oxydes ferriques (hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont connus pour leur propriétés de sorption (Hsi and Langmuir, 1985 ; Payne *et al.*, 1996). Ces phases ferriques peu solubles se forment en conditions oxydantes (Bargar *et al.*, 1999 ; Waite *et al.*, 1994). D'autres phases minéralogiques sont également connues pour leurs propriétés de sorption. Ainsi, l'uranium peut être adsorbé sur les composés de la silice, tel que la silice et le quartz (Gabriel, 1998 ; Mignot, 2001), les minéraux argileux, tels que la montmorillonite (Stammose *et al.*, 1992 ; Catalano et Brown, 2005) et la kaolinite (Payne *et al.*, 2004), la pyrite (Wersin *et al.*, 1994 ; Eglizaud *et al.*, 2006) et les acides humiques présents dans

le sol (Moulin et Moulin, 1995 ; Schmeide *et al.*, 2003 ; Wei *et al.*, 2007). En général, cette sorption est maximale pour des pH neutres, mais en milieu naturel, la forme majoritaire $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ est peu sorbée (Fox *et al.*, 2006 ; Payne *et al.*, 2004). En ce qui concerne la co-précipitation, l'uranium est connu pour être co-précipité avec la calcite $\text{CaCO}_{3(s)}$ (Reeder *et al.*, 2001 ; Kelly *et al.*, 2003 ; Wang *et al.*, 2005) et des oxydes de fer tels que l'hématite (Duff *et al.*, 2002).

- **Transport particulaire** : Les acides humiques et fulviques, polymères de grande taille, sous forme colloïdale à particulaire et présentant une structure complexe, forment des complexes urano-humiques chargés négativement entre pH 3 et 7 (Benes *et al.*, 1998 ; Laszak, 1997 ; Zeh *et al.*, 1997). Les complexes d' $\text{U}^{(IV)}$ -acides humiques sont plus stables qu'avec $\text{U}^{(VI)}$ (Lesourd-Moulin, 1985). Cette sorption est à nouveau limitée voire inhibée, à des pH proches de la neutralité en milieu naturel où l'uranium est majoritairement sous forme $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (Zeh *et al.*, 1997). Ces phénomènes de piégeage de l'uranium permettent en général de l'immobiliser. Cependant, lorsque ces phases sont sous forme de colloïdes (entre 10^{-3} et $0,45 \mu\text{m}$), la migration de l'uranium sorbé ou co-précipité est alors, au contraire, favorisée par leur transport.
- **Activité bactérienne** : Plusieurs espèces bactériennes capables de réduire NO_3^- , $\text{Fe}^{(III)}$ et SO_4^{2-} , peuvent entraîner directement (biotique) ou indirectement (abiotique) la réduction de l'uranium et donc l'immobiliser (Wall et Krumholtz, 2006). Ces bactéries croissent, en conditions anoxiques ou semi anoxiques, par oxydation de la matière organique présente dans l'environnement en HCO_3^- , combinée à la réduction d'un accepteur d'électron, *e.g.* NO_3^- , $\text{Fe}^{(III)}$ et SO_4^{2-} (Koretsky *et al.*, 2005). Dans le cas d'un processus de réduction de l'uranium abiotique, le phénomène précédent impose un Eh suffisamment réducteur pour que l'uranium soit réduit (Cf. Figure 1-C, F et I), tandis que lors d'un processus biotique, l'uranium au degré d'oxydation $\text{U}^{(VI)}$ est utilisé directement comme accepteur d'électrons à la place des espèces citées précédemment (Wall et Krumholtz, 2006). Quel que soit le mécanisme de réduction de l'uranium, la présence de telles bactéries joue un rôle important dans son immobilisation.

La migration de l'uranium dans le milieu naturel est donc un phénomène complexe dépendant de nombreux paramètres.

L'objectif de cette thèse est de caractériser le comportement de l'uranium dans un sol tourbeux calcique, situé à proximité de l'ancienne zone de l'usine du Bouchet où le minerai d'uranium était traité, et à l'aval hydraulique de sa dépositrice de déchets nommée site d'Itteville. Depuis la réhabilitation de ce dernier site dans les années 1990, une surveillance de l'environnement (air, eau et sédiment) par le CEA de Saclay a été mise en place dans le cadre d'arrêtés préfectoraux (n° 92-2784 du 3 août 1992 et n° 2000-PREF-DCL/0482-0483 du 11 septembre 2000). Les résultats de cette surveillance sont recensés dans les rapports de surveillance annuels du CEA de Saclay. Or, le suivi des teneurs d'uranium dissous total, mesurées dans les eaux de cette formation tourbeuse, a mis en évidence des variations saisonnières significatives avec des valeurs maximales en hiver de l'ordre de 10^{-6} mol.L⁻¹ (la teneur maximale de $3,46 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ ayant été relevée en janvier 2007). De telles concentrations, 100 fois supérieures à celles rencontrées dans les eaux de surface non contaminées, mériteraient une interprétation. Il s'avère donc nécessaire de caractériser cette pollution (terme source, étendue, interactions avec le milieu naturel, etc.) afin de contrôler sa migration dans un premier temps, et de déterminer si des mesures seront à prendre sur ce site *in fine*.

Au vu des nombreux facteurs dont dépend la migration de l'uranium, cette étude sera basée sur l'application des connaissances acquises à ce jour sur tous ces points et permettra de répondre aux questions suivantes :

- 1) **D'où vient l'uranium mesuré dans le piézomètre ?**
- 2) **Pourquoi y a-t-il des variations de $[U]_{\text{tot.diss.}}$ avec des maxima hivernaux ?**
- 3) **Quelle est la concentration maximale de U possible dans ce milieu naturel ?**

Pour ce faire, la méthodologie de cette étude est axée autour de 4 points :

- **Caractérisation hydrogéologique du site ;**
- **Suivi de la chimie complète des eaux ;**
- **Reproduction des processus d'immobilisation par réduction de l'uranium en laboratoire ;**
- **Calculs de spéciation géochimique.**

Ce manuscrit s'articulera ainsi selon trois principaux chapitres complétés par des annexes :

- **Chapitre 1** : Caractérisation hydrogéologique du sol tourbeux et du terme source d'uranium ;
- **Chapitre 2** : Détermination de la chimie de l'eau et caractérisation de la migration de U dans le site à l'aide de calculs de spéciation et de solubilité ;
- **Chapitre 3** : Expériences réalisées en laboratoire afin de reproduire l'activité bactérienne impliquée dans l'immobilisation de l'uranium.

I HYDROGEOLOGIE DU SITE ET DETERMINATION DU TERME SOURCE

I.1.Introduction

Depuis les années 1990, le site réhabilité d'Itteville, dépositaire de déchets de traitement de minerai d'uranium, fait l'objet d'une surveillance de l'environnement par le CEA de Saclay en vertu d'arrêtés préfectoraux. Les déchets proviennent de l'ancienne usine du Bouchet aujourd'hui démantelée. La surveillance s'applique aux eaux de surface et souterraines, à l'air et aux sédiments à proximité du site en vertu d'arrêtés préfectoraux.

Les eaux de surface et souterraines sont prélevées à une fréquence trimestrielle. La majorité des points de prélèvement présentent des teneurs d'uranium dissous comprises entre 5.10^{-10} et 5.10^{-8} mol.L⁻¹. En revanche, un piézomètre (PZPK) présente des teneurs plus importantes, significativement variables dans le temps, avec des pics chaque hiver (Cf. Figure 2). Une valeur maximale de $3,46.10^{-6}$ mol.L⁻¹ y a été relevée en janvier 2007. Ces teneurs sont supérieures à la valeur guide OMS d'uranium dans l'eau potable de $15\mu\text{g.L}^{-1}$, soit $6,3.10^{-8}$ mol.L⁻¹.

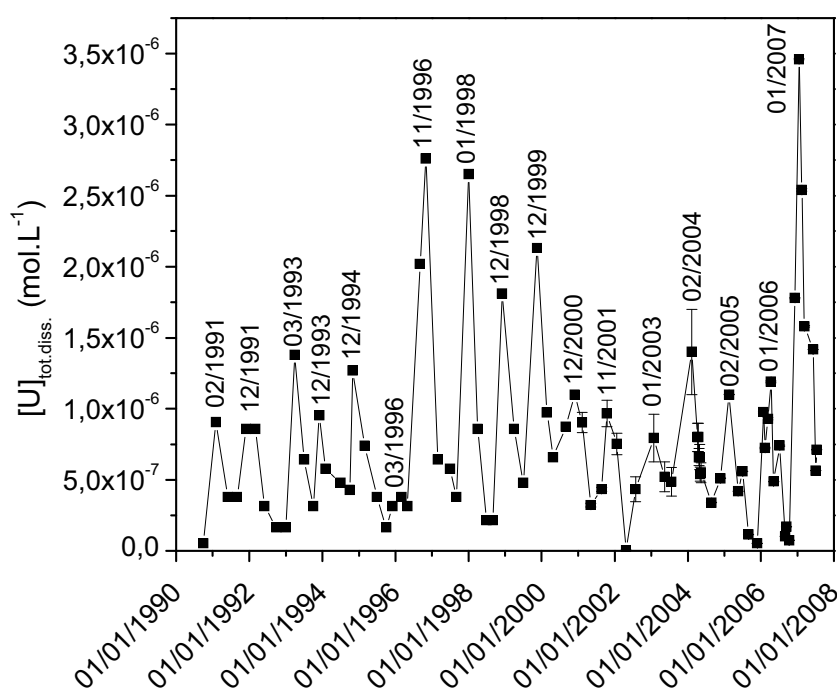


Figure 2 : Teneurs d'uranium dissous mesurées au piézomètre PZPK depuis 1991. Les mesures de 1991 à 2003 ont été réalisées par le Service de Protection contre les Rayonnements du CEA de Saclay, et celles de 2004 à 2007 ont été effectuées lors de cette étude.

Ce chapitre a pour objectif d'expliquer les raisons de la présence importante d'uranium dissous dans ce piézomètre PZPK en déterminant le terme source de cette pollution.

Dans un premier temps, l'hydrogéologie locale à proximité du PZPK est étudiée pour déterminer la représentativité de l'eau prélevée dans ce piézomètre. Des campagnes de carottages et des recherches bibliographiques ont été réalisées à cet effet. Dans un second temps, le terme source est recherché dans l'environnement du PZPK et est caractérisé par l'intermédiaire de plusieurs techniques de mesures complémentaires.

I.2. Hydrogéologie et représentativité du prélèvement d'eau souterraine

La coupe géologique synthétique de la région, en Figure 3, indique que les couches Oligocène et certaines de l'Eocène sont affleurantes. La nappe Oligocène se trouve dans le Calcaire de Brie en amont du site, et alimente les eaux de deux rivières (ici une seule rivière est représentée par souci de clarté). La nappe Eocène, captive, est contenue dans les différentes couches calcaires de l'Eocène. Dans le cadre de l'étude de la migration de l'uranium, nous nous intéresserons aux couches formées au Quaternaire dites « alluvions modernes ».

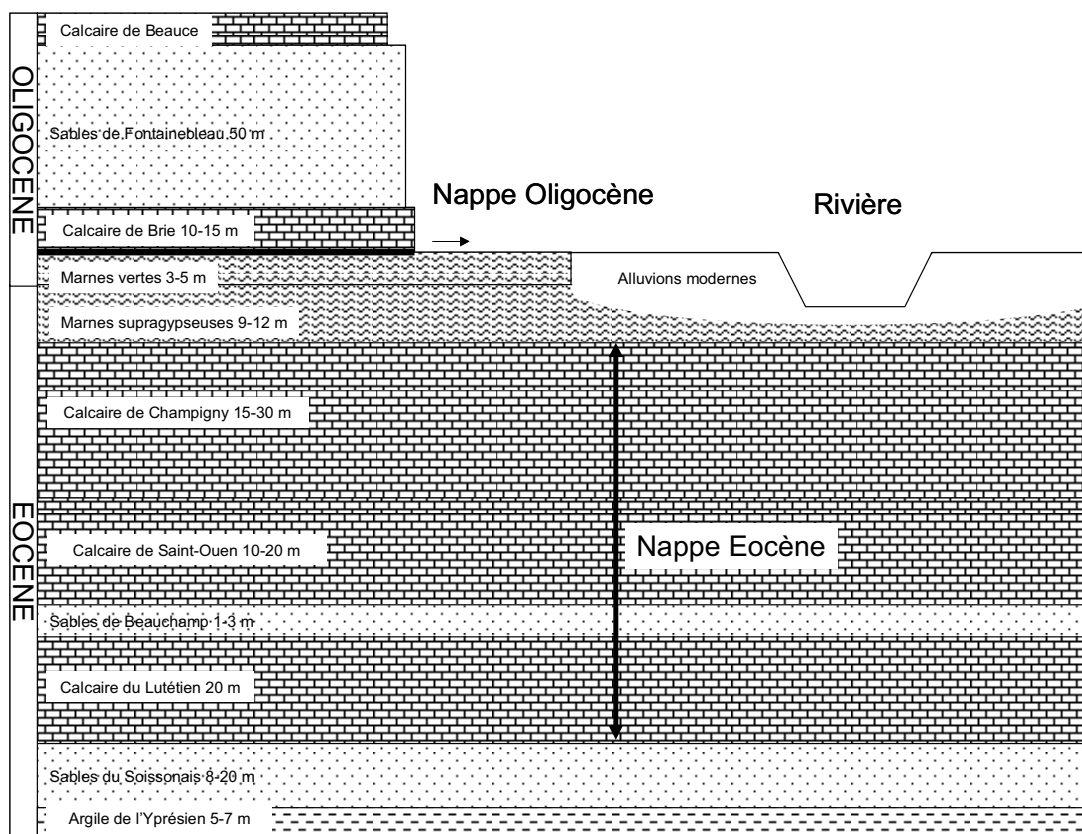


Figure 3 : Coupe géologique synthétique de la région étudiée.

Le site étudié se situe à la confluence de deux rivières et à proximité de nombreux étangs comme l'illustre la Figure 4.

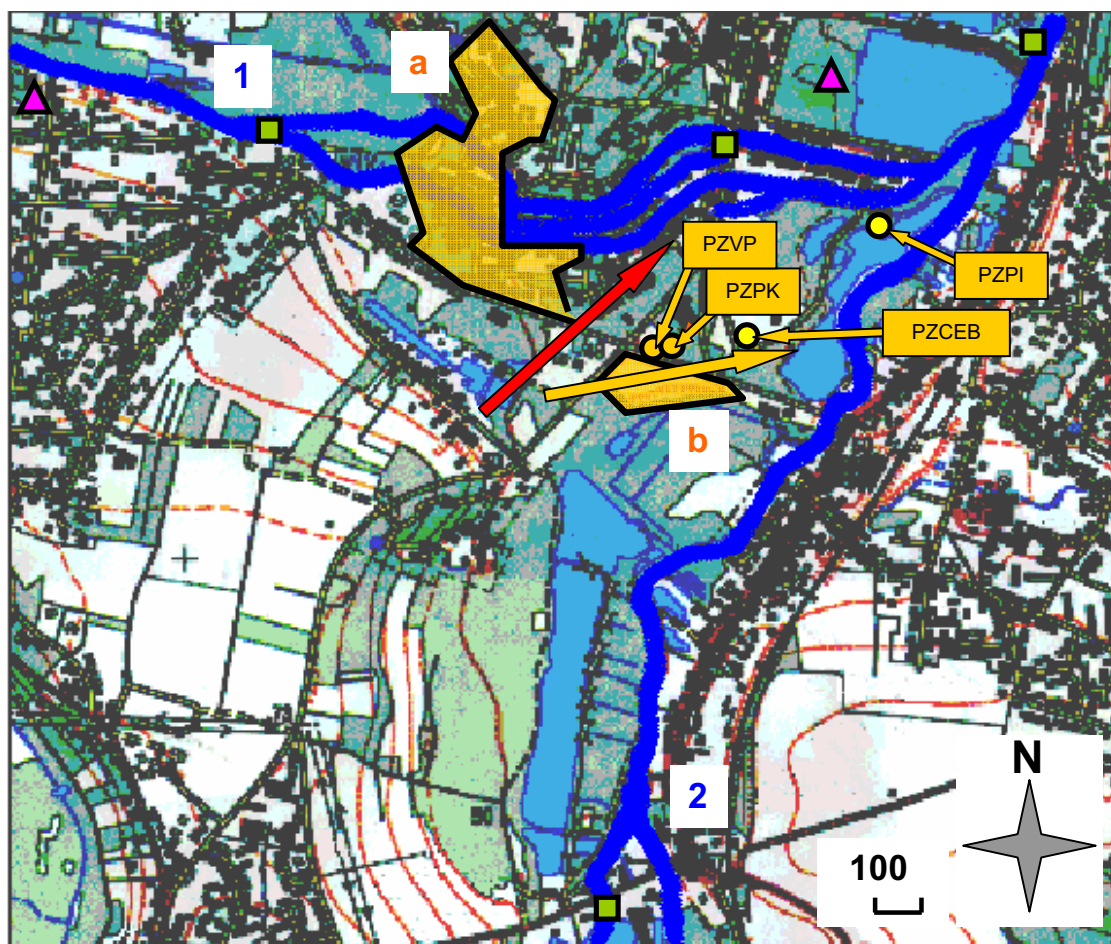


Figure 4 : Plan du site avec la localisation des points de prélèvements. La zone de l'ancienne usine, notée a, et celle de la déposante, notée b, sont représentées en jaune. Les rivières 1 et 2 sont représentées en bleu. La rivière 1 s'écoule vers l'est et la 2 vers le nord jusqu'à leur confluence située au nord-est de la carte. Elles sont prélevées en quatre points de prélèvements marqués par des carrés verts. La nappe alluviale, située à 6 m de profondeur, et dont le sens d'écoulement est représenté par une flèche jaune, est prélevée en cinq points illustrés par des ronds jaunes et des losanges. La nappe profonde Eocène à 40 m, dont le sens d'écoulement est indiqué par une flèche rouge, est prélevée en deux points représentés par des triangles violets.

Sur cette figure, la zone de l'ancienne usine (a) et celle de la déposante (b) sont représentées en jaune. En bleu, la rivière (1) s'écoule vers l'est et la rivière (2) vers le nord jusqu'à leur confluence située au nord-est de la carte. Elles sont prélevées en quatre points de prélèvements marqués par des carrés verts. La nappe alluviale, située en moyenne à 6 m de profondeur et drainée par les deux rivières, s'écoule dans une direction OSO-ENE (flèche jaune). Elle est prélevée en quatre points illustrés par des ronds jaunes. Ces piézomètres ont pour mission de vérifier l'intégrité de la déposante. Les piézomètres PZPK et PZVP en particulier, sont suivis dans cette étude. La nappe profonde Eocène à 40 m est prélevée en deux points représentés par des triangles violets. Son sens d'écoulement de direction SO-NE est indiqué par une flèche rouge.

Le piézomètre PZPK, où des teneurs d'uranium dissous importantes ont été observées, a été implanté dans les années 1990. Il est constitué d'un tube en PVC de 104 mm de diamètre intérieur et de longueur totale de 6 m. La crépine, partie poreuse du tubage, s'étend de 1 à 6 m de profondeur, permettant de prélever l'eau des couches du Quaternaire. Les piézomètres PZCEB et

PZPI présentent la même configuration. Les teneurs de $[U]_{\text{tot.diss.}}$ dans les piézomètres PZPK, PZCEB et PZPI sont décroissantes selon le sens d'écoulement de la nappe alluviale (Cf. Figure 5) et mettent ainsi en évidence une migration de l'uranium à partir du PZPK. Par ailleurs, les eaux de rivière et de la nappe Eocène profonde ne sont pas contaminées en uranium (teneurs de $[U]_{\text{tot.diss.}} < 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$). Les teneurs maximales d'U ayant été mesurées au PZPK, cette étude portera sur ce point de prélèvement particulier.

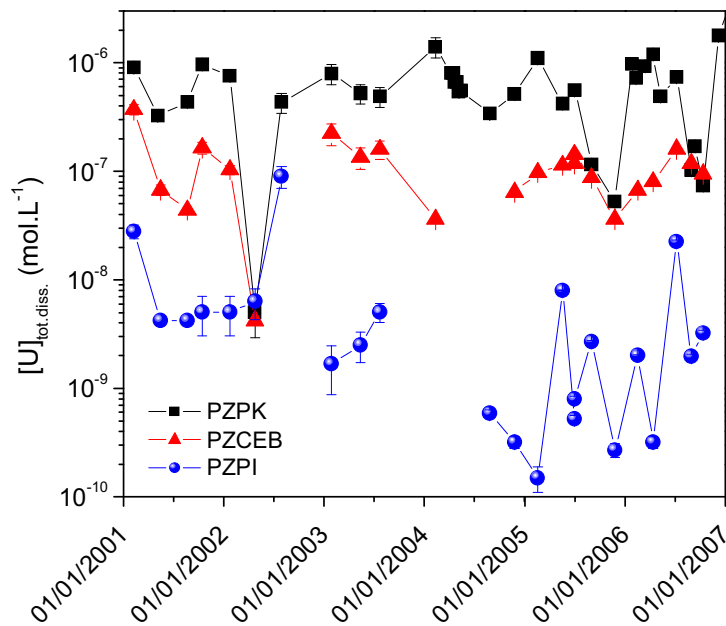


Figure 5 : Teneurs en U des piézomètres PZPK, PZCEB et PZPI indiquant la migration de l'uranium.

Des campagnes de carottages manuels (Cf. protocole en § Annexe 1.1) ont été réalisées en décembre 2005, et de mai à juin 2006, de 3 à 15 m au sud-sud-est du piézomètre PZPK. Les échantillons prélevés ont fait l'objet d'une détermination de la teneur en eau, d'une caractérisation élémentaire du carbone, azote et soufre, d'une caractérisation minérale quantitative, de mesures de capacité d'échange cationique (CEC) et d'observations au microscope électronique à balayage (MEB). Les observations faites lors des carottages, associées aux archives de sondages de 1969 du site, ont permis de connaître la composition du sol près du piézomètre PZPK (Cf. Figure 6).

Le sol est constitué d'une couche de tourbe noire de 3 m d'épaisseur, séparée d'une nappe alluviale par 0,5 m d'une couche argileuse grise compacte. La nappe alluviale située entre 3,5 et 6 m de profondeur, est contenue dans une couche d'alluvions calcaires. En-dessous se trouve le substratum marno-calcaire contenant la nappe Eocène citée plus tôt (Cf. photographies en § annexe 1.2).

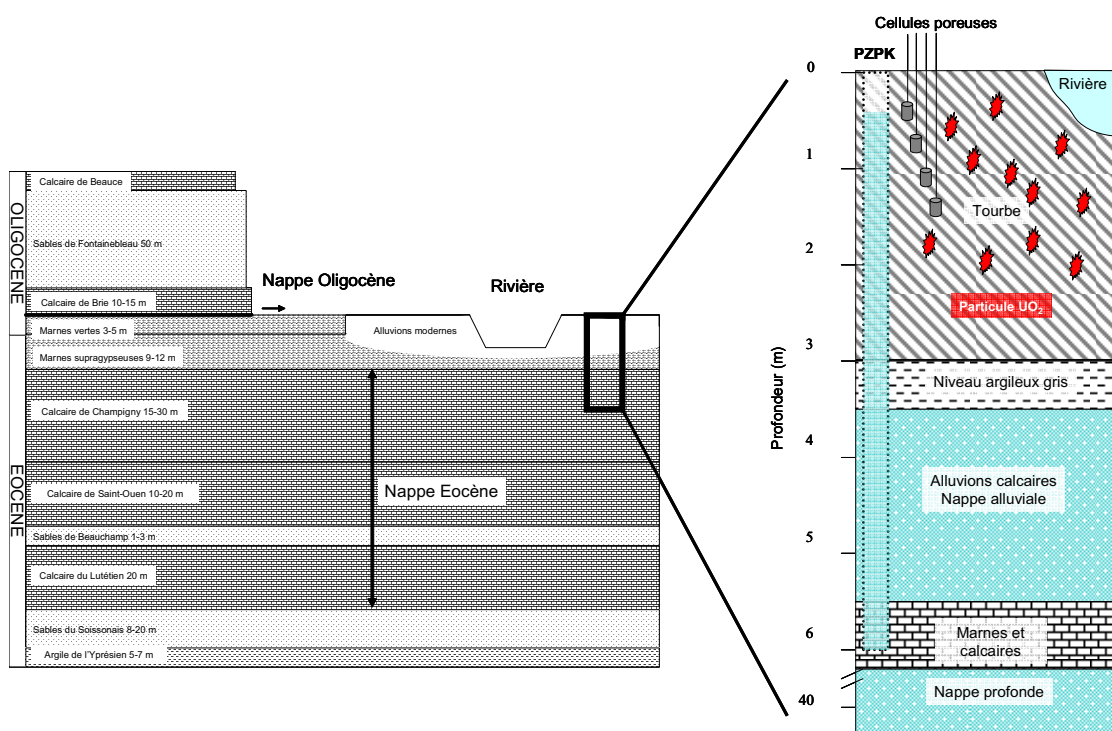


Figure 6 : Coupe du sol à proximité du piézomètre PZPK crépiné de 1 à 6 mètres. L'échelle de la profondeur est interrompue entre 6,5 et 39,5 mètres afin de représenter la nappe profonde située vers 40 mètres de profondeur. Comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre, des particules micrométriques d'oxyde d'U sont présentes dans la tourbe.

L'étude des caractéristiques minéralogiques sera consacrée aux deux premières couches, à savoir la tourbe et le niveau argileux gris, car ces dernières sont concernées par la migration d'uranium (Cf. § 1.3. Recherche et caractérisation du terme source) et ont pu être prélevées par des carottages manuels jusqu'à 3,6 m.

I.2.a. Caractérisation de la tourbe

La première couche de sol est une tourbe noire, humide et humifiée. La tourbe résulte de la dégradation lente de débris végétaux dans des milieux humides anaérobies. Une tourbière se forme sur une couche imperméable responsable de l'accumulation d'eau. Ici cette couche de tourbe noire s'est formée au-dessus d'une couche d'argile grise riche en particules sableuses.

Il existe deux types de tourbe :

- La tourbe calcique de coloration noire (résidus ligneux) se forme sur un substrat calcaire dans un milieu saturé en eau, avec une alimentation en eau permanente. Le pH des eaux interstitielles est neutre ou légèrement basique et le rapport C/N est de l'ordre de 20 (Duchaufour, 2001) ;
- La tourbe acide dite oligotrophe de couleur claire et d'aspect fibreux (sphaigne), se forme dans des cuvettes saturées d'eau pauvres en calcium telles que les eaux météoriques. Le pH des eaux porales est acide et le rapport C/N est d'environ 40 traduisant des teneurs d'azote total plus faibles (Blinder, 2006).

La tourbe du site étudié est une tourbe calcique, dont les caractéristiques seront confirmées au cours des différentes analyses de caractérisation d'échantillons de sol citées plus tôt.

La couche de tourbe est hétérogène avec la profondeur. En effet, des passages de tourbe à coloration ocre orangé, et des racines faiblement dégradées ont été observés, indiquant que la matière organique est plus ou moins dégradée selon la profondeur. Par ailleurs, une accumulation de craie blanche globuleuse a été observée vers 0,5 m de profondeur (Cf. Photographie 1).



Photographie 1 : Passage de craie situé vers 0,5 m de profondeur dans la tourbe noire saturée en eau.

La matière organique de cette tourbe a fait l'objet d'observations par MEB à l'IRSN/DEI/SARG/LETS et au CEA/DIF/DASE/SRCE/LMSG. La morphologie observée est typique de résidus ligneux (Cf. Figure 7 et § Annexe 1.3).

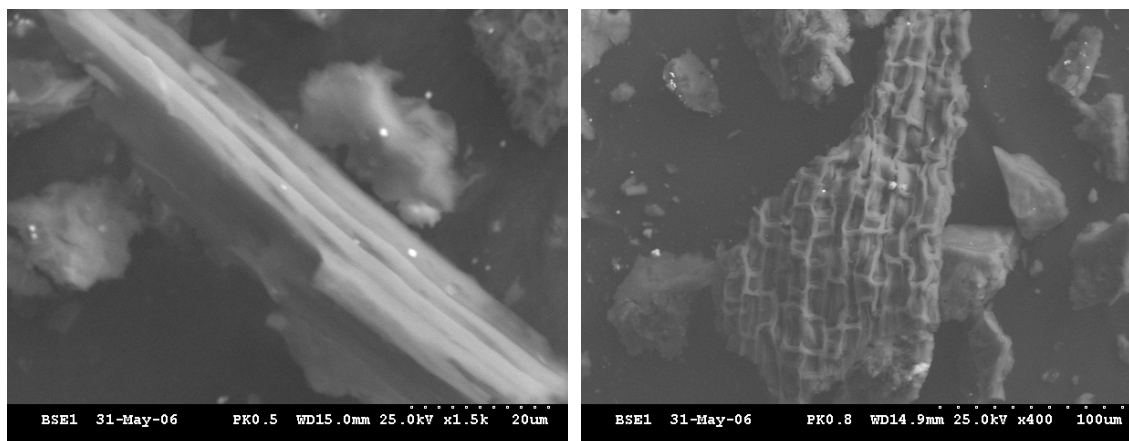


Figure 7 : Photographies MEB de la matière organique de la tourbe réalisées à l'IRSN/DEI/SARG/LETS.

La tourbe noire a fait l'objet d'une caractérisation en laboratoire à la fois sur la tourbe brute et la tourbe préalablement traitée au peroxyde d'hydrogène (Cf. mode opératoire en § Annexe 1.4). Le dosage de C, N et S a été réalisé à l'ERM de Poitiers sur des échantillons de tourbe brute. Les mesures de calcimétrie Bernard, les analyses chimiques élémentaires après perte au feu et la caractérisation DRX semi-quantitative ont aussi été réalisés à l'ERM de Poitiers, mais sur des échantillons de tourbe traitée au peroxyde d'hydrogène.

I.2.a.A. Teneur en eau

La teneur en eau de la tourbe a été déterminée par séchage à l'étuve à 105°C. Les échantillons de tourbe deviennent secs au bout de 72 heures en moyenne. La teneur massique en eau en fonction de la profondeur est illustrée par la Figure 8. A 0,5 m, la teneur en eau varie en fonction des saisons avec une teneur moyenne de 50% en période sèche (mai 2006) et de 75% en période humide (novembre 2004). Entre 0,8 et 1,2 m, les teneurs en eau sont constantes quelles que soient la saison et la profondeur avec une teneur moyenne de 90%. Ces résultats confirment le caractère humide de la couche tourbeuse et indique la possibilité d'un transfert de pollution en milieu saturé dans le sol. Toutefois, la teneur massique en eau variable selon les saisons à 0,5 m de profondeur ne permet pas d'exclure un transfert en milieu insaturé pendant la période sèche. Nous verrons par la suite que le transfert a lieu en hiver, période où la tourbe est saturée en eau, y compris en surface. C'est pourquoi, cette étude sera axée sur un transfert en zone saturée.

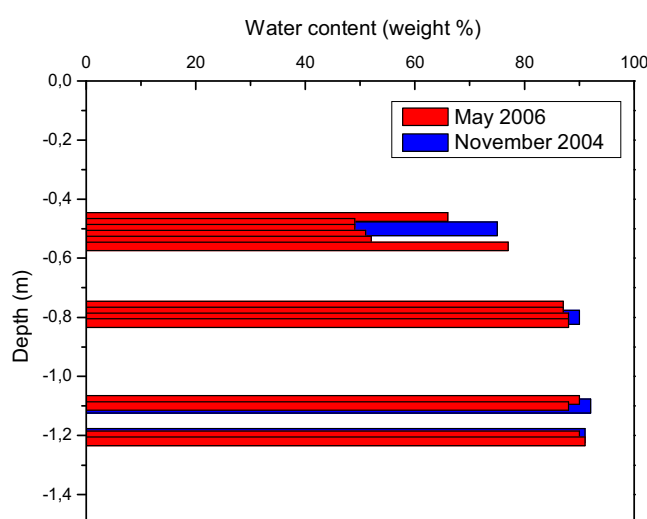


Figure 8 : Teneur massique en eau, exprimée en pourcentage, dans les échantillons de tourbe prélevés en novembre 2004 (carottage par SPR) et en mai 2006 (carottage manuel par L3MR).

I.2.a.B. Analyses en carbone, soufre et azote de la tourbe

La tourbe a fait l'objet d'une caractérisation élémentaire en carbone total (C_t), azote total Kjeldahl (N_{iKj}^2) et soufre total (S_t) sur la roche totale (Cf. Figure 9). Tous ces éléments augmentent avec la profondeur. Le carbone total est l'élément majoritaire et est compris entre 21% à 0,4 m et 46% à 1,25 m. L'azote total Kjeldahl et le soufre total sont du même ordre de grandeur : N_{iKj} varie entre 1 et 2% et S_t entre 0,2 et 2%. Le carbone total comprend le carbone de la matière organique, des phases carbonatées et d'oxalate de calcium, comme nous le verrons plus loin. De telles valeurs de C_t dans la tourbe sont cohérentes car des valeurs maximales de 50% sur résidu sec ont été reportées pour des tourbes calciques (Lloyd, 2006).

Le rapport C/N est égal à 22 et est constant quelle que soit la profondeur. Cette valeur est caractéristique des tourbes noires calciques car proche de 20 (Duchaufour, 2001).

² L'azote Kjeldahl total représente les ions nitrate et l'azote réduit (azote organique et ammoniac total). L'échantillon est minéralisé à chaud en présence d'acide sulfurique et d'un catalyseur (sélénium) puis est distillé avec de l'acide chlorhydrique.

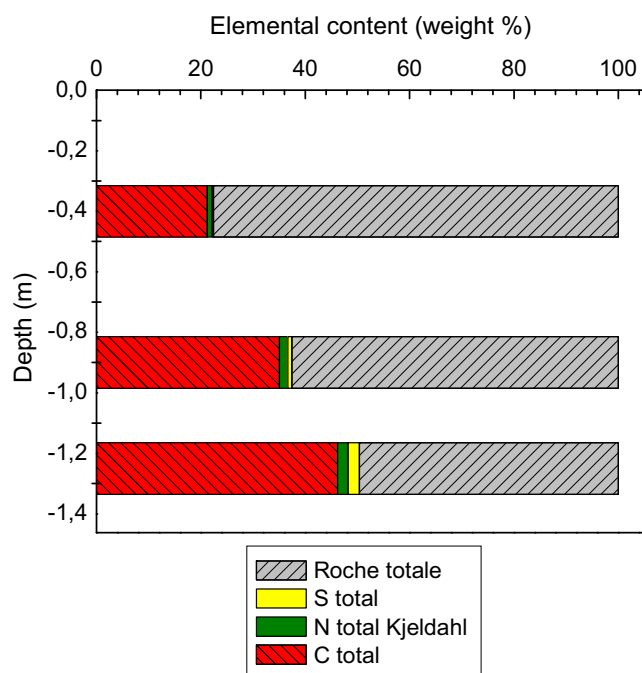


Figure 9 : Teneurs en carbone total, azote total Kjeldahl et soufre total des échantillons de roche totale sèche (sans traitement à l'eau oxygénée) exprimées en % massique. Ces analyses ont été réalisées par le BRGM.

Toutes les analyses suivantes ont été réalisées sur des échantillons traités à l'eau oxygénée afin de détruire la matière organique et ainsi faciliter l'analyse des phases minérales (Cf. § annexe 1.4). Il est important de noter que ce traitement oxydant et acidifiant, tout en détruisant la matière organique, peut altérer voire dissoudre certaines phases minérales. En effet, des sulfures de fer et des phases carbonatées et sulfatées, présentes dans la tourbe (observations MEB), peuvent être oxydées et/ou dissoutes.

I.2.a.C. Phases minérales carbonatées

Le taux de carbonate a été mesuré par calcimétrie Bernard³. Lors de la destruction de la matière organique, les phases carbonatées sont partiellement dissoutes (effervescence), c'est pourquoi les valeurs obtenues sont probablement sous-estimées. Des analyses de Diffraction des Rayons X (DRX) semi-quantitatives ont aussi été réalisées indiquant la présence de calcite. La Figure 10 présentant les teneurs de phases carbonatées (calcimétrie Bernard) et de la calcite (DRX), montre que la calcite est la seule phase minérale carbonatée ou la phase majoritaire carbonatée dans le résidu de tourbe traitée à l'eau oxygénée. Les teneurs de calcite diminuent avec la profondeur avec des valeurs de 68% à 0,4 m et quasi-nulle à 1,25 m. La forte teneur en calcite à 0,4 m de profondeur coïncide avec l'observation d'une accumulation de craie blanche lors des carottages (Cf. Photographie 1). La précipitation de calcite à cette profondeur donnée sera discutée dans le deuxième chapitre. Les mesures de carbone total, de calcimétrie Bernard et l'analyse semi-quantitative en DRX ont été réalisées sur des échantillons traités différemment

³ Cette méthode consiste à mesurer le volume de $\text{CO}_{2(g)}$ dégagé par réaction des ions carbonate avec de l'acide chlorhydrique dans un échantillon de sol.

(brut ou avec ajout de peroxyde d'hydrogène). Toutefois, les phases carbonatées n'ont pas été totalement détruites aux vues des fortes teneurs résiduelles détectées en calcimétrie Bernard et en DRX. En comparant les résultats de carbone total et de calcite (Cf. diffractogrammes en § annexe 1.4), toute chose étant égale par ailleurs, une augmentation de C_t est observée avec la profondeur alors que les teneurs en calcite diminuent. Cette variation peut s'expliquer par une matière organique plus riche en carbone et/ou la présence d'une autre phase comportant du carbone dans les horizons plus profonds.

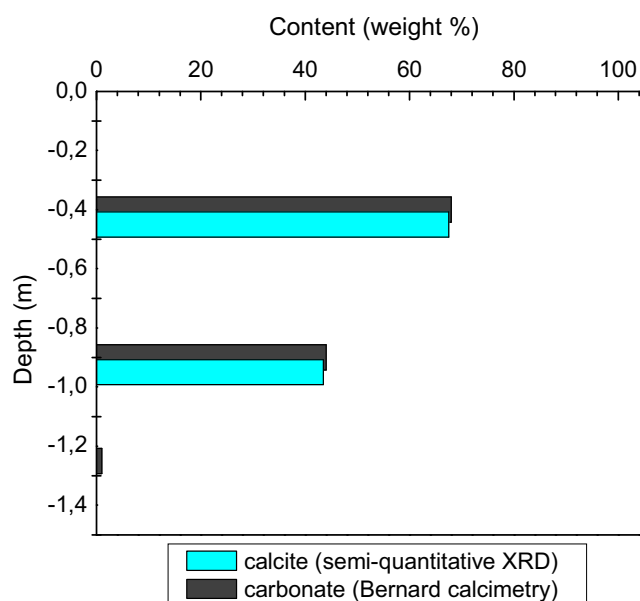


Figure 10 : Teneur massique de carbonate par calcimétrie Bernard par rapport à la masse minérale totale, et de la calcite par analyse semi-quantitative en DRX.

I.2.a.D. Analyses chimiques élémentaires après perte au feu

Les échantillons de tourbe traités à l'eau oxygénée ont été chauffés à 1000°C (Cf. Figure 11). La perte au feu, soit la masse des produits évaporés après combustion, résulte de l'évaporation de l'eau incluse dans certaines phases minérales, telles que le gypse et la weddellite, la combustion de la matière organique résiduelle et la décomposition des minéraux carbonatés formant du gaz carbonique.

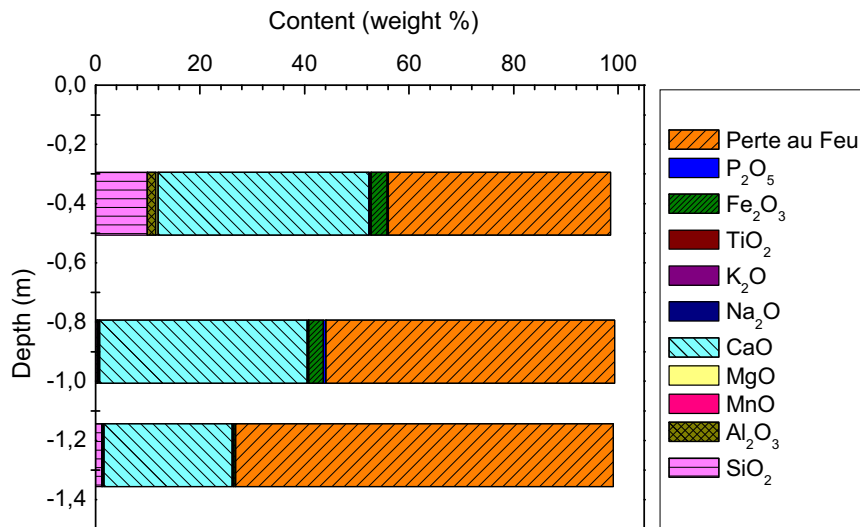


Figure 11 : Résultats de la perte au feu à 1000°C et des analyses chimiques élémentaires exprimés en % massique d'oxyde. Les analyses chimiques ont été réalisées par spectrométrie de fluorescence X pour les échantillons à 0,4 et 0,9 m, et par spectrométrie d'absorption atomique (Na₂O et CaO) et ICP – AES pour l'échantillon à 1,25 m. Ces analyses ont été réalisées par le BRGM.

I.2.a.E. Analyse semi-quantitative minéralogique

La caractérisation minéralogique par DRX (Cf. diffractogrammes en § annexe 1.4), illustrée par la Figure 12, indique en effet la présence d'une autre phase minérale contenant du carbone. Il s'agit de la weddellite, un oxalate de calcium dihydraté ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Les pourcentages massiques de la Figure 12 ont été calculés en combinant les intensités des raies obtenues en DRX et les analyses élémentaires chimiques. Les teneurs en weddellite sont croissantes en fonction de la profondeur avec des valeurs comprises entre 10% à 0,4 m et 70% à 1,25 m. La présence de ce minéral est due à la production d'ions oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) dans la tourbe. En effet, cette espèce provient des exsudats racinaires (Ström *et al.*, 2001) et sont produits par certains champignons (Cromack *et al.*, 1979 ; Cunningham et Kuyack, 1992 ; Gharieb *et al.*, 1998).

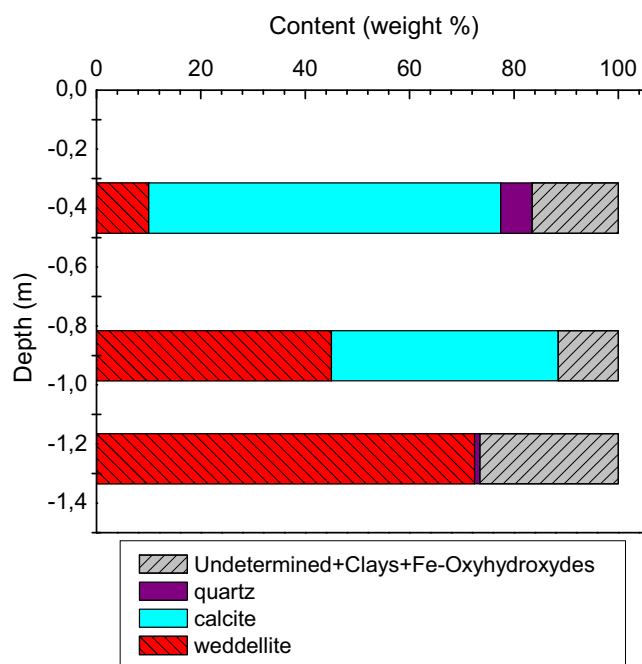
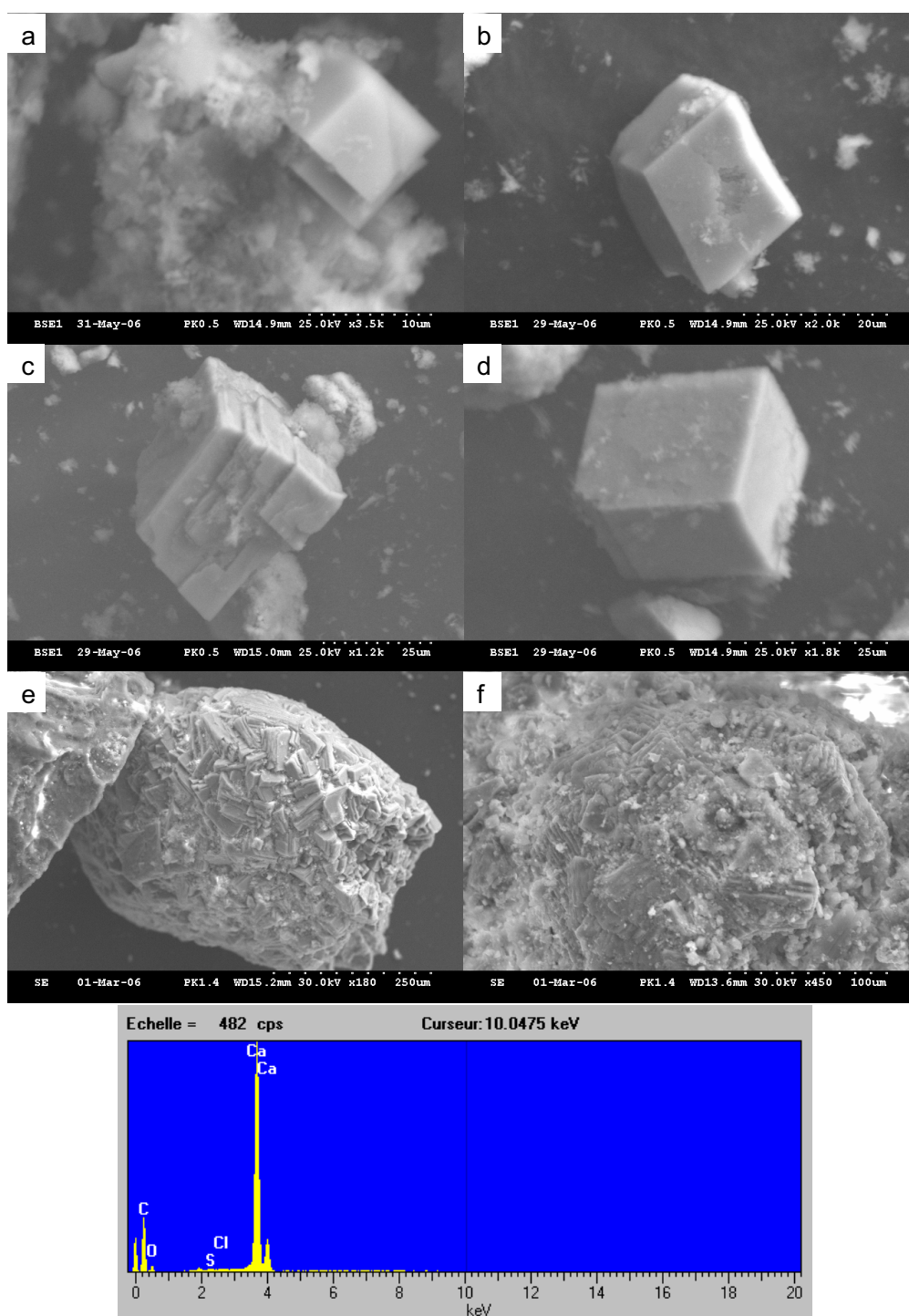


Figure 12 : Teneurs massiques des phases minérales identifiées rapportées à la fraction traitée à l'eau oxygénée. Les proportions des minéraux argileux gonflants et des oxyhydroxydes de fer amorphes et/ou cristallisés sont inférieures aux limites de détection.

I.2.a.F. Microscope Electronique à Balayage

Des observations par MEB (Cf. Mode opératoire en § annexe 1.8) ont permis d'observer la morphologie des particules de calcite et de weddellite (Cf. Photographie 2). Les échantillons observés au MEB ont tous été séchés à l'étuve à 105°C et broyés manuellement.



Photographie 2 : Photographies de particules attribuées à de la calcite et weddellite par MEB avec une tension de 25 kV réalisées à l'IRSN/DEI/SARG/LETS. Les images (a), (b), (c) et (d) représentent des particules présumées de calcite CaCO_3 , observées dans la tourbe à 0,5 m en mode « électrons rétrodiffusés » avec une échelle de 10-25 μm . Les image (e) et (f) montrent des particules pouvant être attribuées à de la weddellite $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dans la tourbe à 1,4 m en mode « électrons secondaires » avec une échelle 100-250 μm . Le spectre EDXS de la particule (b), est présenté en bas. Les autres particules ont des spectres identiques à ce dernier.

Des particules d'environ 20 μm , présentant les raies élémentaires de C, O et Ca en EDXS (Energy Dispersive X ray Spectrometry), ont été observées dans la tourbe à 0,5 m de profondeur (Cf. images (a), (b), (c) et (d) de la Photographie 2). L'analyse élémentaire ne permet pas de discriminer les particules de $\text{CaCO}_{3(s)}$ et $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$. Les cristaux présentent une forme automorphe, c'est pourquoi les caractéristiques cristallographiques sont mises à contribution afin de mieux les identifier. La weddellite cristallise sous forme tétragonale bipyramidale (groupe d'espace I 4/m) avec des faces $\{101\}$ et $\{100\}$ bien développées (Arnott, 1995 ; Verrechia, 2000 ; Prétat *et al.*, 2003 ; Kolo et Claeys, 2005). Par ailleurs, elle présente plusieurs morphologies d'agglomérats selon les conditions de formation. En effet, Griffin *et al.* (1984) ont observé de la weddellite sous forme d'aiguilles dans des tourbes calciques. Les images (b) et (d) de la Photographie 2 montrent des cristaux rhomboédriques d'environ 20 μm , qui ne peuvent correspondre à la weddellite. De telles structures sont en revanche cohérentes avec celle de la calcite. En effet, cette dernière cristallise notamment dans le groupe d'espace hexagonal/rhomboédrique R3c. D'après Skinner et Jahren (2003), la calcite est présente sous forme de rhomboèdres dans le cas d'une cristallisation inorganique et lorsque les cristaux ont été cassés, ce qui se produit lors du broyage préparatoire de l'échantillon. De plus, un angle d'environ 101° est mesuré contre $101^\circ 55'$ d'après Gaines *et al.*, 1997 (Cf. Figure 13). Il est donc possible d'attribuer les cristaux de forme rhomboédrique à de la calcite.

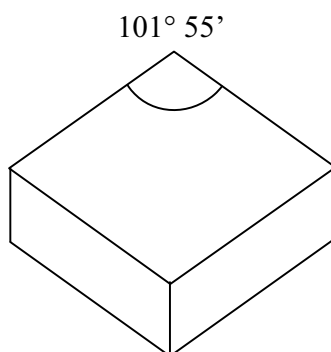
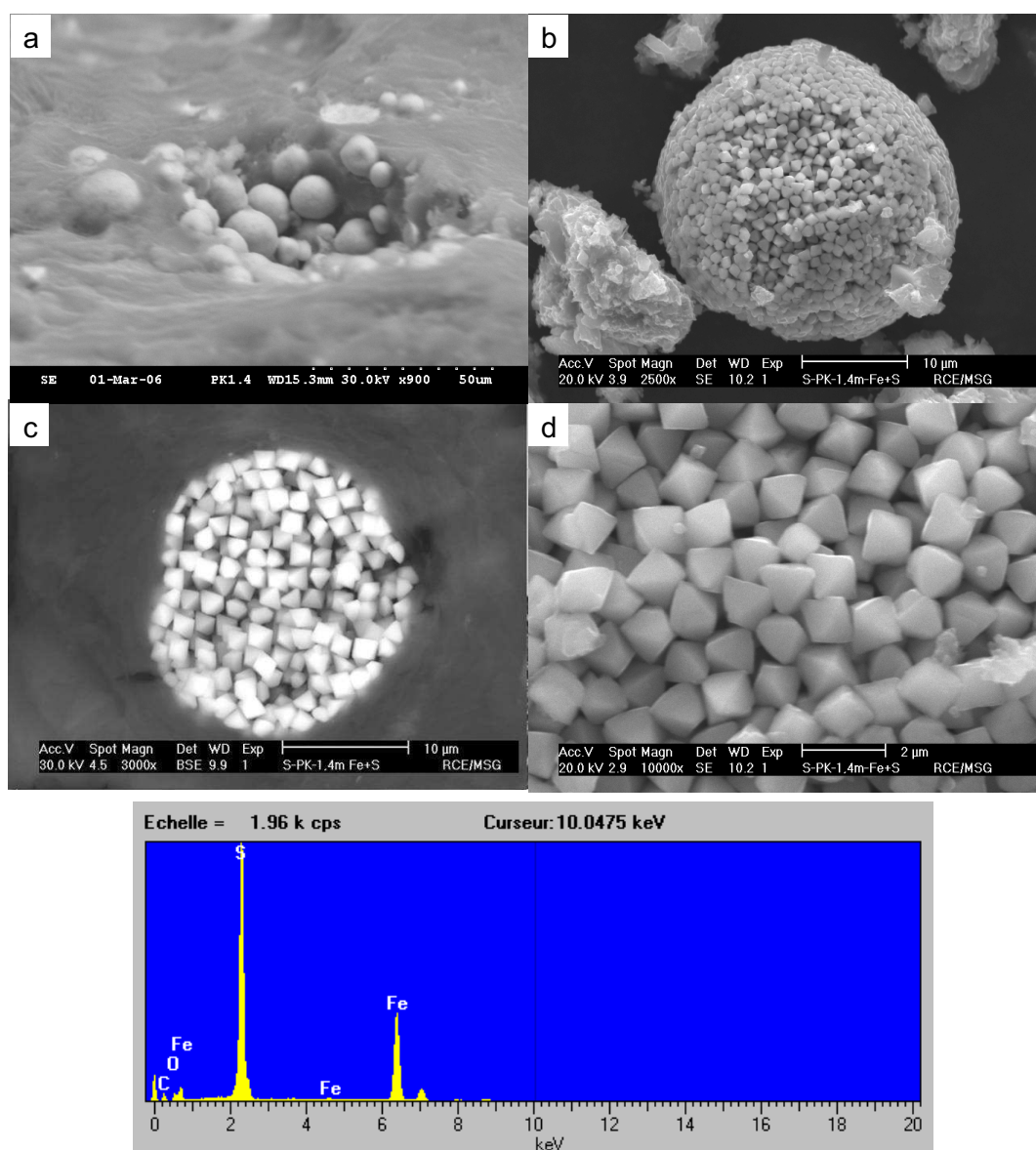


Figure 13 : Schéma simplifié d'un cristal de calcite rhomboédrique.

En revanche, en ce qui concerne les cristaux (e) et (f) de la Photographie 2, la morphologie des agrégats (d'environ 500 μm), observés dans la tourbe à 1,4 m de profondeur, ne permet pas d'identifier leur nature. Cependant, les caractérisations DRX ayant indiqué la présence quasi nulle de calcite à cette profondeur, il est probable qu'il s'agisse de cristaux de weddellite.

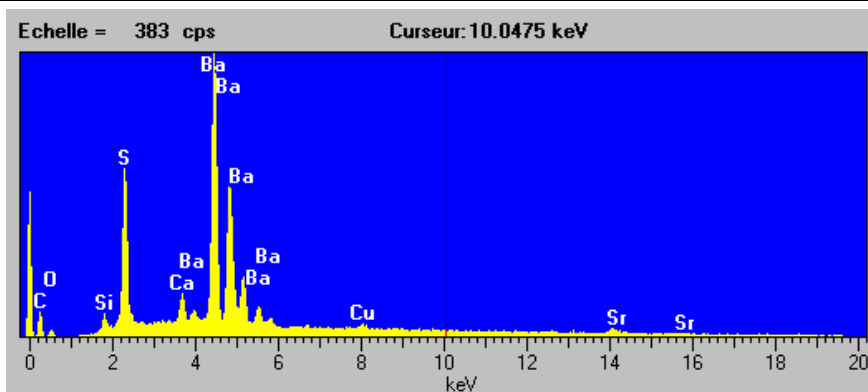
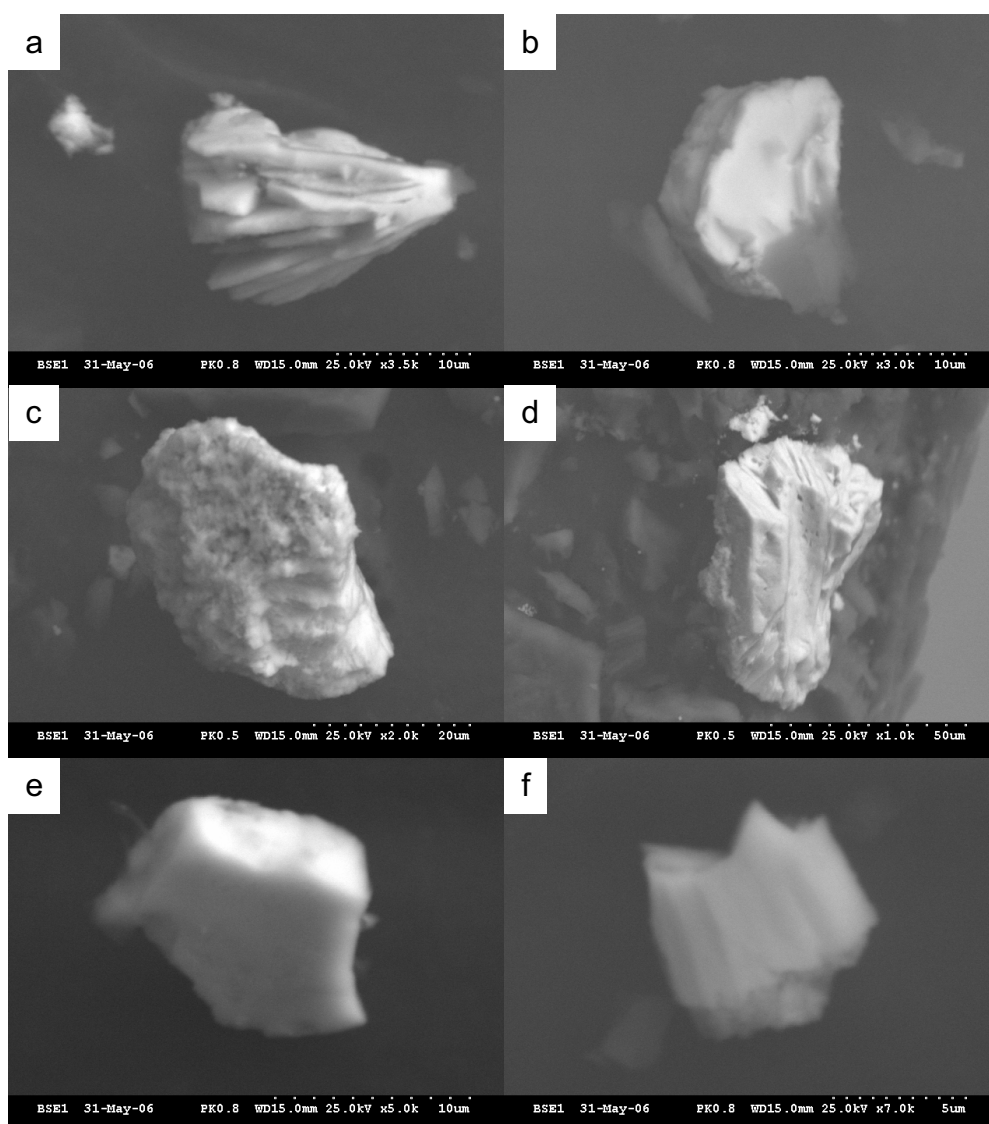
De nombreuses particules de pyrite framboïdale (FeS_2) ont été observées au MEB d'après la Photographie 3. Il s'agit d'agrégats sphériques de diamètre maximal de 30 μm , composés d'octaèdres d'environ 1 μm . Ces particules sont incluses sur la surface de la matière organique comme le montrent les photographies (a) et (c). Elles sont connues pour se former dans les formations tourbeuses (Love *et al.* 1984) et en particulier dans des cavités où la matière organique est dégradée par des bactéries sulfato-réductrices, s'accompagnant de conditions réductrices (Berner, 1984 ; Baipai *et al.* 2001).

En DRX, aucun signal caractéristique de la pyrite n'a été détecté. Cela peut s'expliquer par le traitement à l'eau oxygénée qui est un oxydant suffisamment fort pour oxyder les particules de pyrite en hydroxydes de fer probablement amorphes (Ahlberg et Broo, 1997 ; Dimitrijevic *et al.*, 1996).



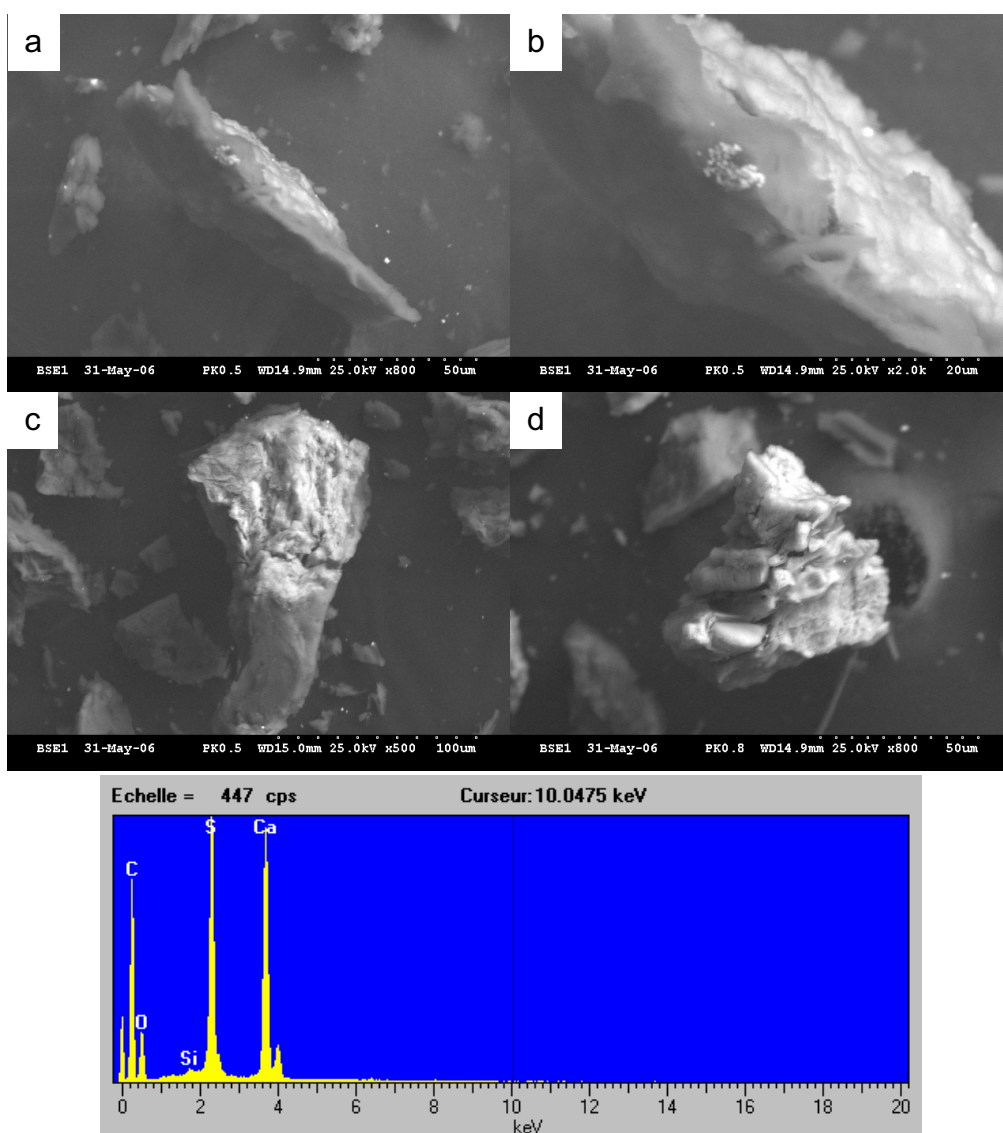
Photographie 3 : Photographies de particules de pyrites framboïdales, sulfure de fer FeS_2 par MEB avec une tension de 30 kV sur des échantillons de tourbe prélevée à 1,4 m de profondeur. L'image (a) a été réalisée en mode « électrons secondaires ». Les images (b), (c) et (d) ont été réalisées en mode « électrons secondaires » pour (b) et (d), et en mode « électrons rétrodiffusés » pour (c). Le spectre EDXS des particules (d) est présenté en bas. Les autres particules de pyrite ont des spectres identiques.

D'autres particules contenant du soufre ont été observées par MEB, il s'agit de particules de barytine (BaSO_4), et, dans une moindre mesure de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Des particules de barytine (Cf. Photographie 4), de taille variant entre 5 et 50 μm , et de deux types de faciès ont été observées. Cependant les analyses semi-quantitatives en DRX n'ont montré aucune trace de ce minéral. Ceci peut s'expliquer soit par une proportion minérale inférieure à 5% (limite de détection en DRX), soit par le traitement à l'eau oxygénée qui a pu entraîner la dissolution de cette phase instable en-dessous de pH 2 par formation de l'espèce aqueuse HSO_4^- .



Photographie 4 : Photographies de particules de barytine BaSO_4 , par MEB avec une tension de 25 kV réalisées en mode « électrons rétrodiffusés » sur des échantillons de tourbe prélevée à 0,8 m de profondeur. Le spectre EDXS de la particule (e) est représenté en bas. Les autres particules présentent des spectres similaires.

Les particules de gypse sont de taille plus importante (entre 50 et 100 μm) et présentent une morphologie différente (Cf. Photographie 5). De même que pour les particules de barytine, les analyses par DRX n'indiquent pas de raies caractéristiques de ce minéral. Ceci peut s'expliquer à nouveau soit par une proportion minérale inférieure à 5% (limite de détection en DRX), soit par le traitement à l'eau oxygénée qui a pu entraîner la dissolution de cette phase instable en-dessous de pH 2 par formation de l'espèce aqueuse HSO_4^- .



Photographie 5 : Photographies de particules de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, au Microscope Electronique à Balayage (MEB) avec une tension de 25 kV réalisées en mode « électrons rétrodiffusés » sur des échantillons de tourbe prélevée à 0,8 m de profondeur. Le spectre EDXS de la particule (c) est représenté en bas. Les autres particules ont des spectres identiques.

I.2.a.G. Minéraux argileux

Les diffractogrammes de poudre désorientée ne montrent pas de raies caractéristiques de minéraux argileux. Quant aux diffractogrammes de lame orientée enregistrés à l'air ambiant et sous atmosphère saturée d'éthylène glycol, aucun minéral argileux ne donne de pics significatifs. En revanche, de très légers épaulements vers 16-17 Å indiquent la présence de traces de minéraux gonflants tels que la smectite (Cf. diffractogrammes en § annexe 1.4 ; Claret *et al.*, 2004).

La capacité d'échange cationique (CEC) a été déterminée sur des échantillons traités avec H₂O₂ afin de connaître la CEC due aux phases minérales argileuses, par échange avec l'acétate d'ammonium. Les valeurs de CEC mesurées varient entre 0 et 12 méq/100 g. Compte tenu de la très faible teneur en minéraux argileux, comme l'ont montré les résultats d'analyses par DRX, ces dernières valeurs sont anormalement élevées en considérant des CEC spécifiques de l'ordre de 20-80 méq/100 g pour les minéraux argileux de type illite et smectite respectivement (Gorgeon, 1994). En effet, entre 15 et 60% en masse d'argile serait nécessaires pour expliquer de telles valeurs de CEC. La CEC spécifique de la matière organique pouvant atteindre 300 meq/100g dans le cas des substances humiques (Aiken *et al.*, 1985), une contribution de 4% de matière organique résiduelle est envisageable.

I.2.b. Caractérisation du niveau argileux

La tourbe calcique noire repose sur 0,5 m d'une couche imperméable grise légèrement humide et compacte. Cette dernière couche est constituée de particules sableuses agglomérées dans une matrice argileuse. Elle-même est située au-dessus des alluvions calcaires dans lesquelles se trouve la nappe alluviale. La tourbe et le niveau argileux se sont formés au Quaternaire à partir des alluvions déposées par les deux rivières. C'est pourquoi le niveau du toit du niveau argileux peut être variable dans l'espace. En effet, sur une distance de 100 m, son niveau a été repéré 1 m plus bas (4,2 m de profondeur à 100 m du piézomètre PZPK contre 3,1 m à 10 m de ce point).

La teneur massique en eau, déterminée par chauffage à l'étuve à 105°C, est de 23%. Cette couche est beaucoup moins humide que la tourbe qui contient jusqu'à 90% d'eau.

Des analyses DRX couplées à des analyses chimiques en spectrométrie de fluorescence X ont permis de déterminer la composition minéralogique semi-quantitative (Cf. Tableau 1 et diffractogrammes en § annexe 1.4). Comme les observations sur le terrain le montraient, ce niveau argileux est majoritairement composé de quartz à environ 70%. La calcite est la deuxième phase la plus prépondérante en masse, toutefois les concentrations dans l'argile sont inférieures à celles observées dans la tourbe. Le dosage des ions carbonate par calcimétrie Bernard, avec un résultat de 18% en masse, est cohérent avec l'analyse semi-quantitative en DRX/Spectrométrie de fluorescence X. Les diffractogrammes de lames orientées sous atmosphère naturelle et sous atmosphère saturée d'éthylène glycol ont mis en évidence la présence de plusieurs phases argileuses :

- une argile gonflante interstratifiée désordonnée illite/smectite contenant au minimum 50% de smectite ;
- une argile interstratifiée ordonnée illite/montmorillonite composée d'au moins 90% d'illite ;
- la chlorite (ou un minéral à 7 Å) ;
- la kaolinite en très faible quantité.

Tableau 1 : Teneurs massiques des phases minérales identifiées.

| Mineral | weight % |
|--|----------|
| Quartz | 67 - 73 |
| Calcite | 15 - 18 |
| Interstratified minerals (illite/smectite)* ^a | > 0 - 8 |
| Mica, illite and interstratified (illite/montmorillonite)** ^a | 0 - 5 |
| Potassic feldspaths | > 0 - 3 |
| Chlorite | > 0 - 2 |
| Kaolinite | > 0 - 2 |
| Plagioclase | > 0 - 2 |
| Dolomite and/or Ankerite | 0 - 2 |
| Iron oxyhydroxydes | 0 - 1 |

* randomly interstratified with 50% minimum of smectite

** ordered interstratified with 90% minimum of illite

^a "illite" is here used to describe clays with 10 Å-thick layers

Les mesures de CEC ont été réalisées par la méthode à l'acétate d'ammonium. La CEC obtenue est de 2 méq/100g. Cette mesure est cohérente avec la faible teneur en minéraux argileux.

I.2.c. Conclusion

A la suite de cette caractérisation hydrogéologique, nous pouvons retenir les points suivants :

- La couche de tourbe calcique noire est saturée en eau toute l'année (sauf à 0,5 m où la tourbe est insaturée en été) ;
- La tourbe est ainsi composée à 90% d'eau et 10% de solide. Sur ces 10%, on peut estimer la proportion de matière organique à 80% de la fraction solide. La fraction minérale est constituée essentiellement de calcite et weddellite (90%), pyrite, quartz et des traces de sulfate de baryum et de strontium et de minéraux argileux (<5%) ;
- Aucune phase d'uranium n'a été détectée lors de la caractérisation de la tourbe ;

- La couche argileuse, formée au Quaternaire, est principalement composée de particules de quartz agglomérées dans un mélange de minéraux argileux ;
- C'est une couche relativement imperméable sur laquelle l'eau, aussi bien d'origine météorique que fluviale, s'est accumulée, favorisant ainsi la formation d'une tourbe calcique ;
- Elle constitue une barrière physique et potentiellement chimique (faible capacité de rétention) entre les eaux interstitielles de tourbe et la nappe alluviale située plus bas ;
- Elle est probablement hétérogène dans l'espace du fait de sa faible épaisseur et de la variation du niveau de son toit.

Le piézomètre PZPK, crépiné de 1 à 6 m de profondeur, collecte à la fois les eaux interstitielles de la tourbe calcique (de 1 à 3 m) et la nappe alluviale (de 3,5 à 6 m). Les teneurs

importantes d'uranium dissous peuvent donc provenir d'une de ces deux sources d'alimentation du PZPK, voire des deux.

I.3. Recherche et caractérisation du terme source

Afin de déterminer le terme source d'uranium contaminant l'eau du piézomètre PZPK, la recherche d'uranium a été réalisée, à l'aide de différentes techniques complémentaires, depuis la surface jusqu'à la nappe alluviale dans les fractions suivantes :

- **Tourbe totale**, c'est-à-dire la fraction solide et l'eau interstitielle de la tourbe (par comptages en spectrométrie gamma) ;
- **Eau interstitielle de la tourbe** (par la pose de cellules poreuses dans la tourbe) ;
- **Fraction solide de la tourbe** (grâce à une recherche automatique de particules d'U par MEB et analyses XANES, couplées à des extractions totales à l'eau régale et à l'acide fluorhydrique) ;
- **Nappe alluviale** (avec l'implantation d'un nouveau piézomètre PZVP collectant exclusivement la nappe alluviale).

I.3.a. Caractérisation de U dans la tourbe totale (fraction solide et dissoute)

L'activité industrielle du site étudié consistait à traiter du minerai d'uranium naturel afin de fabriquer de l'uranium métallique. Nous considérerons donc que toute pollution d'uranium détectée sur ce site est de l'uranium naturel.

L'uranium naturel, composé majoritairement de l'isotope ^{238}U (à 99,274%), émet majoritairement des rayonnements α . En spectrométrie γ , il est tout de même possible de mesurer l'uranium naturel par l'intermédiaire de son descendant direct, ^{234}Th , qui est un émetteur β et γ . La période de ^{238}U , de 4,47.10⁹ années, est très supérieure à celle de ^{234}Th de 24 jours. Ces deux radionucléides sont donc à l'équilibre séculaire, c'est-à-dire que l'activité de ^{238}U est égale à celle de ^{234}Th (Cf. Chaîne de désintégration radioactive de ^{238}U en § annexe 0.1) qui est mesurable par spectrométrie γ .

Les comptages de spectrométrie γ ont été réalisés par le Service de Protection contre les Rayonnements du CEA de Saclay, sur les échantillons de tourbe prélevés lors de la campagne de mai 2006. La Figure 14 montre les activités des descendants émetteurs γ de ^{238}U . Ils sont présentés dans la légende en fonction de l'ordre de filiation.

L'activité de ^{234}Th est maximale à 0,8 m de profondeur avec une valeur de 700 Bq.kg⁻¹ de tourbe totale sèche. Pour les autres profondeurs, son activité est comprise entre 150 et 340 Bq.kg⁻¹. L'activité du deuxième descendant, $^{234\text{m}}\text{Pa}$, est supérieure à celle de ^{234}Th , cependant cette différence est comprise dans l'incertitude de la mesure (environ 35%). Concernant les fils suivants de la chaîne de décroissance, leur activité est nettement plus faible en raison de la formation des troisième et quatrième descendants, ^{234}U et ^{230}Th , à demi-vie longue. Les profils des activités de ^{234}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$ et ^{226}Ra sont similaires avec un maximum à 0,8 m, tandis que les autres présentent un profil décroissant avec la profondeur. Ceci est dû au descendant de ^{226}Ra , à savoir le gaz ^{222}Rn , qui en remontant vers la surface, entraîne une accumulation de ses descendants à la surface.

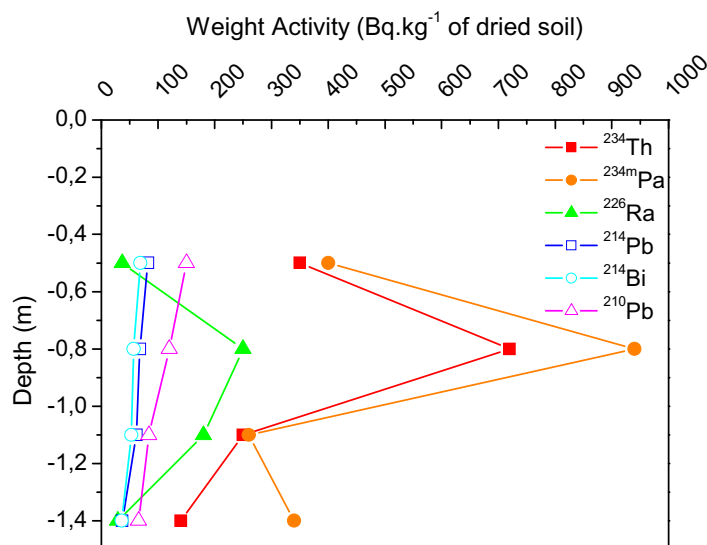


Figure 14 : Activité massique des descendants radioactifs de ²³⁸U dans la tourbe totale, soit la fraction solide et l'eau interstitielle, mesurée par spectrométrie γ en août 2006.

L'activité de ²³⁸U (égale à celle de ²³⁴Th) permet de remonter à sa concentration et à celle d'uranium naturel (composé à 99,275% de ²³⁸U). **Une concentration d'uranium naturel de 19,6 ppm⁴ (par rapport à la masse sèche) est calculée pour la tourbe totale à 0,8 m** en tenant compte d'une activité massique de ²³⁸U de $3,72.10^4$ Bq.g⁻¹.

Si l'on compare les teneurs mesurées aux teneurs naturelles⁵, le milieu géologique du site n'explique évidemment pas une telle concentration d'uranium et traduit la présence d'une pollution dans la tourbe totale, fraction solide et eau interstitielle comprises, avec un maximum à 0,8 m de profondeur. Des carottages et des comptages en spectrométrie γ précédents effectués de la surface à 2 m de profondeur ont montré des résultats similaires (Cf. Graphique du 1^{er} comptage au § annexe 1.5).

Pour mieux caractériser cette source d'uranium, sa distribution dans les fractions solide et dissoute est étudiée dans les paragraphes suivants.

I.3.b. Caractérisation de U dans l'eau interstitielle de la tourbe

L'eau interstitielle de la tourbe est prélevée à l'aide de quatre cellules poreuses en PTFE/quartz d'une contenance de 30 mL (Cf. Photographie 6). Elles ont été implantées dans la tourbe entre août 2005 et décembre 2005 (Cf. Méthode de prélèvement et description des cellules poreuses en § annexe 1.6). Des canules en PVC ont été utilisées pour les implanter à des

⁴ L'activité de ²³⁴Th (et de ²³⁸U) de 725 Bq.kg⁻¹ de tourbe sèche correspond à une concentration de ²³⁸U de 19,5 ppm et donc de 19,6 ppm pour U naturel.

⁵ L'uranium est un élément naturellement présent dans l'écorce terrestre avec des teneurs dans la croûte continentale globale variant de 0,91 à 2,7 ppm (Reimann et de Caritat, 1998). Son abondance dans la biosphère est variable et dépend essentiellement du contexte géologique. Les roches granitiques sont particulièrement riches en uranium avec des teneurs comprises entre 8 et 40 ppm (Pannetier, 1980).

profondeurs choisies d'après les résultats des comptages en spectrométrie γ : 0,5 ; 0,8 ; 1,1 ; 1,4 m.



Photographie 6 : Lysimètre PRENART© en PTFE/quartz (diamètre 21 mm ; longueur 95 mm ; taille de pore 2 µm).

Les échantillons d'eau interstitielle, filtrés à 0,2 µm et acidifiés à pH 2, ont été analysés par spectrométrie de masse à couplage plasma ICP-MS (Cf. Mode opératoire en § annexe 1.7). La Figure 15 illustre les concentrations d'uranium dissous total ainsi mesurées en fonction de la profondeur et du temps. Les teneurs sont importantes à 0,5 m ($1,19 \cdot 10^{-6}$ à $5,11 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹), augmentent à 0,8 m ($1,65 \cdot 10^{-6}$ à $7,09 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹) et sont très faibles à 1,1 et 1,4 m ($5 \cdot 10^{-10}$ à $5 \cdot 10^{-9}$ mol.L⁻¹). Les valeurs mesurées au-dessus de 1 m sont presque toujours supérieures à celles du piézomètre PZPK ($3,46 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ max. ; Cf. Figure 2). Le maximum d'uranium dissous se situe à 0,8 m, tout comme l'activité d'uranium mesurée par spectrométrie γ dans la tourbe totale.

Afin de comparer ces données avec celles obtenues par spectrométrie γ , la contribution d'uranium, issue de la fraction dissoute, à un échantillon de tourbe séché est calculée pour 0,8 m. **Compte tenu d'une teneur en eau initiale de 90% en masse, l'uranium dissous en août 2006 représente 11,5 ppm dans l'échantillon séché. Ceci équivaut à 59% de la valeur obtenue pour la tourbe totale.**

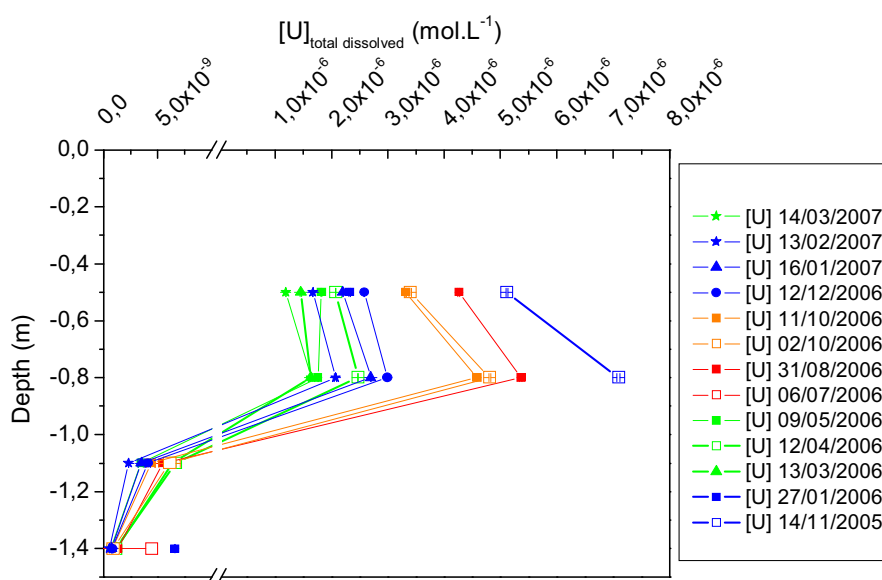


Figure 15 : Concentration d'uranium dissous total dans l'eau interstitielle de la tourbe en fonction de la profondeur, à différentes dates de prélèvements.

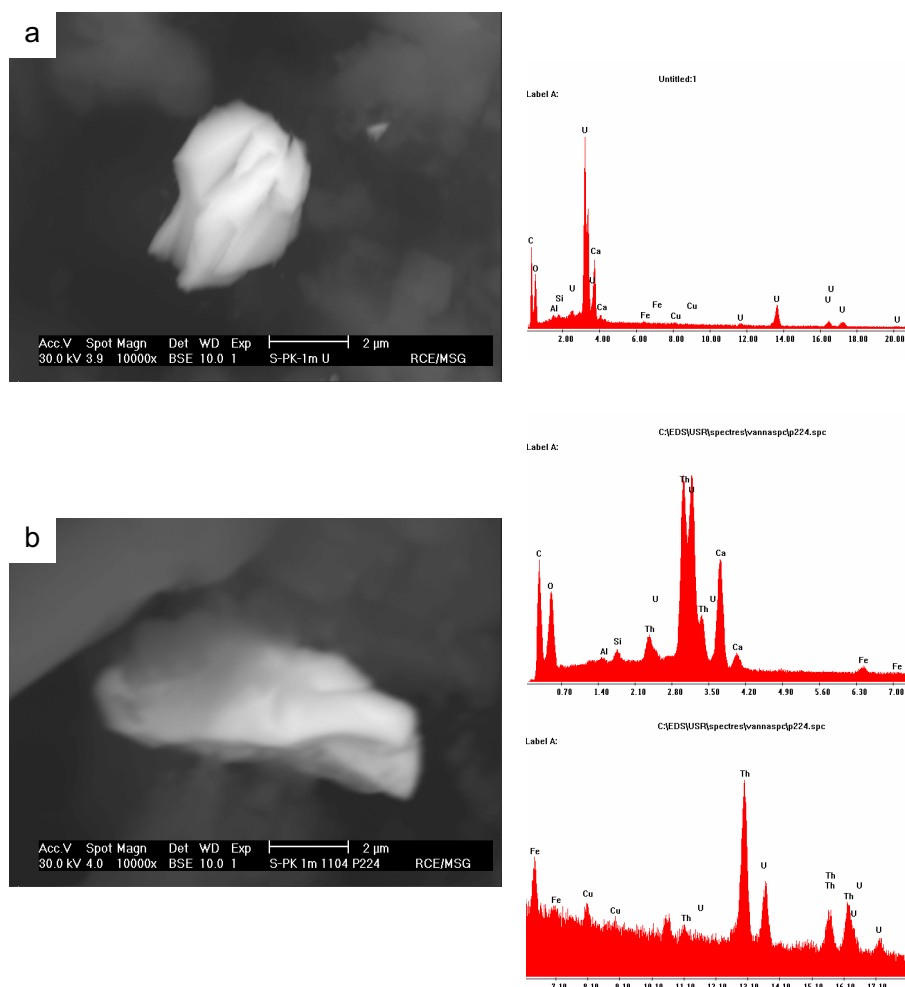
Outre les variations spatiales décrites par la figure précédente, des variations temporelles d'uranium dissous sont aussi observées à 0,5 et 0,8 m de profondeur. L'étude de ces dernières variations sera traitée dans le deuxième chapitre.

Après une étude de la tourbe totale et de l'eau interstitielle de la tourbe, la fraction solide est observée plus en détails.

I.3.c. Caractérisation de U dans la fraction solide de la tourbe

I.3.c.A. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Les premières observations de la tourbe (Cf. § I.2.a. Caractérisation de la tourbe) par MEB n'ont pas révélé la présence d'uranium aussi bien sous forme de particule que sous forme diffuse. Afin d'augmenter les chances de détecter d'éventuelles particules d'U, une recherche automatique par MEB à l'aide du logiciel GunShotResidue (GSR) a été dans un second temps effectué. Ceci a permis de détecter quelques particules micrométriques d'oxyde d'uranium et d'oxyde mixte d'uranium / thorium dans la tourbe prélevée de 0,5 à 2 m (Cf. Mode opératoire et description du GSR en § annexe 1.8).



Photographie 7 : Photographies MEB de particules de phases minérales d'uranium avec une tension de 30 kV en mode « électrons rétrodiffusés » sur des échantillons de tourbe prélevée à 1 m de profondeur. L'image (a), accompagnée de son spectre EDXS, représente une particule d'oxyde d'uranium. L'image (b), accompagnée de ses spectres EDXS, montre une particule d'oxyde mixte d'uranium-thorium. Le deuxième spectre EDXS est la suite du premier avec une échelle plus petite.

La Photographie 7 présente des particules d'oxyde d'uranium et d'oxyde mixte d'uranium - thorium trouvées à 1 m de profondeur. Leur taille est d'environ 4 et 6 μm respectivement. Les autres particules détectées ont des tailles comprises entre 1 et 6 μm (Cf. Photographies MEB et spectres EDS en § annexe 1.9).

La Figure 16 présente le nombre de ces particules détectées en fonction de la profondeur.

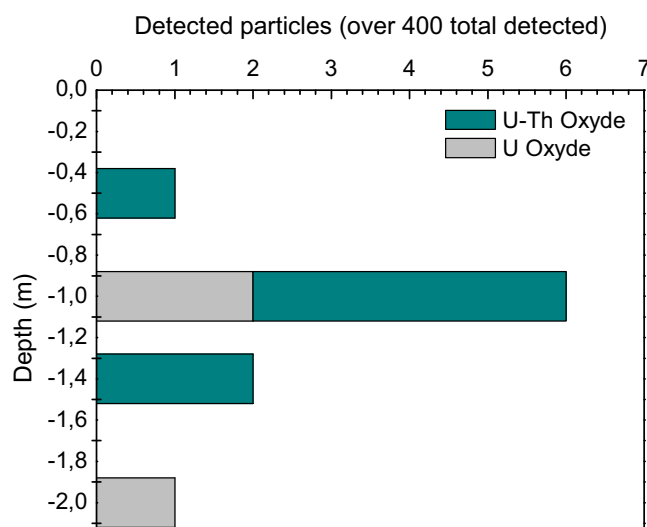


Figure 16 : Nombre de particules d'oxyde d'uranium et d'oxyde mixte d'uranium-thorium, sur 400 particules détectées au total en moyenne avec un seuil de numéro atomique de 20-25 et 3 réplicats de plot carbone pour chaque profondeur.

Compte tenu de la prise d'échantillon très faible (quelques mg sur un plot carbone), ce comptage de particules est un résultat semi-quantitatif voire qualitatif. Cependant, une augmentation significative du nombre de particules d'U et d'U-Th à 1 m de profondeur est observée. En considérant une densité moyenne de 8,72 et un volume de $16 \mu\text{m}^3$ ⁶ pour les particules d'oxyde d'uranium, ainsi qu'une masse de 2 mg de tourbe sèche prélevée au total sur deux plots carbone, **la contribution maximale d'uranium par ces particules peut être estimée à environ 0,4 ppm pour 1 m.** Malgré la grande incertitude sur cette estimation, ces particules contribuent faiblement à l'activité d'U mesurée dans la tourbe totale (2%).

L'analyse EDXS (associée au MEB) fournit une information élémentaire mais pas sur la valence de U dans les microparticules observées. C'est pourquoi, ces observations MEB et analyses par EDXS ont été complétées par des analyses en XANES de la tourbe à 0,8 m de profondeur.

1.3.c.B. X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

Les analyses XANES ont été réalisées sur la ligne BM30 à l'ESRF de Grenoble (Cf. mode opératoire en § annexe 1.10). Deux échantillons de tourbe prélevés à 0,8 m de profondeur ont été analysés à température ambiante, après séchage à 105°C sous flux d'azote, broyage à 63 μm et conditionnement en pastille de 13 mm de diamètre et d'épaisseur 4 mm. Malheureusement, pour des raisons techniques, cette préparation n'a pu être totalement réalisée sous anoxie.

Malgré la teneur en uranium relativement faible dans la tourbe (de l'ordre de 57 ppm), un signal XANES a pu être mesuré (Cf. Figure 17). Il est toutefois bruité en raison de la concentration probablement proche de la limite de détection à température ambiante. Un essai de modélisation par combinaison linéaire à l'aide de spectres de référence (Catalano and Brown,

⁶ Les dimensions moyennes suivantes sont prises en compte pour les particules d'oxyde d'U et d'U-Th : $2 \times 2 \times 2 \mu\text{m}$.

2004; Catalano *et al.*, 2004) indiquerait une faible contribution de $U^{(IV)}$ par l'uraninite ($UO_{2(s)}$) de 14% et une contribution majoritaire de $U^{(VI)}$ par la schoepite ($UO_2(OH)_2 \cdot H_2O_{(s)}$). Cette dernière contribution est observée par l'épaule à environ 12 eV après le premier pic, qui est caractéristique de la diffusion multiple de U-O dans $U^{VI}O_2^{2+}$ (Hudson *et al.*, 1995). La schoepite étant relativement soluble, une telle contribution de $U^{(VI)}$ pourrait être due à la présence d'une phase d'uranium de valence mixte, telle que $U_3O_{8(s)}$ et $U_4O_{9(s)}$, mais aussi par un artefact de préparation de l'échantillon.

Afin d'analyser plus précisément l'uranium dans la tourbe, il est préférable que la préparation de l'échantillon soit réalisée sous anoxie complète pour éviter l'oxydation de $U^{(IV)}$ et que la mesure se fasse à basse température pour diminuer le bruit de fond (à environ $-196^\circ C$ d'après Reeder, *et al.*, 2001).

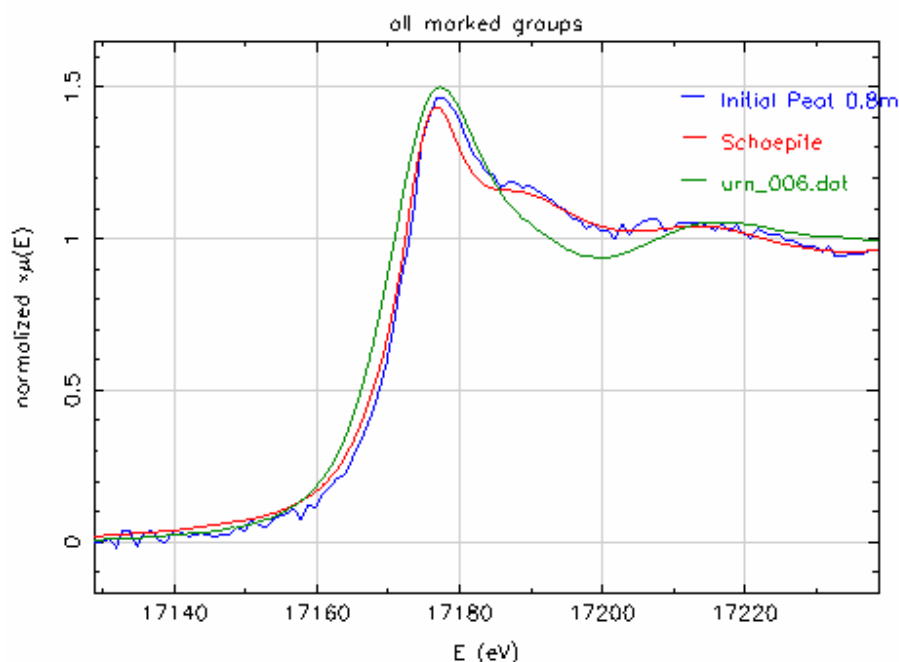


Figure 17 : Spectre XANES de la tourbe à 0,8 m de profondeur (initial peat 0.8m), d'un standard de schoepite et d'uraninite (urn_006.dat).

L'ensemble des techniques exposées précédemment dans ce chapitre, ont permis de montrer la présence d'un terme source d'uranium dans la tourbe et de le caractériser dans les différentes fractions de la tourbe, à savoir la tourbe totale, l'eau interstitielle et la fraction solide. La mesure indirecte d'uranium par comptage en spectrométrie γ étant entachée d'une incertitude importante, des extractions totales par l'eau régale et l'acide fluorhydrique ont été réalisées pour vérifier ces comptages et ensuite déterminer les proportions d'uranium dans l'eau interstitielle et la fraction solide. Les résultats sont présentés dans le chapitre qui suit.

I.3.d. Extractions totales

Des extractions totales d'uranium à l'eau régale et à l'acide fluorhydrique (Cf. § Annexe 1.11) ont été effectuées sur des échantillons de tourbe prélevés en mai 2006 à 0,5 et 0,8 m de profondeur. Ces profondeurs ont été privilégiées car les comptages en spectrométrie γ ont montré une accumulation d'uranium vers 0,8 m et les eaux interstitielles sont riches en uranium à ces niveaux. Contrairement à la tourbe homogène prélevée à 0,8 m, le sol à 0,5 m est un mélange de tourbe noire calcique et de calcite globuleuse (Cf. Photographie 1). Une séparation manuelle de la tourbe noire et de la calcite blanche a été faite avant préparation de l'échantillon pour extraction. Il sera ainsi possible de déterminer si l'uranium présente une affinité particulière pour la calcite ou la tourbe à 0,5 m.

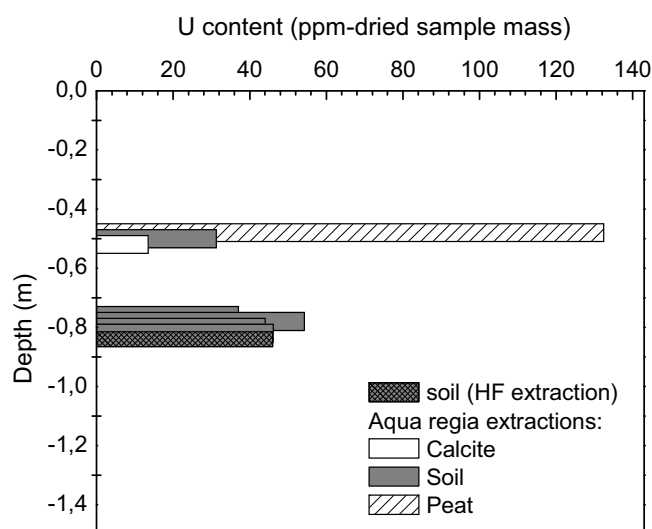


Figure 18 : Teneurs d'uranium, en ppm de matière sèche, dans le sol à 0,8 m, dans la calcite à 0,5 m et dans la tourbe à 0,5 m, obtenues par attaque à l'eau régale et acide fluorhydrique. La valeur reportée pour le sol global à 0,5 m correspond à celle mesurée par spectrométrie γ .

La Figure 18 montre que les résultats d'extraction à l'eau régale pour 0,8 m, répliqués trois fois avec une prise d'essai de 0,5g et une fois avec 3g, aboutissent à des résultats du même ordre de grandeur.

La valeur moyenne d'uranium dans la tourbe totale à 0,8 m est de 45 ppm par extraction à l'eau régale et 46 ppm par extraction à l'acide fluorhydrique. Ce dernier réactif permet de dissoudre totalement les minéraux du sol, notamment les phases silicatées. Les résultats identiques obtenus permettent donc de conclure que l'extraction à l'eau régale aboutit à des teneurs représentatives de la tourbe totale.

Les comptages par spectrométrie γ à 0,8 m, indiquant une teneur de 19,6 ppm d'uranium dans la tourbe totale (Cf. § I.3.a. Caractérisation de U dans la tourbe totale (fraction solide et dissoute)), une différence d'environ 25 ppm est constatée. Ceci peut être dû d'une part à l'incertitude importante sur les comptages par spectrométrie γ , mais également à une hétérogénéité de la distribution d'uranium à 0,8 m.

A 0,5 m, la calcite isolée présente moins d'uranium (13,5 ppm), que la tourbe noire isolée contenant 132,5 ppm. Cette dernière valeur est importante mais n'est pas représentative du sol à cette profondeur puisqu'il s'agit d'un mélange de calcite et de tourbe. En considérant une teneur d'uranium dans la tourbe totale de 30 ppm (extraction à l'eau régale), et les teneurs respectives

d'U dans la calcite et la tourbe isolées (extraction à l'eau régale), **le sol à 0,5 m est constitué d'environ 15% de calcite et 85% de tourbe noire**. La teneur d'uranium dans la calcite isolée étant faible et celle dans la tourbe noire isolée étant très importante, l'accumulation d'U dans le sol au-dessus de 1 m n'est pas due à la co-précipitation d'uranium avec la calcite.

I.3.e. Comparaison des teneurs d'U dans les différentes fractions de la tourbe

La Figure 19 montre que, quelle que soit la profondeur, l'uranium est majoritairement sous forme solide et/ou sorbée. Bien que les concentrations d'uranium en solution soient importantes à 0,5 et 0,8 m de profondeur, elles ne suffisent pas à expliquer de telles teneurs d'uranium dans la tourbe totale. En effet, malgré la faible teneur d'uranium représentée par les particules micrométriques, il est possible que l'uranium solide soit sous forme de particules plus petites que $1 \mu\text{m}$ (Rafalskii et Kandykin, 1960 ; Sani *et al.*, 2004), mais aussi sous forme sorbée (à la matière organique et/ou aux différentes phases minérales identifiées dans la tourbe (Cf. I.2.a. Caractérisation de la tourbe)).

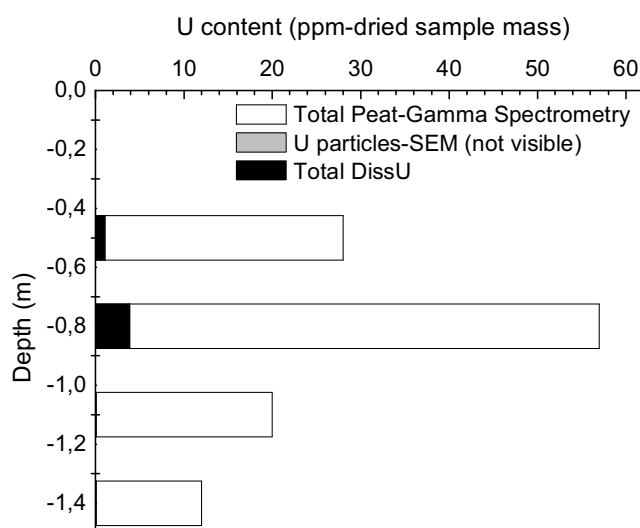


Figure 19 : Comparaison des teneurs d'uranium, exprimées en ppm de matière sèche, par comptage en spectrométrie γ , analyses ICP-MS et observations MEB. Les concentrations estimées par cette dernière technique sont très faibles par rapport aux autres résultats.

Les teneurs d'U dans la tourbe totale à 1,1 et 1,4 m sont du même ordre de grandeur qu'à 0,5 m. Cependant, les concentrations d'uranium dissous pour ces deux premiers sont plus faibles de 3 ordres de grandeur (Cf. Figure 15). Les conditions physico-chimiques à 1,1 et 1,4 m semblent donc favoriser la précipitation (et/ou la sorption) de U. L'effet de la saturation en eau du sol sera traité au § Chapitre II. Migration de l'uranium.

Des indicateurs des conditions redox tels que les minéraux FeS_2 et BaSO_4 , observés en grande quantité par MEB, ont aussi fait l'objet de comptages lors de la recherche automatique par GSR, le seuil de numéro atomique ayant été fixé à 20-25 (Cf. Figure 20).

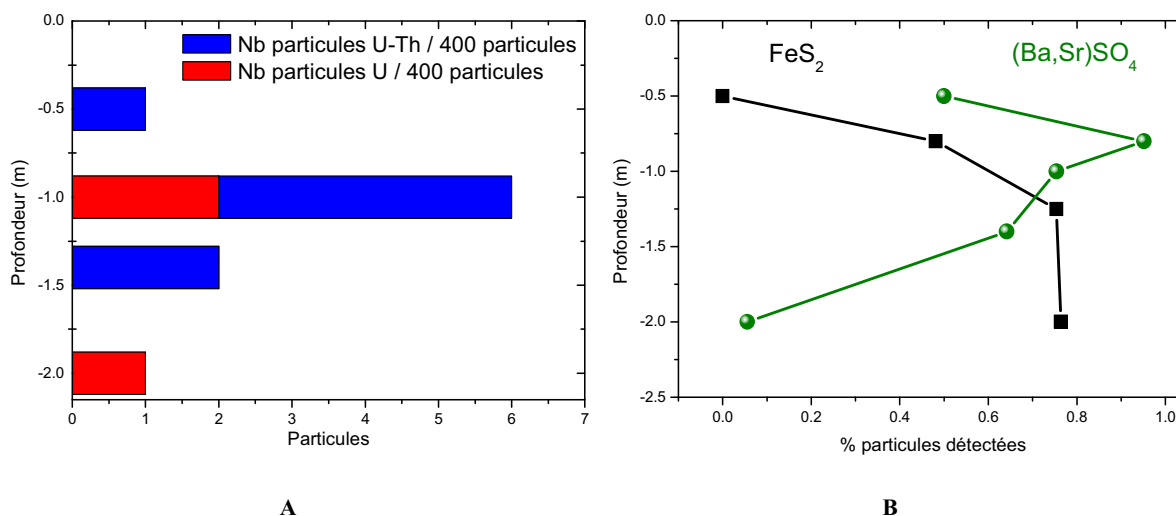


Figure 20 : Nombre de particules d'oxyde d'U et d'oxyde mixte d'U-Th, sur 400 particules détectées au total en moyenne, avec un seuil de numéro atomique de 20-25 et 3 réplicats de plot carbone pour chaque profondeur (A). et les fractions de particules de pyrite (FeS₂) et de barytine (BaSO₄) rapportées au nombre de particules détectées au total (B).

Même si ces comptages sont effectués sur de faibles masses d'échantillon, rendant ces comptages qualitatifs pour les quelques particules d'U détectées, le grand nombre de ces particules (1250 particules de FeS₂ sur 1635 à 2 m) indicatrices des conditions redox, permet d'avoir une information semi-quantitative. Ainsi la distribution de FeS₂ et BaS^{+VI}O₄ en fonction de la profondeur est cohérente avec l'existence d'un front redox vers 1 m de profondeur. Cette profondeur correspond aussi au maximum de particules d'U détectées, mais également d'U dans la tourbe totale et dans l'eau interstitielle. Les très faibles teneurs d'uranium dissous total dans la tourbe à 1,1 et 1,4 m, pourtant associés à la présence de particules d'U, pourraient s'expliquer par des conditions réductrices en-dessous de 1 m. En effet, la solubilité de U dépend fortement des conditions redox du milieu. En conditions réductrices, la valence +IV de U est favorisée au détriment de la valence +VI. L'uranium(IV) est rapidement hydrolysé et précipite sous forme d'uraninite UO_{2(s)}, minéral très peu soluble (Grenthe *et al.*, 2004-NEA). Cette hypothèse sera étudiée au § Chapitre II. Migration de l'uranium.

L'ensemble de ces résultats permet de mettre en évidence les points suivants :

- L'étude de l'uranium dans la tourbe totale a mis en évidence un terme source dans la tourbe totale situé à une profondeur de 0,8 m (spectrométrie γ) ;
- Quelques particules micrométriques d'oxyde d'U et d'oxyde mixte d'U-Th ont été détectées de 0,5 à 2 m par recherche automatique en MEB. Ces particules peuvent correspondre à UO₂ ou UO_{2+x}. Elles correspondent probablement à des reliquats de particules disséminées en surface, et issues de l'activité industrielle. Aujourd'hui, ce que nous considérons comme terme source résulte de l'évolution de ce terme source initial et correspond à un stock d'U contenu dans la tourbe, mais dont la forme n'a pas été identifiée à ce jour malgré les efforts mis en jeu (précipitation de phases propres, rétention, etc.);

- Les analyses XANES ont mis en évidence un mélange d' $U^{(VI)}$ et d' $U^{(IV)}$ dans la tourbe à 0,8 m. Compte tenu des conditions de préparation non anoxiques de l'échantillon, il est très probable que l'échantillon ait été oxydé ;
- La concentration d'uranium dans l'eau interstitielle de tourbe est importante au-dessus de 1 m de profondeur et très faible plus bas ;
- La distribution des particules de pyrite FeS^{-1}_2 et barytine $BaS^{VI}O_4$ en fonction de la profondeur indique un front redox vers 1 m qui expliquerait l'absence d'U dissous en-dessous de 1 m.

Comme nous l'avons vu précédemment, le piézomètre PZPK collecte à la fois l'eau interstitielle de la tourbe, située de 0 à 3 m, et la nappe alluviale. Les résultats que nous venons de présenter, indiquent que l'eau interstitielle de tourbe est une source d'U dans le PZPK. La nappe alluviale seule est maintenant étudiée à l'aide d'un nouveau forage PZVP afin de caractériser une éventuelle migration d'U depuis la déposante.

I.3.f. Caractérisation de U dans la nappe alluviale

Tous les piézomètres de prélèvement de ce site sont crépinés sur toute leur longueur. Afin de s'abstraire d'une contribution d'eau de tourbe, un nouveau forage PZVP, crépiné de 4,75 à 5,5 m, a été implanté en septembre 2006 en amont hydrique du PZPK, et en aval de la déposante. Comme ce dernier, il est constitué d'un tube de PVC de 104 mm de diamètre intérieur et de 6 m de longueur totale.

Les échantillons d'eau prélevés depuis octobre 2006 montrent des teneurs d'uranium dissous très faibles et constantes au PZVP, de l'ordre de 10^{-9} mol.L $^{-1}$ (Cf. Figure 21). Ces teneurs ont été mesurées par ICP-MS (Cf. Mode opératoire en § annexe 1.7). La nappe alluviale ne contient donc pas d'uranium dissous et n'est pas contaminée en uranium. Ceci exclut une migration d'U depuis la déposante. La seule source de contamination pouvant expliquer les fortes teneurs d'U dissous au PZPK est donc la tourbe.

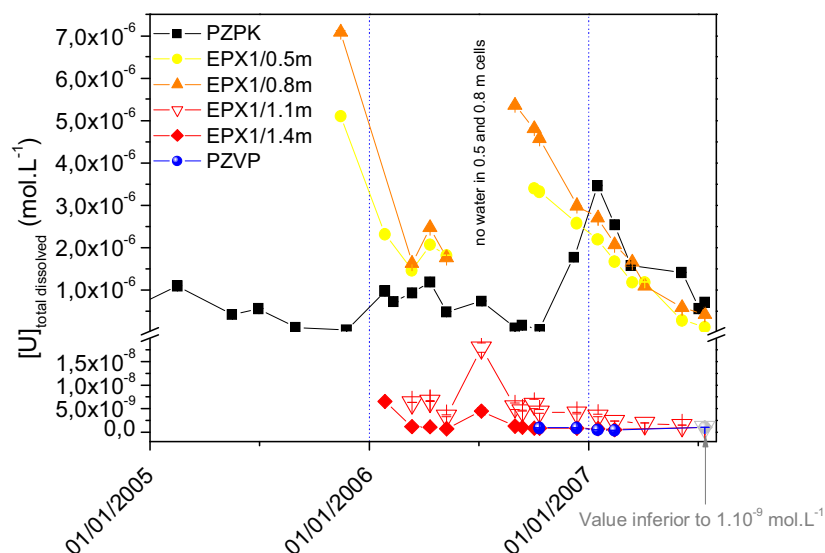


Figure 21 : Concentration d'uranium dissous total dans l'eau interstitielle de la tourbe (notée EPX1), au PZPK et PZVP, en fonction du temps. Les échantillons filtrés à $0,2 \mu m$ et acidifiés à pH 2 ont été analysés par ICP-MS.

Afin de vérifier indirectement la dilution d'uranium dans le PZPK par la nappe alluviale non polluée, des vidanges successives ont été réalisées et les teneurs d'uranium dissous total ont été mesurées pour chaque vidange.

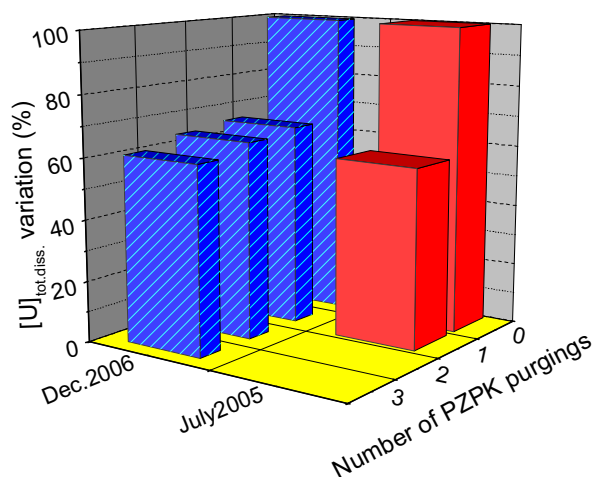


Figure 22 : Concentration d'uranium dissous total au PZPK en fonction du nombre de vidanges effectuées en juillet 2006 et en décembre 2006.

La Figure 22 montre que la teneur en uranium dissous total diminue de 40% en été et en hiver est constatée dès la première vidange. Ces observations indiquent que le PZPK est certainement alimenté différemment par l'eau interstitielle de la tourbe et par la nappe alluviale non contaminée en uranium. Les teneurs en uranium en hiver sont plus importantes que celles mesurées en été. En hiver, la concentration d'uranium atteint $2,69.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ avant vidange et diminue jusqu'à $1,64.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. En été, la teneur d'uranium avant vidange est de $9,6.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette valeur reste toutefois assez élevée par rapport aux étés précédents. Une diminution rapide, puis une stabilisation de la concentration lors de vidanges successives conduisent à penser que l'eau (et sa géochimie) du PZPK est le résultat de différents flux d'apports (tourbe et nappe), chacun ayant une composante convective et diffusive. L'effet relatif des deux apports dépend de la rapidité de la vidange, de son efficacité et du temps écoulé entre les vidanges.

La fonction de mélange est, ici, impossible à quantifier précisément. En définitive, le flux d'apport d'eau peu contaminée de la nappe est plus rapide que celui de l'eau interstitielle entre deux vidanges. Ensuite, pour les temps plus longs, l'apport plus lent (probablement plutôt diffusif) de la tourbe devient du même ordre de grandeur que celui de la nappe.

I.3.g. Conclusion

Le PZPK collecte les eaux d'une nappe alluviale captive située à 6 mètres de profondeur, délimitée par une couche d'argile de 0,5 m. Au-dessus de cette couche se trouve une tourbe noire calcique saturée en eau de 3 m d'épaisseur, dont les eaux interstitielles sont également récupérées dans le PZPK.

Le terme source d'U se trouve dans la tourbe sous une forme indéterminée majoritairement dans la fraction solide localisée vers 0,8 m.

La répartition en fonction de la profondeur des nombreuses particules de sulfure de fer et de sulfate de baryum indique un front redox situé vers 1 m. Au-dessus de ce niveau, la concentration d'uranium dissous dans l'eau interstitielle est plus importante que dans le PZPK. Cette eau interstitielle collectée par le PZPK, est à l'origine de sa contamination en uranium.

La concentration d'U dissous total dans la tourbe à 0,5 et 0,8 m est importante et présente des variations dans le temps. Un suivi des paramètres physico-chimiques et de la chimie de l'eau permettra de comprendre ces variations. Les teneurs d'U dissous total étant aussi variables en fonction de la profondeur, ce suivi est réalisé pour toutes les profondeurs afin de procéder à des calculs de spéciation qui permettront la compréhension des mécanismes régissant la migration de U dans la tourbe. Ce point fait l'objet du chapitre suivant.

II MIGRATION DE L'URANIUM

II.1. Introduction

Nous avons vu précédemment que le piézomètre PZPK est poreux de 1 à 6 m de profondeur et collecte deux eaux distinctes : l'eau interstitielle de la tourbe de 1 à 3 m et la nappe alluviale à 6 m. Les teneurs d'uranium dissous total de ce point de prélèvement sont importantes (10^{-6} mol.L⁻¹ en moyenne) et présentent des variations significatives dans le temps. En effet, depuis le début du suivi du PZPK en 1990, des variations saisonnières d'uranium ont été observées avec des pics chaque hiver (Cf. § Chapitre I-Figure 1). Le chapitre précédent a aussi montré que le terme source d'uranium se trouvait uniquement dans la tourbe noire calcique. L'analyse des cellules poreuses placées dans la tourbe a mis en évidence la présence d'uranium dissous dans l'eau interstitielle de la tourbe à 0,5 et 0,8 m avec des teneurs plus importantes qu'au piézomètre PZPK, atteignant 7.10^{-6} mol.L⁻¹ (Cf. Figure 23). En dépit de ces concentrations importantes, les eaux interstitielles situées plus bas, à 1,1 et 1,4 m, contiennent de très faibles teneurs d'uranium, de l'ordre de 10^{-9} mol.L⁻¹. En plus de la variabilité spatiale des teneurs d'uranium dissous dans la tourbe, à 0,5 et 0,8 m, ces concentrations sont variables dans le temps, comme au PZPK (Cf. Figure 24). En effet, il a été mentionné précédemment que l'uranium dissous au PZPK était variable dans le temps avec des pics en hiver.

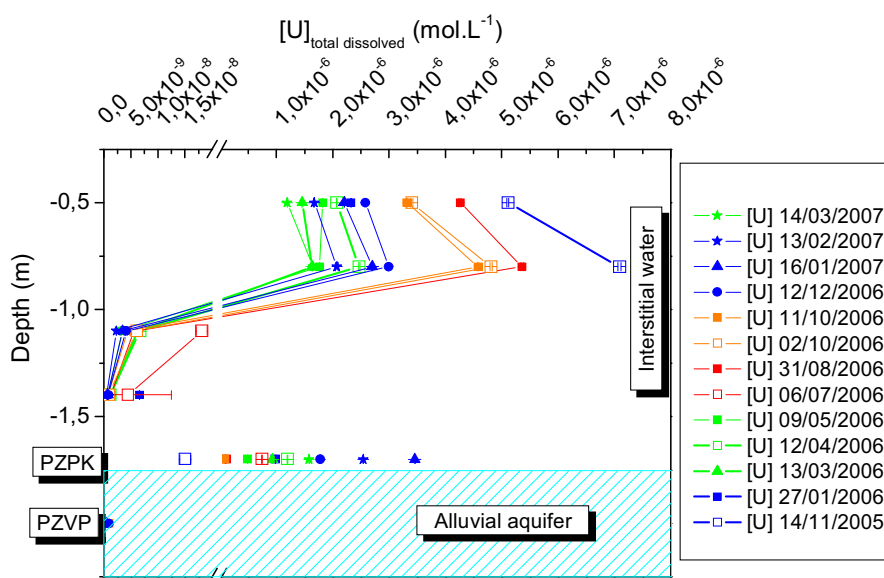


Figure 23 : Concentration d'uranium dissous total des eaux porales de tourbe, des piézomètres PZPK et PZVP (nappe alluviale).

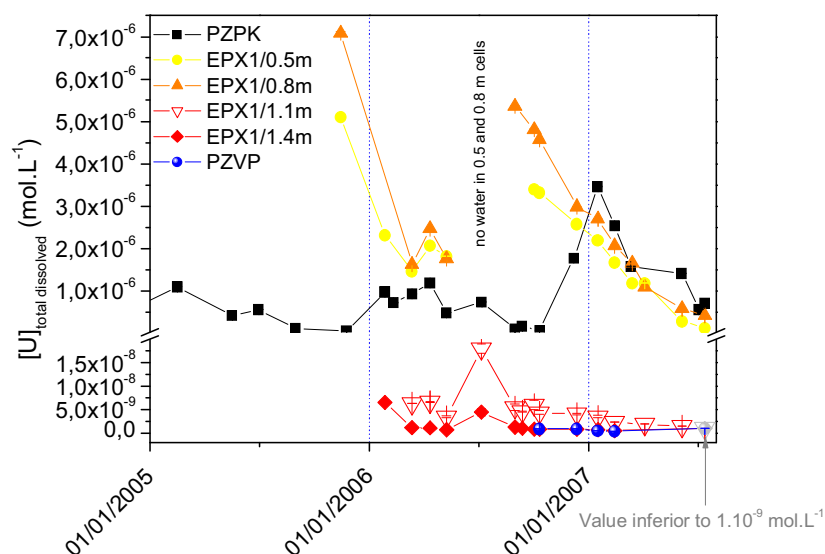


Figure 24 : Concentration d'uranium dissous total dans les eaux porales (notées EPX1) et le piézomètre PZPK en fonction du temps.

Le but de ce chapitre est d'expliquer les trois points suivants :

- i. Pourquoi l'uranium dissous au piézomètre PZPK varie avec des maxima en hiver ?
- ii. Pourquoi l'uranium dissous dans l'eau interstitielle de tourbe au-dessus de 1 m varie ?
- iii. Pourquoi les concentrations d'uranium dissous sont très faibles dans les eaux interstitielles de tourbe en-dessous de 1 m ?

Pour répondre à ces trois points, la méthodologie suivante est employée :

- Caractérisation du type de transport de l'uranium, c'est-à-dire par voie colloïdale ou dissoute. Ceci est réalisé à l'aide de filtrations et ultrafiltrations en cascade de l'eau du PZPK sur le terrain ;
- Suivi de la chimie des eaux du site afin d'étudier l'effet des conditions d'oxydoréduction et des ligands de U, paramètres-clés dans la spéciation de U et donc de sa concentration ;
- Calculs de spéciation géochimique (PhreeqC-base de données Minteq complétée par les données relatives à la composition chimique des eaux du site ; Cf. § Annexe 2.1) pour déterminer la spéciation de l'uranium en solution et les phases minérales d'uranium susceptibles de contrôler sa concentration. La spéciation obtenue, qui suppose que l'équilibre thermodynamique soit réalisé dans les eaux de tourbe et au PZPK est ensuite confrontée à des analyses de Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle (SLRT).

II.2. Matériels et méthodes

II.2.a. Prélèvement d'eau

Le piézomètre PZPK contient environ 52 L d'eau et est vidangé la veille de chaque prélèvement à l'aide d'une motopompe HONDA WX 10 afin de renouveler complètement l'eau du piézomètre. Ce laps de temps est considéré comme suffisant pour que l'eau du PZPK soit à l'équilibre avec les eaux *in situ*. Le profil géologique du terrain à proximité du PZPK est illustré en Figure 5 du Chapitre I. Par ailleurs, rappelons que la tourbe est saturée en eau dès 0,5 m de profondeur (en fonction de la pluviométrie et des saisons).

Le piézomètre faisant 6 m de longueur, la profondeur de prélèvement et de mesure des paramètres a été choisie après sondage de la colonne d'eau (uranium dissous, chimie de l'eau, paramètres physico-chimiques). L'eau proche de la surface est différente des eaux plus profondes car cette partie est en contact avec l'air atmosphérique et n'est donc pas représentative des eaux souterraines *in situ* collectées par PZPK (Cf. § Annexe 2.2). De même, l'eau à 6 m de profondeur n'est pas représentative des eaux collectées car des particules solides se sont accumulées au fond du forage (turbidité importante). La profondeur z sélectionnée est supérieure ou égale à 2 m où les deux interférences mentionnées ont une faible influence. Ce prélèvement s'effectue avec un préleveur manuel de 300 mL en PVC⁷ dont la fermeture est actionnée par un poids en plomb gainé (Cf. Photographie 8).



Photographie 8 : Préleveur manuel à fermeture actionnée par un poids en plomb gainé.

L'eau interstitielle de la tourbe est prélevée à l'aide de quatre cellules poreuses PRENART de forme cylindrique en PTFE⁸/quartz (Cf. § Chapitre II Photographie 6 et § Annexe 1.6). Ces cellules, d'une capacité volumique de 30 mL, sont prolongées d'un tube capillaire qui sert au prélèvement depuis la surface. Elles ont été mises en place dans la tourbe à 0,5-0,8-1,1-1,4 m à l'aide de canules de 2 m en PVC avec une légère inclinaison de 70° par rapport à un plan horizontal (Cf. § annexe 2.3). Ceci permet d'éviter de collecter des eaux qui auraient été transportées préférentiellement *via* les chemins créés lors du passage des canules d'installation.

⁷ Polychlorure de vinyle

⁸ Polytétrafluoroéthylène (commercialisé sous le nom Téflon®)

Le prélèvement du contenu des cellules est réalisé par l'application d'un vide de 0,8 bar via un flacon de prélèvement en PP⁹ (attribué à une cellule donnée) connecté au capillaire de la cellule poreuse.

II.2.b. Filtrations et ultrafiltrations en cascade

Des filtrations et ultrafiltrations en cascade de l'eau du piézomètre PZPK ont été réalisées sur le terrain afin d'évaluer la part d'uranium transporté par voie colloïdale. Après une vidange du PZPK, 10 L d'eau sont prélevés et collectés dans un flacon Nalgene® étanche. Ce prélèvement est immédiatement filtré. Il est poussé par pression de gaz inerte N_{2(g)} de pureté 6.0 (99,9999% Vol.) vers une cuve étanche Millipore® en acier inoxydable recouvert de PTFE, contenant un filtre de seuil 3 µm en acétate de cellulose de diamètre 142 mm. Une deuxième cuve contenant un filtre à 1 µm en acétate de cellulose est connectée à la suite. Cette première étape de filtrations en cascade garantit une étanchéité à l'air atmosphérique, et limite ainsi l'oxydation de l'eau du PZPK. En effet, cette condition est primordiale puisque l'oxydation d'une eau souterraine peut entraîner l'oxydation du fer de la valence II à la valence III. Ce dernier est moins soluble et précipite sous forme d'hydroxydes de Fe^{III}. Or ces précipités ont de fortes capacités de sorption vis-à-vis de l'uranium (Barnett *et al.*, 2000 ; Bruno *et al.*, 1995 ; Waite *et al.*, 1994). Une oxydation de l'eau prélevée induirait ainsi une sous-estimation des concentrations d'uranium dissous.

La fraction filtrée à 1 µm est ensuite transvasée dans un système d'ultrafiltration Amicon® en PSU¹⁰ de 10 mL. L'échantillon est poussé par une pression de gaz inerte de pureté 6.0 (N_{2(g)} ou Ar_(g)) à travers un filtre Biomax® de seuil 30 kDa en PES¹¹ de diamètre 25 mm. Par ailleurs, une fraction filtrée à 0,2 µm avec une seringue et un filtre-seringue est récupérée afin de la comparer aux prélèvements du suivi du PZPK.

Chaque fraction récupérée pour les différents seuils de filtration est acidifiée à pH 2 par ajout de HNO₃ 65% suprapur, toujours afin d'éviter la précipitation d'hydroxyde de Fe^{III} pouvant sorber l'uranium dissous.

II.2.c. Mesure des paramètres physico-chimiques

Une sonde multiparamètre HORIBA U-22XD en acier inoxydable est utilisée pour mesurer *in situ* les paramètres physico-chimiques dans le piézomètre PZPK à $z \geq 2$ m de profondeur. Les mesures sont réalisées juste avant le prélèvement car ce dernier entraîne un mélange des eaux des différentes profondeurs lors de la chute du poids en plomb gainé. Cette sonde combinant plusieurs électrodes permet de mesurer les paramètres suivants :

- pH par électrode de verre combinée, étalonnée par deux solutions tampons à pH 4,01 et pH 6,87 ;
- Potentiel redox Eh par électrode Pt/Ag-AgCl ;
- Conductivité par un quadripôle AC¹² ;
- Oxygène dissous par une électrode galvanique à membrane ;
- Température par thermomètre permettant une compensation automatique de température pour la mesure de pH, conductivité et oxygène dissous ;
- Profondeur par capteur de pression ;
- Turbidité par diffusion et diffraction.

⁹ Polypropylène

¹⁰ Polysulfone

¹¹ Polyéthersulfone

¹² Dispositif comportant deux dipôles à courant alternatif

La sonde est soigneusement nettoyée par rinçage à l'eau milli-Q avant et après chaque étalonnage et mesure. La durée de la mesure simultanée de ces paramètres est de l'ordre de 15 min, temps nécessaire à la stabilisation de paramètres tels que Eh et l'oxygène dissous.

L'eau interstitielle de tourbe a fait l'objet de mesures de Eh, pH et température sur site. La mesure des paramètres, effectuée avant le prélèvement, se fait depuis la cellule poreuse la moins concentrée en uranium à la plus riche, avec un nettoyage à HNO₃ dilué et eau milli-Q. Le potentiel redox, paramètre se stabilisant assez lentement, est mesuré en premier. Un échantillon d'eau interstitielle d'environ 10 mL est prélevé par application d'un vide dans une cellule en verre, préalablement mise sous atmosphère d'azote N_{2(g)} et dans laquelle est placée l'extrémité d'une électrode Pt/Ag-AgCl reliée à un potentiomètre WTW ProfiLine 1970i. Cette électrode est étalonnée avant mesure par une solution tampon à 220 mV/Pt/Ag-AgCl. Après stabilisation de la valeur de Eh, cette dernière est corrigée de l'étalonnage de l'électrode et rapportée à l'électrode normale à hydrogène ENH en tenant compte de la correction de température.

Le pH et la température sont mesurés dans un tube en plastique où l'échantillon prélevé pour la mesure de Eh a été transvasé. Un pHmètre IQ 160 Scientific Instruments relié à une électrode ISFET¹³ IQ Scientific Instruments PHW77-SS, comprenant une sonde de température est utilisé. L'électrode est étalonnée par deux solutions tampons à pH 4,01 et pH 6,87 avant chaque mesure.

II.2.d. Analyse de la chimie de l'eau

Après prélèvement, les échantillons d'eau du PZPK et des eaux interstitielles de tourbe sont conditionnés avec du matériel stérile à usage unique. Tout d'abord, chaque échantillon est filtré avec une seringue en PP⁹ connectée à un filtre-seringue à 0,2 µm en acétate de cellulose. A l'issue de cette première étape permettant d'éliminer les particules en suspension et les bactéries, l'échantillon est réparti en plusieurs tubes. Les tubes destinés à l'analyse de l'uranium dissous total et aux cations majeurs et mineurs sont acidifiés à pH 2 par ajout de HNO₃ à 65% suprapur. Cette acidification permet d'éviter la formation de précipité d'hydroxyde de fer^{III} (Cf. § II.2.b. Filtrations et ultrafiltrations en cascade). Tous les tubes sont ensuite mis sous atmosphère de N_{2(g)} de pureté 6.0, transportés en glacière et conservés à 5°C. L'air atmosphérique est évacué par N_{2(g)} afin de ralentir les phénomènes d'oxydation d'espèces telles que HS⁻ et NH₄⁺. Quant à la conservation à 5°C, elle permet de limiter tout développement bactérien résiduel. Les analyses sont effectuées rapidement après le prélèvement.

Les protocoles expérimentaux des analyses décrites ci-dessous sont détaillées en § Annexes 1.7 et 2.4). L'uranium dissous est analysé par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif ICP-MS (VG X7 THERMO et 810-MS VARIAN) avec un étalon interne de thallium à 10 ppb (5.10⁻⁸ mol.L⁻¹). Cinq réplicats sont réalisés pour chaque analyse. Les cations majeurs Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ et Na⁺ sont analysés par spectrométrie d'émission optique à source plasma à couplage induit ICP-OES (Optima 2000 DV PERKIN-ELMER). Chaque élément est dosé par deux longueurs d'onde qui lui sont spécifiques. Le blanc, avec lequel sont faits les étalons et sont dilués les échantillons, est constitué de HNO₃ à 2%. Pour chaque analyse, cinq passages sont réalisés. Les anions SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, F⁻ et Br⁻ sont dosés par chromatographie ionique (MetroSep C1 METROHM) avec une pré-colonne ASupp4/5 Guard et une colonne ASupp5 constituée d'une résine d'alcool polyvinylique à groupements ammonium quaternaire. L'éluant employé est un mélange Na₂CO₃ à 3,2.10⁻³ mL.L⁻¹ et NaHCO₃ à 10⁻³ mol.L⁻¹ en mode isocratique. La détection des anions élués est réalisée par conductivité. Les acides organiques, en

¹³ Ion Sensitive Field Effect Transistor. Il s'agit d'une puce semi-conductrice en nitrure de silicium Si₃N₄ sensible à la concentration en ions hydrogène.

particulier les ions oxalate ($C_2O_4^{2-}$) et acétate (CH_3COO^-), ont été analysés par le même appareil de chromatographie ionique avec une colonne Acides Organiques MetroSep composée d'un copolymère de polystyrène/divinylbenzène. L'éluant utilisé est un mélange d'acétone (15% Vol.) et de H_2SO_4 à $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (85% Vol.) en mode isocratique. La détection des anions organiques élués est réalisée par conductivité. L'alcalinité (Alk) est dosée par titrage volumétrique jusqu'à un pH d'environ 4, avec ajout de HCl à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par un titrateur automatique 794 Basic Titrino METROHM. Ce dosage a pour but de mesurer la concentration de charges pouvant être dosés jusqu'à un pH de 4. Compte tenu de la composition des eaux, les espèces suivantes sont susceptibles d'être dosées :

Equation 1

$$\text{Alk} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HS^-] + [SO_3^{2-}] + [H_3SiO_4^-] + [C_2O_4^{2-}] + [CH_3COO^-] + [OH^-] - [H_3O^+]$$

Les coefficients des espèces dépendent de leur pKa. Un coefficient 2 est attribué à CO_3^{2-} car, d'après les valeurs de pKa 10,33 et 6,35 (Cf. Tableau 2), cette espèce subit une double protonation lors du dosage de l'alcalinité jusqu'à pH 4. Un coefficient 1 est attribué à toutes les autres espèces car, selon leur pKa respectifs, elles ne sont protonées qu'une fois. Des ions thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) ont été détectés par chromatographie ionique. Cependant, leur pKa étant inférieur à pH 4, cette espèce n'est pas dosée dans l'alcalinité. Les ions $C_2O_4^{2-}$ ne sont pas dosés en totalité car leur pKa est très proche de 4 (différence inférieure à 2 unités pH).

Le Carbone Inorganique Total (CIT) et le Carbone Organique Total (COT) sont dosés par un analyseur de carbone TOC 5000 SHIMADZU. Cet appareil permet de quantifier le Carbone Total (CT) et le CIT, et d'obtenir le COT par différence entre les deux premières variables mesurées. Le CT est dosé par combustion à 680°C dans un catalyseur de HCl à 2 mol.L^{-1} . La combustion transforme le carbone organique en $CO_{2(g)}$ et l'acidification convertit les ions carbonate en $CO_{2(g)}$. La totalité du $CO_{2(g)}$ est ensuite quantifiée par un détecteur à infrarouge. Le CIT est dosé par une acidification à H_3PO_4 suivie d'une détection infrarouge. Le silicium dissous est analysé par spectrophotométrie UV-visible sur un appareil à double faisceau Cary 500 VARIAN. Le kit colorimétrique « Test Silicium Spectroquant » # 1.14794 MERCK® est utilisé pour transformer le Si dissous en bleu de silicomolybdène absorbant à 816 nm.

Tableau 2 : Constantes de dissociation pKa de couples acido-basiques présents dans les eaux du site.

| | pKa | Source |
|---|-------|---|
| $HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$ | 10.33 | Michard (1989) |
| $H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$ | 6.35 | Michard (1989) |
| $H_2S_{(aq)} \leftrightarrow HS^- + H^+$ | 6.98 | Pourbaix et Pourbaix (1992) |
| $HSO_3^- \leftrightarrow SO_3^{2-} + H^+$ | 7.20 | Pourbaix et Pourbaix (1992) |
| $HS_2O_3^{2-} \leftrightarrow S_2O_3^{2-} + H^+$ | 1.72 | Pourbaix et Pourbaix (1992) |
| $H_4SiO_{4(aq)} \leftrightarrow H_3SiO_4^- + H^+$ | 9.9 | Handbook of Chemistry and Physics (2003-2004) |
| $H_2C_2O_4 \leftrightarrow HC_2O_4^- + H^+$ | 1.25 | Handbook of Chemistry and Physics (2003-2004) |
| $HC_2O_4^- \leftrightarrow C_2O_4^{2-} + H^+$ | 3.81 | Handbook of Chemistry and Physics (2003-2004) |
| $CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$ | 4.756 | Handbook of Chemistry and Physics (2003-2004) |

Les résultats complets des analyses citées ci-dessus sont présentés en § Annexe 2.5.

II.2.e. Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle (SLRT)

Les échantillons d'eau destinés à l'analyse par SLRT sont prélevés et conditionnés selon le protocole décrit dans § II.2.d. Analyse de la chimie de l'eau. Ils ne sont pas acidifiés et sont analysés rapidement après prélèvement. Avant analyse par SLRT, les échantillons sont soumis à une digestion de la matière organique. Il s'agit d'un traitement par ajout de H₂O₂ et application de rayonnements UV à 90°C pendant 2 heures (Cf. § Annexe 2.6). Cette digestion préalable permet de faire diminuer les interférences dues à la matière organique qui fluoresce sur une large gamme de longueur d'onde. Notons que H₂O₂ est un oxydant puissant, pouvant oxyder U^{IV} en U^{VI}. De plus, cette étape acidifie faiblement les échantillons (pH quasiment inchangé) et entraîne la précipitation de carbonate (favorisée à haute température), susceptible de co-précipiter une partie de l'uranium (Reeder *et al.*, 2001 ; Kelly *et al.*, 2003 ; Wang *et al.*, 2005). Ceci n'est pas préjudiciable à notre étude par SLRT visant à faire une caractérisation qualitative de U^{VI} en solution (U^{IV} n'ayant pas de propriétés de fluorescence).

Comme nous le verrons, les calculs de spéciation d'uranium dans les eaux du site montrent une complexation majoritaire de U par les ions carbonate et calcium sous la forme des espèces Ca₂UO₂(CO₃)_{3(aq)} et UO₂(CO₃)_{3⁴⁻}. Ce système a fait l'objet d'une étude précédente à température ambiante (Kalmykov *et al.*, 2000), dont la constante de formation de Ca₂UO₂(CO₃)_{3(aq)} a été utilisée dans nos calculs de spéciation. D'après les travaux de Wang *et al.* (2005), les espèces UO₂(CO₃)_{3⁴⁻} et UO₂(CO₃)_{2²⁻} ne fluorescent suffisamment qu'à basse température pour être détectées (T = -267°C). Les conditions expérimentales étant différentes dans notre étude, des solutions synthétiques ont été réalisées pour obtenir les spectres des espèces Ca₂UO₂(CO₃)_{3(aq)}, UO₂(CO₃)_{3⁴⁻} et UO₂(CO₃)_{2²⁻} afin de les comparer aux spectres des échantillons naturels. Le tableau suivant regroupe les caractéristiques des échantillons analysés et des solutions synthétiques réalisées. Les concentrations d'U introduites sont inférieures à la solubilité de la rutherfordine UO₂CO_{3(s)} et à celle de la schoepite UO₃·2H₂O_(s).

Le montage SLRT utilisé comprend un laser Nd-YAG Laser (Minilite II, Continuum, USA) délivrant un faisceau d'une longueur d'onde de 266 nm, pulsé à 10 Hz, avec une énergie de 2 mJ et une durée de pulsation de 5 ms. Cette longueur d'onde est relativement sélective vis-à-vis de l'uranium et permet d'avoir une intensité de signal importante. 2 mL d'échantillon sont introduits dans une cuve en quartz laissée à température ambiante (22°C). La fluorescence issue de l'échantillon est dirigée vers l'entrée un monochromateur (Acton 300i, Roper Scientific, USA) à l'aide de plusieurs miroirs et lentilles. Le signal est ensuite détecté et amplifié par une caméra CCD (Andor, UK) qui est enclenchée selon le délai imposé entre l'émission du faisceau laser et la mesure de fluorescence. Le spectre de fluorescence a une résolution inférieure à 0,2 nm. Le spectre brut est ensuite normalisé par rapport à [U]_{tot.diss.}, l'intensité du pic à 494 nm d'une solution référence d'U en milieu phosphate et le nombre d'accumulation. Des mesures de temps de vie sont réalisées en mesurant la diminution de la fluorescence en fonction du temps. L'équation suivante permet de calculer le temps de vie des espèces fluorescentes :

Equation 2

$$F_{j \text{ exp}} = \sum_i F_{i,j}^{\circ} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

avec $F_{j \text{ exp}}$: l'intensité de fluorescence mesurée au temps t ;
 $F_{i,j}^{\circ}$: l'intensité de fluorescence immédiatement à la fin de l'excitation choisie comme origine des temps ;
 t : la durée entre l'impulsion laser et la fin de la mesure ;

τ_i : le temps de vie réel de fluorescence de l'espèce i.

Ces mesures de temps de vie ne sont faites que sur les solutions synthétiques car les échantillons naturels présentent un bruit de fond important et contiennent des espèces inhibant la fluorescence telles que la matière organique résiduelle, Cl^- , $\text{Fe}_{\text{dissous total}}$ (Demas *et al.*, 1986). Le bruit de fond rend difficile la détection de hauteur des pics de fluorescence, tandis que les inhibiteurs de fluorescence raccourcissent le temps de vie des espèces étudiées. Les analyses SLRT sont réalisées sur des temps dits « courts », avec un délai de $0,04 \mu\text{s}$ et une fenêtre de temps de l'ordre de $1 \mu\text{s}$. En effet, aux temps « longs » (fenêtre d'environ $1000 \mu\text{s}$), le signal obtenu est complexe à interpréter car il n'est pas caractéristique de l'uranium.

Tableau 3 : Caractéristiques, composition chimique, espèces majoritaires calculées et temps de vie mesurés des échantillons naturels et des solutions synthétiques.

| Name | [U] _{tot.diss.} (mol.L ⁻¹) | pH | [ΣCO ₃] (mol.L ⁻¹) | [Ca ²⁺] (mol.L ⁻¹) | [Na ⁺] (mol.L ⁻¹) | [NO ₃ ⁻] (mol.L ⁻¹) | I (eq.L ⁻¹) | Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) _{3(aq)} (%) | CaUO ₂ (CO ₃) ₃ ²⁻ (%) | UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻ (%) | UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻ (%) | Fluorescence lifetime <i>ns</i> |
|------------------------------------|--|-----|---|---|--|---|----------------------------|--|--|--|--|---------------------------------------|
| Uncertainties | 0.5% | 0.1 | 5% | 2% | 2% | 2% | | | | | | |
| Samples | | | | | | | | | | | | |
| PZPK-16/01/07-dig | 3.46.10 ⁻⁶ | 6.7 | 8.43.10 ⁻³ | 9.92.10 ⁻³ | 3.96.10 ⁻³ | 2.10 ⁻⁵ | 3.73.10 ⁻² | 94,9 | 2,2 | 1,3 | 0,9 | |
| EPX1-0.5m-16/01/07-dig | 2.20.10 ⁻⁶ | 7.3 | 1.17.10 ⁻² | 1.13.10 ⁻² | 3.52.10 ⁻³ | 5.10 ⁻⁵ | 4.44.10 ⁻² | 95,6 | 2,4 | 1,5 | 0,5 | |
| EPX1-0.8m-16/01/07-dig | 2.70.10 ⁻⁶ | 7.4 | 1.25.10 ⁻² | 1.12.10 ⁻² | 3.22.10 ⁻³ | 3.10 ⁻⁵ | 4.36.10 ⁻² | 96,7 | 2,2 | 1,4 | 0,2 | |
| PZPK-12/09/06-dig | 1.70.10 ⁻⁷ | 6.6 | 9.09.10 ⁻³ | 4.95.10 ⁻³ | 1.08.10 ⁻³ | 6.10 ⁻⁵ | 1.36.10 ⁻² | 94,5 | 2,5 | 1,3 | 1,5 | |
| PZPK-12/09/06-dig-U doped | 4.60.10 ⁻⁶ | - | 9.09.10 ⁻³ | 4.95.10 ⁻³ | 1.08.10 ⁻³ | 9.10 ⁻⁵ | 1.36.10 ⁻² | 94,3 | 2,5 | 1,3 | 1,5 | |
| Synthetic solutions | | | | | | | | | | | | |
| Solution A (U-Na-CO ₃) | 1.00.10 ⁻⁴ | 8.4 | 6.43.10 ⁻³ | - | 1.10.10 ⁻² | - | 8.72.10 ⁻³ | - | - | 96,8 | 3,1 | 11 |
| Solution B (U-Ca-CO ₃) | 8.26.10 ⁻⁵ | 8.1 | 8.26.10 ⁻³ | 3.05.10 ⁻³ | 8.26.10 ⁻³ | 3.05.10 ⁻³ | 1.28.10 ⁻² | 93,7 | 3,5 | 2,7 | 0,1 | 33 |

"dig" : refers to samples which organic matter has been eliminated by H₂O₂/UV digestion

II.2.f. Calculs de spéciation

La base de données thermodynamiques Minteq (PhreeqC) a été incrémentée des constantes manquantes sur la complexation de l'uranium par des ligands présents sur le site, notamment par les ions oxalate (détectés dans les eaux du site comme nous verrons plus loin en § II.3.c.A. Ions majeurs et traces) et les espèces $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{aq})}$ (Kalmykov *et al.*, 2000) et $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ (Moll *et al.*, 1997). La solubilité des phases solides liées a été prise en compte. L'impact des sulfoxyanions étant négligeable dans les conditions observées sur le site (Cf. § Annexe 2.7), ces espèces n'ont pas été prises en compte. Des corrections de force ionique ont été faites pour les analyses SLRT en utilisant l'équation de Davies. Cette base de données est transposée au logiciel Geochemist Workbench, avec lequel sont réalisés des diagrammes Eh-pH.

II.3. Résultats et discussion

II.3.a. Migration par voie dissoute ou colloïdale : filtrations et ultrafiltrations en cascade

L'uranium peut migrer sous forme dissoute mais aussi sous forme sorbée à la surface de colloïdes, particules de taille comprise entre 10^{-3} et $0,45 \mu\text{m}$ (Porcelli *et al.*, 1997). La caractérisation du type de transport de l'uranium est étudiée via des filtrations et ultrafiltrations en cascade du PZPK, réalisées sur le terrain en juillet 2005 et en février 2006, avant et après vidange. La Figure 25 montre que, quelle que soit la date de prélèvement et une vidange ayant été réalisée ou non, la concentration d'uranium dissous total est constante en fonction des seuils de filtration 3-0,2-0,1-0,01 μm à 10% près au maximum. Ceci met en évidence une migration par voie dissoute de l'uranium depuis la tourbe au PZPK.

Par ailleurs, une concentration d'uranium plus importante en hiver qu'en été est vérifiée et l'impact de la vidange, pour les filtrations en hiver, confirme bien une diminution de U après vidange due à la dilution par la nappe alluviale non contaminée (Cf. § Chapitre I).

Ces expériences ont été effectuées sur des prélèvements du PZPK car le volume nécessaire est d'environ 10 L. Or un tel volume ne peut être prélevé pour les eaux interstitielles. Bien que le piézomètre PZPK ne soit pas seulement représentatif des eaux porales de tourbe puisqu'il collecte aussi la nappe alluviale à 6 m, il est tout de même possible de conclure sur la voie de migration de U dans les eaux porales :

- La tourbe constitue l'unique terme source d'uranium (Cf. § Chapitre I), ce qui implique que si U migrerait majoritairement par voie colloïdale dans l'eau de tourbe, il en serait de même dans le PZPK et une différence significative d'uranium serait mesurée entre les différents seuils de filtration ;
- Les colloïdes d'acides humiques sont capables de complexer l'uranium à leur surface (Armands, 1967 ; Kochenov *et al.*, 1965 ; Lopatkina, 1967 ; Sheppard et Thibault, 1988 ; Zielinski et Meier, 1988). Cependant, la sorption de U^{VI} sur ces colloïdes est importante pour des pH compris entre 4 et 6 (Artinger *et al.*, 2002 ; Porcelli *et al.*, 1997) et nous verrons par la suite que le pH mesuré dans les eaux du site est neutre à alcalin ;
- Les particules d'oxyhydroxydes de fer ont aussi de fortes propriétés de sorption de U^{VI} (Barnett *et al.*, 2000 ; Bruno *et al.*, 1995 ; Waite *et al.*, 1994). Leur formation est favorisée en hiver lorsque les conditions sont oxydantes. La série de filtrations et ultrafiltrations réalisée à cette période n'a pas montré d'influence de la fraction particulaire sur l'uranium. De plus, la sorption de U^{VI} sur les oxyhydroxydes de fer peut être inhibée, à des pH proches de la neutralité, par la présence simultanée d'ions calcium et carbonate (Fox, *et al.*, 2006), ions majeurs des eaux du site. En effet, comme nous le verrons plus loin, ces conditions favorisent la formation du complexe $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$,

espèce peu encline à la sorption sur les oxyhydroxydes de fer du fait que Ca^{2+} est déjà lié aux deux atomes d'oxygène des ions carbonate (Bernhard *et al.*, 2001).

L'uranium migre donc sous forme dissoute dans la tourbe et au PZPK. C'est pourquoi, l'analyse de l'uranium sera axée sur la fraction dissoute et la chimie de l'eau sera suivie par la suite.

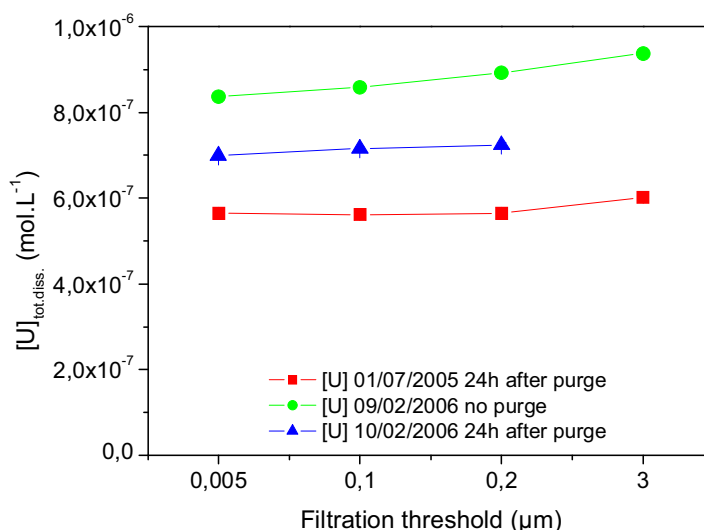


Figure 25 : Concentration d'uranium dissous total au PZPK en fonction du seuil de filtration.

II.3.b. Uranium dissous total

La Figure 26 présente les teneurs d'uranium en fonction du temps dans les eaux de tourbe, au PZPK et au PZVP. De fortes concentrations sont mesurées dans les eaux de tourbe au-dessus de 1 m avec des valeurs variant entre $4 \cdot 10^{-7}$ et $7 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹. En revanche, de très faibles teneurs d'uranium sont mesurées dans les eaux de tourbe en-dessous de 1 m où les valeurs sont de l'ordre de 10^{-9} mol.L⁻¹. La nappe alluviale contient aussi très peu d'uranium avec des concentrations du même ordre de grandeur que les eaux de tourbe en-dessous de 1 m. Quant au piézomètre PZPK, mélange d'eau de tourbe et de nappe alluviale, il contient des teneurs d'uranium intermédiaires avec des variations comprises entre $5 \cdot 10^{-8}$ et $3,5 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹.

Comme mentionné au § II.1. Introduction, des variations saisonnières sont observées au PZPK, mais aussi dans les eaux de tourbe au-dessus de 1 m. L'uranium dissous au PZPK augmente chaque hiver depuis le début du suivi dans les années 1990 (Cf. § Chapitre I). Durant les périodes janvier-juillet en 2006 et 2007, des concentrations du même ordre de grandeur et des variations parallèles sont observées pour l'uranium au PZPK et dans l'eau de tourbe à 0,5 et 0,8 m. En effet, dans ces deux types d'eau, la concentration d'uranium diminue depuis l'hiver jusqu'à l'été. En revanche, durant les périodes septembre-décembre 2005 et 2006, des variations non similaires sont observées. L'uranium dissous augmente au PZPK alors qu'il diminue dans l'eau de tourbe à 0,5 et 0,8 m.

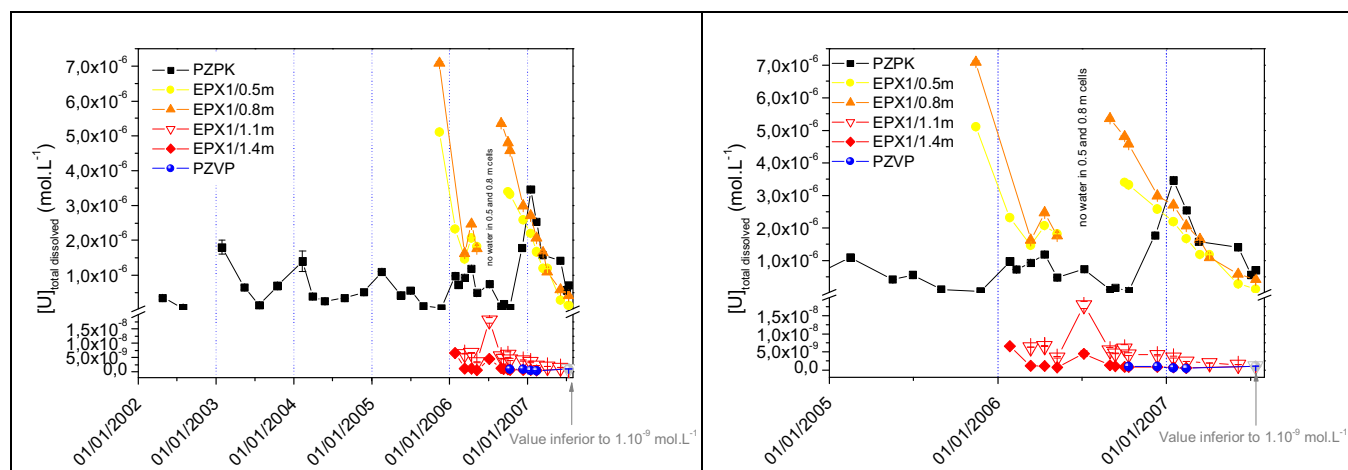


Figure 26 : Concentration d'uranium total dissous en fonction du temps dans les eaux porales (notées EPX1), au PZPK et PZVP (nappe alluviale).

Concernant les variations d'uranium, nous retiendrons les points suivants :

- De fortes concentrations d'U dissous sont mesurées dans les eaux de tourbe à 0,5-0,8 m et au PZPK ;
- Il y a très peu d'uranium dissous dans les eaux de tourbe à 1,1-1,4 m et dans la nappe alluviale ;
- L'uranium dissous au PZPK varie avec des maxima en hiver, alors que dans les eaux de tourbe à 0,5-0,8 m, il varie avec pics en automne ;
- Ces derniers points de prélèvements présentent toutefois des variations identiques et des concentrations proches de l'hiver à l'été. Les pics hivernaux d'U au PZPK proviennent des eaux de tourbe au-dessus de 1 m qui sont riches en U.

Afin de déterminer les paramètres influençant les variations saisonnières et spatiales d'uranium dans la tourbe, la chimie de ces eaux est étudiée, ainsi que celle du piézomètre PZPK et de la nappe alluviale.

II.3.c. Chimie de l'eau

La nappe alluviale (PZVP) est bicarbonate calcique (substratum marno-calcaire), tandis que les eaux de tourbe et le PZPK sont bicarbonates calciques, sulfatées et riches en ions oxalate. Nous verrons que la chimie de la nappe alluviale est constante, alors que celle des eaux de tourbe est très variable dans le temps et avec la profondeur. Le PZPK, alimenté par ces deux nappes d'eau, a une chimie proche de celle des eaux de tourbe. Cette partie traitera des paramètres physico-chimiques, qui seront confrontés à la pluviométrie efficace de la région, et des teneurs en ions majeurs dans les eaux du site.

II.3.c.A. Paramètres physico-chimiques

Les variations de température, de conductivité électrique et d'oxygène dissous sont représentées en Figure 27. La température dans les eaux de tourbe, mesurée *ex situ*, est constante quelle que soit la profondeur mais varie dans le temps. L'amplitude de variation est importante avec 6°C en hiver et 23°C en été. En effet, ces eaux sont proches de la surface et donc sensibles aux variations thermiques atmosphériques. En outre, la mesure ayant été réalisée *ex situ*, un artefact de mesure est possible (la température atmosphérique relevée en hiver était de 3°C et en été 27°C). La nappe alluviale, située à 6 m de profondeur, présente une température quasiment constante de 16°C en moyenne. La température au PZPK varie entre les valeurs de la nappe alluviale et des eaux de tourbe, avec des minima en hiver et maxima en été.

La Figure 27 montre que la conductivité et la concentration d'oxygène dissous de la nappe alluviale et du PZPK sont maximales en hiver (à l'exception de la mesure de conductivité de septembre 2006 au PZPK, qui a été réalisée pendant une période pluvieuse). Le dernier pic de conductivité mesuré montre qu'elle est plus importante au PZPK que dans la nappe alluviale. La conductivité étant proportionnelle à la concentration des ions en solution, ces pics illustrent une augmentation de la concentration des ions majeurs en hiver. Ceci peut traduire une reprise des processus d'altération et de redissolution des minéraux. Notons que le pic le plus important de conductivité est observé à l'hiver suivant l'épisode caniculaire de l'été 2003. Les maxima d'O₂ dissous sont de l'ordre de 11,5 mg.L⁻¹, ce qui équivaut à la teneur dans une eau à 9°C (température mesurée en hiver) à l'équilibre avec l'oxygène atmosphérique¹⁴.

¹⁴ Cette valeur est calculée à partir de l'algorithme de Benson et Krause (1984) avec une pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère de 0,2 atm (Cf. § Annexe 2.8).

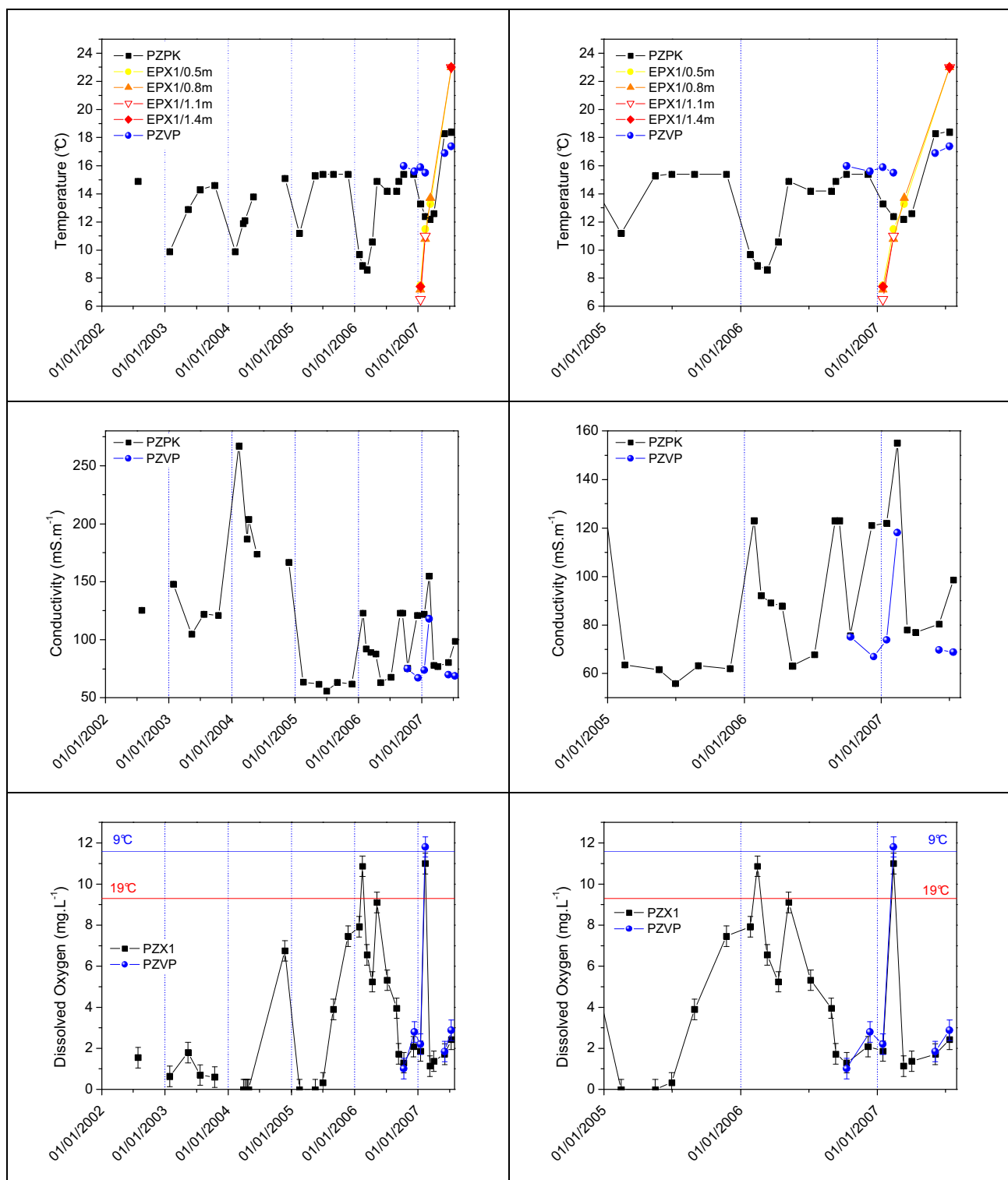


Figure 27 : Température mesurée *in situ* au PZPK, au PZVP, et *ex situ* dans les eaux porales (notées EPX1), conductivité et oxygène dissous au PZPK et PZVP en fonction du temps. Pour O₂ dissous, la solubilité à l'équilibre avec O_{2(g)} atmosphérique est représentée à 9 et 19°C (valeurs minimale et maximale au PZPK).

Les résultats du suivi du pH et Eh sont présentés sur la Figure 28. Les eaux de tourbe sont neutres à alcalines, tandis que le PZPK est proche de la neutralité. Des variations parallèles sans cyclicité particulière sont observées dans ces eaux. Le pH dans la nappe alluviale varie entre 6,1 et 8,8.

Le Eh mesuré dans les eaux de tourbe est constant avec la profondeur, et est oxydant en hiver et légèrement réducteur en été. Chaque prélèvement d'eau réductrice était systématiquement accompagné d'une odeur typique de $H_2S_{(g)}$. Le PZPK présente des valeurs de Eh comprises entre celles de la nappe alluviale et des eaux de tourbe, avec des conditions oxydantes en hiver et réductrices en été. La nappe alluviale est toujours réductrice bien que son Eh varie avec un maximum en hiver. Notons que les premières mesures dans les eaux porales profondes, réalisées en hiver, peuvent être entachées d'une erreur. En effet, le mode opératoire étant en cours de mise en place lors de ces mesures, il est possible que les prélèvements aient été oxydés (inertage préalable de la cellule de mesure à l'argon insuffisant) et que les valeurs de Eh aient été surestimées. Cette hypothèse sera privilégiée pour la suite de cette étude en raison des nombreuses particules de pyrite framboïdale observées par MEB dans les échantillons de tourbe prélevés en hiver en-dessous de 1 m (Cf. Chapitre I). En effet, leur présence est indicatrice de conditions fortement réductrices.

La pluviométrie efficace trimestrielle de la région (Météo France) est corrélée à la conductivité, au potentiel redox et, de façon moins évidente, à O_2 dissous. Ceci met en évidence des processus de dissolution et/ou de transport qui se produisent en hiver lorsque l'apport de pluie (oxique et oxydante) à la tourbe est maximal, induisant une perturbation oxydante.

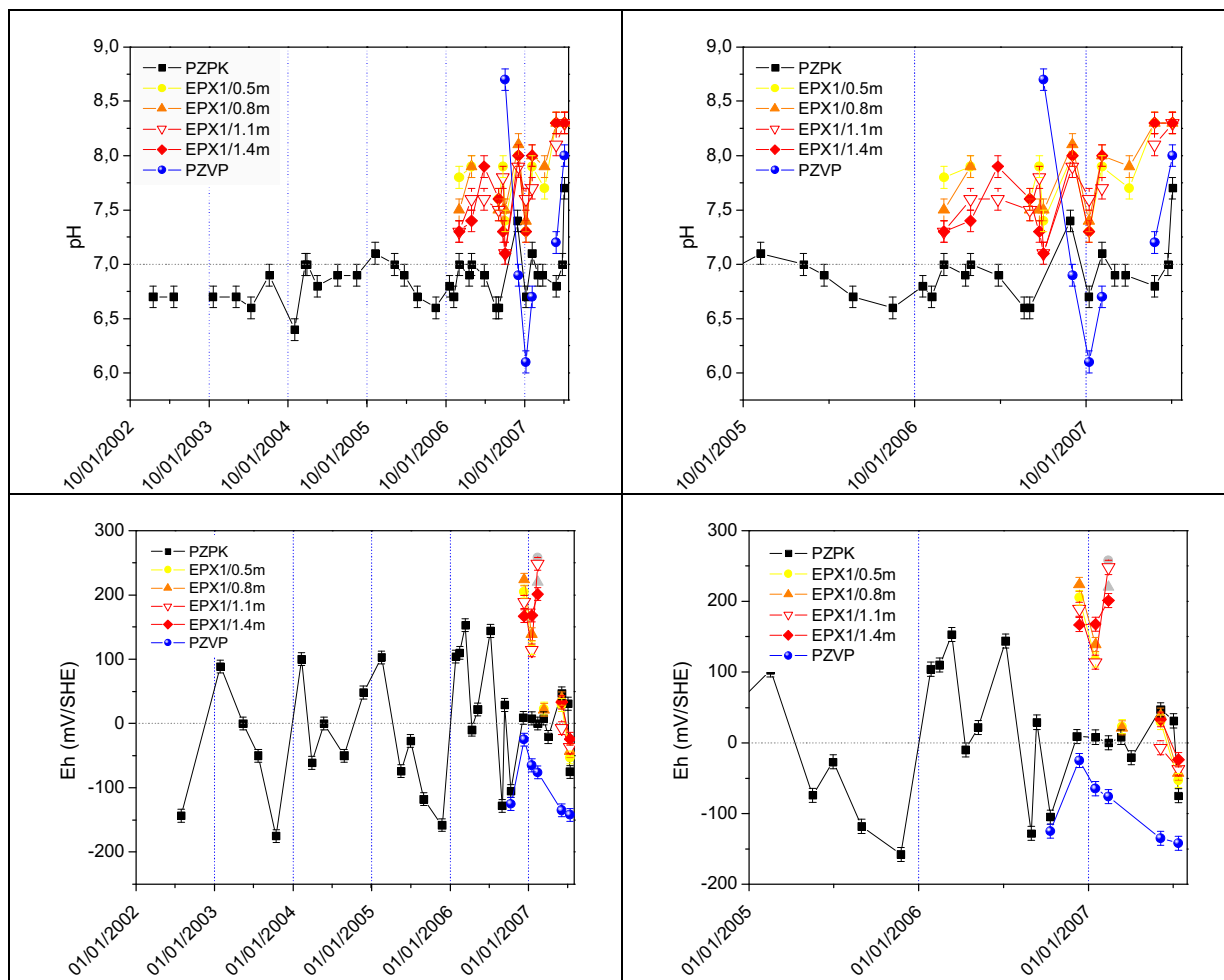


Figure 28 : Valeurs de pH et Eh en fonction du temps. Les mesures sont effectuées *in situ* au PZPK et *ex situ* dans les eaux porales EPX1 prélevées à différentes profondeurs.

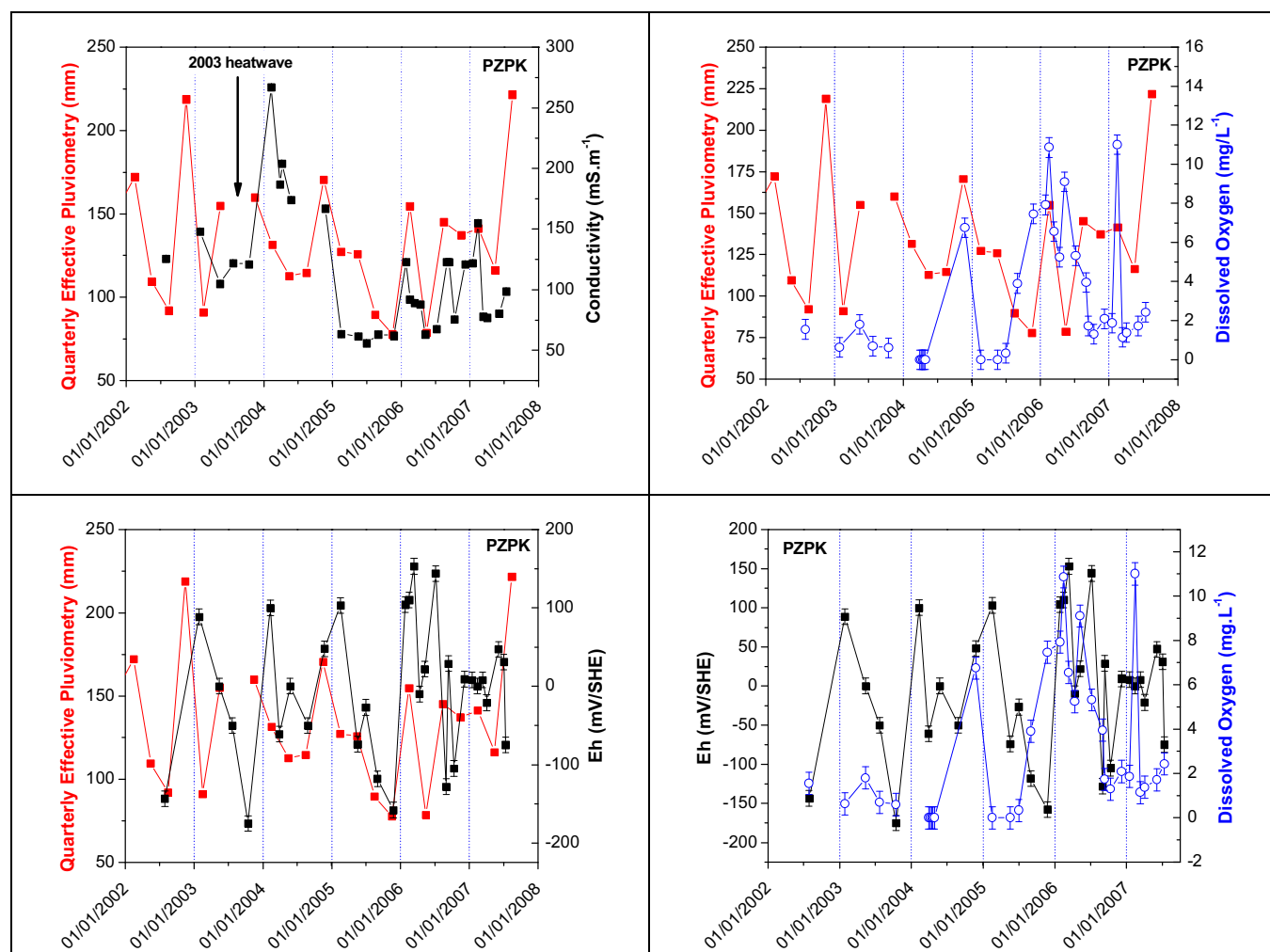


Figure 29 : Pluviométrie efficace trimestrielle de la région superposée à la conductivité, O₂ dissous et Eh au PZPK en fonction du temps. Eh superposé à O₂ dissous au PZPK en fonction du temps.

II.3.c.A. Ions majeurs et traces

Les différentes eaux étudiées sont caractérisées par des teneurs importantes en Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ et C₂O₄²⁻. Les résultats sont présentés réservoir par réservoir en Figure 30 et Figure 31. Trois comportements distincts sont observés en fonction de la profondeur.

Au-dessus de 1 m (EPX1-0.5m et EPX1-0.8m), les teneurs en Ca²⁺, C₂O₄²⁻ et SO₄²⁻ varient de manière saisonnière avec des maxima en hiver. Les concentrations en Ca²⁺, C₂O₄²⁻ et SO₄²⁻ sont respectivement de l'ordre de $1,2 \cdot 10^{-2}$, $7 \cdot 10^{-3}$ et $6 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ en hiver contre $8 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-3} mol.L⁻¹ en été. Notons que le pic de [C₂O₄²⁻]_{tot} à l'automne 2006 intervient juste après une période d'assèchement des cellules poreuses à 0,5 et 0,8 m et serait ainsi inhérent à une surconcentration par évaporation. Les teneurs en Cl⁻ varient également dans le temps mais sont cette fois-ci maximales en été : elles sont de l'ordre de $1,6 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ en été contre $7 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ en hiver. Notons que les variations de [SO₄²⁻] sont corrélées à celles des conditions redox qui sont oxydantes en été et réductrices en hiver. Ce point est illustré également par les évolutions des éléments en trace que sont le fer et l'uranium. Les variations de teneurs en U sont parallèles à

celles des ions SO_4^{2-} et anticorrélées à celles en fer. Des valeurs maximales de $[\text{Fe}]_{\text{tot.diss.}}$ de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ sont observées en été à mesure que les potentiels redox mesurés deviennent plus réducteurs. En effet, le fer est plus soluble sous la forme Fe^{II} , favorisé en conditions réductrices, que sous la forme Fe^{III} qui précipite rapidement formant des oxyhydroxydes de fer.

Les eaux de tourbe en-dessous de 1 m (EPX1-1.1 et EPX1-1.4m) présentent des teneurs en Ca^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et CIT légèrement moins concentrées et sans variation saisonnière apparente ($[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ et CIT respectivement de l'ordre de $7,5 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-3}$ et $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Le même comportement est observé pour les ions SO_4^{2-} , avec une teneur moyenne de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les teneurs en U et Fe sont très faibles (respectivement de l'ordre de 10^{-9} et $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) et ne présentent pas de variation cyclique. Quelques valeurs erratiques en fer (autour de $2 \mu\text{mol.L}^{-1}$) sont observées à 1,4 m sans cyclicité apparente. A l'instar des eaux porales à 0,5 et 0,8m, les valeurs mesurées de Eh en-dessous de 1 m semblent indiquer des variations de conditions d'oxydo-réduction. Toutefois, comme nous l'avons vu précédemment, les Eh mesurés en hiver ne sont probablement pas représentatifs des conditions réelles *in situ*. Ces valeurs mesurées sont tout de même utilisées pour les calculs de spéciation de U et seront discutées plus loin.

La nappe alluviale (PZVP) présente des teneurs de Ca^{2+} ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et SO_4^{2-} ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) relativement stables dans le temps et plus faibles que dans les autres eaux du site. Le Eh mesuré *in situ* est toujours réducteur (-150mV/ENH) et les teneurs en U sont faibles, de l'ordre de $10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$. Les concentrations en fer sont élevées et sont comprises entre 4 et $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Enfin, le PZPK présente des concentrations proches de celles des eaux de tourbe au-dessus de 1 m en hiver et proches de celles de la nappe alluviale en été. Pour autant les concentrations sont plus faibles que dans les eaux de tourbe, puisque nous avons vu précédemment que les eaux du PZPK résultent d'un mélange entre les eaux de tourbe et la nappe alluviale. La cyclicité de tous les paramètres cités précédemment est bien observée. Notamment, les teneurs de SO_4^{2-} et U sont maximales en hiver et corrélées à des conditions oxydantes, illustrées également par des concentrations en fer plus faibles. La Figure 32 montre bien l'anticorrélation entre le fer et U qui présentent des solubilités différentes en fonction des conditions d'oxydoréduction.

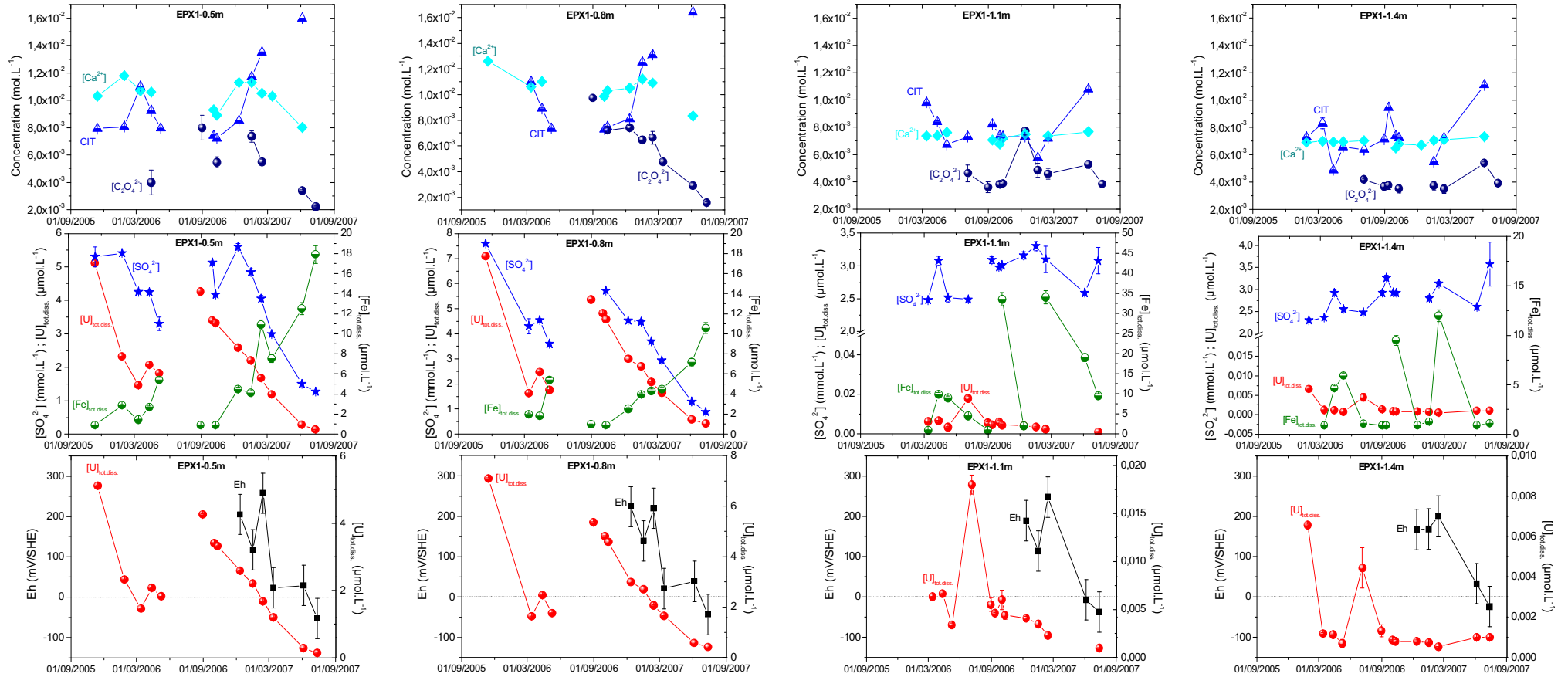


Figure 30 : CIT, $[C_2O_4^{2-}]_{tot.}$, $[Ca^{2+}]$, $[U]_{tot.diss.}$, $[Fe]_{tot.diss.}$, $[SO_4^{2-}]$ et Eh dans les eaux de tourbe à 0,5, 0,8, 1,1 et 1,4 m de profondeur.

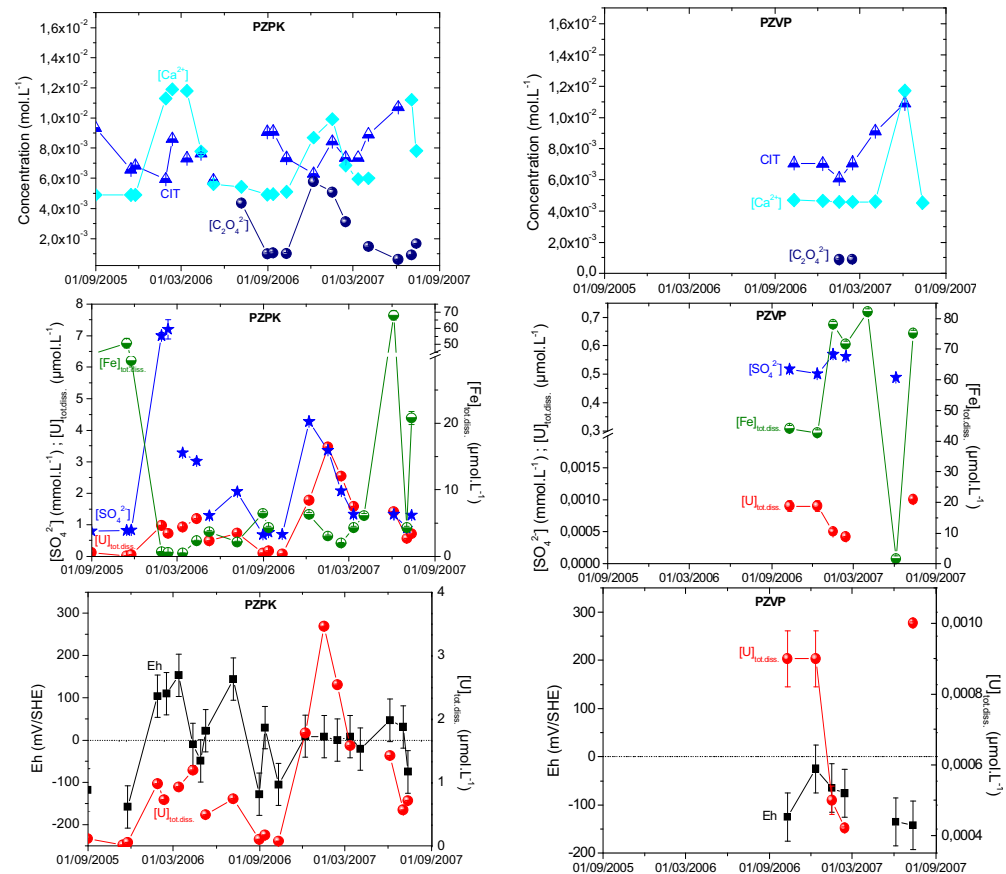


Figure 31 : CIT, [C₂O₄²⁻]_{tot.}, [Ca²⁺], [U]_{tot.diss.}, [Fe]_{tot.diss.}, [SO₄²⁻] et Eh au PZPK et PZVP.

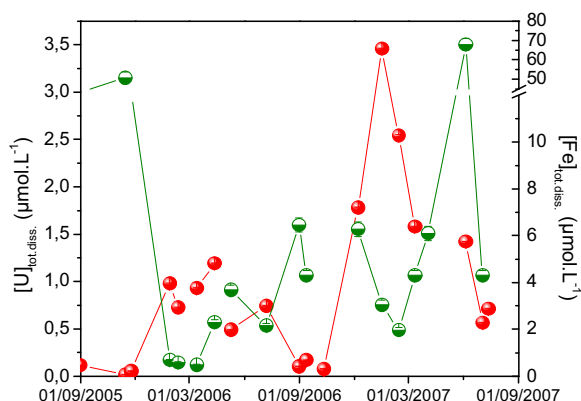


Figure 32 : $[U]_{\text{tot,diss}}$ et $[Fe]_{\text{tot,diss}}$ au PZPK.

L'alcalinité, définie par l'Equation 1, représente en majorité les termes $[HCO_3^-]$ et $[C_2O_4^{2-}]$ d'après leur forte concentration ainsi que les conditions de pH et Eh. Elle est supérieure au CIT (Cf. Figure 33), indiquant :

- une contribution non négligeable de $C_2O_4^{2-}$ (dont la concentration diminue pourtant en été¹⁵) ;
- probablement de sulfoxyanions¹⁶ (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) ;
- et des ions sulfure détectés en été¹⁷ (forte odeur de $H_2S_{(g)}$).

En été, la production de sulfure et du CIT, est corrélée à une diminution significative de $[SO_4^{2-}]$ et $[C_2O_4^{2-}]_{\text{tot}}$. Ces observations sont typiques d'une activité bactérienne sulfato-réductrice en été alimentée par une source de carbone de type $C_2O_4^{2-}$.

Suite à des interférences analytiques dans le dosage direct de $C_2O_4^{2-}$ par chromatographie ionique, le COT est utilisé pour quantifier cette espèce puisqu'elle est la seule source de C organique dans les eaux du site.

¹⁵ La contribution de $[C_2O_4^{2-}]$ ne peut être totalement déduite de la mesure de l'alcalinité car cette dernière est effectuée par titrage jusqu'à pH 4 (méthode de Gran) alors que le pKa de $HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$ est de 3,81 (Handbook of Chemistry and Physics, 2003-2004).

¹⁶ Des dosages de SO_4^{2-} avant et après oxydation au peroxyde d'hydrogène ont permis d'estimer la teneur globale en sulfoxyanions (SO_3^{2-} et $S_2O_3^{2-}$) à $2 \cdot 10^{-5}$ à l'été 2002 et $2 \cdot 10^{-4}$ moles de soufre.L⁻¹ à l'été 2003 au PZPK.

¹⁷ Le dosage des ions HS^- au PZPK a été réalisé sur le terrain par une méthode électrochimique (électrode sélective ISE25S Radiometer Analytical # E41M016) et colorimétrique (kit Sulfure-Bleu de méthylène VWR #.80314044). Ces deux dosages effectués à l'été 2006 n'ont pas permis de doser les ions sulfure probablement en raison d'interférence avec le fer dissous total en solution et d'autres cations qui sont susceptibles de précipiter avec HS^- , mais aussi à cause du pH neutre proche de pKa (H_2S/HS^-) favorisant le dégazage des ions sulfure sous forme de $H_2S_{(g)}$. En effet, une concentration de $H_2S_{(aq)}$ de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ par exemple, nécessiterait une pression partielle dans l'atmosphère de $H_2S_{(g)}$ de 0,2 atm pour être stable.

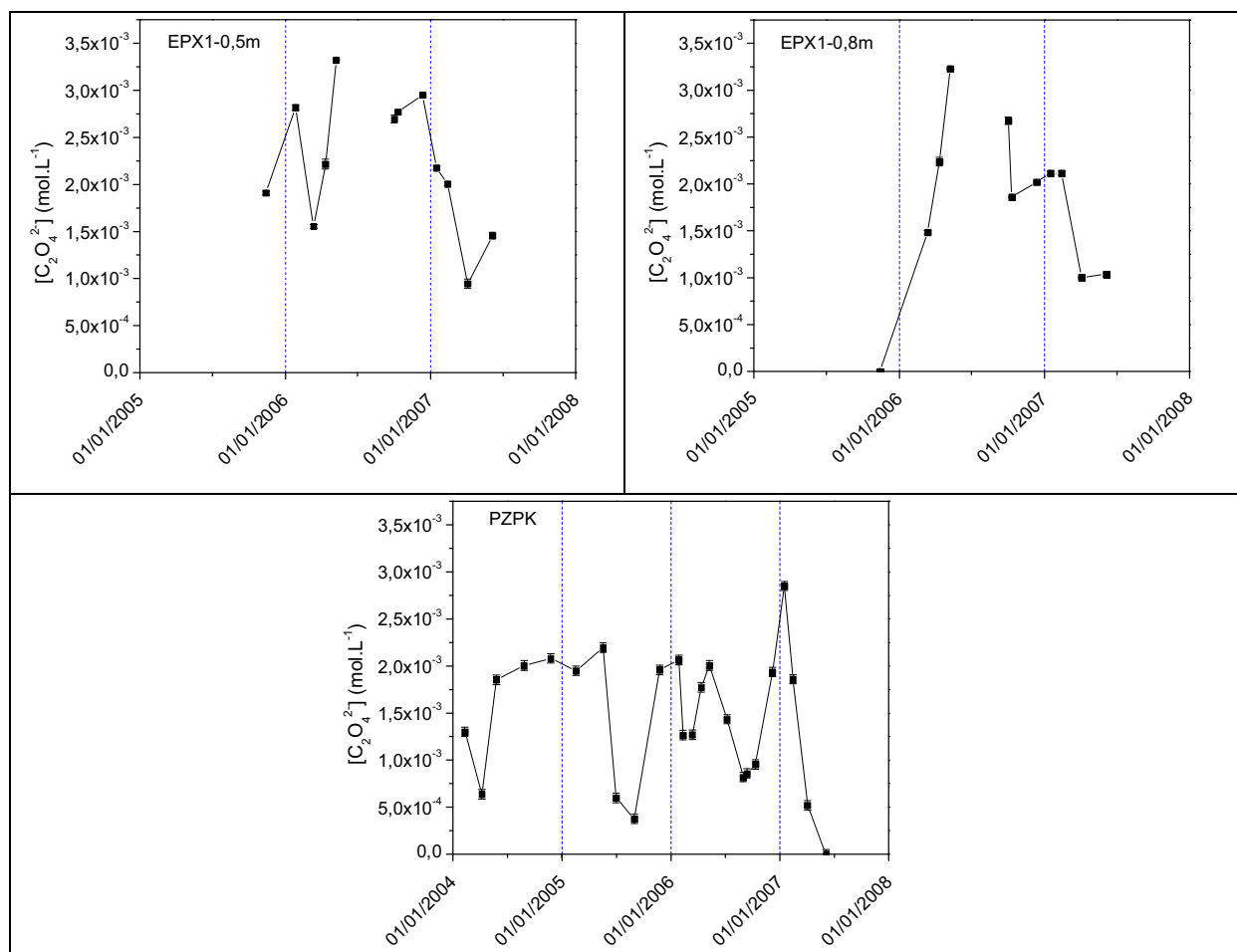


Figure 33 : Teneurs en ions oxalate déterminées par le TOC.

Pour résumer le suivi de la chimie des eaux, nous retiendrons les points suivants :

- La communication du PZPK avec la nappe alluviale et les eaux de tourbe est confirmée par le suivi des variables physico-chimiques (température, conductivité électrique, oxygène dissous, Eh) ;
- Les eaux de tourbe et du PZPK sont bicarbonatées, calciques, sulfatées et riches en ions oxalate ;
- La nappe alluviale est bicarbonatée calcique, et présente une composition chimique stable dans le temps ;
- Les eaux de tourbe au-dessus de 1 m et au PZPK présentent des teneurs en ions majeurs variant de façon saisonnière. Les teneurs de $[Fe]_{tot.diss.}$ varient en anti-corrélation avec $[U]_{tot.diss.}$. En effet, les concentrations de fer augmentent en été lorsque les valeurs de Eh mesurées deviennent plus réductrices ;
- En hiver, les eaux porales au-dessus de 1 m sont oxydantes principalement par un apport d'eau de pluie plus important. Ceci favorise la dissolution des phases minérales sensibles aux conditions redox et une reprise des transferts tourbe-PZPK ;

- En été, elles deviennent réductrices et montrent des indices d'une activité bactérienne sulfato-réductrice. Le carbone organique ($C_2O_4^{2-}$) et SO_4^{2-} sont consommés, tandis que le CIT augmente. Ce phénomène sera traité par la suite.

Après le suivi des variations de la chimie des eaux du site, le prochain paragraphe traitera les équilibres de solubilité des phases minérales susceptibles de contrôler la chimie des eaux.

II.3.d. Equilibres de solubilité

Comme l'ont montré les caractérisations MEB et DRX au Chapitre I, la tourbe est riche en calcite ($CaCO_{3(s)}$), weddellite ($CaC_2O_4 \cdot 2H_2O_{(s)}$) et pyrite framboïdale avec de traces de barytine, gypse et quartz. Ainsi, les indices de saturation vis-à-vis de ces phases seront calculés.

II.3.d.A. Phases solides calciques

D'après les indices de saturation de $CaCO_{3(s)}$ en fonction du temps en Figure 34, toutes les eaux du site sont sous-saturées vis-à-vis de la calcite en hiver et deviennent proches de l'équilibre ou sursaturées en été.

La spéciation de Ca^{2+} dans les eaux de tourbe au-dessus de 1 m (Cf. Figure 34) montre que les pics de $[Ca^{2+}]$ observés en hiver sont liés à l'augmentation de $[C_2O_4^{2-}]$ et $[SO_4^{2-}]$ qui sont des ligands puissants de Ca^{2+} et entraînent ainsi une solubilité plus élevée de la calcite. Les mêmes tendances sont observées pour les autres points de prélèvement mais de manière moins marquée.

La tourbe à 0,5 m contient une couche de craie blanche, constituée de nodules de calcite (Cf. § Chapitre I). Notons que ce niveau correspond au battement de la nappe d'eau de tourbe. La pression partielle de $CO_{2(g)}$ (notée pCO_2) calculée dans les eaux de tourbe est relativement stable dans le temps et avec la profondeur. Une valeur de $10^{-2,0}$ atm est calculée en hiver et $10^{-2,3}$ en été. Bien que le CIT augmente de façon importante en été, la pCO_2 varie peu car elle est compensée par une augmentation du pH (de l'ordre d'une unité). Les nodules de $CaCO_{3(s)}$ présents qu'à 0,5 m sont ainsi probablement liés aux cycles de saturation et dessaturation de la tourbe à ce niveau, les concentrations en Ca^{2+} atteignant alors par évaporation la solubilité de la calcite.

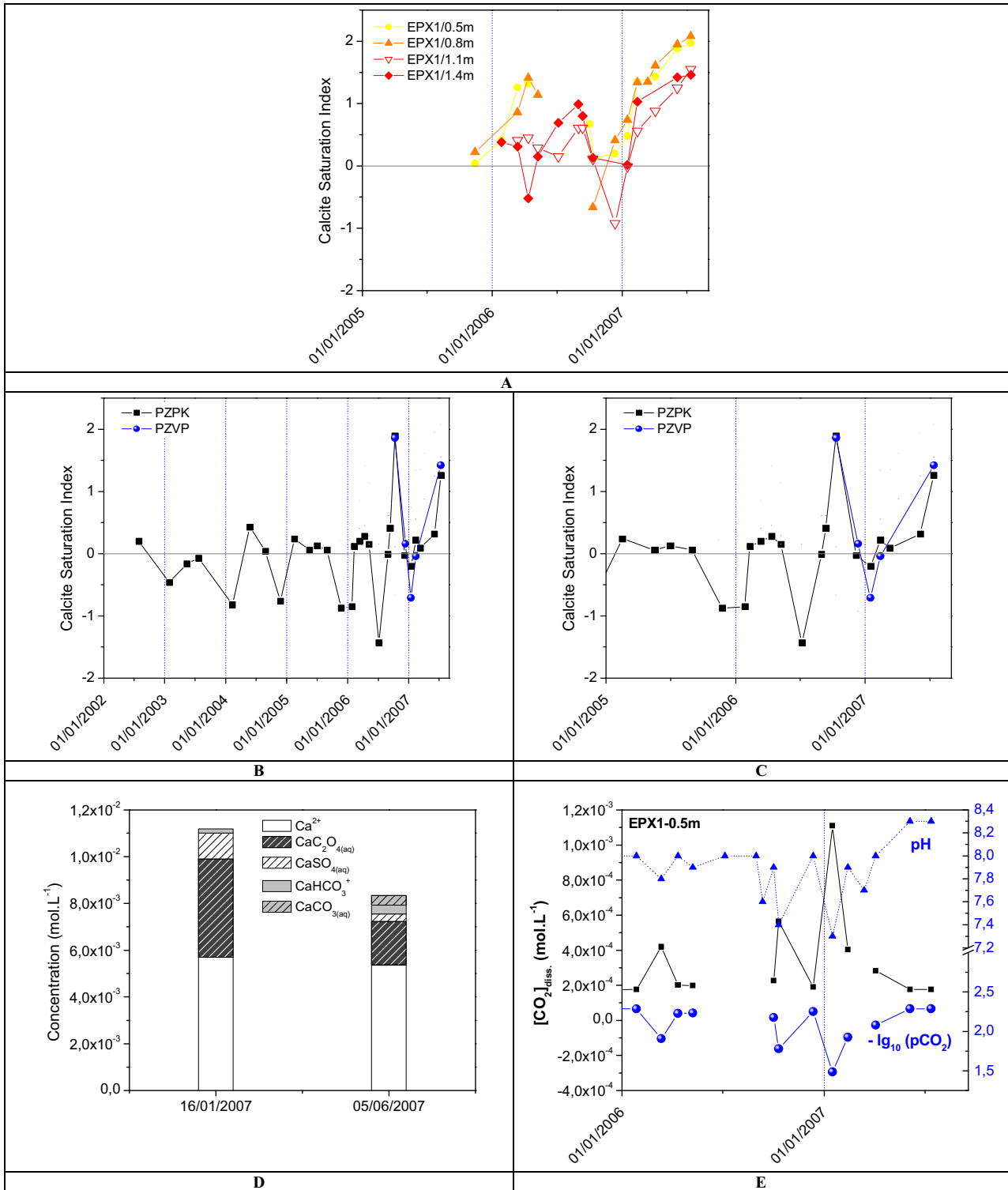


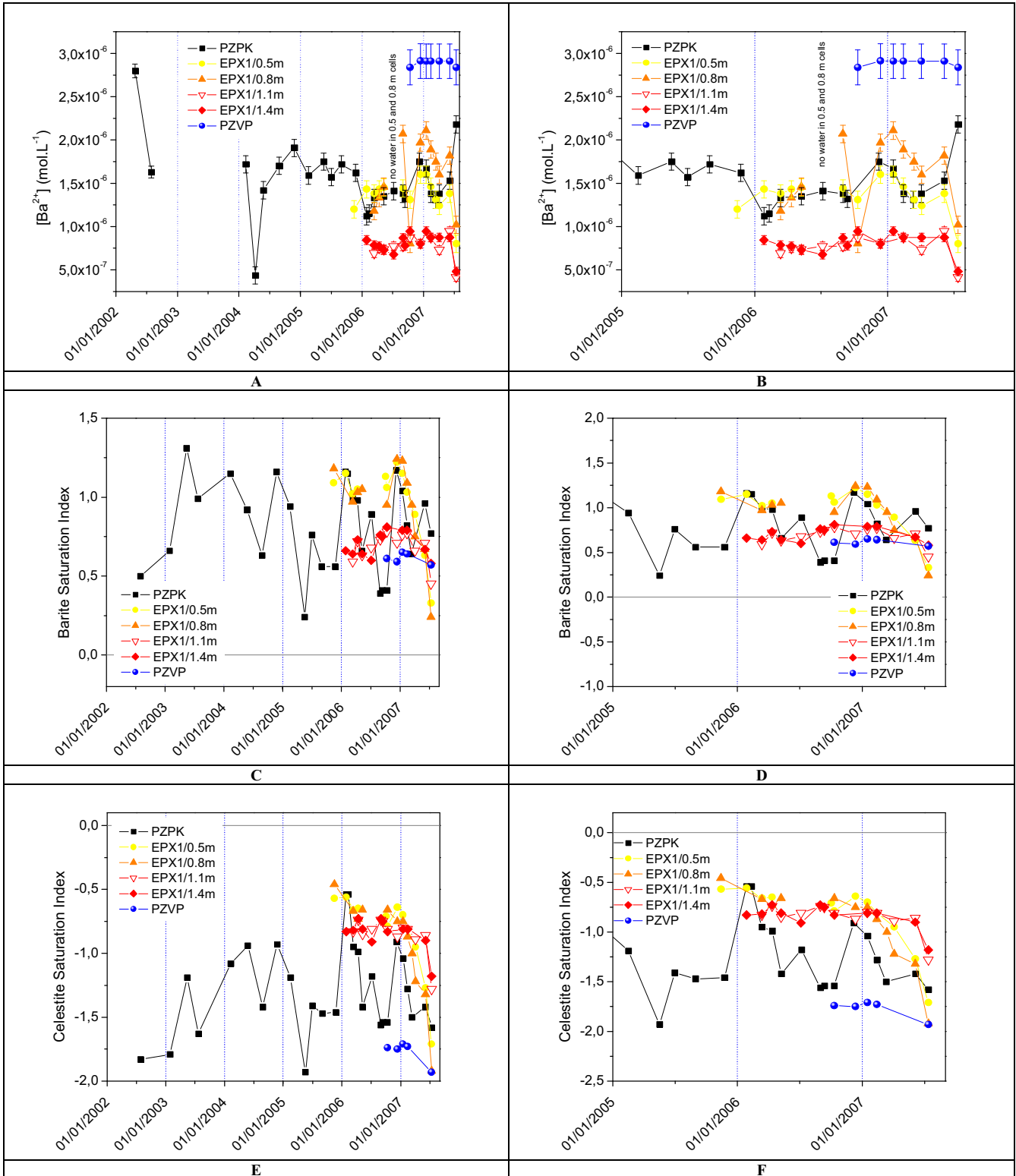
Figure 34 : Indices de saturation de la calcite en fonction du temps dans les eaux de tourbe (notées EPX1 ; A), au PZPK et PZVP (B et C) comparés à la spéciation du Ca²⁺_{total} (D), au pH et à la pression partielle de CO_{2(g)} (E) dans les eaux de tourbe au-dessus de 1 m en hiver et en été.

Les indices de saturation de la weddellite montrent que toutes les eaux du site sont sursaturées (entre 2 et 2,8), en particulier les eaux de tourbe. Les maxima d'indices de saturation correspondent aux pics de $[Ca^{2+}]$ hivernaux. L'équilibre n'étant pas vérifié, il est possible que les ions oxalate soient produits en continu dans la tourbe. En effet, de nombreuses études reportent la production d'acide oxalique par plusieurs types de plantes (exsudats racinaires), d'algues et de champignons (Asea *et al.*, 1988 ; Cunningham et Kuiack, 1992 ; Gharieb *et al.*, 1998 ; Lapeyrie *et al.*, 1991 ; Sahin, 2003). Kolo et Claeys (2005) ont montré que les oxalates de calcium pouvaient se former à la surface des hyphes (filaments constituant le mycélium). Griffin *et al.* (1984) ont montré que dans des tourbes calciques, la weddellite est présente en grande quantité et peut constituer le composé majoritaire des cendres résiduelles. D'autre part, les ions oxalate peuvent être consommés par de nombreuses bactéries, dont certaines sulfato-réductrices (*Desulfovibrio vulgaris oxamicus* ; Sahin, 2003). Nous verrons par la suite l'importance de l'activité bactérienne sulfato-réductrice dans la régulation de la chimie de l'eau de la tourbe étudiée.

II.3.d.B. Phases solides sulfatées et ions en solution

Les concentrations de Ba^{2+} sont importantes et constantes dans la nappe alluviale (3.10^{-6} mol.L⁻¹), tandis que les eaux de tourbe en-dessous de 1 m présentent des teneurs légèrement plus faibles et constantes de l'ordre de 10^{-6} mol.L⁻¹. De même, les eaux au-dessus de 1 m, ainsi que le PZPK, ont des concentrations relativement faibles mais variables (Cf. Figure 35). Les eaux du site sont toutes légèrement sursaturées par rapport à la barytine ($BaSO_{4(s)}$) avec des indices de saturation identiques de l'ordre de 1. Les teneurs plus importantes en Ba^{2+} observées dans la nappe alluviale sont compensées par des concentrations en SO_4^{2-} moins importantes que dans les autres eaux du site.

La Figure 35 montre également que les eaux du site sont toutes sous-saturées vis-à-vis du gypse ($CaSO_4.2H_2O_{(s)}$). Il en est de même pour la célestine ($SrSO_{4(s)}$) avec des indices compris entre -2 et -0,5. Toutefois, les eaux de tourbe au-dessus de 1 m se rapprochent de l'équilibre du gypse en hiver et de la barytine en été. Ces indices de saturation mettent en évidence la dissolution des nombreuses particules de barytine détectées dans la tourbe.



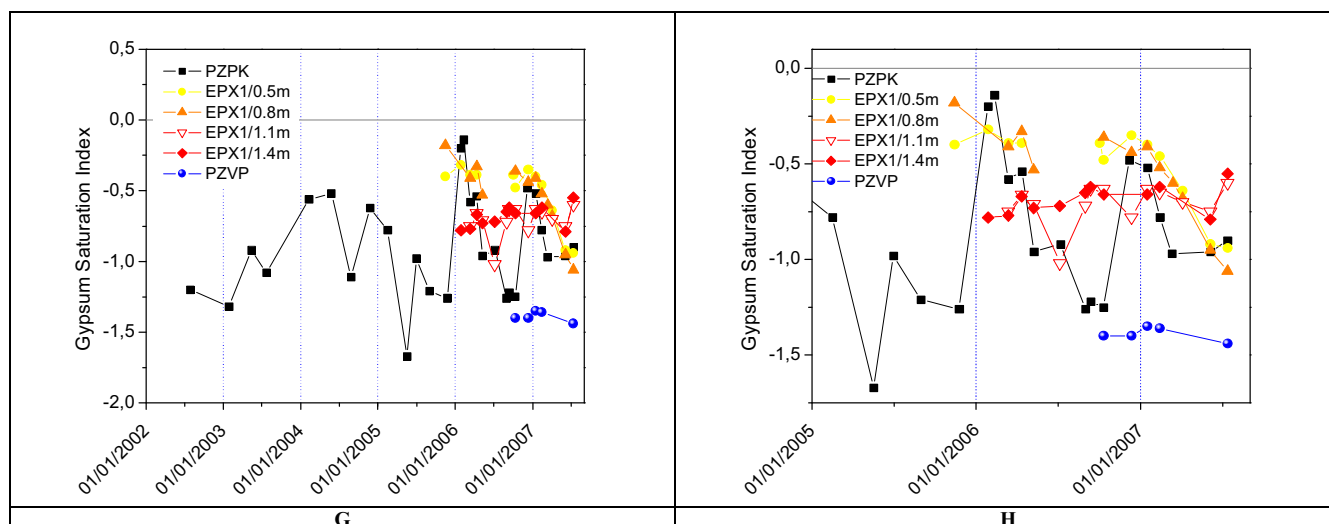
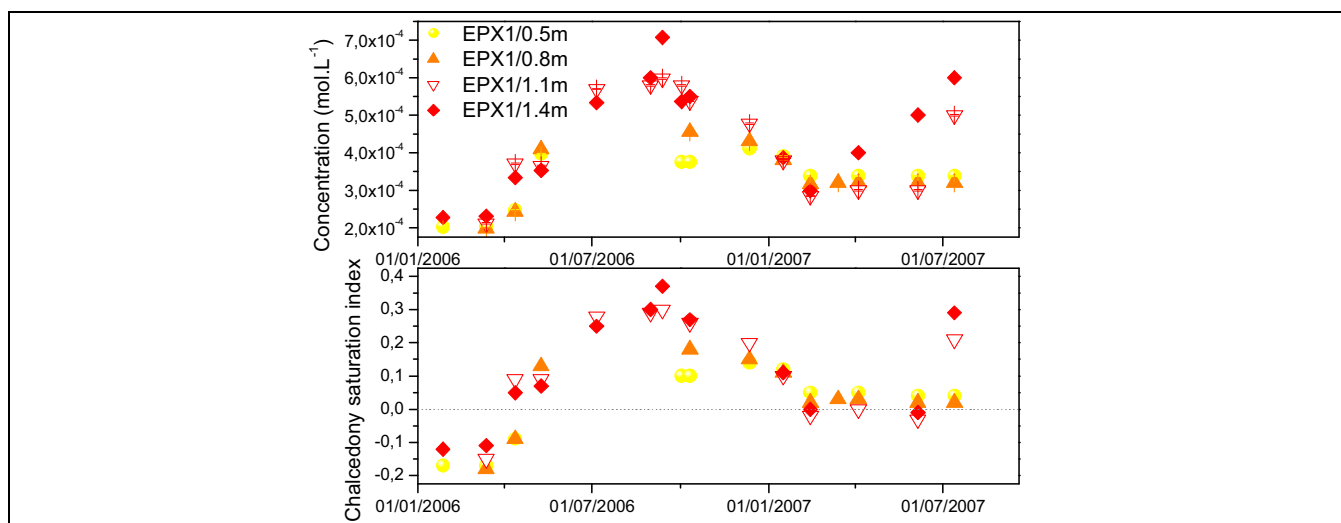


Figure 35 : $[Ba^{2+}]$ (A, B), et indices de saturation du gypse (C, D), de la barytine (E, F) et célestine (G, H) en fonction du temps dans les différents points de prélèvement.

II.3.d.C. Phases solides silicatées et ions en solution

Les valeurs de $[Si]_{tot,diss.}$ sont équivalentes dans tous les points de prélèvement et augmentent chaque été (Cf. Figure 36). Les calculs d'indices de saturation montrent que les eaux de tourbe et de la nappe alluviale sont équilibrées vis-à-vis de la calcédoine ($SiO_{2(s)}$) et légèrement sursaturées par rapport au quartz ($SiO_{2(s)}$).

Les variations de température, entre l'hiver et l'été (de 10 à 25°C), induisent au maximum une augmentation de la solubilité de la calcédoine de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en été. Or une amplitude de variation de $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ est mesurée. L'activité bactérienne sulfato-réductrice, détaillée plus loin, est susceptible de faire augmenter localement le pH et donc de favoriser la dissolution des phases solides silicatées. En effet, la possibilité de variations locales de pH liées à l'activité bactérienne est mentionnée par Birnbaum et Wireman (1985).



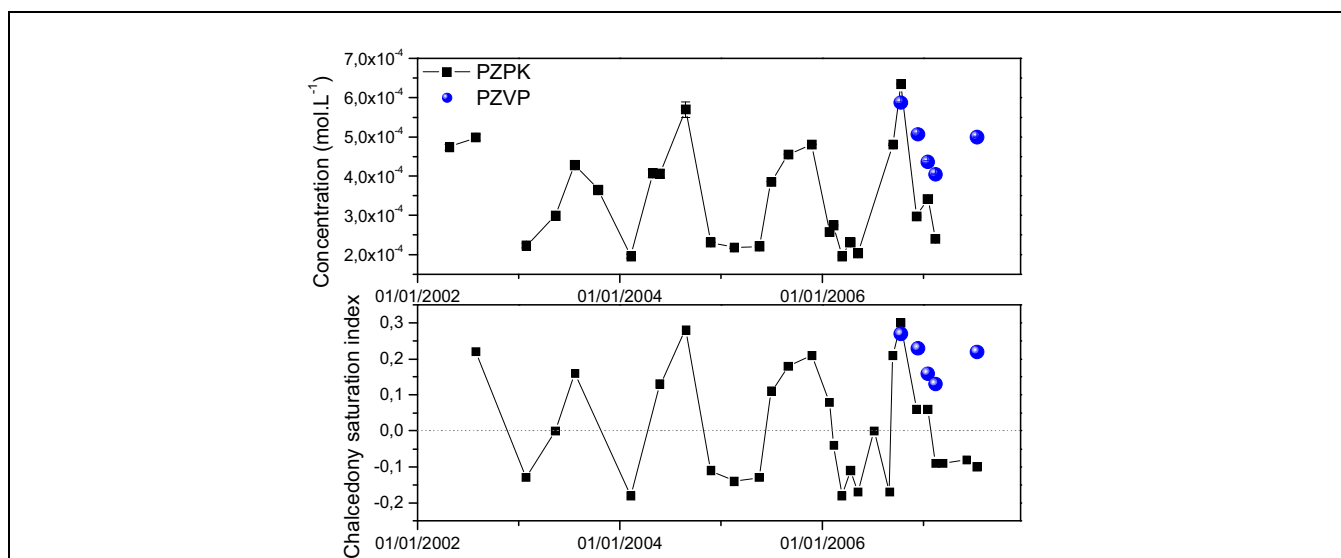


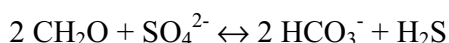
Figure 36 : $[\text{Si}]_{\text{tot. diss.}}$ et indices de saturation de la calcédoine en fonction du temps dans les eaux de tourbe (notées EPX1), au PZPK et PZVP.

II.3.e. Influence de l'activité bactérienne

Comme nous venons de le voir, les ions majeurs, à savoir Ca^{2+} , le CIT, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et SO_4^{2-} , varient de façon significative et avec une cyclicité saisonnière. D'après les indices de saturation des phases solides correspondantes, de telles variations de concentrations ne peuvent être expliquées par les seuls équilibres eau-roche. De plus, la corrélation entre les conditions réductrices, la chute de $[\text{SO}_4^{2-}]$ et la production de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ en été, est typique d'une activité bactérienne sulfato-réductrice. Tout en réduisant SO_4^{2-} , ces bactéries oxydent $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ en CIT. Une identification des populations bactériennes principales a mis en évidence la présence de bactéries sulfato-réductrices dans le sol tourbeux (Cf. Chapitre III).

L'équation simplifiée suivante est classiquement utilisée pour traduire le métabolisme des bactéries sulfato-réductrices :

Equation 3



Les ions SO_4^{2-} sont réduits en sulfure et le carbone organique est oxydé en carbonate. Cette observation rejoint les travaux de Koretsky *et al.* (2005) qui ont montré que, dans un milieu humide tel que des sédiments de marais salants, l'activité bactérienne sulfato-réductrice était le mécanisme prédominant de la dégradation de la matière organique avec un taux d'activité maximal en été et à 0,5 m de profondeur.

La Figure 37 montre les variations de $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ (seule source de carbone labile détectée) et du CIT dans les eaux de tourbe au-dessus de 1 m (celles en-dessous de 1 m varient peu) et au PZPK. Les variations observées entre l'hiver et l'été 2007 sont cohérentes avec une activité bactérienne sulfato-réductrice se développant en été. En effet, les teneurs de SO_4^{2-} diminuent avec celles de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et sont anti-corrélées à celles du CIT.

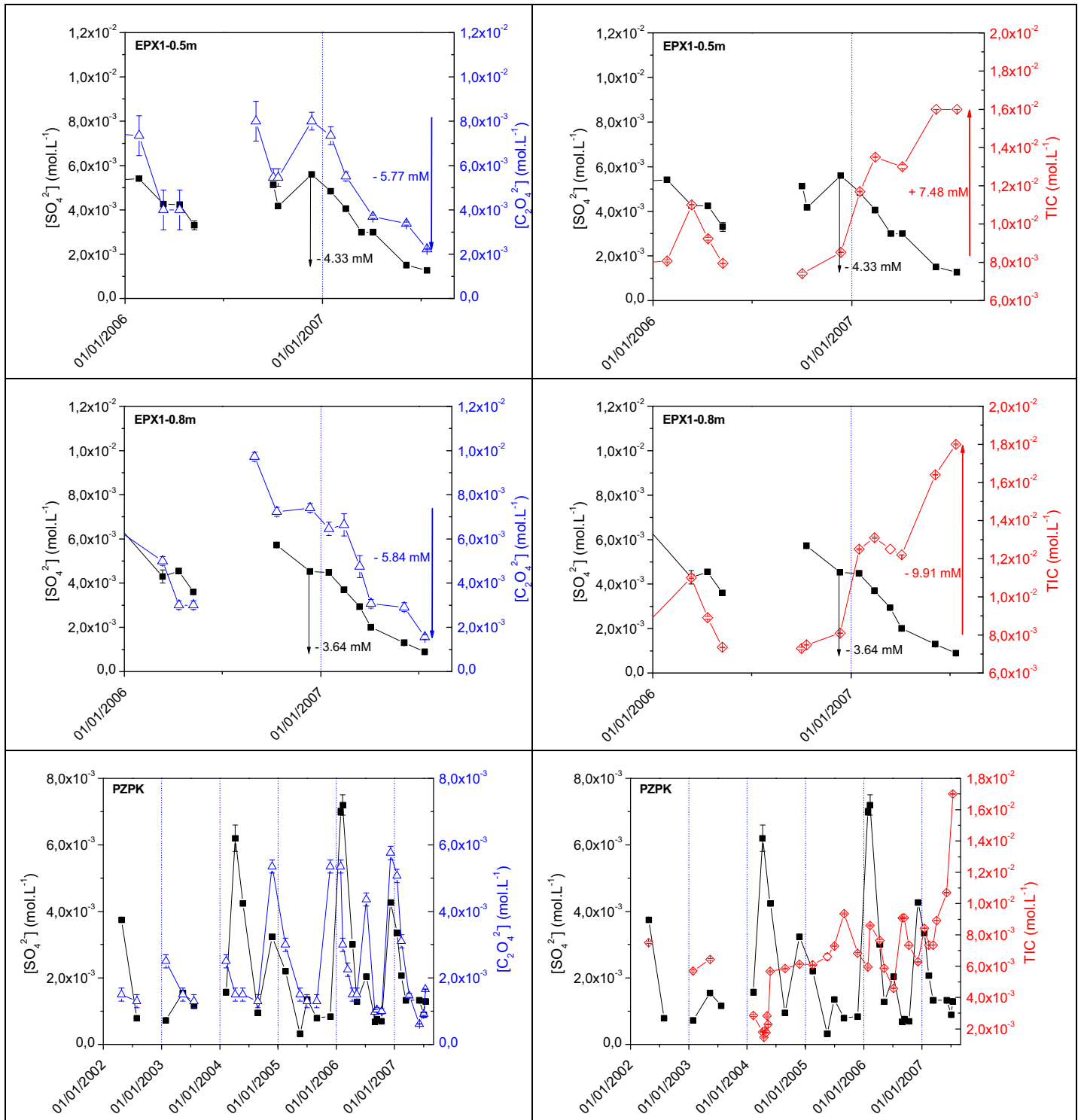
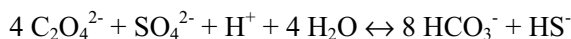


Figure 37 : Concentration de SO_4^{2-} superposée à celle de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et CIT en fonction du temps dans les eaux de tourbe (notées EPX1) et au PZPK.

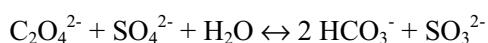
En utilisant les ions oxalate comme source de carbone (principale source de carbone organique dans la tourbe) dans l'Equation 3, on obtient l'équation suivante :

Equation 4



Les coefficients stoechiométriques de cette équation ne sont pas respectés dans les bilans de matière observés. D'autres réactions intermédiaires faisant intervenir des sulfoxyanions, dont le soufre est de degré d'oxydation compris entre -II et +VI, sont susceptibles de se produire. En effet, Mangalo *et al.* (2007) ont mis en évidence l'existence d'intermédiaires soufrés dans les processus bactériens sulfato-réducteurs. Plusieurs réactions peuvent être alors envisagées, telles que :

Equation 5



Equation 6



Les ions HS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et SO_3^{2-} ont été détectés sans être quantifiés toutefois (oxydation rapide après prélèvement et présence d'ions interférents lors de dosages colorimétriques). Les coefficients stoechiométriques de l'Equation 5 sont les plus cohérents avec les variations observées entre l'hiver et l'été. Toutefois, notons que les ions oxalate, bien que consommés par les bactéries sulfato-réductrices en été, sont produits en continu dans la tourbe.

Ainsi, les variations de la chimie de l'eau sont soumises aux cycles saisonniers, via les interactions eau-phases minérales et l'activité microbienne (bactéries et champignons) qui impose des conditions réductrices en été.

Cette partie a permis de montrer l'influence de l'activité bactérienne sur la chimie de l'eau. Le prochain paragraphe traitera des conséquences des variations de la chimie de l'eau sur les teneurs d'uranium dissous total.

II.3.f. Impacts sur la chimie de l'uranium

Au vu des variations de la chimie des eaux du site, ce paragraphe abordera la spéciation de l'uranium et les phases solides susceptibles de contrôler sa concentration. La détermination de la spéciation repose sur l'analyse de spectres obtenus par SLRT combinée à des calculs de spéciation.

II.3.f.A. Spéciation de U par SLRT

Les échantillons d'eau interstitielle de tourbe au-dessus de 1 m et du piézomètre PZPK sont analysés en SLRT. Les eaux interstitielles en-dessous de 1 m, en raison de leur très faible valeur de $[U]_{\text{diss.tot.}}$, ne présentent pas de signal détectable. Afin d'identifier les spectres SLRT obtenus pour les échantillons naturels, des analyses sur des solutions synthétiques sont réalisées dans les mêmes conditions.

La Figure 38-A présente les spectres des solutions synthétiques en milieu UO_2^{2+} - Na^+ - $H_xCO_3^{(x-2)}$ (solution A) et en milieu UO_2^{2+} - Na^+ - Ca^{2+} - $H_xCO_3^{(x-2)}$ (solution B). Dans la solution A, l'espèce majoritaire calculée est $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ à 97%, tandis que dans la solution B, l'espèce $Ca_2UO_2(CO_3)_3(\text{aq})$ est prépondérante à 94%. Les deux spectres présentent des pics identiques et des hauteurs de pics légèrement supérieures pour la solution A, qui est plus concentrée en $[U]_{\text{tot.diss.}}$. Les temps de vie calculés pour ces deux solutions sont très courts et proches, avec 11 ns pour $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ et 33 ns pour $Ca_2UO_2(CO_3)_3(\text{aq})$ (Cf. Tableau 3). Le spectre attribué à $Ca_2UO_2(CO_3)_3(\text{aq})$ est tout à fait comparable à celui obtenu par Kalmykov *et al.* (2000) à température ambiante car il présente les mêmes pics. D'après Wang *et al.* (2005), le signal de l'espèce $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ n'est détectable qu'à très basse température. A -267°C , les pics de cette espèce sont décalés vers des longueurs d'onde plus importantes (le premier pic est à 479,6 nm contre 465 nm dans notre étude). Un calcul de spéciation prenant en compte des traces de Ca^{2+} (estimées à 10^{-5} mol.L⁻¹ dans la solution A), montre que l'espèce $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ est toujours majoritaire à 96%.

Les Figure 38-B et C montrent les spectres obtenus pour les échantillons naturels. Aucune différence notable des spectres obtenus avant traitement de la matière organique n'a été notée. Ce pré-traitement est efficace pour détecter la fluorescence de U^{VI} dans nos eaux naturelles très chargées. Les échantillons d'hiver (Figure 38-B) présentent des pics relativement bien distincts, malgré une ligne de base fortement marquée. Les pics observés correspondent parfaitement à ceux des solutions synthétiques A et B. Les différences de hauteurs de pics et de bruit de fond entre les échantillons d'hiver sont dues à des valeurs de $[U]_{\text{tot.diss.}}$ et des matrices différentes, impliquant des concentrations d'inhibiteurs potentiellement différentes. Un échantillon naturel d'été est présenté en Figure 38-C, après ajout d' U^{VI} à pH constant. Avant ajout, le spectre ne présentait pas de signal d' U^{VI} . En effet, les valeurs de $[U]_{\text{tot.diss.}}$ sont plus faibles en été, rendant la détection plus difficile, et les concentrations d'espèces inhibitrices peuvent différer entre l'hiver et l'été. Toutefois, après ajout d' U^{VI} , des pics de faible intensité, mais significatifs, sont observés, aux mêmes longueurs d'onde que les spectres d'échantillons d'hiver et des solutions synthétiques.

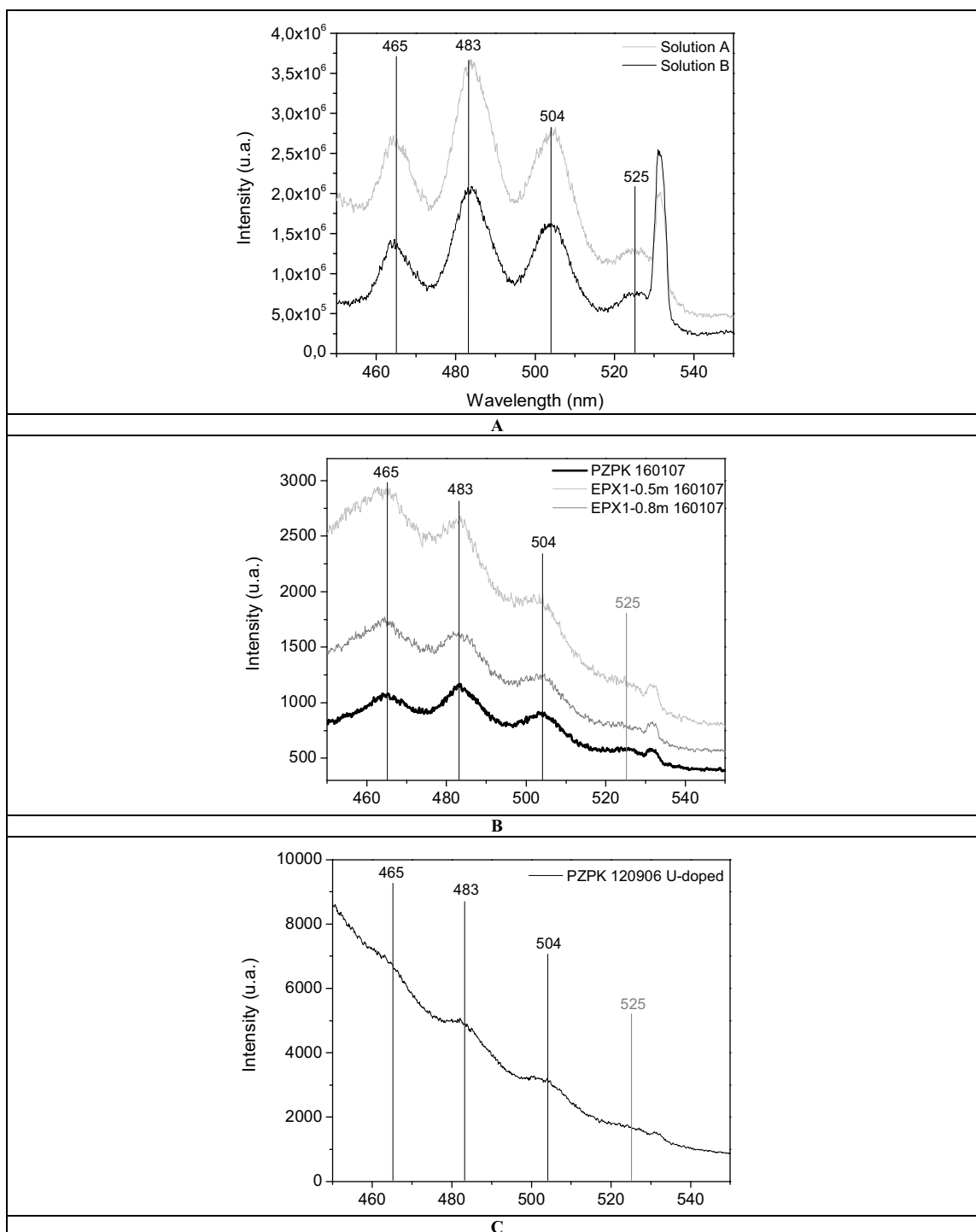


Figure 38 : (A) Spectres de fluorescence des solutions synthétiques A, sans Ca^{2+} , et B, avec Ca^{2+} ; (B) des échantillons naturels d'hiver ; (C) d'un échantillon naturel d'été. Le pic observé vers 533 nm est dû au rayonnement laser initial résiduel.

Les analyses de spéciation par SLRT aboutissent à des spectres similaires pour $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ et $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$. Toutefois, les calculs de spéciation, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, permettent de conclure que c'est l'espèce $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ qui est observée par SLRT dans les échantillons d'hiver et d'été après ajout d' U^{VI} . Par ailleurs, cette étude confirme le spectre obtenu par Kalmykov *et al.* (2000) et propose un spectre de $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ à température ambiante. Cette analyse de spéciation de U^{VI} montre une concordance entre la spéciation obtenue par SLRT et par les calculs décrits dans le prochain paragraphe.

II.3.f.B. Spéciation de U et solubilité des phases solides d'U par PhreeqC

Nous avons vu précédemment que dans les eaux de tourbe au-dessus de 1 m et au PZPK, les variations d'uranium et du potentiel redox sont corrélées. Les teneurs d'uranium dissous sont d'autant plus importantes que le Eh est oxydant.

Les Figure 39 et Figure 40 regroupent l'ensemble des résultats issus des calculs de spéciation et d'indice de saturation vis-à-vis de l'uraninite dans les différents réservoirs étudiés. Les résultats des calculs de spéciation de U ont été calculés à partir des valeurs de Eh mesurées sur le site et la solubilité de l'uraninite n'a pas été imposée ; c'est pourquoi des teneurs en uranium supérieures à cette solubilité peuvent apparaître ($\approx 10^{-9,5}$ mol.L⁻¹). Dans un second temps, nous avons vérifié si les potentiels mesurés pouvaient correspondre à ceux imposés par un couple fer(II)/fer(III). La solubilité de l'uranium est alors discutée en fonction des valeurs du Eh soit mesuré sur site, soit imposé par un couple modélisé.

Les calculs de spéciation confirment une forte dépendance de l'état d'oxydation de U avec le potentiel redox au PZPK et dans les eaux de tourbe. En effet, les proportions de U^{IV} et U^{VI} dans les eaux de tourbe indiquent que l'uranium dissous est totalement sous forme de U^{VI} (principalement sous la forme du complexe $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, espèce confirmée par SLRT), les valeurs de Eh correspondantes étant oxydantes à légèrement réductrices. En revanche, au PZPK et dans la nappe alluviale, une fraction de U^{IV} (sous la forme du complexe $\text{U}(\text{OH})_4$) plus importante (pouvant atteindre 100% ; la précipitation de phases solides n'étant pas prise en compte) est calculée pour des Eh plus réducteurs.

La représentativité d'une mesure de potentiel redox dans les eaux naturelles est complexe en raison des nombreux couples électroactifs présents. Souvent, cette mesure résulte du couple diffusant ses électrons le plus rapidement à l'électrode de mesure, tels que les couples du fer ou d'un potentiel mixte (Negrel et Toulhoat, 1998). Toutefois, cette mesure est utile car donne une information sur le caractère globalement oxydant ou réducteur d'une eau. Les valeurs de potentiels mesurés au-dessus de 1 m (≈ 100 mV/ENH en hiver et ≈ -50 mV/ENH en été) sont cohérentes avec un équilibre imposé par le couple sidérite ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{CO}_3(\text{s})$) / ferrihydrite ($\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$) que ce soit en été (Eh = -25 et -22 mV/ENH respectivement à 0,5 et 0,8m), comme en hiver (Eh = 85 et 75 mV/ENH respectivement à 0,5 et 0,8m). Une incertitude globale de l'ordre de 50 mV peut être en effet considérée lors de la mesure du Eh. Les concentrations mesurées en fer total sont dans ce cas également cohérentes avec cet équilibre.

Les valeurs de potentiels mesurés en-dessous de 1 m ne vérifient plus cet équilibre. En effet, les valeurs mesurées sont dans ce cas plus élevées (de l'ordre de 100 contre 35 mV/ENH calculé pour le couple sidérite/ferrihydrite). Les autres couples redox du fer (sidérite/goethite, sidérite/lépidocrocite, pyrite/goethite, etc.) imposent quant à eux des valeurs de potentiels bien plus réductrices. Toutefois, une incertitude subsiste pour les potentiels mesurés (difficulté de mesure du Eh dans les eaux de tourbe *ex situ*). C'est pourquoi, ces valeurs sont probablement peu adaptées pour les calculs de solubilité de U. Ainsi, comme nous l'avons mentionné

précédemment, nous pouvons nous interroger sur la représentativité des valeurs de Eh mesurées à ces profondeurs.

En ce qui concerne le PZPK, les valeurs de potentiel et les concentrations de fer sont cohérentes en été avec celles imposées par le couple $\text{FeS}_{2(s)}/\text{SO}_4^{2-}$ (de l'ordre de -128 mesuré contre -141 mV/ENH calculé ; $[\text{Fe}]_{\text{tot.diss.}}$ de $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). En hiver, le potentiel redox mesuré est proche de celui imposé par le couple sidérite/ferrihydrate, toutefois les teneurs en fer mesurées sont très inférieures (de deux ordres de grandeur) à celles calculées. Aucun couple redox ne semble donc pouvoir expliquer les valeurs mesurées en hiver au PZPK. Nous attribuons ces valeurs à des potentiels hors équilibre inhérents à un mélange plus important au sein du PZPK des eaux de tourbe, de la nappe alluviale et des eaux météoritiques. De plus, les concentrations de fer sont relativement faibles et l'existence d'un potentiel mixte ne peut être écartée.

Enfin quant aux eaux de la nappe alluviale, aucun couple testé ne semble vérifier les potentiels et les concentrations en fer mesurés.

Les indices de saturation vis-à-vis des phases de l'uranium ont été calculés (Cf. § Annexe 2.9) pour chaque point de prélèvement en tenant compte de la chimie de l'eau et du potentiel redox mesuré et modélisé (seulement dans les eaux porales au-dessus de 1 m et au PZPK en été).

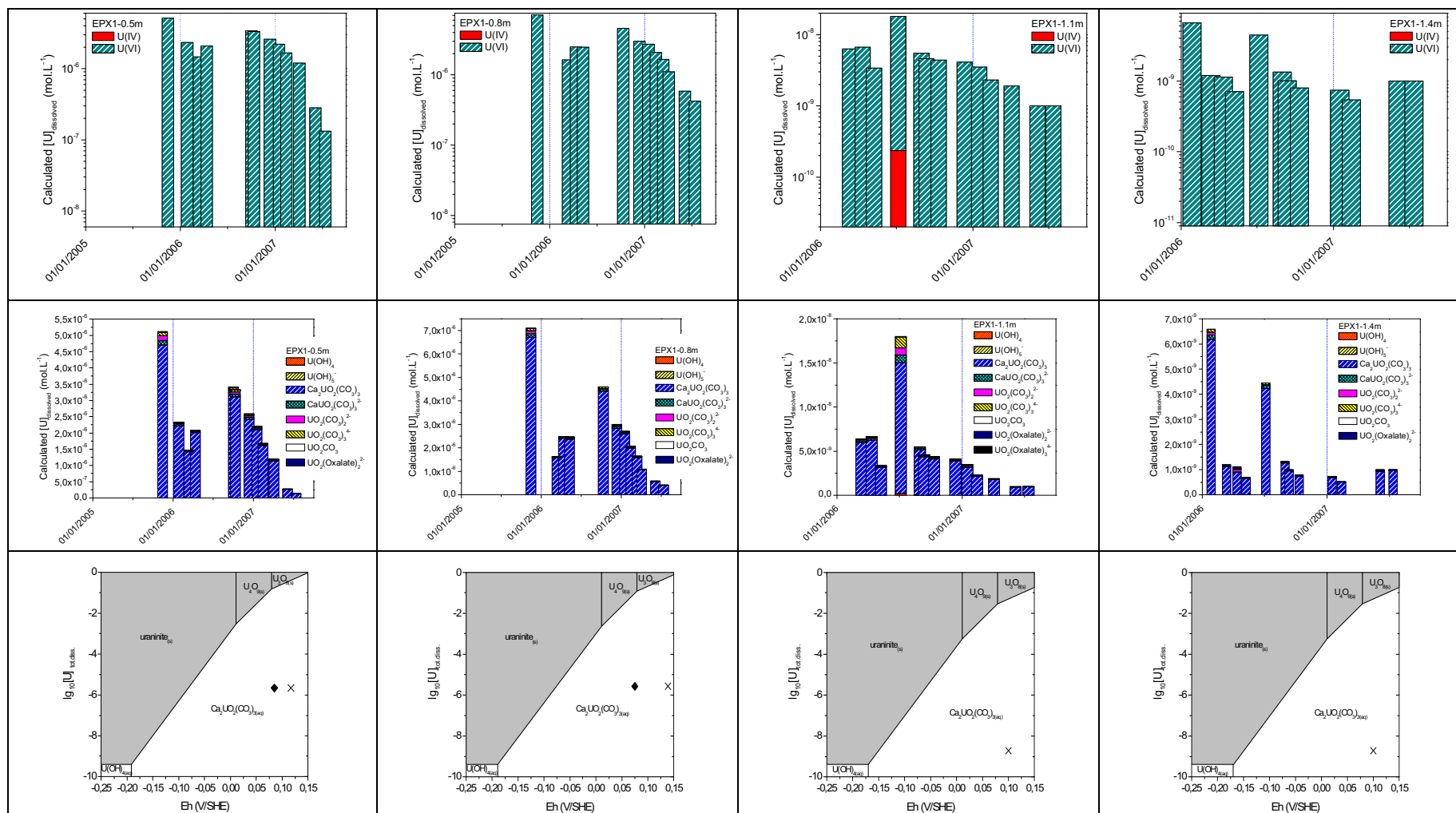
Dans les eaux de tourbe au-dessus de 1 m, les concentrations en U bien qu'importantes, sont inférieures à la solubilité de l'uraninite en raison de potentiels oxydants en hiver. Le potentiel vérifiant l'équilibre de l'uraninite serait dans ces conditions de -80 mV/ENH contre 117 mesuré ou 85 mV/ENH modélisé par le couple sidérite/ferrihydrate. En été, les conditions sont plus proches de la saturation vis-à-vis de l'uraninite. Le potentiel vérifiant l'équilibre de l'uraninite serait de -150 mV/ENH dans ces conditions contre -53 mesuré ou -25 mV/ENH modélisé par le couple sidérite/ferrihydrate. Aucun couple testé ne permet de vérifier cette valeur de potentiel.

De même, en-dessous de 1 m, l'équilibre vis-à-vis de l'uraninite n'est toujours pas vérifié et ce, quelle que soit la saison en utilisant les valeurs de Eh mesurées. L'équilibre vis-à-vis de l'uraninite serait respecté pour des potentiels d'environ -150 mV/ENH.

Les eaux du PZPK sont quant à elles en équilibre avec l'uraninite en été, voire légèrement sursaturées. En hiver, les conditions sont trop oxydantes pour vérifier cet équilibre. Toutefois, les concentrations en uranium ne sont pas suffisamment élevées pour atteindre la solubilité d'une phase d' U^{VI} telle que la schoepite ou la rutherfordine.

Ainsi, quel que soit le point de prélèvement à l'exception du PZPK, et quelle que soit la saison, $[\text{U}]_{\text{tot.diss.}}$ n'est pas contrôlé par la solubilité d'une phase solide :

- D'une part, les conditions sont trop oxydantes et défavorisent ainsi la précipitation de phase solide d' U^{IV} (uraninite, uraninite amorphe et $\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$) même si en été les conditions moins oxydantes expliquent des teneurs de $[\text{U}]_{\text{tot.diss.}}$ moins importantes ;
- D'autre part, les teneurs mesurées sont toujours inférieures à la solubilité des phases solides d' U^{VI} , telles que la schoepite ($\text{UO}_2(\text{OH})_{2(s)}$) avec des indices de saturation de -9 à -1), la rutherfordine ($\text{UO}_2\text{CO}_{3(s)}$) avec des indices de saturation de -10 à -3) et $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ (indices de saturation d'environ -30).



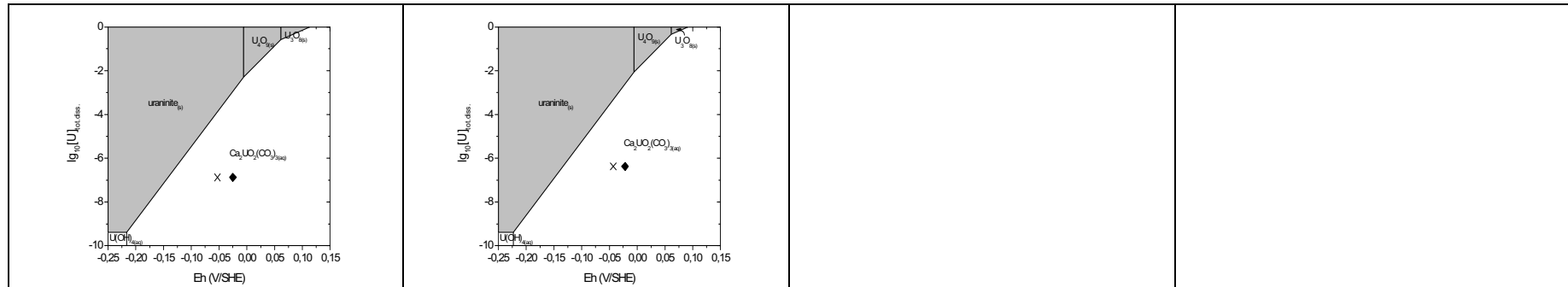


Figure 39 : Spéciation de $U_{\text{total dissous}}$ en fonction du temps dans les eaux de tourbe (notées EPX1).

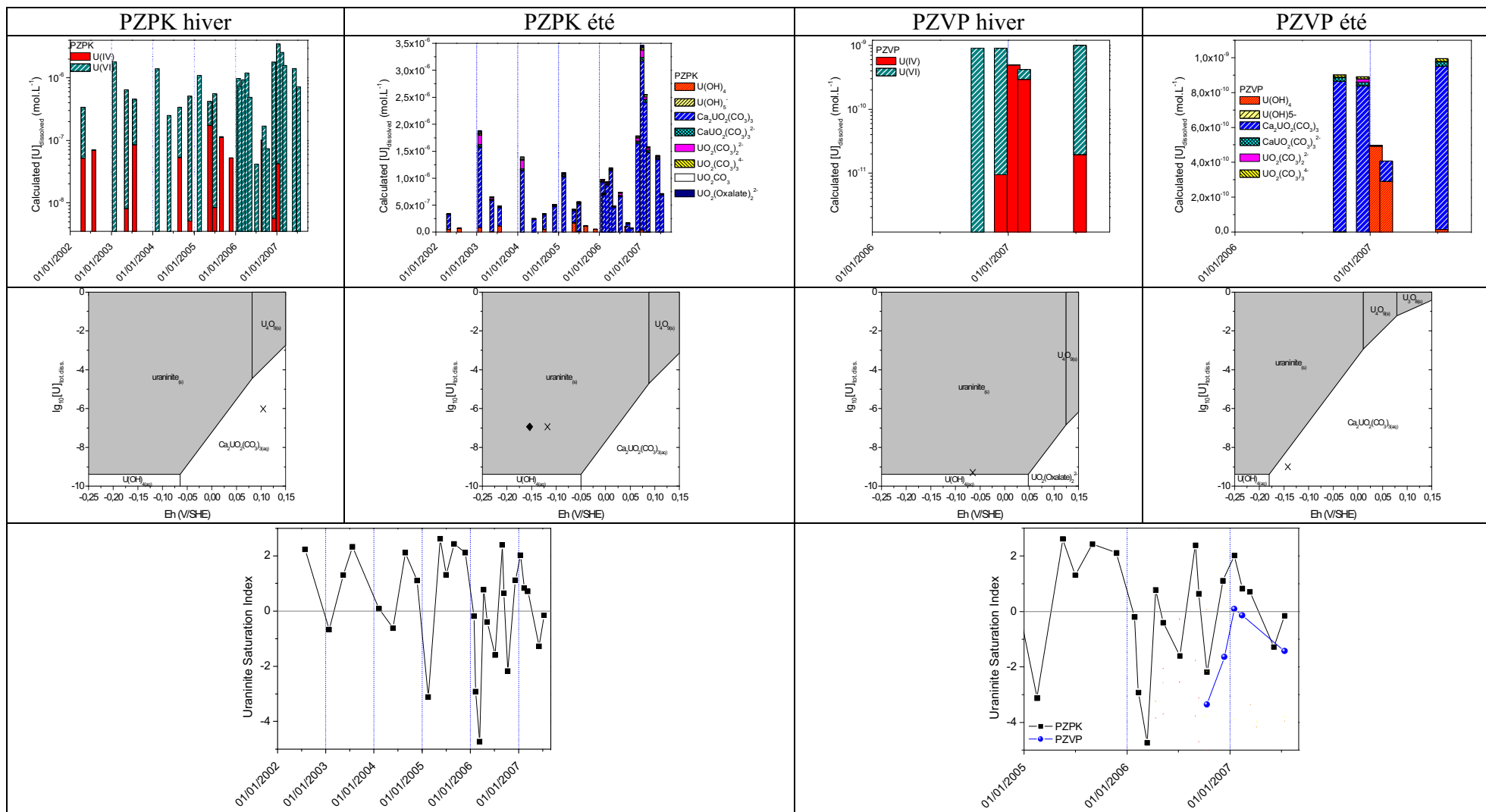


Figure 40 : Spéciation de $U_{\text{total dissous}}$ en fonction du temps au PZPK et PZVP.

L'ensemble des résultats exposés dans ce chapitre peut être résumé par les points suivants :

- Les calculs de spéciation de U, ainsi que les analyses SLRT, indiquent que $U_{\text{tot.diss.}}$ est majoritairement sous la forme du complexe $\text{Ca}_2\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$;
- Les eaux de tourbe au-dessus de 1 m, riches en $U_{\text{tot.diss.}}$, sont oxydantes, avec des valeurs de Eh proches de celles imposées par l'équilibre sidérite ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{CO}_{3(\text{s})}$)-ferrihydrite ($\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$). En été, des teneurs de $[U]_{\text{tot.diss.}}$ moins importantes sont dues à des conditions moins oxydantes ;
- Les eaux de tourbe en-dessous de 1 m, contenant de très faibles teneurs de $[U]_{\text{tot.diss.}}$, présentent des potentiels redox mesurés oxydants. Cependant, l'observation de nombreuses particules de pyrite framboïdale $\text{FeS}_{2(\text{s})}$ et l'incertitude sur la mesure de Eh *ex situ*, permettent d'envisager des conditions plus réductrices *in situ*. Ainsi, un potentiel redox de -150 mV/ENH pourrait expliquer les faibles teneurs de $[U]_{\text{tot.diss.}}$ par l'équilibre de solubilité de l'uraninite. Ces valeurs sont typiques de celles mesurées au PZPK en été ;
- Le PZPK, mélange des eaux de tourbe et de la nappe alluviale, présente des variations de $U_{\text{tot.diss.}}$ proches de celles observées dans les eaux de tourbe au-dessus de 1 m et des Eh très oxydant en hiver et réducteur en été. Ainsi, cette eau oscille entre la sous-saturation en hiver et la sursaturation en été vis-à-vis de l'uraninite, et est toujours sous-saturée vis-à-vis des phases d' U^{VI} .

II.4. Conclusion

Ce chapitre avait pour but d'expliquer le comportement migratoire de l'uranium dans le site étudié en étudiant le suivi des eaux porales de tourbe et du piézomètre PZPK, représentatif des eaux de tourbe et de la nappe alluviale.

Le piézomètre PZPK est un mélange des eaux de tourbe très chargée en ions et en U et de la nappe alluviale faiblement chargée et non polluée en U. C'est pourquoi, les pics de $[U]_{\text{tot.diss.}}$ observés en hiver au PZPK sont issus des eaux de tourbe au-dessus de 1 m. En hiver, ces dernières sont oxydantes en raison de la pluviométrie efficace plus importante et d'une activité bactérienne minimale, ce qui favorise la dissolution oxydante d'un terme source potentiellement sous forme d' U^{IV} . Dans ces conditions, l'uranium est sous forme du complexe $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. En été, les conditions réductrices catalysées par l'activité des bactéries sulfato-réductrices prévalent. La concentration en uranium au PZPK est alors contrôlée par la solubilité de $\text{UO}_{2(\text{s})}$, entraînant ainsi des concentrations plus faibles qu'en hiver, et la précipitation possible d'U dans le piézomètre. La Figure ci-dessous, montre qu'en hiver, une concentration maximale d' $U_{\text{tot.diss.}}$ de $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pourrait être atteinte en considérant la solubilité vis-à-vis de l'uraninite.

Les pics de concentrations d' $U_{\text{tot.diss.}}$ observés en hiver dans les eaux interstitielles de tourbe au-dessus de 1 m et dans le PZPK sont donc issus de la variation de la chimie de l'eau (complexants et conditions redox) inhérente à l'absence de développement de l'activité des bactéries sulfato-réductrices à de faibles températures. Des Eh réducteurs sont mesurés en été lorsque la tourbe au-dessus de 1 m est encore saturée en eau et qu'une activité bactérienne sulfato-réductrice est en place. A la fin de l'été, ce niveau devient insaturé, d'où une augmentation des concentrations par évaporation de l'eau. Ceci explique le fait que ces eaux sont, la plupart du temps, plus concentrées en ions majeurs que les eaux en-dessous de 1 m.

Les concentrations d'U dissous très faibles dans les eaux interstitielles de tourbe en-dessous de 1 m découlent certainement du maintien de conditions suffisamment réductrices quelle que soit la période de prélèvement en raison d'une anoxie permanente favorisée par la saturation en eau permanente.

Ces résultats sont schématisés sur la Figure suivante :

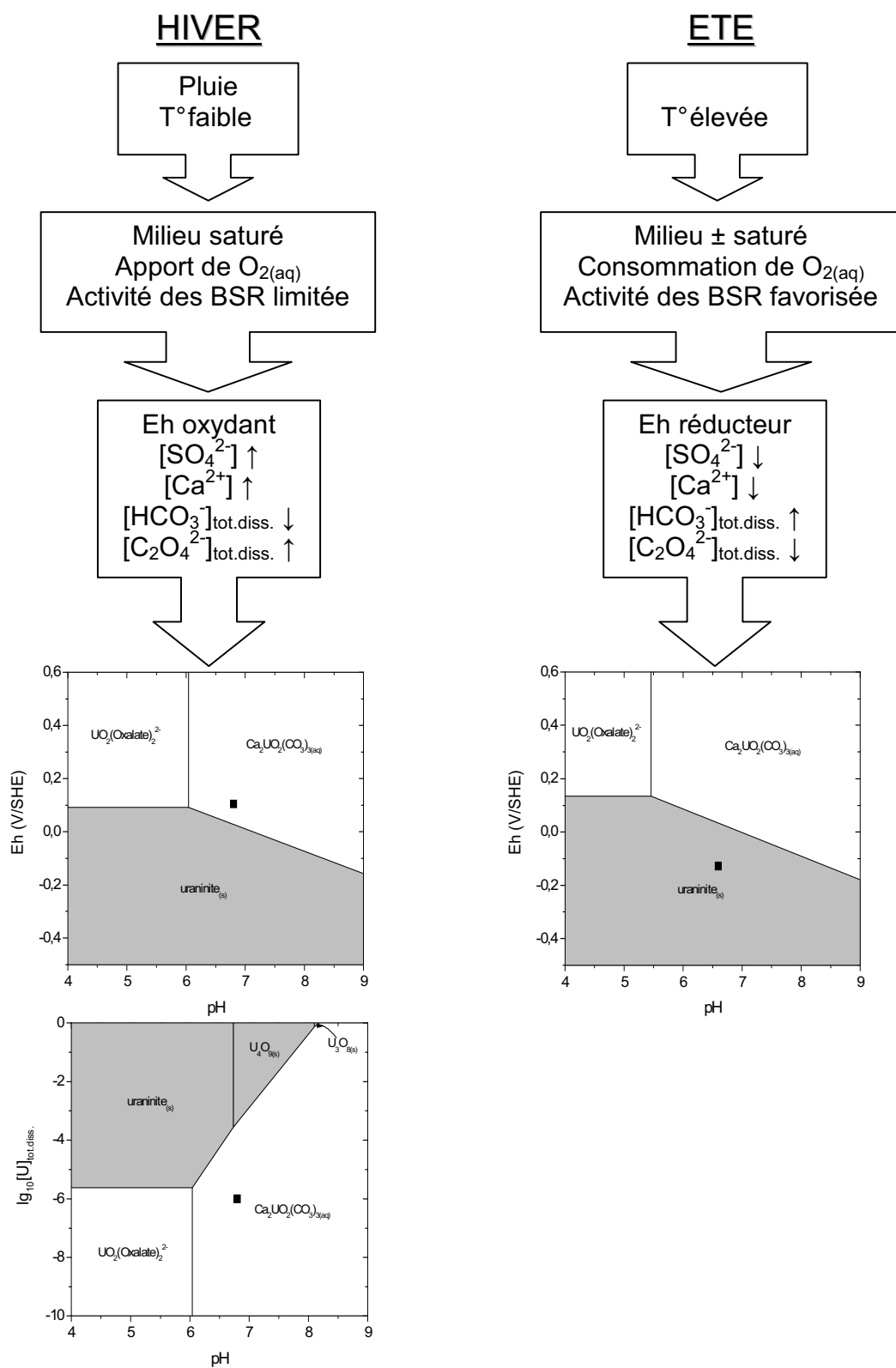


Figure 41: Mécanismes de régulation de $[U]_{tot.diss.}$ au PZPK en hiver et en été. Les diagrammes Eh-pH correspondent aux dates 01/2006 et 08/2006.

III INFLUENCE OF BACTERIA ON URANIUM MIGRATION IN A CALCAREOUS PEATLAND

Phommavanh, V.^(1.*.#), Descostes, M.^(1.2), Beaucaire, C.⁽¹⁾, Laporte, E.⁽¹⁾, Prestel, E.⁽³⁾, Dubow, M.⁽³⁾, Schlegel, M.L.^(2.4), Gaudet, J.-P.⁽⁵⁾

⁽¹⁾ CEA, DEN/DANS/DPC/SECR/Laboratory of Radionuclides Migration Measurements and Modelling, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

⁽²⁾ UMR 8587 CEA, Université d'Evry CNRS, France

⁽³⁾ Institut de Génétique et de Microbiologie, Université Paris Sud, F-91405 Orsay, France

⁽⁴⁾ CEA, DEN/DANS/DPC/SCP/Laboratory for the Reactivity of Surfaces and Interfaces, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

⁽⁵⁾ Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement, UMR 5564, CNRS/INPG/IRD/UJF, F-38041 Grenoble, France

*: present address: IRSN. DEI/SARG/LR2S, PB17, F-92262 Fontenay-aux-Roses, France

#: corresponding author vannapha.phommavanh@irsn.fr

Abstract

Uranium migration in a polluted calcareous peatland was evaluated through the study of its water chemistry and the influence of naturally present sulfate-reducing bacteria (named SRB). Incubation experiments were performed with conditions as close as possible to the natural conditions *in situ*, by using natural soil, with its complex mineralogical composition and diversified bacteria population. As oxalate ions are naturally present, this C source was tested, as well as ethanol which is commonly used to enhance rate and extent of U reduction. Autoclaved batches and 5°C batches confirmed the absence of bacteria activity in such conditions. A complete water chemistry monitoring and 16S rDNA sequence analyses showed the presence and growth of SRB throughout the incubation. Various SRB species were identified such as *Desulfuromonas*, *Geobacter* and *Desulfovibrio* which are known to reduce U *via* a biotic pathway. Reducing conditions, correlated to a decrease of $[\text{SO}_4^{2-}]$ and $[\text{U}]_{\text{tot.diss.}}$, were observed in about 120 hours of incubation with ethanol. Oxalate ions led to lesser rate and extent of SO_4^{2-} and U reduction. In both cases, thermodynamic calculations showed that U reduction is accompanied with uraninite ($\text{UO}_{2(\text{s})}$) precipitation. SEM and XANES characterizations on *post mortem* peat samples are consistent with the precipitation of $\text{UO}_{2(\text{s})}$ as nanoparticles highly reactive with air. However, based upon these observations, the U reduction pathway, whether biotic or abiotic, cannot be determined. This study shows that U can be reduced by SRB in natural environments such as calcareous peatlands, where C sources are naturally present. Moreover, the addition of nutrients in laboratory batch has been shown to potentially change U speciation and therefore, induce conditions different from those *in situ*.

III.1. Introduction

The assessment of a polluted site is usually undertaken through its hydrogeochemical characterization and the impact of the implied conditions on pollution migration. This is especially the case for redox sensitive elements such as uranium. Indeed, uranium migration in the environment depends on its complexation by ligands, redox and pH conditions, sorption, precipitation, and hydrological parameters (Davis *et al.*, 2004; Michard *et al.*, 1987). Redox conditions are particularly relevant as the reduced species U^{IV} is less soluble than U^{VI} , which often forms carbonate complexes in natural environment (Grenthe *et al.*, 1992). However, in specific conditions, such as those in peatlands, microbial activity can also affect, directly (biotic) or indirectly (abiotic), this migration (Wall and Krumholz, 2006). That is why understanding the influence of bacterial-mediated uranium reduction is a major matter in uranium-contaminated sites remediation.

In anoxic or suboxic conditions, bacteria may govern the redox conditions at the sediment/water interface by using electron acceptors, such as transition metals, nitrogen, iron, sulfur, in order to oxidize organic matter into HCO_3^- (Koretsky *et al.*, 2005). Indeed, laboratory and field experiments were conducted on iron-reducing (*Geobacter* in Wilkins *et al.*, 2006), nitrate-reducing (*Shewanella putrefaciens* in Burgos *et al.*, 2007) and sulfate-reducing bacteria, commonly named SRB (*Desulfovibrio desulfuricans* G20 in Sani *et al.*, 2004; *Geobacteraceae* in Wan *et al.*, 2005). Many of these bacteria have been shown to reduce uranium as well (Wall and Krumholz, 2006). Previous studies have shown that SRB activity may be observed within a varied indigenous bacteria population as it is the case in the environment (Abdelouas *et al.*, 1998; Chang *et al.*, 2001; Istok *et al.*, 2004; Tokunaga *et al.*, 2005; Dong *et al.*, 2006; Michalsen *et al.*, 2006; Yi *et al.*, 2007).

Whatever the reduction pathway, uranium is reduced by the contribution of two electrons according to the general equation:



The abiotic mechanism, in reducing conditions, can be represented by Eq.3, combination of Eq.1 and 2:



Indeed, Fredrickson *et al.* (2000) have observed uraninite ($UO_{2(s)}$) nanoparticles as a result of an abiotic reduction of uranium catalyzed by goethite surfaces which are covered with Fe^{II} monohydroxo surface complex ($Fe^{III}OFe^{II}OH^0$). This pathway appeared to occur with a slow rate and limited extent compared to those of the enzymatic (*e.g.* biotic) process (Anderson *et al.*, 2003; Istok *et al.*, 2004; Senko *et al.*, 2002; Yi *et al.*, 2007). These results suggest that direct enzymatic $U^{(VI)}$ reduction is the major mechanism in these specific conditions. This was shown for pure cultures as well as with mixed SRB cultures (*Desulfovibrio* spp. in Yi *et al.*, 2007).

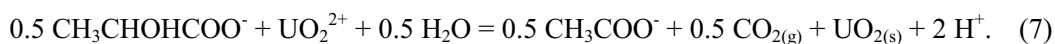
The biotic mechanism deals with the oxidation of organic matter into HCO_3^- according to the general equation:



CH₂O standing for organic matter. SRB are known to use sulfate as terminal electron acceptors but uranium can also be used (Wall and Krumholz, 2006), respectively according to Eq.5 and Eq.6:



Using lactate as the electron donor, Eq. 6 becomes (Yi *et al.*, 2007):



Furthermore, TEM observations in previous studies have shown enzymatically-reduced uraninite nanoparticles ranging in size from 1 to 3 nm in cell membranes of SRB (Abdelouas *et al.*, 1998; Suzuki *et al.*, 2002; Sani *et al.*, 2005; Neiss *et al.*, 2007). As biotic U^(VI) reduction occurs simultaneously with sulfate reduction, Lovley *et al.* (1993) and Yi *et al.* (2007) suggested that these reactions may occur in different sites of bacteria cells, *e.g.* sulfate reduction is realized in the cytoplasmic membrane and uranium reduction in the periplasmic space, outside of the cytoplasmic membrane.

All these studies are based on incubation experiments which depend on many parameters as the carbon source, batch temperature and added nutrients. These three parameters may induce some bias when one may transpose the obtained results in a more complex system as a polluted site. Hence, even though they are not all naturally present in the environment, lactate, ethanol and acetate are some of the mostly used carbon sources as they stimulate microbially-mediated uranium reduction (Wall and Krumholz, 2006). However, the use of such carbon sources can induce a bacterial selection as one carbon source may promote the growth of some bacteria species rather than others or even kill some bacteria species (as ethanol in Metcalf *et al.*, 2004). Temperature is a key parameter as it also regulates the kinetics of bacterial activity. Usually, this activity becomes optimal at T° ≥ 15°C. Most of the studies are performed in this temperature range. Nevertheless, temperature variations observed *in situ* may somewhat lower or increase the bacterial activity. Last, the added nutrients may also alter the comprehension of the chemical pathways controlling the uranium speciation by favoring one reactive mechanism to the detriment of others.

Besides, two additional parameters are not necessarily taken into account. Indeed, such experiments imply a complete study of water chemistry in order to understand uranium migration in SRB media. This is necessary for modeling both the U speciation and the potential U-bearing phases controlling its solubility. According to this approach, one may also test redox equilibria of electroactive couples able to control the measured Eh and finally understand the chemical equilibriums controlling the porewater chemistry. Second, many of previous studies have demonstrated the impact of isolated bacteria on uranium. However, in the environment, microbial diversity implies the coexistence of many bacterial populations that can compete with each other according to temperature, electron donor nature and concentration, dissolved oxygen concentration, and so on.

The aim of our study is following uranium behavior in a calcareous peatland, while maintaining conditions as close as possible to the natural conditions observed *in situ*. Therefore, batch experiments are performed using a natural calcareous peat soil, with its complex composition, instead of a purified matrix. In a first experiment, no carbon source is added in order to use the naturally-occurring oxalate ions as electron donors. Then, a second set of experiments is done with ethanol to have a comparable batch regarding to previous studies. Bacterial activity is tested by control batches at low temperature (most bacteria being nearly inactive at 5°C) and

autoclaved experiments. Bacterial populations are identified via 16S rDNA sequence throughout the incubation. Water chemistry is followed to determine uranium speciation accurately and the precipitated uranium phases (equilibrium thermodynamic calculations with an appropriate database). After incubation, uranium in the solid phase is studied via SEM and XANES. This study fits in the framework of the understanding of U migration in a polluted calcareous peatland (Montarnal *et al.*, 2007; Phrommavanh *et al.*, 2007; Phrommavanh *et al.*, 2008a, b and c). The present study focuses on enhancing SRB activity and understanding its influence on uranium behavior.

III.2. Experimental

III.2.a. Batch experiments

Batch experiments consisted of calcareous peat in contact with a solution of chemical composition close to the peat interstitial water. A previous characterization of this soil (Phrommavanh *et al.*, 2008a; Phrommavanh *et al.*, 2008b) has shown the major presence of calcite ($\approx 10\%$), weddellite ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} \approx 10\%$), barite ($\text{BaSO}_{4(s)}$) and framboidal pyrite ($\text{FeS}_{2(s)} \approx 1\%$). Oxalate and sulfate-bearing minerals may therefore constitute natural nutrient sources for SRB. Organic matter content is about 78%. Moreover, oxalate ions are naturally present in the interstitial water (between $4 \cdot 10^{-4}$ and $2.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

III.2.a.1. Sampling

Peat cores were sampled in sterilized conditions using a “Russian auger”. Sterilized conditions were obtained by cleaning all the materials with absolute ethanol (98.9% min.) and by using disposable and sterile equipments (latex gloves, plastic containers and plastic sampling spoons). 4 kg of peat were sampled between 0.7 and 0.9 meter in 12 cores located in an 8 m² area. Peat samples were put in high density polyethylene containers with sampling spoons, and kept at 5°C away from the light. Water was sampled using a motor-pump from a 6 meter-deep piezometer located close to the peat sampling zone. This observation well consists of a strainer from 1 to 6 meters of depth and collects peat interstitial water. A 20 L polypropylene Nalgene container was completely filled with water from the piezometer. Prior to the sampling, this container had been sterilized by autoclave during 30 min at 121°C and 1.5 bars. Water sample was used for the incubators preparation the same day of the sampling.

III.2.a.2. Incubators preparation

Two types of batches were performed: i) batch with non-treated peat and water in autoclaved container; ii) reference batch with the whole system autoclaved. All experiments are described in Table 1. Peat and water sampled on field were put together in 1 L polypropylene Nalgene containers in a sterile hood (BIOAIR© Euroline division). These containers were autoclaved as described above. 125 g of peat (from the 12 different cores) were weighed directly in the container with a sterile spoon. 0.75 L of the piezometer water was then weighed in the container which was hermetically sealed. Reference incubators were prepared in the same conditions and with the same water/rock ratio (540 g of water for 90 g of peat). For safety reasons, these latter incubators were less filled because the whole system was autoclaved after the preparation. Every batch was kept at their specific temperature during 24 hours in order to stabilize the system water-peat. Incubators conducted at 5°C were kept in a refrigerator while incubators at 25°C were placed in a thermostat circulating water bath. After this equilibrium period, incubators were amended with uranium ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ Sigma-Aldrich, 94270),

sulfate (Na_2SO_4 , Sigma-Aldrich, 238597), absolute ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Merck, 1.00983.2500) or no C source and trimetaphosphate as a nutrient (sodium trimetaphosphate $\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_9$, Sigma-Aldrich, T5508) in an argon flushed glove box. Trimetaphosphate (TMP) was added in order to yield the highest rate of sulfate reduction (Abdelouas *et al.*, 1998). In order to study the influence of nutrients, different experiments were realized (see Table 1): i) No C source / TMP (named 5a); ii) Ethanol / No TMP (named 1a-bis); iii) Ethanol / TMP (named 1a). Note that U introduced is inferior to solubility limit of any U^{VI} solid phases. The moment when uranium is added is considered $t = 0$. Right after doping, pH and Eh were measured and 10 mL of the supernatant solution was sampled. Each incubator was then flushed with argon before being hermetically sealed and placed at their specific temperatures. Incubators were hand-shaken twice a day during 14 days. The ethanol-amended batch without TMP (1a-bis) was re-oxidated by synthesized air flushing, 75 days after the last sampling of the first incubation period (then named 1a-bis-Ox). Water chemistry and physico-chemical parameters were followed throughout this stage.

III.2.b. Bacterial populations studied via 16S rDNA sequence

A volume of 12 mL of water with peat suspension was sampled from the ethanol-amended batch 1a-bis in argon-flushed glove bag at $t=0$, 250 and 350 hours. These samples were put in sterile Falcon© vials at -18°C and then analyzed. The DNA extraction protocol was adapted from that of Zhou *et al.* (1996). 5 grams of soil were added to 13.5 mL extraction buffer ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ Tris-HCl, pH=8; $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ NaEDTA; $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ Na_2HPO_4 ; 1.5 mol.L^{-1} NaCl; 1% (w/v) CTAB) containing 10^{-3} g.L^{-1} pronase (final concentration) and incubated for 2 hours at 37°C with 200 rpm horizontal shaking. Then, 1.5 mL of 20% (w/v) SDS was added and a supplementary 2-hour incubation at 65°C was performed with the samples mixed by inversion every 20 min during this step. After centrifugation at 6000 g for 10 min at room temperature, the supernatant fluid was collected. The pellet was extracted two more times with 4.5 mL extraction buffer plus 0.5 mL of 20% (w/v) SDS, mixed by vortex for 10 sec, and incubated at 65°C for 10 min. The nucleic acids were extracted through the addition of an equal volume of chloroform/isoamyl alcohol (24:1), and precipitated by the addition of 0.6 volume of isopropanol for 1 hour at room temperature. After a 20-minute centrifugation at 16000 g, the nucleic acid pellet was washed with 70% ethanol. The pellet was allowed to solubilize in 1/10 TE ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ Tris-HCl, pH=8; $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ NaEDTA) at 4°C for 24 hours and stored at -20°C until use. A purification sephadex G25 column (GE Health care) was used to remove the different humic acid, according to the protocol described by the manufacturer. 16S rDNA was amplified from the batch sample extracted DNA using universal primers 8F and 1492R (Crump *et al.*, 1999), and the following protocol: $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ primer (Eurogentec), $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dNTPs (Fermentas), 1X Thermopol buffer (Fermentas) and 2U High Fidelity PCR enzyme mix (Fermentas). PCR conditions were as follows: 5 min at 95°C , followed by 30 cycles of 1 min at 95°C , 30 sec at 51°C , 2 min at 72°C , and a 7 min final elongation at 72°C . The MinElute PCR Purification Kit (Qiagen) was used to purify the amplified fragments. The PDrive vector kits (Qiagen), with *E. coli* DH10B electrocompetent cells, were used as cloning vector and host. Clones with plasmids containing 16S rDNA genes were sequenced on one strand by GENOME EXPRESS (Meylan FRANCE) with the T7 primers for the PDrive vector. Sequences were compared against the GenBank, RDB 2, Greengenes and ssurRNA databases using BLASTn.

III.2.c. Aqueous chemistry

Chemical composition and total dissolved uranium content were followed throughout the incubation time. Eh, pH, dissolved O₂, HS⁻ measurements and supernatant solution sampling were performed in an argon flushed glove box which had been previously cleaned with ethanol. Eh was measured with a Pt-Ag / AgCl electrode connected to a ProfiLine 1970i WTW® meter. pH was measured with a combined temperature probe-glass electrode connected to the same equipment. Two different sets of electrodes and calibration standard solutions were dedicated to incubators and reference incubators in order to avoid any bacterial and chemical contaminations. Eh electrodes were calibrated with a 220 mV/Pt-Ag/AgCl standard solution and pH electrodes with pH 4.01 and pH 6.87 standard solutions. Prior to each measurement, electrodes were cleaned with ultrapure water, and with ethanol for the upper part of the electrode. Eh stabilized in 10 to 15 min and pH in 1 to 2 min. 10 mL of supernatant solution was sampled at different incubation time. These samples were filtered through 0.2 µm sterile cellulose filters with sterile plastic syringes. 5 mL were acidified with suprapure HNO₃ 70%. All the solution samples were kept in sterile FALCON® vials at 5°C. Total dissolved uranium content of the acidified samples ([U]_{tot.diss.}) was analyzed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). Two apparatuses were used: an 810-MS Varian spectrometer and a VG X7 THERMO ELECTRON® spectrometer. Cations (Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ and Na⁺) were analyzed by Induced Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry ICP-OES (Optima 2000 DV PERKIN-ELMER®) in acidified samples (HNO₃ 2%). Each element was identified using two specific wavelengths and 5 replicates were done for each sample. Inorganic anions (SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻, Cl⁻, F⁻ and Br⁻) were analyzed in the non-acidified samples with a MetroSep C1 METROHM® ion chromatography apparatus, an anionic Metrosep A Supp 5 column (4x100 mm; 5 µm particles; pH 3-12, polyvinyl alcohol resin with quaternary ammonium groups) and a ASupp4/5 Guard pre-column. A Na₂CO₃ 3.2.10⁻³ mol.L⁻¹, NaHCO₃ 10⁻³ mol.L⁻¹ eluent was introduced with a flow of 0.7 mL.min⁻¹ in isocratic mode. Anions were detected by conductivity. Organic acids were measured in the non-acidified samples pre-treated by CI-H METROHM® cartridge. An ion exclusion Metrosep Organic Acid column (7.8x100 mm; 8-10 µm particles; pH 1-13; polystyrene/divinylbenzene copolymer) was used and an eluent containing acetone (15% Vol.) and H₂SO₄ 5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ (85% Vol.). A 0.5 mL.min⁻¹ flow was applied in an isocratic mode. Organic acids were detected by conductivity. Ethanol could not be analyzed because of its fast volatilization. Alkalinity was measured by titration with HCl at 10⁻² mol.L⁻¹ using a 794 Basic Titrimo METROHM® automatic titrator. Total Carbon (TC) and Total Inorganic Carbon (TIC) were determined with a TOC 5000 SHIMADZU® carbon analyzer. Total Organic Carbon (TOC) is the difference calculated between TC and TIC. Dissolved sulfide and oxygen measurements were done in the argon-flushed glove box, as well as sulfide standards. Dissolved sulfide was determined by spectrophotometry using a Spectroquant # 1.14779 MERCK® Test kit with a DR/2400 HACH® portable spectrophotometer. However the measurements were not concluding as interfering species, such as iron, were present. Dissolved oxygen was estimated by colorimetry with sealed glass bulb (Oxygen CHEMets®).

III.2.d. Solid characterizations

Post mortem peat samples were characterized by SEM and analyzed by U L_{III}-edge X-ray absorption spectroscopy (XAS). Solid samples were collected after decantation and sampling of the total supernatant inside the argon-flushed glove bag. Then 3 cycles of centrifugation with ultrapure water rinsing were done, followed by a drying at 75°C under 800 mbar of N_{2(g)} in order to maintain quite anoxic conditions. Afterwards, peat samples were grinded in an agate mortar. The obtained powder was used for the SEM characterizations. 4 mm-thick pressed pellets were prepared for the XAS analysis. They were mounted on PTFE sample holders and the holes were covered with Kapton tape. This set was then covered by a sealed transparent plastic film. However, since the grinding step, anoxic conditions could not be maintained anymore. An SEM XL 30 PHILIPS ESEM apparatus was used (CEA DIF-DASE-SRCE-LMSG). The total U content being quite low, an automatic research by GunShotResidue software was necessary. First, the signal intensity was calibrated according to the atomic mass of Au, Nb, Ge, Si and C standards. An atomic mass threshold of 20 was fixed, meaning that particles with higher Z than 20 were analyzed by EDS.

U L_{III}-edge X-ray absorption data were collected on FAME beamline at ESRF (Grenoble), using a Si(220) double crystal monochromator. Spectra were collected in fluorescence-yield mode using a 30-elements solid state detector (Canberra). Up to 27 spectra per sample were collected, compared for consistency and averaged. The samples were periodically translated after a few spectra to change the impact area of the X-ray beam, thus avoiding radiation damage. X-ray absorption spectra were normalized using the Autoback algorithm of Ifeffit. EXAFS spectra were then extracted using standard techniques (Teo, 1986). Because several distinct species can contribute to a given spectrum, no attempt was made to perform Fourier-filtering of the EXAFS data. Instead, XANES and EXAFS spectra were tentatively modeled by linear combination of reference spectra (Catalano and Brown, 2004; Catalano *et al.*, 2004). The fitting was performed as follows. First, experimental spectra were fit using a single reference spectrum. The spectrum providing the best fit was kept and then, a two-component fit was performed by systematically testing spectra for the second component. The process was iterated until the parameter measuring the misfit between the sample and the model combination did not decrease by more than 10%. Up to four components could be added to get a reasonable fit of the EXAFS spectra. In contrast, uranium XANES spectra for uranyl are usually dominated by the contribution of the covalently bond oxygen atoms. Hence XANES could hardly discriminate between several uranyl species, and only one or two spectra were needed to provide a good fit.

III.2.e. Speciation calculations

Speciation and Eh calculations were performed with PhreeqC on the Minteq thermodynamic database, which was implemented with missing constants on uranium complexation by ligands present in the natural waters of the studied site. Indeed, oxalate complexes and solid phases with uranium (Alliot, 2003; Zacharova and Moskvina, 1960; Moskvina and Zacharova, 1959), acetate complexes of uranium (as oxalate ions were naturally present and acetate was formed by ethanol fermentation), the species Ca₂UO₂(CO₃)_{3(aq)} (Kalmykov *et al.*, 2000) and CaUO₂(CO₃)₃²⁻ (KTH thermo_minteq_gwb4 database) were also taken into account. The solubility constants of the related solid phases were considered. As the impact of sulfoxy-anions is not significant in our conditions (Vitorge *et al.*, 2007), these species were not considered.

III.3. Incubation batch: results and discussion

III.3.a. Bacterial populations via 16S rDNA sequence as a function of time incubation

Major bacterial populations were identified by 16S rDNA sequence in the initial peat and during the ethanol-amended batch incubation (batch 1a). This analysis reveals the presence of sulfate-reducing bacteria (SRB) in the initial peat (2 over 29 detected sequences) and an increasing proportion of the latter with the incubation time (Cf. Fig.1). At the end of the incubation (350 h), they represent half of the total detected sequences (10 over 22 detected sequences). Detailed results of the 16S rDNA sequences are exposed in § Complementary Results. As for the SRB, at $t = 0$, corresponding to the initial indigenous bacteria population in the calcareous peat, *Brevundimonas* and *Desulphuromonadales* sequences were identified. At $t = 250\text{h}$, *Desulphuromonas*, *Desulfobulbaceae*, unclassified *Chlorobiales*, 2 sequences of *Desulfovibrio* and 2 sequences of *Geobacter* were detected. Finally, at $t = 350\text{h}$, *Desulfovibrio*, unclassified *Desulfobulbaceae*, 2 sequences of *Geobacter* and 6 sequences of *Sulfurospirillum* were observed. These results are consistent with the development of SRB and they may therefore affect the geochemical behavior of U in our experiments. Furthermore, $\text{Fe}^{(\text{III})}$ - and sulfate-reducing *Desulphuromonas* and *Geobacter*, and sulfate-reducing *Desulfovibrio* have been shown to reduce $\text{U}^{(\text{VI})}$ (Suzuki and Suko, 2006). Moreover, the two latter can even grow with $\text{U}^{(\text{VI})}$ as the sole terminal electron acceptor (respectively Lovley *et al.*, 1991 and Pietzsch *et al.*, 1999), meaning that even without SO_4^{2-} , they can develop using only U as an electron acceptor.

This increasing proportion of SRB is then confronted to the evolution of water chemistry determined in the ethanol-amended batch.

III.3.b. Incubation batches

III.3.b.1. 5°C batches

As bacterial activity is disadvantaged at low temperatures, control batches were performed at 5°C in order to limit SRB activity. These control experiments were performed with no C source added and with ethanol. In both cases, Eh does not vary as significantly as in the 25°C-incubation batches and water chemistry remains constant (Cf. Fig.2 and Fig.3). Still, $[\text{U}]_{\text{tot.diss.}}$ decreases slightly but remains in the same order of magnitude as the initial concentration.

The impact of a 20°-temperature difference on thermodynamic equilibriums cannot explain such differences between control batches and 25°C-incubation ones. Therefore, these preliminary results confirm that bacterial activity is limited at low temperature (though a residual activity may persist) and that the results presented further can be attributed to bacterial activity, especially to SRB activity (Cf. § III.3.a).

III.3.b.2. Batch with no additional C source

The batch with no additional C source is more representative of the studied calcareous peat. During all the incubation time, dissolved oxygen is about 0.3 ppm. Even though no C source is added, oxalate ions are available electron donors for SRB (Sahin, 2003) as they are naturally present in the interstitial water (between $4 \cdot 10^{-4}$ and $2.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Figure 2 shows that Eh and $[\text{U}]_{\text{tot.diss.}}$ slightly decrease with the incubation time, down to 120 mV/SHE and $7.39 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ respectively ($[\text{U}]_{\text{tot.diss.}}$ decreases of 63%). Major ions concentrations remain relatively constant, as

well as oxalate content with an average value of $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. In these conditions, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{tot.diss.}}$ is included in alkalinity according to the following equation:

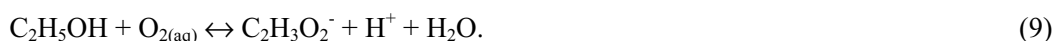
$$\text{Alk} \approx [\text{HCO}_3^-]_{\text{tot.diss.}} + 0.4 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{tot.diss.}} \quad (8)$$

This point will be further discussed in the next section.

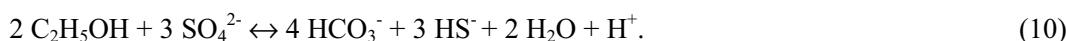
Even though no sulfide was detected, these results show that the redox conditions are becoming less oxidant and that uranium reduction rate and extent are low in a 350 hour-scale. This experiment suggests that the studied natural peat soil, which contains weddellite ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$), can bring its own C source to SRB.

III.3.b.3. Ethanol-amended batch

In order to compare our study with previous works on microbially-mediated uranium reduction, ethanol was used as an additional C source. During the ethanol-amended batch incubation, no dissolved oxygen is detected. Figure 3-A presents a significant decrease of both $[\text{U}]_{\text{tot.diss.}}$ and Eh in a short time period. 100% of $[\text{U}]_{\text{tot.diss.}}$ is reduced or adsorbed with a final value of $5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ and Eh reaches about -50 mV/SHE in 200 hours of incubation. The variations here observed in about 75 hours are equivalent to those measured in 350 hours in the batch with no additional C source. $[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot.diss.}}$ does not present clear variations, and oxalate ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) and other major ions concentrations remain constant. Ethanol could not be followed, however an abrupt acetate ions formation is observed even if this component was not present nor introduced initially. Actually, ethanol fermentation produces acetate ions according to the following reaction:



Note that this reaction, by consuming $\text{O}_{2(\text{aq})}$, can help attaining anaerobic conditions faster and could explain as well the fast Eh decrease, which is correlated to an increase of the SRB proportion (Cf. § III.3.a). Acetate content increases up to $1.21 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, while $1.48 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ of ethanol was initially added. If not accounting for ethanol evaporation, up to $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ of ethanol as an electron donor can therefore have been consumed by SRB. Concomitantly to acetate formation, $[\text{SO}_4^{2-}]$ starts to decrease and a total amount of $3.92 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ is consumed. The calculated $\Delta[\text{SO}_4^{2-}]/\Delta[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{estimated}}$ ratio equals 1.45 and is close to the reactants mass balance in the following equation. e.g. 1.5:



Even though HCO_3^- is produced according to this equation, its concentration presents no significant increase. This will be explained further by the study of calcite solubility in § III.3.c. However, alkalinity varies with a significant increase. This is due, in this case, to the contribution of acetate ions according to this equation:

$$\text{Alk} \approx [\text{HCO}_3^-]_{\text{tot.diss.}} + 0.4 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{tot.diss.}} + 0.9 [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]_{\text{tot.diss.}} \quad (11)$$

It is therefore important to distinguish alkalinity from total inorganic carbon (TIC) as for the interpretation of mass balances in reduction equations.

III.3.b.4. Ethanol-amended batch without TMP

In order to test the influence of trimetaphosphate (TMP) as a nutrient for SRB, another ethanol-amended batch was incubated without TMP. As can be seen in Figure 4-A and -C, the absence of TMP induces a limited SRB activity rate. Indeed, Eh and $[U]_{\text{tot.diss.}}$ decrease more slowly and dissolved oxygen is detected until $t = 143\text{h}$ (about 1 ppm). Carbonate content is quite stable (except at $t < 70\text{h}$) and sulfate concentration starts to decrease, yet not significantly in 234 hours. Acetate ions were detected but not with concentration as high as in the presence of TMP ($1.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ at $t = 234\text{h}$). As in the batch with no added C source, even though conditions are still oxidant at the end of the incubation monitoring, SRB activity is in progress. This will be confirmed by water chemistry after 75 days when this batch is tested for oxidation by synthesized air-flushing. In the framework of observing SRB activity in short-term laboratory incubations, TMP is therefore necessary to increase its rate compared to that naturally occurring.

III.3.b.5. Oxidation of ethanol-amended batch without TMP

Figure 4-B and -D show that at $t = 0$, Eh is reducing with a value of -151 mV/SHE and uranium total content has decreased down to $6.7 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Sulfate content has also depleted of $-9.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, whereas carbonate content has increased of $+1.24 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. The calculated $\Delta[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot.diss.}}/\Delta[\text{SO}_4^{2-}]$ ratio of 1.36 is close to that of mass balance in Eq.10 where the theoretical ratio is 1.33. Ethanol and oxalate ions could not be measured nor estimated during this batch incubation. However, this reinforces an SRB activity using ethanol according to Eq.10.

As expected, U content and Eh both increase right from the beginning of the air flushing. Eh reaches 350 mV/SHE at $t = 545\text{h}$. A second step is observed after $t = 150\text{h}$, when U content decreases from 9.29 down to $0.62 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ whereas Eh remains oxidant. Globally, the inverse trends are observed comparing to the previous anoxic batches. $[\text{SO}_4^{2-}]$ increases progressively from 2.00 to $8.78 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ and $[\text{HCO}_3^-]$ decreases from 29.1 down to $7.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Anomalous trends of $[U]_{\text{tot.diss.}}$ can be interpreted either in terms of an artefact inherited from a post sorption onto ferric (oxy)hydroxides or a co-precipitation with calcite. On the one hand, initial peat is characterized by a high content of pyrite. The latter is known to be oxidized easily in contact with $\text{O}_{2(\text{g})}$ into ferric (oxy)hydroxydes (Descostes *et al.*, 2002). Uranium can be subsequently sorbed onto these ferric phases which are known to immobilize U (Hsi and Langmuir, 1985; Payne *et al.*, 1996). On the other hand, pH increases from 7.8 to 8.5 during the oxidation period. This slight basification induces calcite precipitation according to geochemical calculations, and uranium, having a radius close to that of Ca. is also known to co-precipitate easily with calcite (Reeder *et al.*, 2001; Kelly *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2005).

III.3.c. Water chemistry variations

Water chemistry variations reveal an SRB activity, particularly, $[\text{SO}_4^{2-}]$ which decreases more or less in all batches with the incubation time. The batch with no additional C source presented a limited SRB activity during the short-term monitoring, probably because of the nature of the C source (*e.g.* oxalate ions) but also its moderate concentration limited by weddellite solubility (maximal measured concentration being $2.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). This batch is the closest to natural conditions which are observed in the studied calcareous peatland. Therefore, the slow SRB activity rate observed in short-term laboratory batch may represent that in natural conditions. Indeed, redox variations observed in the environment are completed in about a 6-month period. Ethanol amendment induces the formation of acetate ions by fermentation. This process consumes $\text{O}_{2(\text{aq})}$ which favors reducing conditions, as well as sulfide production (Eq.10). Even though a specific “rotten egg” smell was detected, $[\text{HS}^-]$ is difficult to quantify as $[\text{Fe}]_{\text{tot.diss.}}$

is not negligible, leading to the probable precipitation of Fe-sulfide phases as HS^- is produced (Roychoudhury *et al.*, 2003).

In order to calculate mass balances, alkalinity cannot be considered as the carbonate content. Indeed, according to Eq.8 and 11, oxalate and acetate ions must be taken into account. That is why, even if carbonate content remains relatively constant, alkalinity presents high fluctuations owing to acetate ions particularly. Geochemical calculations show that both calcite and weddellite are always slightly oversaturated in all batches. This is consistent with the presence of calcite and weddellite as the major mineral phases in the initial natural peat. This could therefore explain the fact that the total dissolved carbonate content remains quite constant in all batches, except the oxidated batch. This latter was left 75 days sealed in anoxic conditions, which are favorable to SRB activity. This long incubation period may have enhanced $\text{pCO}_{2(\text{g})}$, involving an increase of calcite solubility and therefore the possibility of higher total dissolved carbonate content.

These observations lead to the conclusion that the SRB activity in a natural calcareous peat can only be followed through Eh, $[\text{SO}_4^{2-}]$ and in specific conditions, $[\text{HCO}_3^-]$. However taking into account uranium mobility in SRB media implies to study a complete water chemistry. First, in order to make geochemical calculations, and secondly to test redox equilibria of redox couples able to control the measured Eh.

III.3.d. Redox couples controlling Eh

Interpreting redox potential measurements in natural waters is quite difficult owing to the simultaneous presence of numerous electroactive couples. Most of the time, the measured Eh value results from the redox couple which diffuses its electrons the fastest to the electrode, such as Fe couples, or from a mixed potential (Negrel et Toulhoat., 1998).

In the ethanol-amended batch, reducing conditions are measured and Eh equals -72 mV/SHE at $t = 233\text{h}$. This is consistent with a redox equilibrium of $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Oxalate}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}_{(\text{s})}$ (goethite) as can be seen on Figure 5.

The batch with no additional C source presents less oxidant conditions at $t = 247\text{h}$ with an Eh value of 116 mV/SHE. Such a value cannot be explained by a redox couple equilibrium and may therefore result from a mixed potential.

The ethanol-amended batch without TMP is still oxidant at $t = 234\text{h}$ with an Eh value of 225 mV/SHE. After the 75-day incubation, reducing conditions are observed with -151 mV/SHE. In both cases, the measured Eh values cannot be imputed to a specific redox couple equilibrium, indicating a possible mixed redox potential as well.

III.3.e. U speciation

Water chemistry, Eh and U content were used to calculate, first, U speciation and then, saturation indexes of mineral phases likely to control its solubility. Speciation calculations showed that $\text{U}_{\text{tot.diss.}}$ is present as $\text{U}^{(\text{VI})}$ most of the time in most batches. In the batch with no additional C source and the ethanol-amended batch without TMP, phosphate ions are not detected and oxidant conditions remain throughout the incubation period. Uranium is therefore exclusively present as $\text{U}^{(\text{VI})}$. The $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ complex prevails, representing 95% of $[\text{U}]_{\text{tot.diss.}}$. In the ethanol-amended batch, before $t = 331\text{h}$, oxidant conditions are observed and uranium is totally present as $\text{U}^{(\text{VI})}$. Phosphate concentration reaching $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, the major complex is $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$ (between 80 and 99%) and $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ fraction varies from 0 to 18% of $[\text{U}]_{\text{tot.diss.}}$. At the end of this experiment ($t = 331\text{h}$), $\text{U}^{(\text{IV})}$ becomes significant with 9% of $[\text{U}]_{\text{tot.diss.}}$, as $\text{U}(\text{OH})_4$, while $\text{U}^{(\text{VI})}$ is mainly present as $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ with 79%. After the 75-day incubation of the ethanol-amended batch without TMP, reducing conditions are observed at $t = 0$ of the

oxidation stage. However, only 0.4% of $[U]_{\text{tot.diss.}}$ is calculated to be as $U^{(IV)}$, as the remaining $[U]_{\text{tot.diss.}}$ ($6.7 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) is higher than $U^{(IV)}$ solubility. During the air-flushing oxidation, the major species $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ represents up to 97% of $[U]_{\text{tot.diss.}}$. Considering the studied calcareous peatland, as phosphate ions content is negligible and $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ is the major U species, batches presenting uranium mainly as this complex, are the more representative of natural conditions.

Besides, saturation indexes of the different U-bearing minerals are calculated. Under-saturation is calculated for schoepite, rutherfordine, but also U- PO_4 minerals such as autunite ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{-}12\text{H}_2\text{O}$). As U content decreases concurrently to Eh, one may verify if such a behavior is consistent with the precipitation of $U^{(IV)}$ minerals. Quickly, equilibrium with uraninite solubility is ascertained for the ethanol-amended batch (Cf. Fig.6). The experiment with no additional C source and the ethanol-amended batch without TMP present a slower decrease of U content as SRB activity is slower, and at the end of the incubation time, equilibrium with uraninite solubility is not reached yet. As expected, the oxidized batch presents under-saturated conditions towards uraninite as oxidant conditions progressively prevail. However, $[U]_{\text{tot.diss.}}$ remains inferior to schoepite and rutherfordine solubility, with respective average saturation indexes of -6.8 and -8.4. Every 5°C experiment is under-saturated towards all known U solid phases.

As expected, the $[U]_{\text{tot.diss.}}$ decrease is explained by $\text{UO}_{2(s)}$ precipitation. This is due to the setting up of reducing conditions as SRB activity is efficient. U chemistry is therefore mainly controlled by redox conditions in spite of the production of carbonate ions (in the case of the ethanol-amended batch without TMP after a 75-day incubation) which are strong ligands of U and tend therefore to maintain uranium in solution at high concentrations.

III.3.f. Solid characterizations

In order to check the presence of $\text{UO}_{2(s)}$, washed *post mortem* peat samples were characterized by SEM (particles automatic search) and EXAFS. These solid characterizations were performed on the two TMP-amended batches (with and without ethanol). Considering the small U total content, an automatic particle search was operated by SEM. Unfortunately, this search was unsuccessful. This can be interpreted by the absence of U particles or on the contrary, by the presence of $\text{UO}_{2(s)}$ crystals with a size smaller than the detection limit of the technique, that is to say 1 μm . Indeed, such nanoparticles have been observed by TEM, in cell membranes of SRB (Abdelouas *et al.*, 1998) or in the near field (Burgos *et al.*, 2007). This latter hypothesis is relatively consistent with XANES and EXAFS characterizations. Despite the small U total content, U-characteristic spectra could be measured. As expected in the previous calculations, the XANES and EXAFS analyses of both solid samples (Cf. Fig.7, Fig.8 and Fig.9), indicate a contribution of $U^{(IV)}$ as $\text{UO}_{2(s)}$. However, this contribution is quite low (max. 27%) compared to that of $U^{(VI)}$ which prevails as schoepite ($\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$). This latter contribution is seen by the shoulder at about 12 eV after the first peak, which is characteristic of the multiple scattering of U-O in $U^{VI}\text{O}_2^{2+}$. Such a high $U^{(VI)}$ contribution can be attributed to an artefact inherited from the sample preparation. Indeed, $\text{UO}_{2(s)}$ nanoparticles are known to be highly reactive with air (Behrends *et al.*, 2008) and could have been oxidized into schoepite owing to insufficient anoxic conditions. Apart from an experimental artefact, Renshaw *et al.* (2005) have demonstrated a first single electron exchange reaction by identifying $U^{(V)}$ by XAS, with *Geobacter sulfurreducens*. The unstable $U^{(V)}$ was shown to form $U^{(IV)}$ and $U^{(VI)}$ by disproportionation. As *Geobacter* spp. were identified in the ethanol-amended batch solid phase, such a mechanism can also promote the presence of $U^{(VI)}$. SEM and EXAFS characterizations could be therefore consistent with the formation of $\text{UO}_{2(s)}$ nanoparticules, as suspected from aqueous speciation modeling and previous studies reporting U nanoparticles (Abdelouas *et al.*, 1998; Fredrickson *et al.*, 2000; Suzuki *et al.*,

2002; Sani *et al.*, 2005; Burgos *et al.*, 2007; Neiss *et al.*, 2007). The morphology and the location of the presumed U nanoparticles formed during our experiments could not be determined by SEM and EXAFS. Therefore, the uranium reduction pathway in the present study cannot be clearly identified. However, Neiss *et al.* (2007) reported the inhibition of microbial-mediated U reduction in the presence of 4.10^{-3} mol.L⁻¹ of calcium in an inflow solution through a column with *Shewanella putrefaciens*. Whereas the presence of U^(IV) in the solid phase was indicated by XANES, no UO_{2(s)} nanoparticles were observed within or on the cells by TEM. Even though the present study deals with a complex indigenous bacterial population, as Ca content is about 10⁻² mol.L⁻¹, an inhibition of the biotic U reduction is possible. Brooks *et al.* (2003) showed that this inhibition was related to the formation of the Ca₂UO₂(CO₃)₃ complex instead of a direct effect of Ca on cells of *Shewanella putrefaciens*, *Desulfovibrio desulfuricans* and *Geobacter sulfurreducens*. Consequently, it is likely that in the batch with no additional C source and the ethanol-amended batch without TMP, where the latter U species prevails, U is reduced through an abiotic pathway (Cf. Eq.3). Moreover, in these batches, U reduction presents limited rate and extent. On the contrary, in the ethanol-amended batch, where U reduction is highly efficient, the initial UO₂(HPO₄)₂²⁻ species is possibly reduced into UO_{2(s)} nanoparticles, through a biotic pathway according to Eq.6 (where CH₂O can be ethanol, acetate or naturally present oxalate ions). In the studied calcareous peatland, uranium is exclusively present as Ca₂UO₂(CO₃)₃ and the presence of *Desulfovibrio* and *Geobacter* was revealed, therefore, an abiotic U reduction can be considered *in situ*. However, a biotic U reduction cannot be dismissed as other bacteria species are present, such as *Desulfuromonas* which is also known to reduce uranium (Suzuki and Suko, 2006) and *Sulfurospirillum* which can reduce most of heavy metals.

III.4. Conclusion

Through incubation experiments of U in the presence of SRB, within a varied indigenous bacterial population of a calcareous peat, the present study demonstrates a decrease of [U]_{tot.diss.}, related to its reduction into UO_{2(s)} (certainly as nanoparticles). This is revealed by SEM and XANES observations, as well as geochemical calculations. Uraninite precipitation is correlated to reducing conditions which are imposed by SRB activity. This latter point is confirmed based on 16S rDNA analyses and the monitoring of water chemistry variations. However, the mechanism, whether biotic or abiotic, cannot be ascertained through this study. On the one hand, a biotic mechanism can be considered in the ethanol-amended batch, where U is present as UO₂(HPO₄)₂²⁻. Indeed, SRB strains capable of reducing U directly were identified, *e.g.* *Desulfuromonas*, *Geobacter* and *Desulfovibrio*. On the other hand, in the batches where the major U species is Ca₂UO₂(CO₃)₃, U reduction presents limited rate and extent, as well as SO₄²⁻. The latter point shows that the use of ethanol as a C source leads to a more efficient sulfate reduction than with oxalate ions. As for uranium, this observation is consistent with the inhibition of the biotic U reduction in the presence of calcium, studied by Brooks *et al.* (2003) and Neiss *et al.* (2007). Brooks *et al.* (2003) have shown that the Ca₂UO₂(CO₃)₃ species is not reduced directly by *Geobacter* and *Desulfovibrio*, which have been identified in our study. Therefore, in specific laboratory conditions, *e.g.* ethanol and/or acetate ions as the C source, accompanied with TMP as a nutrient, at 25°C, a biotic mechanism is presumably promoted. Yet, in natural environments, both pathways can coexist.

These experiments are quite representative of the natural conditions observed in the studied calcareous peatland, as a varied indigenous bacterial population is studied. In spite of this biodiversity, SRB, which have been identified by 16S rDNA sequence, have shown to be efficient through the study of water chemistry, geochemical calculations and solid characterizations. Moreover, the studied calcareous peat contains a significant amount of weddellite (CaC₂O₄.2H₂O) and SRB can use this natural oxalate source as a C source for sulfate and/or uranium reduction.

Acknowledgements

The authors would like to thank the CEA/DIF/DASE/SRCE/LMSG (especially O. Marie and F. Pointurier) for SEM observations, and the ESRF Synchrotron Facility (Grenoble, France) for provision of beamtime. The FAME team (especially O. Proux and J.-L. Hazemann) are acknowledged for their technical assistance. Jeffrey Catalano is warmly thanked for providing the reference spectra.

References

- Abdelouas, A., Lu, Y., Lutze, W. and Nuttall, H.E., 1998. Reduction of U(VI) to U(IV) by indigenous bacteria in contaminated ground water. *Journal of Contaminant Hydrology*, **35**: 217-233.
- Alliot, C., 2003. Sorption de lanthanides et actinides en présence de complexants organiques simples. Approche thermodynamique et spectroscopique. Ph-D thesis. Evry Val d'Essonne University.
- Anderson, R.T., Vrionis, H.A., Ortiz-Bernad, I., Resch, C.T., Long, P.E., Dayvault, R., Karp, K., Marutzky, S., Metzler, D.R., Peacock, A., White, D.C., Lowe, M. and Lovley, D.R., 2003. Stimulating the in situ activity of *Geobacter* species to remove uranium from the groundwater of a uranium-contaminated aquifer. *Applied and Environmental Microbiology*, **69**: 5884-5891.
- Behrends, T., Scheinost, A., Shaw, S., Benning, L. and Van Capellen, P., 2008. Bacterial cell walls-Promoters and inhibitors of mineral nucleation. Goldschmidt Conference, Vancouver, Canada.
- Brooks, S.C., Fredrickson, J.K., Carroll, S.L., Kennedy, D.W. and Zachara, J.M., 2003. Inhibition of bacterial U(VI) reduction by calcium. *Environmental Science and Technology*, **37**: 1850-1858.
- Burgos, W.D., Senko, J.M., Dempsey, B.A., Roden, E.E., Stone, J.J., Kemner, K.M. and Kelly, S.D., 2007. Soil humic acid decreases biological uranium(VI) reduction by *Shewanella putrefaciens* CN32. *Environmental Engineering Science*, **24** (6): 755-761.
- Catalano, J.G. and Brown, G.E., 2004. Analysis of uranyl-bearing phases by EXAFS spectroscopy: Interferences, multiple scattering, accuracy of structural parameters, and spectral differences. *American Mineralogist*, **89**: 1004-1021.
- Catalano, J.G., Heald, S.M., Zachara, J.M. and Brown, G.E.Jr., 2004. Spectroscopic and diffraction study of uranium speciation in contaminated vadose zone sediments from the Hanford Site, Washington State. *Environmental Science and Technology*, **38**(10): 2822-2828.
- Chang, Y.-J., Peacock, A.D., Long, P.E., Stephen, J.R., McKinley, J.P., MacNaughton, S.J., Anwar Hussain, A.K.M., Saxton, A.M. and White, D.C., 2001. Diversity and characterization of sulfate-reducing bacteria in groundwater at a uranium mill tailings site. *Applied and Environmental Microbiology*, **67**(7): 3149-3160.
- Crump, B.C., Armbrust, E.V. and Baross, J.A., 1999. Phylogenetic analysis of particle attached and free-living bacterial communities in the Columbia River, its estuary, and the adjacent coastal ocean. *Applied Environmental Microbiology*, **65**: 3192-3204.
- Davis, J.A., Meece, D.E., Kohler, M. and Curtis, G.P., 2004. Approaches to surface complexation modeling of Uranium(VI) adsorption on aquifer sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(18):3621-3641.
- Descostes, M., Beaucaire, C., Mercier, F., Savoye, S., Sow, J. and Zuddas, P., 2002. Effect of carbonate ions on pyrite (FeS₂) dissolution. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **173**(3): 265-270.
- Dong, W., Xie, G., Miller, T.R., Franklin, M.P., Oxenberg, T.P., Bouwer, E.J., Ball, W.P. and Halden, R.U., 2006. Sorption and bioreduction of hexavalent uranium at a military facility by the Chesapeake Bay. *Environmental Pollution*, **142**(1): 132-142.
- Fredrickson, J.K., Zachara, J.M., Kennedy, D.W., Duff, M.C., Gorby, Y.A., Li, S.-M. W. and Krupka, K.M., 2000. Reduction of U(VI) in goethite (α -FeOOH) suspension by a dissimilatory metal-reducing bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(18): 3085-3098.

- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., 1992. Chemical Thermodynamics of Uranium download. Paris OECD/NEA and Elsevier. <http://www.nea.fr/html/dbtdb/pubs/uranium.pdf>.
- His, C.-K.D. and Langmuir, D., 1985. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: application to the surface complexation site-binding model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**: 1931-1941.
- Istok, J.D., Senko, J.M., Krumholz, L.R., Watson, D., Bogle, M.A., Peacock, A., Chang, Y.J. and White, D.C., 2004. In situ bioreduction of technetium and uranium in a nitrate-contaminated aquifer. *Environmental Science and Technology*, **38**: 468-475.
- Kalmykov, S.N. and Choppin, G.R., 2000. Mixed $\text{Ca}^{2+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ complex formation at different ionic strengths. *Radiochimica Acta*, **88**: 603-606.
- Koretsky, C.M., Van Cappellen, P., DiChristina, T.J., Kostkan, J.E., Lowe, K.L., Moore, C.M., Roychoudhury, A.N. and Viollier, E., 2005. Salt marsh pore water geochemistry does not correlate with microbial community structure. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **62** (1-2): 233-251.
- KTH (Royal Institute of Technology. Sweden).
http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftWare/Vminteq/thermo_minteq_gwb4.dat
- Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., Gorby, Y.A. and Landa, E.R., 1991. Microbial reduction of uranium. *Nature*, **350**: 413-416.
- Lovley, D.R., Widman, P.K., Woodward, J.C. and Phillips, E.J.P., 1993. Reduction of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Applied and Environmental Microbiology*, **58**: 850-856.
- Metcalf, S.L.C., Chambers, S.T. and Pithie, A.D., 2004. Use of ethanol locks to prevent recurrent central line sepsis. *Journal of Infection*, **49**: 20-22.
- Michalsen, M.M., Goodman, B.A., Kelly, S.D., Kemner, K.M., McKinley, J.P., Stucki, J.W. and Istok, J.D., 2006. Uranium and technetium bio-immobilization in intermediate-scale physical models of an in situ bio-barrier. *Environmental Science and Technology*, **40**: 7048-7053.
- Michard, A., Beaucaire, C. and Michard, G., 1987. Uranium and Rare-Earth Elements in CO_2 -rich waters from Vals-les-Bains (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, **51**: 901-909.
- Montarnal, P., Mügler, C., Colin, J., Descostes, M., Dimier, A. and Jacquot, E., 2007. Presentation and use of a reactive transport code in porous media. *Physics and Chemistry of the Earth*, **32**: 507-517.
- Moskvin, A.I. and Zakharova, F.A., 1959. Investigation of the formation of uranyl complexes in oxalate solutions by the solubility method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **4**(9): 975-979.
- Negrel, G. and Toulhoat, P., 1998. Chimie des eaux profondes en milieu granitique, application au stockage souterrain des déchets radioactifs, 113-168. In *Introduction à la géochimie et ses applications*. Hagemann, R. and Treuil, M., vol.2, Eds UPMC/CEA Collection enseignement.
- Neiss, J., Stewart, B.D., Nico, P.S and Fendorf, S., 2007. Speciation-dependent microbial reduction of uranium within iron-coated sands. *Environmental Science and Technology*, **41**: 7343-7348.
- Payne, T.E., Davis, J.A. and Waite, T.D., 1996. Uranium adsorption on ferrihydrite-effects of phosphate and humic acid. *Radiochimica Acta*, **74**: 239-243.
- Phrommavanh, V., Klein, J., Descostes, M., Beaucaire, C., Gaudet, J.-P., Prestel, E., Dubow, M., Laporte, E., 2007. Role of bacteria on uranium migration in a calcareous peatland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**(15). A788.
- Phrommavanh, V., Descostes, M., Beaucaire, C., Laporte, E. and Gaudet, J.-P., 2008a. Migration of U in a polluted calcareous peat-land. Goldschmidt Conference, Vancouver, Canada.

- Phrommavanh, V., Descostes, M., Beaucaire, C., Schlegel, M. L., Marie, O., Bonniec, F. and Gaudet, J.P., 2008b. Determination of uranium source term in a polluted site: a multitechnique study. *Uranium and Mining Hydrogeology V*, Freiberg, Germany.
- Phrommavanh, V., Vercouter, T., Descostes, M., Beaucaire, C. and Gaudet, J.P., 2008c. Speciation of uranium in a polluted site: a TRLFS study. *Uranium and Mining Hydrogeology V*, Freiberg, Germany.
- Pietzsch, K., Hard, B.C. and Babel, W., 1999. A *Desulfovibrio* sp capable of growing by reducing U(VI). *Journal of Basic Microbiology*, **39**: 365-372.
- Reeder, R.J., Nugent, M., Tait, C.D., Morris, D.E., Heald, S.M., Beck, K.M., Hess, W.P. and Lanzirrotti, A., 2001. Coprecipitation of Uranium(VI) with Calcite: XAFS, micro-XAS, and luminescence characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(20): 3491-3503.
- Renshaw, J.C., Butchins, L.J.C., Livens, F.R., May, I., Charnock, J.M. and Lloyd, J.R., 2005. Bioreduction of uranium: environmental implications of a pentavalent intermediate. *Environmental Science and Technology*, **39**: 5657-5660.
- Roychoudhury, A.N., Van Capellen, P., Kostka, J.E. and Viollier, E., 2003. Kinetics of microbially mediated reactions: dissimilatory sulfate reduction in saltmarsh sediments (Sapelo Island, Georgia, USA). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, **56**: 1001-1010.
- Sahin, N., 2003. Oxalotrophic bacteria. *Research in Microbiology*, **154**(6): 399-407.
- Sani, R.K., Peyton, B.M., Amonette, J.E. and Geesey, G.G., 2004. Reduction of uranium(VI) under sulfate-reducing conditions in the presence of Fe(III)-(hydr)oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(12): 2639-2648.
- Sani, R.K., Peyton, B.M., Dohnalkova, A. and Amonette, J.E., 2005. Reoxidation of reduced uranium with iron(III) (hydr)oxides under sulfate-reducing conditions. *Environmental Science and Technology*, **39**: 2059-2066.
- Senko, J.M., Istok, J.D., Suflita, J.M. and Krumholz, L.R., 2002. In-situ evidence for uranium immobilization and remobilization. *Environmental Science and Technology*, **36**: 1491-1496.
- Senko, J.M., Suflita, J.M. and Krumholz, L.R., 2005. Geochemical controls on microbial nitrate-dependant U(IV) oxidation. *Geomicrobiology Journal*, **22**: 371-378.
- Suzuki, Y., Kelly, S.D., Kemner, K.M. and Banfield, J.F., 2002. Radionuclide contamination - Nanometer-size products of uranium bioreduction, *Nature*. **419**: 134-134.
- Suzuki, Y. and Suko, T., 2006. Geomicrobiological factors that control uranium mobility in the environment: Update on recent advances in the bioremediation of uranium-contaminated sites. *Journal of Mineralogical Sciences*, **101**: 299-307.
- Teo, B.K., 1986. EXAFS: basic principles and data analysis. Springer-Verlag. Berlin.
- Tokunaga, T.K., Wan, J., Pena, J., Brodie, E.L., Firestone, M.K., Hazen, T.C., Sutton, S.R., Lanzirrotti, A. and Newville, M., 2005. Uranium reduction in sediments under diffusion-limited transport of organic carbon. *Environmental Science and Technology*, **39**: 7077-7083.
- Vitorge, P., Phrommavanh, V., Siboulet, B., You, D., Vercouter, T., Descostes, M., Marsden, C.J., Beaucaire, C. and Gaudet, J.-P., 2007. Estimating the stabilities of actinide aqueous species. Influence of sulfoxy-anions on uranium^(IV) geochemistry. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, **10**(10-11): 978-993.
- Wall, J.D., and Krumholz, L.R., 2006. Uranium reduction. *Annual Review of Microbiology*, **60**: 149-166.
- Wan, J., Tokunaga, T.K., Brodie, E., Wang, Z., Zheng, Z., Herman, D., Hazen, T.C., Firestone, M.K. and Sutton, S.R., 2005. Reoxidation of bioreduced uranium under reducing conditions. *Environmental Science and Technology*, **39**: 6162-6169.
- Wang, Z., Zachara, J.M., McKinley, J.P. and Smith, S.C., 2005. Cryogenic laser induced U(VI) fluorescence studies of a U(VI) substituted natural calcite: Implications to U(VI) speciation

- in contaminated Hanford sediments. *Environmental Science and Technology*, **39**: 2651-2659.
- 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**(2): 125-150.
- Yi, Z.-J., Tan, K.-X., Tan, A.-L., Yu, Z.-X. and Wang, S.-Q., 2007. Influence of environmental factors on reductive bioprecipitation of uranium by sulfate reducing bacteria. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **60**(4): 258-266.
- Zakharova, F.A, and Moskvina, A.I., 1960. Solubility product of uranium(IV) oxalate, composition and dissociation constants of U(IV)oxalate complexes in aqueous solutions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **5**: 1228-1233.
- Zhou, J.Z., Bruns, M.A. and Tiedje, J.M., 1996. DNA recovery from soils of diverse composition. *Applied Environmental Microbiology*, **62**: 316-322.

Table captions

Table 1: Incubators denomination and their specific conditions.

Table 2: Potential reactions with U substituted to SO_4^{2-} in sulfate-reducing bacteria activity.

Complementary results captions

Table 3: Parameters and concentrations of major ions and trace elements in incubator 1a.

Table 4: Parameters and concentrations of major ions and trace elements in incubator 5a.

Table 5: Parameters and concentrations of major ions and trace elements in incubator 1a-ox.

Table 6: Bacterial population identified by 16S rDNA sequence in the ethanol-amended batch at $t=0$ (initial peat). Sulfate-reducing bacteria are marked with an asterisk.

Table 7: Bacterial population identified by 16S rDNA sequence in the ethanol-amended batch at $t=200$ hours. Sulfate-reducing bacteria are marked with an asterisk.

Table 8: Bacterial population identified by 16S rDNA sequence in the ethanol-amended batch at $t=300$ hours. Sulfate-reducing bacteria are marked with an asterisk.

Figure captions

Figure 1: Number of sulfate-reducing bacteria 16S rDNA sequences and total sequences against the incubation time.

Figure 2: Eh and $[U]_{\text{tot.diss.}}$ (A), $[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot.diss.}}$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ and $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{tot.diss.}}$ (B) against the incubation time in the batch with no additional carbon source.

Figure 3: Eh and $[U]_{\text{tot.diss.}}$ (A), $[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot.diss.}}$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ and $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]_{\text{tot.diss.}}$ (B) against the incubation time in the ethanol-amended batch.

Figure 4: Eh and $[U]_{\text{tot.diss.}}$ (A), $[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot.diss.}}$ and $[\text{SO}_4^{2-}]$ (C) against the incubation time in the ethanol-amended batch without trimetaphosphate. Eh and $[U]_{\text{tot.diss.}}$ (B), $[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot.diss.}}$ and $[\text{SO}_4^{2-}]$ (D) against the incubation time in the re-oxidated ethanol-amended batch without trimetaphosphate.

Figure 5: Pourbaix diagram of Fe in the ethanol-amended batch (hematite and magnetite being suppressed).

Figure 6: Saturation indexes of uraninite as a function of the incubation time.

Figure 7: XANES spectra of all *post mortem* peat samples.

Figure 8: XANES, derived E and EXAFS spectra of *post mortem* peat sample of the batch with ethanol, and a linear combination fit of 85% of schoepite and 15% of uraninite.

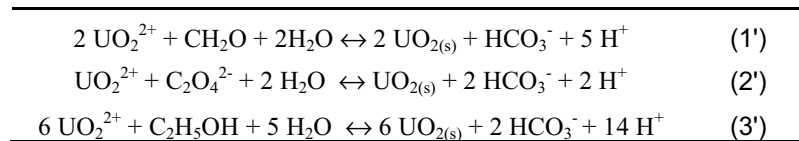
Figure 9: XANES and derived E spectra of *post mortem* peat sample of the batch with no additional C source, and a linear combination fit of 73% of schoepite and 27% of uraninite.

Tables

Table 1: Incubators denomination and their specific conditions.

| Incubator | [U] _{tot,diss.} mol.L ⁻¹ | [SO ₄ ²⁻] mol.L ⁻¹ | C(Na ₃ P ₃ O ₉) mol.L ⁻¹ | Ethanol mol.L ⁻¹ | T °C | Autoclave |
|-----------|---|---|--|--------------------------------|---------|-----------|
| 1a | 2.10.10 ⁻⁵ | 1.01.10 ⁻² | 1.66.10 ⁻⁴ | 1.48.10 ⁻² | 25 | - |
| 1b | 2.04.10 ⁻⁵ | 1.11.10 ⁻² | 1.95.10 ⁻⁴ | 1.59.10 ⁻² | 25 | X |
| 2a | 2.12.10 ⁻⁵ | 1.02.10 ⁻² | 1.62.10 ⁻⁴ | 1.47.10 ⁻² | 5 | - |
| 2b | 2.15.10 ⁻⁵ | 1.07.10 ⁻² | 1.80.10 ⁻⁴ | 1.60.10 ⁻² | 5 | X |
| 1a-bis | 2.08.10 ⁻⁵ | 1.00.10 ⁻² | - | 1.52.10 ⁻² | 25 | - |
| 1a-ter | 1.35.10 ⁻⁵ | 1.00.10 ⁻² | 2.10.10 ⁻⁴ | 1.49.10 ⁻² | 25 | - |
| 5a | 2.17.10 ⁻⁵ | 1.06.10 ⁻² | 1.96.10 ⁻⁴ | - | 25 | - |
| 5b | 2.12.10 ⁻⁵ | 1.01.10 ⁻² | 1.77.10 ⁻⁴ | - | 25 | X |
| 6a | 2.40.10 ⁻⁵ | 1.19.10 ⁻² | 2.14.10 ⁻⁴ | - | 5 | - |
| 6b | 2.16.10 ⁻⁵ | 1.04.10 ⁻² | 1.94.10 ⁻⁴ | - | 5 | X |

Table 2: Potential reactions with U substituted to SO_4^{2-} in sulfate-reducing bacteria activity.



Figures

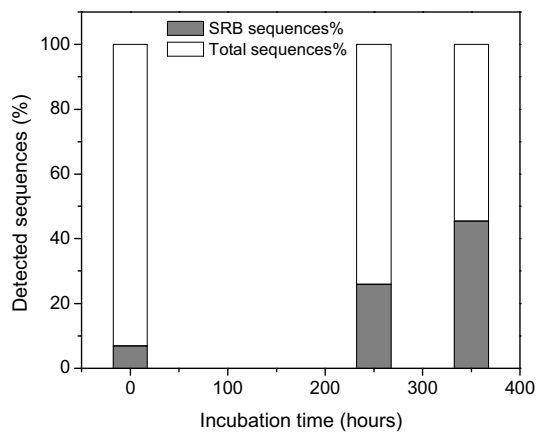


Figure 1: Fraction of sulfate-reducing bacteria sequences and total sequences determined by 16S rDNA analysis against the incubation time.

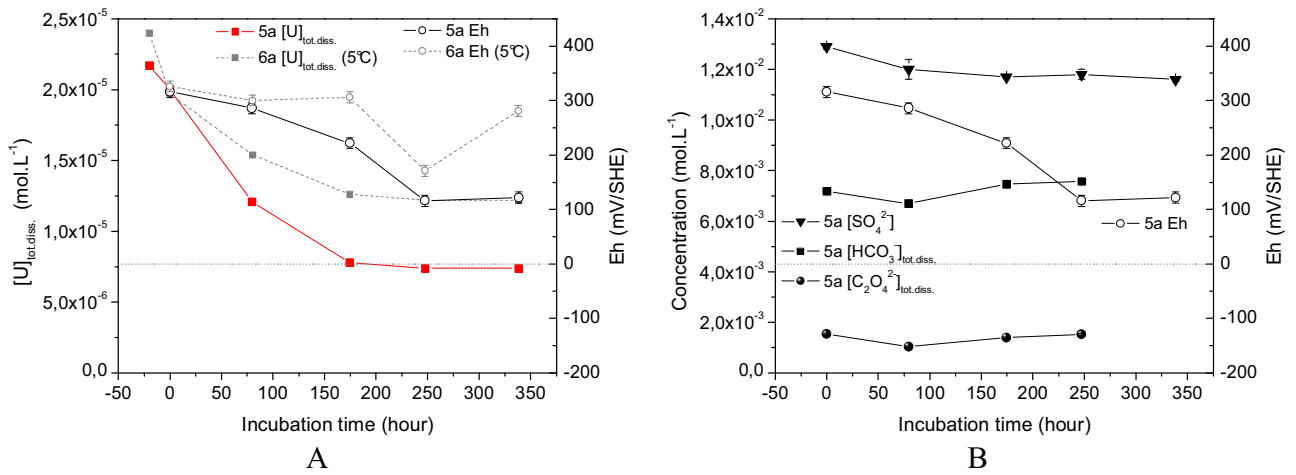


Figure 2: Eh and $[U]_{tot.diss.}$ (A), $[HCO_3^-]_{tot.diss.}$, $[SO_4^{2-}]$ and $[C_2O_4^{2-}]_{tot.diss.}$ (B) against the incubation time in the batch with no additional carbon source.

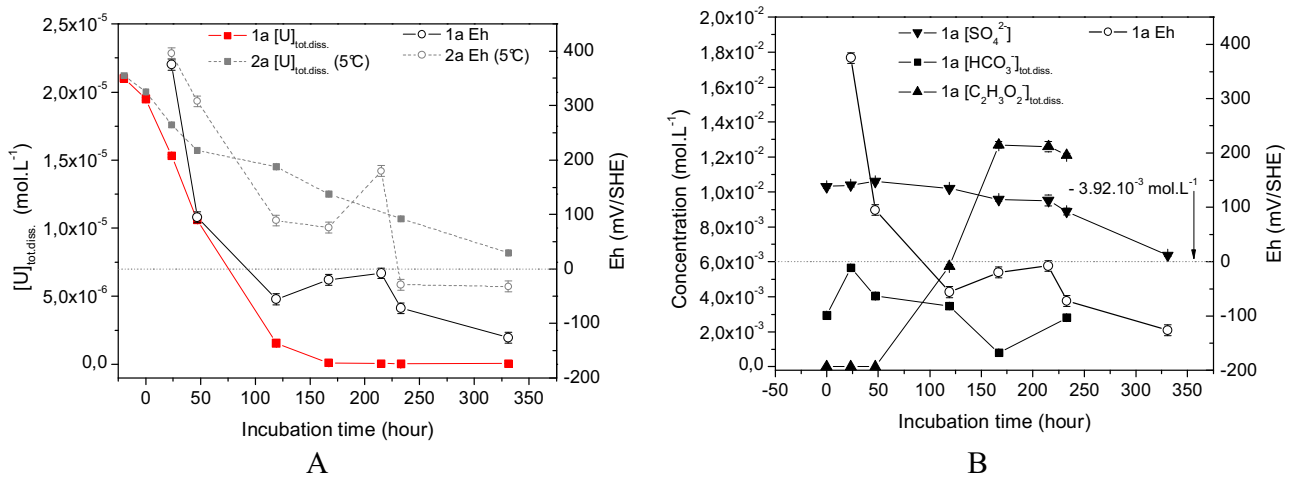


Figure 3: Eh and $[U]_{tot.diss.}$ (A), $[HCO_3^-]_{tot.diss.}$, $[SO_4^{2-}]$ and $[C_2H_3O_2]_{tot.diss.}$ (B) against the incubation time in the ethanol-amended batch.

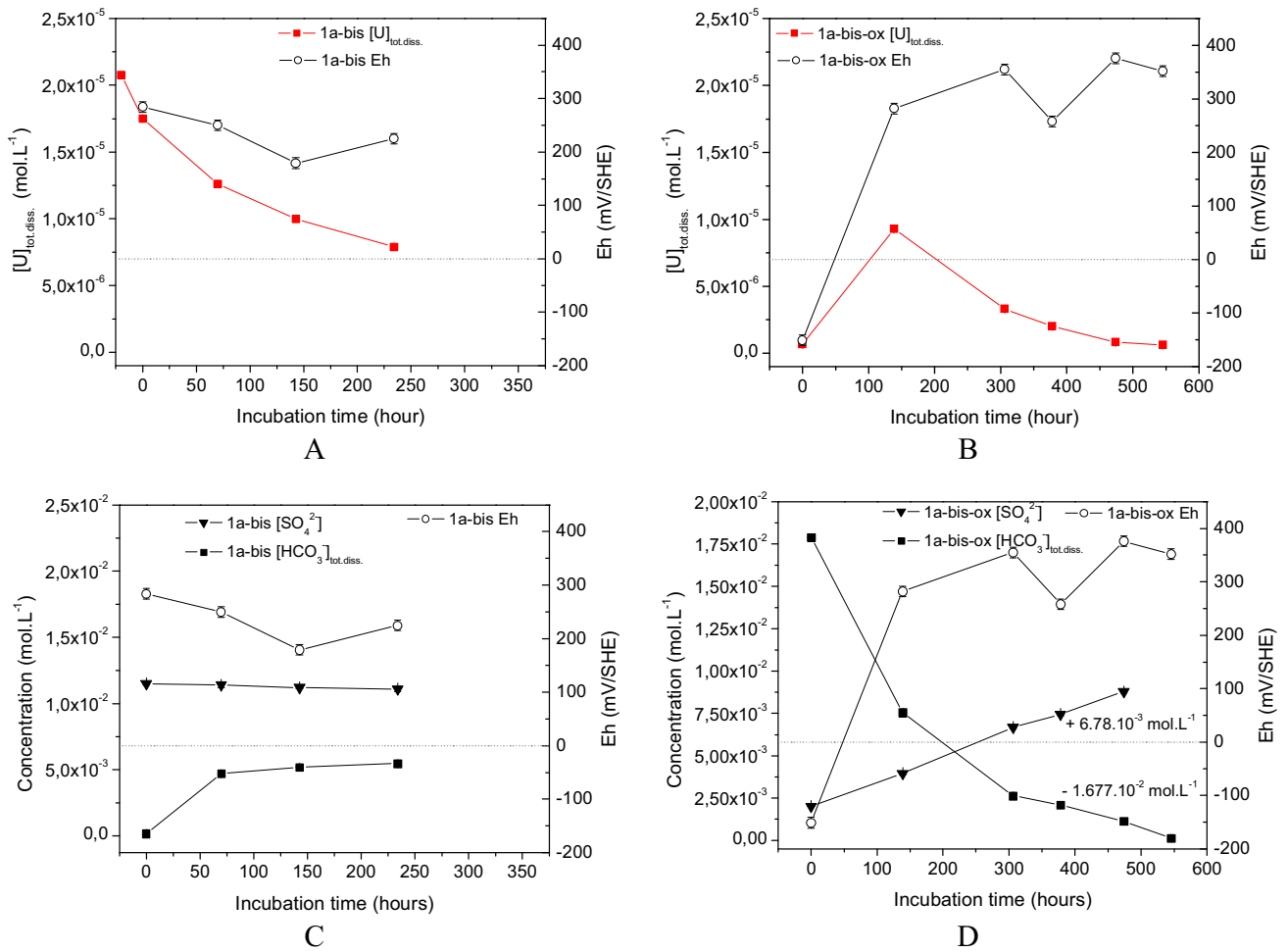


Figure 4: Eh and $[U]_{tot,diss.}$ (A), $[HCO_3^-]_{tot,diss.}$ and $[SO_4^{2-}]$ (C) against the incubation time in the ethanol-amended batch without trimetaphosphate. Eh and $[U]_{tot,diss.}$ (B), $[HCO_3^-]_{tot,diss.}$ and $[SO_4^{2-}]$ (D) against the incubation time in the re-oxidated ethanol-amended batch without trimetaphosphate.

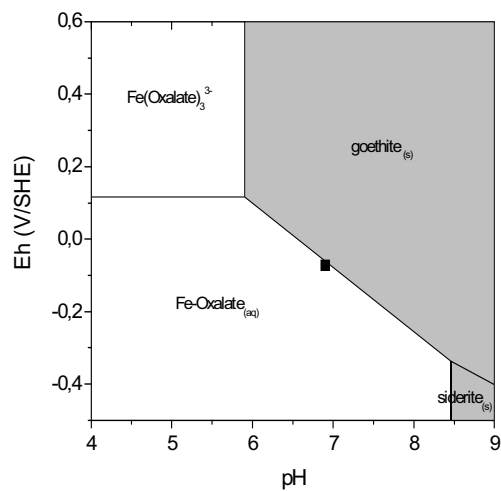


Figure 5: Pourbaix diagram of Fe in the ethanol-amended batch (hematite and magnetite being suppressed).

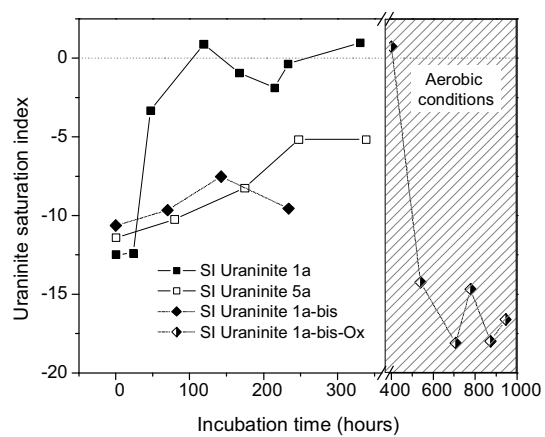


Figure 6: Saturation indexes of uraninite as a function of the incubation time.

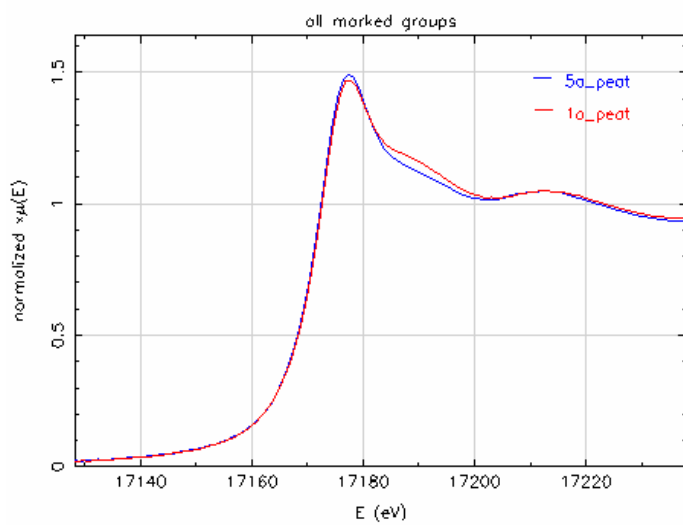


Figure 7: XANES spectra of all *post mortem* peat samples.

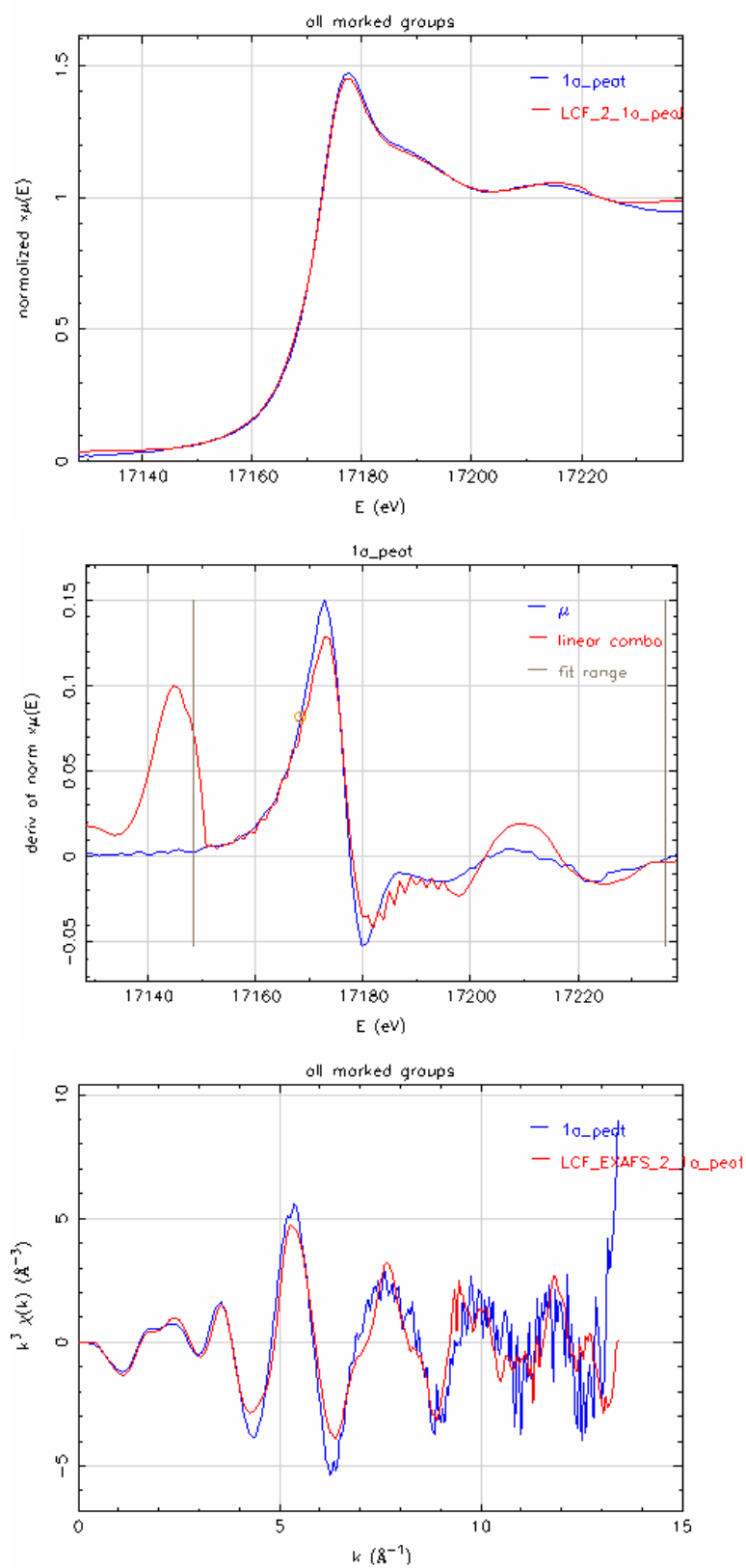


Figure 8: XANES, derived E and EXAFS spectra of *post mortem* peat sample of the batch with ethanol, and a linear combination fit of 85% of schoepite and 15% of uraninite.

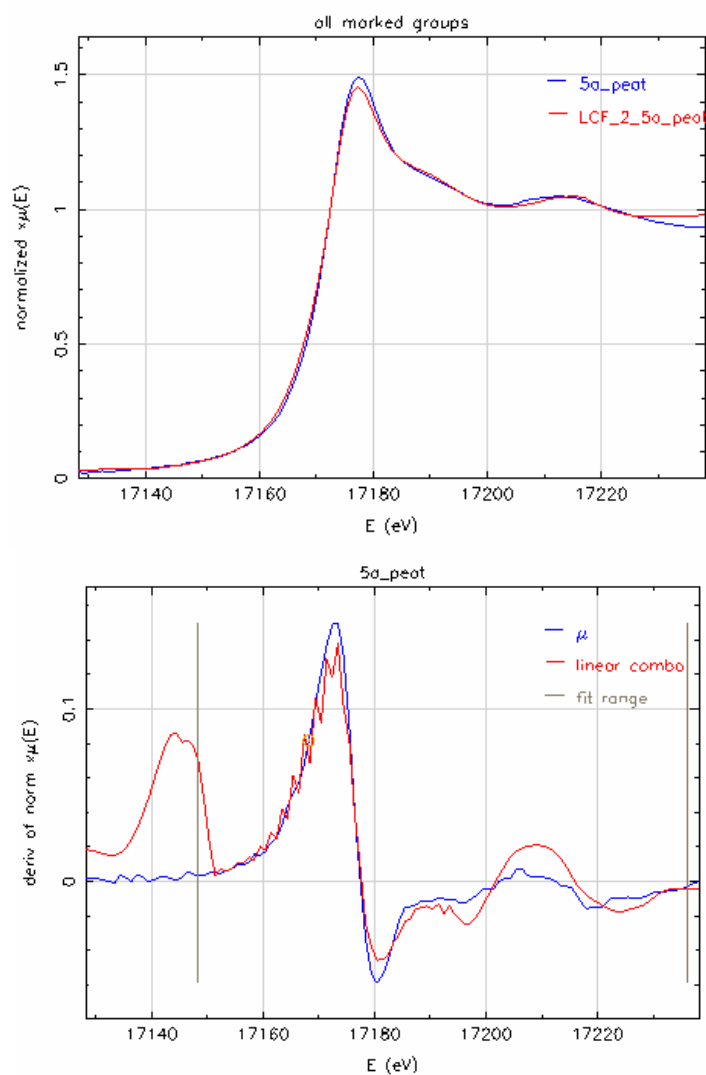


Figure 9: XANES and derived E spectra of *post mortem* peat sample of the batch with no additional C source, and a linear combination fit of 73% of schoepite and 27% of uraninite.

Complementary results

Table 3: Parameters and concentrations of major ions and trace elements in incubator 1a.

| Incubation time h | pH | Eh mV/SHE | [U] _{tot.diss.} | | Alkalinity | | TC | | TIC | |
|----------------------|-----|--------------|--------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| | | | mol.L ⁻¹ | σ | eq.L ⁻¹ | σ | C mol.L ⁻¹ | σ | C mol.L ⁻¹ | σ |
| 0 | | | 1.95.10 ⁻⁵ | 9.10 ⁻⁸ | 9.17.10 ⁻³ | 1.10 ⁻⁴ | 4.58.10 ⁻² | 1.10 ⁻⁵ | 2.94.10 ⁻³ | 6.10 ⁻⁵ |
| 23.5 | 7.1 | 375 | 1.53.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁷ | 9.08.10 ⁻³ | 1.10 ⁻⁴ | 3.67.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁵ | 5.66.10 ⁻³ | 6.10 ⁻⁵ |
| 47 | 7.2 | 95 | 1.06.10 ⁻⁵ | 3.10 ⁻⁸ | 9.30.10 ⁻³ | 1.10 ⁻⁴ | 3.69.10 ⁻² | 1.10 ⁻⁵ | 4.05.10 ⁻³ | 6.10 ⁻⁵ |
| 119 | 6.9 | -56 | 1.55.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁸ | 1.21.10 ⁻² | 1.10 ⁻⁴ | 3.41.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁵ | 3.48.10 ⁻³ | 6.10 ⁻⁵ |
| 167 | 6.5 | -20 | 1.06.10 ⁻⁷ | 3.10 ⁻¹⁰ | 1.60.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁴ | 3.66.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁵ | 8.02.10 ⁻⁴ | 6.10 ⁻⁵ |
| 215 | 6.7 | -8 | 5.09.10 ⁻⁸ | 1.10 ⁻¹⁰ | 1.69.10 ⁻² | 3.10 ⁻⁴ | - | - | - | - |
| 233 | 6.9 | -72 | 3.93.10 ⁻⁸ | 3.10 ⁻¹⁰ | 1.80.10 ⁻² | 3.10 ⁻⁴ | 3.50.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁵ | 2.81.10 ⁻³ | 6.10 ⁻⁵ |
| 331 | 7.2 | -126 | 4.40.10 ⁻⁸ | 8.10 ⁻¹⁰ | 1.73.10 ⁻² | 3.10 ⁻⁴ | - | - | - | - |

| Incubation time h | TOC | | Acetate | | [SO ₄ ²⁻] | | [PO ₄] _{tot.diss.} | |
|----------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------|---|--------------------|
| | C mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ |
| 0 | 4.28.10 ⁻² | 6.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 1.03.10 ⁻² | 8.10 ⁻⁵ | 1.09.10 ⁻⁴ | 2.10 ⁻⁶ |
| 23.5 | 3.10.10 ⁻² | 6.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 1.04.10 ⁻² | 1.10 ⁻⁴ | 8.08.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ |
| 47 | 3.29.10 ⁻² | 6.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 1.06.10 ⁻² | 8.10 ⁻⁵ | 8.10.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ |
| 119 | 3.06.10 ⁻² | 6.10 ⁻⁵ | 5.74.10 ⁻³ | 1.10 ⁻⁴ | 1.02.10 ⁻² | 8.10 ⁻⁵ | 1.24.10 ⁻⁴ | 2.10 ⁻⁶ |
| 167 | 3.58.10 ⁻² | 6.10 ⁻⁵ | 1.27.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁴ | 9.56.10 ⁻³ | 1.10 ⁻⁴ | 1.04.10 ⁻⁴ | 2.10 ⁻⁶ |
| 215 | - | - | 1.26.10 ⁻² | 3.10 ⁻⁴ | 9.51.10 ⁻³ | 3.10 ⁻⁴ | 9.98.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ |
| 233 | 3.22.10 ⁻² | 6.10 ⁻⁵ | 1.21.10 ⁻² | 1.10 ⁻⁴ | 8.89.10 ⁻³ | 2.10 ⁻⁴ | 1.44.10 ⁻⁴ | 3.10 ⁻⁶ |
| 331 | - | - | - | - | 6.38.10 ⁻³ | 5.10 ⁻⁵ | 7.49.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ |

| Incubation time h | [Cl ⁻] | | [NO ₃ ⁻] | | [F ⁻] | | [Br ⁻] | |
|----------------------|-----------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ |
| 0 | 1.20.10 ⁻³ | 8.10 ⁻⁵ | 1.1.10 ⁻⁴ | 2.10 ⁻⁵ | 5.5.10 ⁻⁵ | 6.10 ⁻⁶ | 1.0.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ |
| 23.5 | 1.20.10 ⁻³ | 8.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 5.5.10 ⁻⁵ | 6.10 ⁻⁶ | 1.0.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ |
| 47 | 1.20.10 ⁻³ | 8.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 5.5.10 ⁻⁵ | 6.10 ⁻⁶ | 1.0.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ |
| 119 | 1.20.10 ⁻³ | 8.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 6.0.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ | 1.1.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ |
| 167 | 1.18.10 ⁻³ | 8.10 ⁻⁵ | 7.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁵ | 6.1.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ | 1.1.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ |
| 215 | 1.22.10 ⁻³ | 8.10 ⁻⁵ | 7.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁵ | 6.3.10 ⁻⁵ | 3.10 ⁻⁶ | 1.2.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ |
| 233 | 1.22.10 ⁻³ | 8.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 6.3.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ | 1.2.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ |
| 331 | 1.22.10 ⁻³ | 7.10 ⁻⁵ | 7.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁵ | 6.1.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ | 1.2.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ |

| Incubation time h | [K ⁺] | | [Na ⁺] | | [Ca ²⁺] | | [Mg ²⁺] | |
|----------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ |
| 0 | 1.69.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 2.15.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 2.43.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 5.45.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ |
| 23.5 | 1.74.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 2.25.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 2.59.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 5.84.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ |
| 47 | 1.80.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 2.54.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 3.09.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 7.04.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ |
| 119 | 1.72.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 2.41.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 3.27.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 7.28.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ |
| 167 | 1.63.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 2.34.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 3.73.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 7.85.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ |
| 215 | 1.84.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 2.12.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 3.70.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 7.68.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ |
| 233 | 1.80.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 2.23.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 2.95.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 6.67.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ |
| 331 | 1.80.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 2.21.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 3.43.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 7.11.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ |

| Incubation time h | [Ba ²⁺] | | [Fe ²⁺] | | [Mn ²⁺] | | [Sr ²⁺] | |
|----------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ |
| 0 | 8.17.10 ⁻⁷ | 1.10 ⁻⁷ | 4.56.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 2.8.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 3.4.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |
| 23.5 | 9.09.10 ⁻⁷ | 1.10 ⁻⁷ | 5.08.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 3.1.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 3.4.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |
| 47 | 9.16.10 ⁻⁷ | 1.10 ⁻⁷ | 4.50.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 4.6.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 3.7.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |
| 119 | 1.20.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁷ | 7.21.10 ⁻⁵ | 5.10 ⁻⁷ | 7.8.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 4.2.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |
| 167 | 1.51.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁷ | 1.21.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁷ | 1.2.10 ⁻⁵ | 5.10 ⁻⁷ | 4.6.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |
| 215 | 1.62.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁷ | 1.34.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁷ | 1.3.10 ⁻⁵ | 5.10 ⁻⁷ | 4.8.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |
| 233 | 1.10.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁷ | 2.61.10 ⁻⁵ | 5.10 ⁻⁷ | 3.9.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 4.1.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |
| 331 | 1.49.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁷ | 3.29.10 ⁻⁵ | 5.10 ⁻⁷ | 7.9.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 4.4.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |

Table 4: Parameters and concentrations of major ions and trace elements in incubator 5a.

| Incubation time h | pH | Eh mV/SHE | [U] _{tot.diss.} mol.L ⁻¹ | | Alkalinity eq.L ⁻¹ | | TC C mol.L ⁻¹ | | TIC C mol.L ⁻¹ | |
|----------------------|-----|--------------|---|--------------------|----------------------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------|------------------------------|--------------------|
| | | | | σ | | σ | | σ | | σ |
| 0 | 7.5 | 316 | 2.00.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁸ | 9.68.10 ⁻³ | 1.10 ⁻⁴ | 1.02.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁵ | 7.18.10 ⁻³ | 3.10 ⁻⁵ |
| 79.5 | 7.3 | 286 | 1.21.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁸ | 1.07.10 ⁻² | 1.10 ⁻⁴ | 8.78.10 ⁻³ | 2.10 ⁻⁵ | 6.70.10 ⁻³ | 2.10 ⁻⁵ |
| 174.5 | 7.3 | 222 | 7.79.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁸ | 9.94.10 ⁻³ | 1.10 ⁻⁴ | 1.03.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁵ | 7.47.10 ⁻³ | 2.10 ⁻⁵ |
| 247.5 | 7.4 | 116 | 7.39.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁸ | 1.24.10 ⁻² | 3.10 ⁻⁴ | 1.06.10 ⁻² | 3.10 ⁻⁵ | 7.58.10 ⁻³ | 2.10 ⁻⁵ |
| 338.5 | 7.4 | 122 | - | - | 1.02.10 ⁻² | 1.10 ⁻⁴ | - | - | - | - |

| Incubation time h | TOC C mol.L ⁻¹ | | [SO ₄ ²⁻] mol.L ⁻¹ | |
|----------------------|------------------------------|--------------------|---|--------------------|
| | | σ | | σ |
| 0 | 3.05.10 ⁻³ | 4.10 ⁻⁵ | 1.29.10 ⁻² | 1.10 ⁻⁴ |
| 79.5 | 2.08.10 ⁻³ | 3.10 ⁻⁵ | 1.20.10 ⁻² | 4.10 ⁻⁴ |
| 174.5 | 2.80.10 ⁻³ | 3.10 ⁻⁵ | 1.17.10 ⁻² | 6.10 ⁻⁵ |
| 247.5 | 3.03.10 ⁻³ | 4.10 ⁻⁵ | 1.18.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁴ |
| 338.5 | - | - | 1.16.10 ⁻² | 7.10 ⁻⁵ |

| Incubation time h | [Cl ⁻] mol.L ⁻¹ | | [NO ₃ ⁻] mol.L ⁻¹ | | [F ⁻] mol.L ⁻¹ | | [Br ⁻] mol.L ⁻¹ | |
|----------------------|---|--------------------|--|--------------------|--|--------------------|---|--------------------|
| | | σ | | σ | | σ | | σ |
| 0 | 1.25.10 ⁻³ | 5.10 ⁻⁵ | 1.33.10 ⁻⁴ | 2.10 ⁻⁵ | 6.2.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ | 9.6.10 ⁻⁶ | 2.10 ⁻⁶ |
| 79.5 | 1.25.10 ⁻³ | 6.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 7.1.10 ⁻⁵ | 3.10 ⁻⁶ | 9.9.10 ⁻⁶ | 2.10 ⁻⁶ |
| 174.5 | 1.22.10 ⁻³ | 5.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 6.9.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ | 9.6.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁶ |
| 247.5 | 1.24.10 ⁻³ | 5.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 7.1.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ | 1.0.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ |
| 338.5 | 1.26.10 ⁻³ | 5.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 7.2.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ | 1.0.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ |

| Incubation time h | [K ⁺] mol.L ⁻¹ | | [Na ⁺] mol.L ⁻¹ | | [Ca ²⁺] mol.L ⁻¹ | | [Mg ²⁺] mol.L ⁻¹ | |
|----------------------|--|--------------------|---|--------------------|--|--------------------|--|--------------------|
| | | σ | | σ | | σ | | σ |
| 0 | 2.01.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 2.23.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 2.16.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 4.72.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ |
| 79.5 | 2.20.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 2.26.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 2.51.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 5.50.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ |
| 174.5 | 2.18.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 1.91.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 2.21.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 5.13.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ |
| 247.5 | 2.56.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 1.89.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 2.32.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 5.34.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ |
| 338.5 | 2.66.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 2.08.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 2.33.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 5.39.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ |

| Incubation time h | [Ba ²⁺] mol.L ⁻¹ | | [Fe ²⁺] mol.L ⁻¹ | | [Mn ²⁺] mol.L ⁻¹ | | [Sr ²⁺] mol.L ⁻¹ | |
|----------------------|--|--------------------|--|--------------------|--|--------------------|--|--------------------|
| | | σ | | σ | | σ | | σ |
| 0 | 1.32.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁷ | 5.41.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 3.3.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 3.5.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |
| 79.5 | 1.01.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁷ | 4.28.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 2.6.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 3.7.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |
| 174.5 | 1.05.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁷ | 5.87.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 4.8.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 3.8.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |
| 247.5 | 1.11.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁷ | 3.32.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 4.7.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 4.2.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |
| 338.5 | 1.12.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁷ | 3.45.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 5.6.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 4.2.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |

Table 5: Parameters and concentrations of major ions and trace elements in incubator 1a-ox.

| Incubation time h | pH | Eh mV/SHE | [U] _{tot.diss.} | | Alkalinity | | TC | | TIC | |
|----------------------|-----|--------------|--------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| | | | mol.L ⁻¹ | σ | eq.L ⁻¹ | σ | C mol.L ⁻¹ | σ | C mol.L ⁻¹ | σ |
| 0 | 7.4 | 284 | 1.75.10 ⁻⁵ | 6.10 ⁻⁸ | 1.41.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 4.20.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁵ | 1.98.10 ⁻⁴ | 4.10 ⁻⁵ |
| 69.83 | 7.5 | 250 | 1.26.10 ⁻⁵ | 3.10 ⁻⁸ | 1.07.10 ⁻² | 3.10 ⁻⁴ | 3.14.10 ⁻² | 4.10 ⁻⁵ | 4.72.10 ⁻³ | 3.10 ⁻⁵ |
| 142.66 | 7.5 | 179 | 1.00.10 ⁻⁵ | 5.10 ⁻⁸ | 1.07.10 ⁻² | 1.10 ⁻⁴ | 3.28.10 ⁻² | 3.10 ⁻⁵ | 5.22.10 ⁻³ | 3.10 ⁻⁵ |
| 233.99 | 7.6 | 225 | 7.89.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁸ | 1.41.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁴ | 2.55.10 ⁻² | 3.10 ⁻⁵ | 5.47.10 ⁻³ | 3.10 ⁻⁵ |
| Oxidation | | | | | | | | | | |
| 0 | 7.8 | -151 | 6.70.10 ⁻⁷ | 1.10 ⁻¹¹ | 2.91.10 ⁻² | 4.10 ⁻⁴ | 2.48.10 ⁻² | 6.10 ⁻⁶ | 1.79.10 ⁻² | 1.10 ⁻⁵ |
| 138.5 | 8.9 | 282 | 9.29.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻¹¹ | 1.17.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁴ | 1.83.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁵ | 7.56.10 ⁻³ | 1.10 ⁻⁵ |
| 306 | 9.0 | 355 | 3.30.10 ⁻⁶ | 4.10 ⁻¹¹ | 1.34.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁴ | 1.44.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁶ | 2.63.10 ⁻³ | 1.10 ⁻⁵ |
| 378 | 8.7 | 258 | 2.00.10 ⁻⁶ | 9.10 ⁻¹² | 1.78.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁴ | 1.61.10 ⁻² | 6.10 ⁻⁶ | 2.10.10 ⁻³ | 6.10 ⁻⁶ |
| 474 | 8.6 | 376 | 8.19.10 ⁻⁷ | 5.10 ⁻¹² | 1.03.10 ⁻² | 1.10 ⁻⁴ | 5.44.10 ⁻³ | 8.10 ⁻⁶ | 1.13.10 ⁻³ | 5.10 ⁻⁶ |
| 545.5 | 8.5 | 352 | 6.24.10 ⁻⁷ | 2.10 ⁻¹² | 7.06.10 ⁻³ | 1.10 ⁻⁴ | 1.75.10 ⁻² | 3.10 ⁻⁵ | 1.35.10 ⁻⁴ | 4.10 ⁻⁵ |

| Incubation time h | TOC | | Acetate | | [SO ₄ ²⁻] | |
|----------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------|
| | C mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ |
| 0 | 4.18.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 1.15.10 ⁻² | 1.10 ⁻⁴ |
| 69.83 | 2.67.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 1.14.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁴ |
| 142.66 | 2.76.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 1.12.10 ⁻² | 6.10 ⁻⁵ |
| 233.99 | 2.01.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁵ | 1.71.10 ⁻³ | 2.10 ⁻⁴ | 1.11.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁴ |
| Oxidation | | | | | | |
| 0 | 6.90.10 ⁻³ | 1.10 ⁻⁵ | 2.88.10 ⁻³ | 6.10 ⁻⁶ | 2.00.10 ⁻³ | 2.10 ⁻⁵ |
| 138.5 | 1.07.10 ⁻² | 2.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 3.95.10 ⁻³ | 7.10 ⁻⁵ |
| 306 | 1.18.10 ⁻² | 1.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 6.68.10 ⁻³ | 8.10 ⁻⁵ |
| 378 | 1.40.10 ⁻² | 9.10 ⁻⁶ | <LOD | - | 7.44.10 ⁻³ | 7.10 ⁻⁵ |
| 474 | 4.31.10 ⁻³ | 1.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 8.78.10 ⁻³ | 8.10 ⁻⁵ |
| 545.5 | 1.73.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁵ | <LOD | - | - | - |

| Incubation time h | [Cl ⁻] | | [NO ₃ ⁻] | | [F ⁻] | | [Br ⁻] | |
|----------------------|-----------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ |
| 0 | 1.21.10 ⁻³ | 5.10 ⁻⁵ | 1.1.10 ⁻⁴ | 2.10 ⁻⁵ | 6.9.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ | 1.0.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ |
| 69.83 | 1.22.10 ⁻³ | 5.10 ⁻⁵ | 7.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁵ | 6.9.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ | 1.1.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ |
| 142.66 | 1.22.10 ⁻³ | 5.10 ⁻⁵ | 6.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁵ | 7.0.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ | 1.1.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁶ |
| 233.99 | 1.24.10 ⁻³ | 5.10 ⁻⁵ | <LOD | - | 6.8.10 ⁻⁵ | 3.10 ⁻⁶ | 1.1.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |
| Oxidation | | | | | | | | |
| 0 | 1.31.10 ⁻³ | 1.10 ⁻⁴ | 1.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁵ | 1.2.10 ⁻⁴ | 7.10 ⁻⁶ | 2.3.10 ⁻⁵ | 6.10 ⁻⁶ |
| 138.5 | 1.40.10 ⁻³ | 1.10 ⁻⁴ | 1.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁵ | 1.2.10 ⁻⁴ | 7.10 ⁻⁶ | 2.6.10 ⁻⁵ | 7.10 ⁻⁶ |
| 306 | 1.48.10 ⁻³ | 2.10 ⁻⁴ | 2.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁵ | 1.2.10 ⁻⁴ | 7.10 ⁻⁶ | 2.6.10 ⁻⁵ | 7.10 ⁻⁶ |
| 378 | 1.63.10 ⁻³ | 1.10 ⁻⁴ | 2.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁵ | 1.3.10 ⁻⁴ | 6.10 ⁻⁶ | 2.8.10 ⁻⁵ | 7.10 ⁻⁶ |
| 474 | 1.59.10 ⁻³ | 1.10 ⁻⁴ | 1.10 ⁻⁵ | 2.10 ⁻⁵ | 1.2.10 ⁻⁴ | 7.10 ⁻⁶ | 2.9.10 ⁻⁵ | 7.10 ⁻⁶ |

| Incubation time h | [K ⁺] | | [Na ⁺] | | [Ca ²⁺] | | [Mg ²⁺] | |
|----------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ |
| 0 | 2.59.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 1.97.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 2.15.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 4.96.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ |
| 69.83 | 2.86.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 2.17.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 2.59.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 5.94.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ |
| 142.66 | 2.43.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 1.86.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 2.28.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 5.21.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ |
| 233.99 | 2.42.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 1.82.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 2.27.10 ⁻² | 5.10 ⁻⁴ | 5.23.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ |
| Oxidation | | | | | | | | |
| 0 | - | - | - | - | 3.74.10 ⁻³ | 5.10 ⁻⁴ | - | - |
| 138.5 | - | - | - | - | 7.10.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁴ | - | - |
| 306 | - | - | - | - | 8.80.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁴ | - | - |
| 474 | - | - | - | - | 1.24.10 ⁻³ | 5.10 ⁻⁴ | - | - |
| 545.5 | - | - | - | - | 1.40.10 ⁻³ | 5.10 ⁻⁴ | - | - |

| Incubation time h | [Ba ²⁺] | | [Fe ²⁺] | | [Mn ²⁺] | | [Sr ²⁺] | |
|----------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ | mol.L ⁻¹ | σ |
| 0 | 1.16.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁷ | 4.32.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 2.6.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 4.2.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |
| 69.83 | 1.29.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁷ | 4.17.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 2.5.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 4.4.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |
| 142.66 | 1.30.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁷ | 3.54.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 4.3.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 4.5.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |
| 233.99 | 1.32.10 ⁻⁶ | 1.10 ⁻⁷ | 1.11.10 ⁻⁵ | 5.10 ⁻⁷ | 5.3.10 ⁻⁶ | 5.10 ⁻⁷ | 4.9.10 ⁻⁵ | 1.10 ⁻⁶ |

Table 6: Bacterial population identified by 16S rDNA sequence in the ethanol-amended batch at t=0 (initial peat). Sulfate-reducing bacteria are marked with an asterisk.

| N° clone | phylogenetic group | closest relative in data base | % similarity |
|----------|----------------------------|---|--------------|
| B1A4 | Alphaproteobacteria | <i>Hyphomicrobium</i> | 98 |
| B1E4 | | <i>Brevundimonas</i> * | 98 |
| 706 | | <i>Azospirillum</i> | 89 |
| B1C1 | | <i>Rhodoplanes</i> | 95 |
| B1F4 | | <i>Rhodoplanes</i> | 97 |
| 704 | | <i>Rhodoplanes</i> | 89 |
| B1D1 | Betaproteobacteria | <i>Burkholderia</i> | 94 |
| B1E1 | | <i>Azovibrio</i> | 95 |
| B1F2 | | <i>Pseudo sacharophila</i> | 97 |
| B1G2 | | <i>unclassified Betaproteobacteria</i> | 99 |
| B1H1 | | <i>unclassified Betaproteobacteria</i> | 99 |
| O6 | | <i>unclassified Betaproteobacteria</i> | 94 |
| O2 | | <i>unclassified Betaproteobacteria</i> | 91 |
| O8 | | <i>unclassified Betaproteobacteria</i> | 84 |
| 702 | Deltaproteobacteria | <i>Desulfuromonadales</i> * | 89 |
| 703 | | <i>unclassified Deltaproteobacteria</i> | 86 |
| B1A1 | Gammaproteobacteria | <i>Xanthomonas</i> | 95 |
| O3 | | <i>Xanthomonas</i> | 95 |
| O5 | Acidobacteria | <i>unclassified Acidobacteriaceae</i> | 91 |
| 701 | | <i>unclassified Acidobacteriaceae</i> | 94 |
| O1 | | <i>unclassified Acidobacteriaceae</i> | 93 |
| 707 | | <i>unclassified Acidobacteriaceae</i> | 93 |
| O7 | Actinobacteria | <i>Rubrobacteraceae</i> | 93 |
| O4 | | <i>Solirubrobacter</i> | 94 |
| 1302 | | <i>unclassified Actinobacteria</i> | 93 |
| 705 | Gemmatimonadetes | <i>unclassified Gemmatimonas</i> | 92 |
| B1B4 | Bacteroidetes | <i>Flavobacterium</i> | 98 |
| B1C4 | Chloroflexi | <i>Caldilinea</i> | 95 |
| 1305 | Planctomycetes | <i>unclassified Planctomycetales</i> | 80 |

Table 7: Bacterial population identified by 16S rDNA sequence in the ethanol-amended batch at t=200 hours. Sulfate-reducing bacteria are marked with an asterisk.

| N° clone | phylogenetic group | closest relative in data base | % similarity |
|-----------------|------------------------------|---|---------------------|
| B2A6 | Alphaproteobacteria | <i>Devosia</i> | 95 |
| B2F6 | | <i>Oligotropha</i> | 87 |
| B2B6 | | <i>unclassified Rhizobiales</i> | 93 |
| B2G8 | | <i>unclassified Rhizobiales</i> | 92 |
| B2D5 | | <i>unclassified Rhizobiales</i> | 98 |
| B2C5 | Betaproteobacteria | <i>Dechloromonas</i> | 98 |
| B2E5 | | <i>Dechloromonas</i> | 96 |
| B2G5 | | <i>Dechloromonas</i> | 95 |
| B2E6 | | <i>Denitratisoma</i> | 97 |
| B2F8 | | <i>Denitratisoma</i> | 94 |
| B2H5 | | <i>Hydrogenophaga</i> | 98 |
| B2D8 | | <i>Simplicispira</i> | 96 |
| B2A7 | | <i>Curvibacter</i> | 98 |
| B2G6 | | <i>Curvibacter</i> | 92 |
| B2F5 | | <i>Gallionella</i> | 95 |
| B2H6 | Deltaproteobacteria | <i>Desulfovibrio*</i> | 96 |
| B2A8 | | <i>Desulfovibrio*</i> | 97 |
| B2A5 | | <i>Geobacter*</i> | 96 |
| B2H7 | | <i>Geobacter*</i> | 96 |
| B2C7 | | <i>Desulfuromonas*</i> | 96 |
| B2F7 | | <i>Desulfobulbaceae*</i> | 94 |
| B2E7 | Gammaproteobacteria | <i>unclassified Xanthomonadaceae</i> | 93 |
| B2E8 | | <i>unclassified Coxiellaceae</i> | 94 |
| B2D6 | Epsilonproteobacteria | <i>Arcobacter</i> | 98 |
| B2C8 | Firmicutes | <i>unclassified Peptococcaceae</i> | 96 |
| B2C6 | | <i>unclassified Peptostreptococcaceae</i> | 95 |
| B2B8 | Chlorobi | <i>unclassified Chlorobiales*</i> | 93 |

Table 8: Bacterial population identified by 16S rDNA sequence in the ethanol-amended batch at t=300 hours. Sulfate-reducing bacteria are marked with an asterisk.

| N° clone | phylogenetic group | closest relative in database | % similarity |
|----------|------------------------------|--|--------------|
| B3A11 | Alphaproteobacteria | <i>Magnetospirillum</i> | 95 |
| B3F11 | | <i>Magnetospirillum</i> | 95 |
| B3B9 | | <i>Azospirillum</i> | 96 |
| B3D9 | | <i>Hyphomicrobium</i> | 96 |
| B3C11 | | <i>Hyphomicrobium</i> | 95 |
| B3F12 | Betaproteobacteria | <i>Curvibacter</i> | 97 |
| B3G9 | | <i>Simplicispira</i> | 97 |
| B3A9 | | <i>Azospira</i> | 96 |
| B3E9 | | <i>Azospira</i> | 95 |
| B3G11 | | <i>Dechloromonas</i> | 96 |
| B3G10 | Deltaproteobacteria | <i>Desulfovibrio</i> * | 96 |
| B3A10 | | <i>Geobacter</i> * | 97 |
| B3D10 | | <i>Geobacter</i> * | 99 |
| B3B10 | | <i>unclassified Desulfobulbaceae</i> * | 95 |
| B3F9 | Epsilonproteobacteria | <i>Arcobacter</i> | 99 |
| B3G12 | | <i>Arcobacter</i> | 97 |
| B3B12 | | <i>Sulfurospirillum</i> * | 94 |
| B3H11 | | <i>Sulfurospirillum</i> * | 91 |
| B3H12 | | <i>Sulfurospirillum</i> * | 98 |
| B3A12 | | <i>Sulfurospirillum</i> * | 97 |
| B3C12 | | <i>Sulfurospirillum</i> * | 98 |
| B3B11 | | <i>Sulfurospirillum</i> * | 98 |

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse était de caractériser le comportement de l'uranium dans un sol tourbeux calcique, situé à proximité de l'ancienne zone d'une usine de traitement d'uranium. En effet, une pollution saisonnière avait été détectée dans le piézomètre implanté dans la tourbe au cours de la surveillance de l'environnement de l'ancienne usine et de sa dépositrice de déchets. Ainsi, des teneurs hivernales jusqu'à 100 fois supérieures à celles rencontrées dans les eaux de surface non contaminées avaient été recensées. Cette zone étant destinée à être complètement réhabilitée d'ici les prochaines années, les résultats de cette thèse aideront à déterminer les mesures qui s'imposent.

Cette étude a permis de répondre aux questions suivantes :

- 1) D'où vient l'uranium mesuré dans le piézomètre PZPK ?**
- 2) Pourquoi y a-t-il des variations de $[U]_{\text{tot.diss.}}$ avec des maxima hivernaux ?**
- 3) Quelle est la concentration maximale de U possible dans ce milieu naturel ?**

Question (1)

Concernant la question (1), une fine caractérisation hydrogéochimique du site a permis de déterminer la représentativité de l'eau échantillonnée au PZPK. Ainsi, il s'est avéré que ce dernier collectait à la fois les eaux d'une nappe alluviale captive située à 6 m de profondeur et les eaux interstitielles de la formation tourbeuse calcique s'étendant de la surface à 3 m de profondeur ; ces deux niveaux étant séparés par une couche de tourbe argileuse de 30 cm. A ce stade de l'étude, deux termes sources d'uranium étaient donc envisageables. Un nouveau forage a permis de discriminer la nappe alluviale comme terme source, ce qui implique que :

- la dépositrice de déchets située en amont du PZPK n'a pas contaminé la nappe alluviale ;
 - le terme source se trouve en surface dans la formation tourbeuse ;
 - la nappe alluviale peut être contaminée par apport d'eaux de tourbe via le PZPK.
- **Il serait donc préférable par la suite, que le PZPK soit colmaté de 1 à 3 m ou de 3 à 6 m afin d'isoler la nappe alluviale des eaux de tourbe situées en surface. A défaut, la pose d'un nouveau piézomètre, poreux seulement dans la nappe alluviale, à l'aval du PZPK, permettrait d'évaluer l'impact du PZPK sur les concentrations d'uranium dans la nappe alluviale.**

Le terme source d'U a donc été localisé dans la tourbe, principalement dans la fraction solide à 0,8 m (d'après la spectrométrie γ confirmée par les extractions à l'eau régale) mais n'a pu être identifié. Les quelques microparticules d'oxyde d'U et U-Th détectées, ne contribuent qu'à une très faible partie de cette pollution. Elles sont probablement les restes d'un terme source initial qui s'est dissous par oxydation.

- **Des méthodes d'investigation plus fines du solide permettraient d'identifier le terme source, telle que de la microscopie électronique à transmission (TEM) offrant la possibilité d'observer d'éventuelles nanoparticules, à condition que l'échantillon soit protégé de l'air pour éviter toute oxydation de ces particules très facilement oxydées. De même, la microsonde nucléaire et la spectroscopie photoélectronique X (XPS) sont des outils suffisamment précis et donnent une information élémentaire et**

sur le degré d'oxydation pour ce dernier. Toutefois, ceci implique que le faisceau atteigne les particules en question et que l'échantillon soit préparé de façon adaptée (éviter une précipitation d'U initialement dissous lors du séchage et anoxie continue).

En ce qui concerne l'uranium dissous total dans les eaux de tourbe, les teneurs au-dessus de 1 m étaient plus élevées qu'au PZPK, alors qu'en-dessous de 1 m, les eaux porales ne sont pas contaminées en U. Ces observations couplées au comptage des particules de $\text{BaSO}_{4(s)}$ et $\text{FeS}_{2(s)}$ sont cohérentes avec un front redox situé vers 1 m. Ainsi :

- des conditions constamment réductrices ont été observées en-dessous de 1 m (elles sont favorisées par une saturation en eau constante) ;
 - ces conditions ont entraîné une immobilisation de U par formation d'uraninite (confirmée par des calculs de spéciation) et donc la non contamination des niveaux inférieurs à 1 m dans la tourbe et de la nappe alluviale plus bas ;
 - La nappe alluviale est aussi relativement isolée par la fine couche de tourbe argileuse qui contient un mélange de smectites susceptibles d'adsorber U en cas de migration jusqu'à 3 m.
-
- **Cette pollution d'uranium étant localisée à proximité de la surface et présentant des teneurs en solution 100 fois supérieures aux recommandations de l'OMS pour une eau potable, il est préférable que cette zone soit surveillée et réservée à des activités industrielles ;**
 - **Bien que les eaux porales soient relativement stagnantes, une migration transversale ne peut être écartée et nécessiterait des investigations supplémentaires pour en mesurer l'étendue, ainsi qu'une étude hydrologique pour évaluer les vitesses de migration ;**
 - **Afin de ne pas propager cette pollution, il faut donc éviter tout choc oxydant (forages étendus, construction de fondations pour un bâtiment, activités agricoles, etc.) qui entraînerait inévitablement une dissolution du terme source et donc une migration de U à des niveaux plus bas, voire jusqu'à la nappe alluviale ;**
 - **Une étude de sorption de U sur la tourbe argileuse permettrait de vérifier si cette couche jouerait un rôle efficace dans le retardement d'une migration d'U jusqu'à la nappe alluviale.**

Question (2)

Afin de répondre à la question (2), qui traitait des variations hivernales de $[U]_{\text{tot.diss.}}$ au PZPK, la détermination de la voie de transport de U était nécessaire. Ainsi, les filtrations et ultrafiltrations en cascade ont montré que l'uranium migrerait par voie dissoute dans la tourbe. Le suivi de la chimie des eaux du site, des calculs de spéciation géochimique corroborés par les analyses de Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle (SLRT), ont permis d'expliquer les variations de $[U]_{\text{tot.diss.}}$:

En hiver :

- les eaux de tourbe au-dessus de 1 m sont **oxydantes** (pluviométrie efficace accrue et activité bactérienne minimale à faible température) et le terme source potentiellement sous forme d' U^{IV} se dissout sous forme du complexe $Ca_2UO_2(CO_3)_3$;
- cette augmentation de $[U]_{\text{tot.diss.}}$, diluée par la nappe alluviale, est alors mesurée chaque hiver via le PZPK.

En été :

- les eaux de tourbe sont **réductrices** (sauf au-dessus de 0,8 m où la tourbe s'assèche à la fin de l'été) car l'activité des bactéries sulfato-réductrices est maximale (identification par analyse de l'ADN 16S et une forte odeur de $H_2S_{(g)}$) et l'uranium qui avait été dissous au précédent hiver, précipite sous forme d'**uraninite** $UO_{2(s)}$;
- de même que dans la tourbe, il est possible que de l'uranium ait précipité chaque été au PZPK.

- **Avant de colmater la partie poreuse de 1 à 5 m du PZPK, il serait préférable de procéder à un curage de la paroi afin d'éviter toute contamination résiduelle qui pourrait polluer localement la nappe alluviale.**

Les variations saisonnières de $[U]_{\text{tot.diss.}}$ dans les eaux de la tourbe calcaïque, sont donc influencées par l'activité des bactéries sulfato-réductrices (BSR). En été, celles-ci croissent en oxydant les ions oxalate $C_2O_4^{2-}$ produits naturellement dans la tourbe en HCO_3^- tout en réduisant SO_4^{2-} , l'accepteur d'électron majoritaire dans le milieu étudié. Afin de mieux comprendre les interactions BSR/uranium, des incubations en laboratoire reproduisant des conditions les plus proches possible des conditions naturelles *in situ*, ont été réalisées. Cette étude a démontré les points suivants :

- $[U]_{\text{tot.diss.}}$ diminue par réduction en $UO_{2(s)}$ (certainement sous forme de nanoparticules) corrélée à des conditions réductrices imposées par la forte activité des BSR ;
- La nature du mécanisme de cette interaction BSR/U, c'est-à-dire biotique (U réduit directement par les cellules) ou abiotique (U réduit en raison d'un Eh fortement réducteur dans le milieu), n'a pu être déterminée. Toutefois, les calculs de spéciation ont montré que le mécanisme abiotique est possible dans les incubateurs et *in situ* ;
- L'immobilisation de U dans la tourbe est donc rendue possible grâce aux conditions spécifiques qui favorisent l'activité des BSR. En effet, la tourbe apporte une source d'ions oxalate par la weddellite $Ca_2C_2O_4 \cdot 2H_2O_{(s)}$ (issue des exsudats racinaires et de l'activité des champignons) et une source d'ions sulfate par la présence de gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(s)}$ et de barytine $BaSO_{4(s)}$ (certainement issu des anciennes activités de l'usine). Paradoxalement, cette pollution de barytine est intéressante en ce qui concerne l'immobilisation de U dans la tourbe. Toutefois, les teneurs en Ba^{2+} dans les eaux de tourbe sont inférieures à la valeur guide de l'OMS pour l'eau potable de $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (OMS, 2006).

- De même que pour l'identification du terme source, des observations par TEM et analyses par microsonde nucléaire et XPS sur la tourbe *post mortem* préparée en conditions totalement anoxiques seraient bien adaptées pour déterminer sous quelle forme se trouve U précipité. Ces observations permettraient aussi de conclure sur le mécanisme de réduction de U en présence de BSR ;
- Ces derniers résultats ont confirmé le rôle des conditions réductrices dans l'immobilisation de U dans la tourbe et donc l'importance de conserver ces conditions *in situ* afin d'éviter une migration d'U vers les niveaux inférieures et donc la nappe alluviale ;
- Les études précédentes en laboratoire mettant en jeu des souches bactériennes isolées et des sources de C non présentes dans le milieu naturel ne sont pas représentatives de conditions naturelles et ne peuvent donc pas illustrer la complexité des phénomènes biogéochimiques dans l'environnement. En revanche, elles sont adaptées dans le cadre d'une dépollution de site avec apport de bactéries et/ou de sources de C/nutriments.

Question (3)

Les résultats de cette thèse ont, non seulement, permis de comprendre la spéciation de U et ses interactions avec le milieu naturel, mais aussi de proposer une valeur maximale possible de $[U]_{\text{tot.diss.}}$ (question (3)).

Comme le montre la Figure 42, dans le cas où le complexe $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ est pris en compte, la solubilité de U est imposée par l'uraninite et $\text{U}_4\text{O}_9(\text{s})$ induisant une **valeur maximale hivernale de $[U]_{\text{tot.diss.}}$ de $3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$** . Une telle teneur est rendue possible en raison de la forte concentration en ions Ca^{2+} et HCO_3^- qui complexent l'uranium. Toutefois, rappelons que la constante de formation de ce complexe n'a pas encore été validée par l'AEN (Agence pour l'Energie Nucléaire). A ce jour, les valeurs de $\log\beta_{213}$ proposées par Kalmykov et Choppin (2000) (valeur utilisée dans notre base de données) et Bernhardt *et al.* (2001), basées sur des études de SLRT et celle proposée par Dong et Brooks (2006), issue d'une étude par échange anionique, sont très proches. Dans l'attente de la validation de la constante de formation, la valeur de $[U]_{\text{tot.diss.}}$ maximale hivernale que nous proposons doit donc être prise avec précaution.

A titre d'indication, les domaines en pointillés montrent que si la teneur en uranium était gouvernée par des phases d' U^{VI} , cela entraînerait une valeur maximale de $3.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Il faut souligner que ces scénarios ne sont pas envisageables sur le site.

Fort heureusement les valeurs de $[U]_{\text{diss.tot.}}$ dans la tourbe et au PZPK sont 100 fois inférieures à la solubilité imposée par l'uraninite et $\text{U}_4\text{O}_9(\text{s})$. En effet, d'une part, le changement des conditions physico-chimiques (surtout du redox) entre l'été et l'hiver ne laisse pas assez de temps pour que cet équilibre soit satisfait. D'autre part, bien que les eaux météoriques rendent les conditions oxydantes et font ainsi augmenter la concentration d'U, elles entraînent aussi une dilution de U dans la tourbe et au PZPK qui n'est pas étanche.

- **Pour se prémunir de l'apport d'eaux météoriques au PZPK et éviter ainsi d'un artefact de dilution, il est préférable de le munir d'un système de fermeture étanche dans le cadre du suivi du site.**

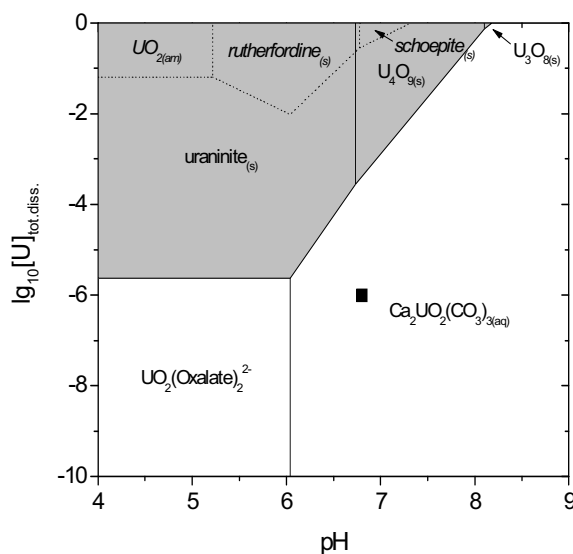


Figure 42 : Diagrammes de solubilité de l'uranium en hiver au PZPK. Les domaines en pointillés représentent ceux des phases plus solubles que l'uraninite, $U_4O_9(s)$ et $U_3O_8(s)$.

Les conséquences de cette étude sur le devenir de la zone investiguée :

- Alors que les concentrations en solution sont relativement élevées, l'activité globale mesurée par spectrométrie γ est de l'ordre de 700 Bq.kg^{-1} ;
- Tant que les conditions redox du milieu ne seront pas perturbées, l'uranium restera immobilisé à 0,8 m ;
- Si une perturbation oxydante venait à se produire, l'uranium pourrait migrer vers la nappe alluviale, mais serait peut-être diluée par son volume d'eau et son débit plus importants.

Il reste encore un point qui pourrait certainement être amélioré concernant la gestion des sites pollués : il s'agit de l'archivage et l'accès à l'historique des activités d'un site industriel. En effet, elles sont indispensables dans le cadre de l'évaluation d'un site pollué, mais aussi, à plus long terme, pour garantir la pérennité des informations pour les générations futures.

En définitive, cette étude qui visait à comprendre les mécanismes de migration de l'uranium dans une zone restreinte d'un site industriel, a permis de dégager une méthodologie basée sur l'étude de la chimie des eaux, qui peut très bien être appliquée à d'autres polluants et à d'autres natures de sol.

BIBLIOGRAPHIE

- Abdelouas, A., Lu, Y., Lutze, W. and Nuttall, H.E., 1998. Reduction of U(VI) to U(IV) by indigeneous bacteria in contaminated ground water. *Journal of Contaminant Hydrology*, **35**: 217-233.
- Ahlberg, E. and Broo, A.E., 1997. Electrochemical reaction mechanisms at pyrite in acidic perchlorate solutions. *Journal-Electrochemical Society*, **144**: 1281-1285.
- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L. and MacCarthy, P., 1985. Humic substances in soil, sediment, and water, geochemistry, isolation, and characterization, John Wiley and Sons, New York, 692p.
- Alaux-Negrel, G., Beaucaire, C., Michard, G., Toulhoat, P. and Ouzounian, G., 1993. Trace-metal behaviour in natural granitic waters. *Journal of Contaminant Hydrology*, **13**(1-4): 309-325.
- Allen, P.G., Shuh, D.K., Bucher, J.J., Edelstein, N.M., Palmer, C.E.A., Silva, R.J., Nguyen, S.N., Marquez, L.N. and Hudson, E.A., 1996. Determinations of uranium structures by EXAFS: Schoepite and other U(VI) oxide precipitates. *Radiochimica Acta*, **75**: 47-53.
- Alliot, C., 2003. Sorption de lanthanides et actinides en présence de complexants organiques simples. Approche thermodynamique et spectroscopique. Ph-D thesis, Evry Val d'Essonne University.
- Anderson, R.T, Vrionis, H.A., Ortiz-Bernad, I., Resch, C.T., Long, P.E., Dayvault, R., Karp, K., Marutzky, S., Metzler, D.R., Peacock, A., White, D.C., Lowe, M. and Lovley, D.R., 2003. Stimulating the in situ activity of *Geobacter* species to remove uranium from the groundwater of a uranium-contaminated aquifer. *Applied and Environmental Microbiology*, **69**: 5884-5891.
- ANDRA, 2006. Où sont les déchets radioactifs en France ? Inventaire géographique des déchets radioactifs. Collection Les Références.
www.andra.fr/publication/produit/LocalisationDechets.pdf
- Antonijevic, M.M., Dimitrijevic, M. and Jankovic, Z., 1997. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy, Amsterdam*, **46**: 71-84.
- Appelo, C.A.J., Van der Weiden, M.J.J., Tournassat, C. and Charlet, L., 2002. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environmental Science and Technology*, **36**: 3096-3103.
- Armands, G., 1967. Geochemical prospecting of a uraniumiferous bog deposit at Masugnsbyn, northern Sweden. In A. Kvalheim, *Geochemical prospecting in fennoscandia, Chapter 10*. New York, Interscience: 127-154.
- Arnott, H.J., 1995. Calcium oxalates in fungi, in: Calcium Oxalates in Biological Systems, edited by Khan, S.R., pp.73-111, CRC press, Boca Raton.
- Artinger, R., Rabung, T., Kim, J.I., Sachs, S., Schmeide, K., Heise, K.H., Bernhard, G. and Nitsche, H., 2002. Humic colloid-borne migration of uranium in sand columns. *Contaminant Hydrology*, **58**: 1-12.
- Asea, P.E.A., Kucey, R.M.N. and Stewart, J.W.B., 1988. Inorganic phosphate solubilization by two *Penicillium* species in solution culture and soil. *Soil Biology and Biochemistry*, **20**(4): 459-464.
- Baipai, U., Kumar, M., Shukla, M., Prakash, A. and Srivastava, G.P., 2001. Nature and composition of pyrite framboids and organic substrate from degraded leaf cuticles of Late Tertiary sediments, Mahuadanr Valley, Palamu, Bihar. *Current Science*, **81**(1): 102-106.
- Banwart, S.A., 1999. Reduction of iron(III) minerals by natural organic matter in groundwater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(19/20): 2919-2928.

- Bargar, J.R., Reitmeyer, R. and Davis, J.A., 1999. Spectroscopic confirmation of uranium(VI)-carbonate adsorption complexes on hematite. *Environmental Science and Technology*, **33**(14): 2481-2484.
- Barnett, M.O., Jardine, P.M., Brooks, S.C. and Selim, H.M., 2000. Adsorption and transport of U(VI) in subsurface media. *Soil Science Society of America Journal*, **64**: 908-917.
- Benes, P., Czerwinski, K.R. and Dolansky, J., 1998. Effect of humic acids on the electrophoretic mobility of uranium(VI) in aqueous solutions. *Radiochimica Acta*, **84**: 95-100.
- Benson, B.B. and Krause, D.Jr., 1984. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere. *Limnology and Oceanography*, **29**(3): 620-632.
- Berner, R.A., 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**(4): 605-615.
- Bernhard, G., Geipel, G., Reich, T., Brendler, V., Amayri, S. and Nitsche, H., 2001. Uranyl(VI) carbonate complex formation: Validation of the $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq.})$ species. *Radiochimica Acta*, **89**(8): 511-518.
- Birnbaum, S.J. and Wireman, J.W., 1985. Sulfate-reducing bacteria and silica solubility: a possible mechanism for evaporite diagenesis and silica precipitation in banded iron formations. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **22**(12): 1904-1909.
- Blinder, R., 2006. Mired in the past-looking to the future: geochemistry of peat and the analysis of past environmental changes. *Global and Planetary Change*, **53**(4): 209-221.
- Bond, D.L., Davis, J.A. and Zachara, J.M., 2008. Uranium(VI) release from contaminated vadose zone sediments: Estimation of potential contributions from dissolution and desorption. In *Developments in Earth & Environmental Sciences*, 7. Barnett, M.O. and Kent, D.B. Elsevier.
- Bouchoux, G. and Sablier, M., 2005. Spectrométrie de masse-Applications. *Techniques de l'ingénieur*, P 2 646.
- Brooks, S.C., Fredrickson, J.K., Carroll, S.L., Kennedy, D.W. and Zachara, J.M., 2003. Inhibition of bacterial U(VI) reduction by calcium. *Environmental Science and Technology*, **37**: 1850-1858.
- Bruno, J., De Pablo, J., Duro, L. and Figuerola, E., 1995. Experimental study and modeling of the U(VI)- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ surface precipitation/coprecipitation equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59** (20): 4113-4123.
- Burgos, W.D., Senko, J.M., Dempsey, B.A., Roden, E.E., Stone, J.J., Kemner, K.M. and Kelly, S.D., 2007. Soil humic acid decreases biological uranium(VI) reduction by *Shewanella putrefaciens* CN32. *Environmental Engineering Science*, 24 (6): 755-761.
- Catalano, J.G. and Brown, G.E., 2004. Analysis of uranyl-bearing phases by EXAFS spectroscopy: Interferences, multiple scattering, accuracy of structural parameters, and spectral differences. *American Mineralogist*, **89**: 1004-1021.
- Catalano, J.G., Heald, S.M., Zachara, J.M. and Brown, G.E.Jr., 2004. Spectroscopic and diffraction study of uranium speciation in contaminated vadose zone sediments from the Hanford Site, Washington State. *Environmental Science and Technology*, **38**(10): 2822-2828.
- Catalano, J.G. and Brown G.E.Jr., 2005. Uranyl adsorption onto montmorillonite: Evaluation of binding sites and carbonate complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**(12): 2995-3005.
- Chang, Y.-J., Peacock, A.D., Long, P.E., Stephen, J.R., McKinley, J.P., MacNaughton, S.J., Anwar Hussain, A.K.M., Saxton, A.M. and White, D.C., 2001. Diversity and characterization of sulfate-reducing bacteria in groundwater at a uranium mill tailings site. *Applied and Environmental Microbiology*, **67**(7): 3149-3160.
- Chivot, J., 1998. Sélection de données thermodynamiques concernant le système Fe-H₂O, CEA/FAR SCECF, RT-SCECF 481.

- Chivot, J., 2004. Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température. Collection Sciences & Techniques, ANDRA, Châtenay-Malabry, 141p.
- Čížkova, H., Brix, H., Kopecký, J., Lukavská, J., 1999. Organic acids in the sediment of wetlands dominated by *Phragmites australis*: evidence of phytotoxic concentrations. *Aquatic Botany*, **64**(3-4): 303-315.
- Claret, F., Sakharov, B.A., Drits, V.A., Velde, B., Meunier, A., Griffault, L. and Lanson, B., 2004. Clay minerals in the Meuse-Haute Marne underground laboratory (France): Possible influence of organic matter on clay mineral evolution. *Clays and Clay Minerals*, **52**(5): 515-532.
- Coste, A., 2007. A propos du Bouchet-Courrier de Mr Alain Coste, Conseiller Municipal à M. Le Directeur du CEA SACLAY. *Gazette Nucléaire*, nov. 2007.
http://solar-club.web.cern.ch/solar-club/Gazette/1997/161_162_p6.html
- Cromack, K., Sollins, P., Graustein, W.C., Speidel, K., Todd, A.W., Spycher, G., Li, C.Y. and Todd, R.L., 1979. Calcium oxalate accumulation and soil weathering mats of the hypogeous fungus *Hysterangium crassum*. *Soil Biology and Biochemistry*, **11**, 463-468.
- Crump, B.C., Armbrust, E.V. and Baross, J.A., 1999. Phylogenic analysis of particle attached and free-living bacterial communities in the Columbia River, its estuary, and the adjacent coastal ocean. *Applied Environmental Microbiology*, **65**: 3192-3204.
- Cunningham, J.E. and Kuiack, C., 1992. Production of citric and oxalic acids and solubilization of calcium phosphate by *Penicillium bilaii*. *Applied and Environmental Microbiology*, **58**: 1451-1458.
- Davis, J.A., Meece, D.E., Kohler, M. and Curtis, G.P., 2004. Approaches to surface complexation modeling of Uranium(VI) adsorption on aquifer sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(18):3621-3641.
- Delacroix, D., Guerre, J.P. and Leblanc, P., 2004. Guide pratique Radionucléides & Radioprotection-Manuel pour la manipulation de substances radioactives dans les laboratoires de faible et moyenne activité. *Radioprotection*, **39**, numéro spécial, Revue de la Société Française de Radioprotection.
- Demas, J.N., Jones, W.M. and Keller, R.A., 1986. Elimination of quenching effects in luminescence spectrometry by phase resolution. *Analytical Chemistry*, **58**: 1717-1721.
- Descostes, M., Beaucaire, C., Mercier, F., Savoye, S., Sow, J. and Zuddas, P., 2002. Effect of carbonate ions on pyrite (FeS₂) dissolution. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **173**(3): 265-270.
- Dimitrijevic, M., Antonijevic, M.M. and Jankovic, A., 1996. Kinetics of pyrite dissolution by hydrogen peroxide in perchloric acid. *Hydrometallurgy*, Amsterdam, **42**:377-386.
- Dong, W. and Brooks, S.C, 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. *Environmental Science and Technology*, **40**: 4689-4695.
- Dong, W., Xie, G., Miller, T.R., Franklin, M.P., Oxenberg, T.P., Bouwer, E.J., Ball, W.P. and Halden, R.U., 2006. Sorption and bioreduction of hexavalent uranium at a military facility by the Chesapeake Bay. *Environmental Pollution*, **142**(1): 132-142.
- Duchauffour, P., 2001. Introduction à la science du sol, 6^e édition. Dunod, 344p.
- Duff, M.C., Coughlin, J.U. and Hunter, D.B., 2002. Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**(20): 3533-3547.
- Eglizaud, N., Miserque, F., Simoni, E., Schlegel, M. and Descostes, M., 2006. Uranium(VI) interaction with pyrite (FeS₂): Chemical and spectroscopic studies. *Radiochimica Acta*, **94**(9-11): 651-656.
- Eglizaud, N., Descostes, M., Schlegel, M.L., Miserque, F. and Simoni, E., 2007. Goldschmidt Conference, Köln, Germany. Poster A250.

- Elzinga, E.J., Tait, C.D., Reeder, R.J., Rector, K.D., Donohoe, R.J. and Morris, D.E., 2004. Spectroscopic investigation of U(VI) sorption at the calcite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(11): 2437-2448.
- Ferry, C., Richon, P., Beneito, A. and Robé, M.C., 2001. Radon exhalation from uranium mill tailings: experimental validation of a 1-D model. *Journal of Environmental Radioactivity*, **54**(1): 99-108.
- Fox, P.M., Davis, J.A. and Zachara, J.M., 2006. The effect of calcium on aqueous uranium(VI) speciation and adsorption to ferrihydrite and quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**(16): 1379-1387.
- Fredrickson, J.K., Zachara, J.M., Kennedy, D.W., Duff, M.C., Gorby, Y.A., Li, S.-M. W. and Krupka, K.M., 2000. Reduction of U(VI) in goethite (α -FeOOH) suspension by a dissimilatory metal-reducing bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(18): 3085-3098.
- Gabriel, U., 1998. Transport réactif de l'uranyle : modes de fixation sur la silice et la goethite, expériences en colonne et réacteur fermé, simulations. Thèse, Université Joseph Fourier-Grenoble, 161p.
- Gaillardet, J., Viers, J. and Dupré, B., 2003. Trace elements in river waters. In *Surface and ground water, weathering, and soils* (ed. J.I. Drever) Vol 5. *Treatise on geochemistry* (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford, pp 225-272.
- Gaines, R.V., Skinner, H.C.W., Foord, E.E., Mason, B. and Rosensweig, A., 1997. *Dana's New Mineralogy*. Wiley, New York.
- Gascoyne, M., 1989. High levels of uranium and radium in groundwaters at Canada's underground research laboratory, Lac du Bonnet, Manitoba, Canada. *Applied Geochemistry*, **4**(6): 577-591.
- Gharieb, M.M., Sayer, J.A. and Gadd, G.M., 1998. Solubilization of natural gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and the formation of calcium oxalate by *Aspergillus niger* and *Serpula himantoides*. *Mycological Research*, **102**: 825-830.
- Gissinger-Bonnissel, P., 1997. Comportement du mercure(II) en milieu aqueux en présence d'oxydes (silice et goethite) et de sulfures (pyrite). Ph-D thesis, Henri Poincaré Nancy University.
- Gorgeon, L., 1994. Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux. Ph-D thesis, Paris VI University, 201p.
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C. and Wanner, H., 2004. *Chemical Thermodynamics of Uranium*, Reprint of the 1992 Review. (H. Wanner and I. Forest, eds.). OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, Issy-les-Moulineaux, France, 715p. ISBN: 92-64-02167-1.
- or
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., 1992. *Chemical Thermodynamics of Uranium* download. Paris OECD/NEA and Elsevier. <http://www.nea.fr/html/dbtdb/pubs/uranium.pdf>.
- Griffin, G.M., Sawyer, R.K. and Melkote, S.R.; 1984. Weddellite occurrence in peats and other organic-rich sediments of Florida. *Journal of Sedimentary Petrology*, **54**(3): 861-868.
- Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A. and Rand, M.H., 2003. *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Plutonium, Americium and Technetium*, NEA-OECD, Elsevier, Amsterdam.
- Hsi, C.-K.D. and Langmuir, D., 1985. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: application to the surface complexation site-binding model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**: 1931-1941.
- Hudson, E.A., Rehr, J.J. and Bucher, J.J., 1995. Multiple-scattering calculations of the uranium L_3 -edge x-ray absorption near-edge structure. *Physical Review Letters*, **75**: 13815-13826.

- IRSN, 2007. Inventaire national des sites miniers d'uranium, Vol.2. Mémoire et Impact des Mines d'urAniUm: Synthèse et Archives.
http://www.irsn.org/document/site_1/fckfiles/File/dossiers/mines_uranium/inventaire_mim_aua.pdf
- Istok, J.D., Senko, J.M., Krumholz, L.R., Watson, D., Bogle, M.A., Peacock, A., Chang, Y.J. and White, D.C., 2004. In situ bioreduction of technetium and uranium in a nitrate-contaminated aquifer. *Environmental Science and Technology*, **38**: 468-475.
- Kalmykov, S.N. and Choppin, G.R., 2000. Mixed $\text{Ca}^{2+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ complex formation at different ionic strengths. *Radiochimica Acta*, **88**: 603-606.
- Kelly, S.D., Newville, M.G., Cheng, L., Kemner, K.M., Sutton, S.R., Fenter, P., Sturchio, N.C. and Spötl, C., 2003. Uranyl incorporation in natural calcite. *Environmental Science and Technology*, **37**: 1284-1287.
- Kochenov, A.V., Zinevyev, V.V. and Lovaleva, S.A., 1965. Some features of the accumulation of uranium in peat bogs. *Geokhimiya*, **1**: 97-103.
- Kolo, K. and Claeys, Ph., 2005. In vitro formation of Ca-oxalates and the mineral glushinskite by fungal interaction with carbonate substrates and seawater. *Biogeosciences*, **2**: 277-293.
- Koretsky, C.M., Van Cappellen, P., DiChristina, T.J., Kostka, J.E., Lowe, K.L., Moore, C.M., Roychoudhury, A.N. and Viollier E., 2005. Salt marsh pore water does not correlate with microbial community structure. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **62**(1-2): 233-251.
- KTH (Royal Institute of Technology, Sweden).
http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftWare/Vminteq/thermo_minteq_gwb4.dat
- Kurtio, P., Komulainen, H., Leino, A., Salonen, L., Auvinen, A and Saha, H., 2005. Bone as a possible target of chemical toxicity of natural uranium in drinking water. *Environmental Health Perspectives*, **113**(1): 68-72.
- Landa, E.R. and Bush, C.A., 1990. Geochemical hosts of solubilized radionuclides in uranium mill tailings. *Hydrometallurgy*, **24**(3):361-372.
- Lapeyrie, F., Ranger, J. and Vairalles, D. 1991. Phosphate-solubilizing activity of ectomycorrhizal fungi in vitro. *Canadian Journal of Botany*, **69**(2): 342-346.
- Laszak, Y., 1997. Etude des interactions entre substances humiques et uranium(VI) par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle. Etude chimique et spectroscopique. Thèse, Université de Paris VI, 185p.
- Lesourd-Moulin, V., 1985. Les acides humiques et leurs interactions avec les éléments métalliques Cu(II), Eu(III), Th(IV), U(VI) : apport d'une méthode de chromatographie par exclusion stérique et recherche de modèles de complexation. Thèse, Université Claude Bernard-Lyon 1, 283p.
- Lide, D.R., 2003-2004. Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition. CRC Press.
- Liu, H. and Papangelakis, V.G., 2005. Thermodynamic equilibrium of the O_2 - ZnSO_4 - H_2SO_4 - H_2O system from 25 to 250°C. *Fluid Phase Equilibria*, **234**(1-2): 122-130.
- Lloyd, C.R., 2006. Annual carbon balance of a managed wetland meadow in the Somerset Levels, UK. *Agricultural and Forest Meteorology*, **138**(1-4): 168-179.
- Lopatkina, A.P., 1967. Conditions of accumulation of uranium in peat. *Geokhimiya*, **6**: 708-719.
- Love, L.G., Al-Kaisy, A.T.H. and Brockley, H., 1984. Mineral and organic material in matrices and coatings of framboidal pyrite from Pennsylvanian sediments, England. *Journal of Sedimentary Research*, **54**: 869-876.
- Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., Gorby, Y.A. and Landa, E.R., 1991. Microbial reduction of uranium. *Nature*, **350**: 413-416.
- Lovley, D.R., Widman, P.K., Woodward, J.C. and Phillips, E.J.P., 1993. Reduction of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Applied and Environmental Microbiology*, **58**: 850-856.
- Mangalo, M., Meckenstock, R.U., Stichler, W. and Einsiedl, F., 2007. Stable isotope fractionation during bacterial sulfate reduction is controlled by reoxidation of intermediates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**: 4161-4171.

- Ménétrier, F., Renaud-Salis, V. and Flury-Herard, A., 2000. Biocinétique et toxicité de l'uranium. Rapport CEA-R-5939, Direction des Sciences du Vivant, Département de Radiobiologie et de Radiopathologie.
- Metcalf, S.L.C., Chambers, S.T. and Pithie, A.D., 2004. Use of ethanol locks to prevent recurrent central line sepsis. *Journal of Infection*, 49: 20-22.
- Michalsen, M.M., Goodman, B.A., Kelly, S.D., Kemner, K.M., McKinley, J.P., Stucki, J.W. and Istok, J.D., 2006. Uranium and technetium bio-immobilization in intermediate-scale physical models of an in situ bio-barrier. *Environmental Science and Technology*, 40: 7048-7053.
- Michard, A., Beaucaire, C. and Michard, G., 1987. Uranium and rare earth elements in CO₂-rich waters from Vals-les-Bains (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(4): 901-909.
- Michard, G., 1989. Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. Publisud, Paris, 357p.
- Mignot, G., 2001. Sorption de l'uranium(VI) sur le quartz et la kaolinite. Thèse, Université de Strasbourg.
- Mironov, V.P., Matusевич, J.L., Kudrjashov, V.P., Boulyga, S.F. and Becker, J.S., 2002. Determination of irradiated reactor uranium in soil samples in Belarus using ²³⁶U as irradiated uranium tracer. *Journal of Environmental Monitoring*, 4: 997-1002.
- Montarnal P., Mügler C., Colin J, Descostes M., Dimier A. and Jacquot E. (2007): Presentation and use of a reactive transport code in porous media. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32: 507-517.
- Moskvin, A.I. and Zakharova, F.A., 1959. Investigation of the formation of uranyl complexes in oxalate solutions by the solubility method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 4(9): 975-979.
- Moulin, V. and Moulin, C., 1995. Fate of actinides in the presence of humic substances under conditions relevant to nuclear waste disposal. *Applied Geochemistry*, 10(5): 573-580.
- NEA OCDE-IAEA, 2007. Forty years of uranium resources, production and demand in perspective-“The Red Book Retrospective”. OCDE, Paris, 272p.
- Negrel, G. and Toulhoat, P., 1998. Chimie des eaux profondes en milieu granitique, application au stockage souterrain des déchets radioactifs. 113-168. In Introduction à la géochimie et ses applications. Hagemann, R. and Treuil, M., vol.2. Eds UPMC/CEA Collection enseignement.
- Neiss, J., Stewart, B.D., Nico, P.S and Fendorf, S., 2007. Speciation-dependent microbial reduction of uranium within iron-coated sands. *Environmental Science and Technology*, 41: 7343-7348.
- OMS (Organisation Mondiale de la Santé), 2006. Guidelines for drinking-water quality: incorporating first addendum. Vol.1, Recommendations-3rd ed. Electronic version for the Web. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/
- Pannetier, R., 1980. Vade-mecum du technicien nucléaire, 1 et 2. Ed. SCF du Bastet, Massy, 639p.
- Payne, T.E., Davis, J.A. and Waite, T.D., 1996. Uranium adsorption on ferrihydrite-effects of phosphate and humic acid. *Radiochimica Acta*, 74: 239-243.
- Payne, T.E., Davis, J.A., Lumpkin, G.R., Chisari, R. and Waite, T.D., 2004. Surface complexation model of uranyl sorption on Georgia kaolinite. *Applied Clay Science*, 26(1-4): 151-162.
- Phrommavanh, V., Klein, J., Descostes, M., Beaucaire, C., Gaudet, J.-P., Prestel, E., Dubow, M., Laporte, E., 2007. Role of bacteria on uranium migration in a calcareous peatland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(15) Supplement 1, A788.
- Phrommavanh V., Descostes M., Beaucaire C., Laporte E. and Gaudet J.-P. (2008a): Migration of U in a polluted calcareous peat-land. Goldschmidt Conference, Vancouver, Canada.

- Phrommavanh V., Descostes M., Beaucaire C., Schlegel M. L., Marie O., Bonnicie F. and Gaudet J.P. (2008b): Determination of Uranium source term in a Polluted Site: a multitechnique study. Uranium and Mining Hydrogeology V, Freiberg, Germany.
- Phrommavanh V., Vercouter T., Descostes M., Beaucaire C. and Gaudet J.P. (2008c): Speciation of Uranium in a Polluted Site: a TRLFS study. Uranium and Mining Hydrogeology V, Freiberg, Germany.
- Pietzsch, K., Hard, B.C. and Babel, W., 1999. A *Desulfovibrio* sp capable of growing by reducing U(VI). Journal of Basic Microbiology, **39**: 365-372.
- Porcelli, D., Andersson, P.S., Wasserburg, G.J., Ingri, J. and Baskaran, M., 1997. The importance of colloids and mires for the transport of uranium isotopes through the Kalix River watershed and Baltic Sea. Geochimica et Cosmochimica Acta, **61**(19): 4095-4113.
- Pourbaix, M. and Pourbaix, A., 1992. Potential-pH equilibrium diagrams for the system S-H₂O from 25 to 150°C: Influence of access of oxygen in sulphide solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, **56**(8): 3157-3178.
- Préat, A., Kolo, K., Mamet, B., Gorbushina, A. and Gillan, D., 2003. Fossil and sub-recent fungal communities in three calcrete series from the Devonian of Canadian Rocky Mountains, Carboniferous of northern France and Cretaceous of central Italy, in: Fossil and Recent Biofilms, edited by Krumbein, E.W. and Paterson, D.M., Kluwer Academic Publishers, 291-306.
- Rafalskii, R.P. and Kandykin, Yu.M., 1960. Experimental data on uranium dioxide crystallization in hydrothermal conditions, Geol. Rudn. Mestorozhdenii, **1**: 98-106, in Russian, Chem. Abstr. 55:1302h.
- Reeder, R.J., Nugent, M., Tait, C.D., Morris, D.E., Heald, S.M., Beck, K.M., Hess, W.P. and Lanzirrotti, A., 2001. Coprecipitation of Uranium(VI) with Calcite: XAFS, micro-XAS, and luminescence characterization. Geochimica et Cosmochimica Acta, **65**(20): 3491-3503.
- Reimann, C. and de Caritat, P., 1998. Chemical elements in the environment. Factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer Verlag, Berlin, 398p.
- Renshaw, J.C., Butchins, L.J.C., Livens, F.R., May, I., Charnock, J.M. and Lloyd, J.R., 2005. Bioreduction of uranium: environmental implications of a pentavalent intermediate. Environmental Science and Technology, **39**: 5657-5660.
- Roychoudhury, A.N., Van Capellen, P., Kostka, J.E. and Viollier E., 2003. Kinetics of microbially mediated reactions: dissimilatory sulfate reduction in saltmarsh sediments (Sapelo Island, Georgia, USA). Estuarine Coastal and Shelf Science, **56**: 1001-1010.
- Sahin, N., 2003. Oxalotrophic bacteria. Research in Microbiology, **154**(6): 399-407.
- Sani, R.K., Peyton, B.M., Amonette, J.E. and Geesey, G.G., 2004. Reduction of uranium(VI) under sulfate-reducing conditions in the presence of Fe(III)-(hydr)oxides. Geochimica et Cosmochimica Acta, **68**(12): 2639-2648.
- Sani, R.K., Peyton, B.M., Dohnalkova, A. and Amonette, J.E., 2005. Reoxidation of reduced uranium with iron(III) (hydr)oxides under sulfate-reducing conditions. Environmental Science and Technology, **39**: 2059-2066.
- Senko, J.M., Istok, J.D., Suflita, J.M. and Krumholz, L.R., 2002. In-situ evidence for uranium immobilization and remobilization. Environmental Science and Technology, **36**: 1491-1496.
- Senko, J.M., Suflita, J.M. and Krumholz, L.R., 2005. Geochemical controls on microbial nitrate-dependant U(IV) oxidation. Geomicrobiology Journal, **22**: 371-378.
- Sheppard, M.I. and Thibault, D.H., 1988. Migration of technetium, iodine, neptunium and uranium in the peat of two minerotrophic mires. Journal of Environmental Quality, **17**: 644-653.
- Skinner, H.C.W. and Jahren, A.H., 2003. Biomineralization, p.120, in: Vol.8 Treatise on Geochemistry, edited by Holland, H.D. and Turekian, K.K., Elsevier-Pergamon, Oxford.

- Sposito, G., 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York and Oxford. 277p.
- Stammose, D., Ly, J., Pitsch, H. and Dolo, J.-M., 1992. Sorption mechanisms of three actinides on a clayey mineral. *Applied Clay Science*, **7**(1-3): 225-238.
- Streit, J., Tran-Ho, L.-C. and Königsberger, E., 1998. Solubility of the three calcium oxalate hydrates in sodium solutions and urine-like liquors. *Chemical Monthly*, **129**(12):1225-1236.
- Ström, L., Owen, A.G., Godbold, D.L. and Jones, D.L., 2001. Organic acid behaviour in a calcareous soil: sorption reactions and biodegradation rates. *Soil Biology and Biochemistry*, **33**(15): 2125-2133.
- Suzuki, Y., Kelly, S.D., Kemner, K.M. and Banfield, J.F., 2002. Radionuclide contamination – Nanometer-size products of uranium bioreduction. *Nature*, **419**: 134-134.
- Suzuki, Y. and Suko, T., 2006. Geomicrobiological factors that control uranium mobility in the environment: Update on recent advances in the bioremediation of uranium-contaminated sites. *Journal of Mineralogical Sciences*, **101**: 299-307.
- Teo, B.K., 1986. EXAFS: basic principles and data analysis. Springer-Verlag, Berlin.
- Tokunaga, T.K., Wan, J., Pena, J., Brodie, E.L., Firestone, M.K., Hazen, T.C., Sutton, S.R., Lanzirrotti, A. and Newville, M., 2005. Uranium reduction in sediments under diffusion-limited transport of organic carbon. *Environmental Science and Technology*, **39**: 7077-7083.
- Vercouter, T., Vitorge, P., Amekraz, B. and Moulin, C., 2008. Stoichiometries and thermodynamic stabilities for aqueous sulfate complexes of U(VI). *Inorganic Chemistry*, **47**(6): 2180-2189.
- Verrechia, E.P., 2000. Fungi and sediments, in: *Microbial sediments*, edited by Riding, R.E. and Awramik, S.M., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 68-75.
- Vitorge, P., Phrommavanh, V., Siboulet, B., You, D., Vercouter, T., Descostes, M., Marsden, C.J., Beaucaire, C. and Gaudet, J.P., 2007. Estimating the stabilities of actinide aqueous species. Influence of sulfoxy-anions on uranium^(IV) geochemistry. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, **10**(10-11): 978-993.
- Waite, T.D., Davis, J.A., Payne, T.E., Waychunas, G.A. and Xu, N., 1994. Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite : Application of a surface complexation model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(24): 5465-5478.
- Wall, J.D., and Krumholz, L.R., 2006. Uranium reduction. *Annual Review of Microbiology*, **60**: 149-166.
- Wan, J., Tokunaga, T.K., Brodie, E., Wang, Z., Zheng, Z., Herman, D., Hazen, T.C., Firestone, M.K. and Sutton, S.R., 2005. Reoxidation of bioreduced uranium under reducing conditions. *Environmental Science and Technology*, **39**: 6162-6169.
- Wang, Z., Zachara, J.M., McKinley, J.P. and Smith, S.C., 2005. Cryogenic laser induced U(VI) fluorescence studies of a U(VI) substituted natural calcite: Implications to U(VI) speciation in contaminated Hanford sediments. *Environmental Science and Technology*, **39**: 2651-2659.
- Wei, M., Liao, J., Liu, N., Zhang, D., Kang, H., Yang, Y., Yang, Y. and Jin, J., 2007. Interaction between uranium and humic acid (I): Adsorption behaviors of U(VI) in soil humic acids. *Nuclear Science and Techniques*, **18**(5): 287-293.
- Welch, A.H. and Lico, M.S., 1998. Factors controlling As and U in shallow ground waters, southern Carson Desert, Nevada. *Applied Geochemistry*, **13**(6): 1241-1249.
- Wersin, P., Hochella, M.F. Jr., Persson, P., Redden, G., Leckie, J.O. and Harris, D.W., 1994. Interaction between aqueous uranium(VI) and sulfide minerals: Spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(13): 2829-2843.
- 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** (2): 125-150.

- Yi, Z.-J., Tan, K.-X., Tan, A.-L., Yu, Z.-X. and Wang, S.-Q., 2007. International Biodeterioration & Biodegradation, doi:10.1016/j.ibiod.2007.04.001.
- Zakharova, F.A. and Moskvina, A.I., 1960. Solubility product of uranium(IV) oxalate, composition and dissociation constants of U(IV)oxalate complexes in aqueous solutions. Russian Journal of Inorganic Chemistry, **5**: 1228-1233.
- Zeh, P., Czerwinski, K.R. and Kim, J.I., 1997. Speciation of uranium in Gorleben groundwaters. Radiochimica Acta, **76**: 37-44.
- Zielinski, R.A. and Meier, A.L., 1988. The association of uranium with organic matter in Holocene peat: an experimental leaching study. Applied Geochemistry, **3**: 631-643.
- Zhou, J.Z., Bruns, M.A. and Tiedje, J.M., 1996. DNA recovery from soils of diverse composition. Applied Environmental Microbiology, **62**: 316-322.

Annexe 0

Annexe 0.1. Désintégrations de ^{238}U

Tableau 4 : Tableau de la chaîne de désintégration de ^{238}U (Delacroix *et al.*, 2004).

| Radionucléides de la chaîne | Période |
|-----------------------------|------------------|
| ^{238}U | $4,468.10^9$ ans |
| ^{234}Th | 24,1 jours |
| $^{234\text{m}}\text{Pa}$ | 1,17 mn |
| ^{234}U | $2,445.10^5$ ans |
| ^{230}Th | $7,7.10^4$ ans |
| ^{226}Ra | 1600 ans |
| ^{222}Rn | 3,8255 jours |
| ^{218}Po | 3,05 mn |
| ^{214}Pb | 26,8 mn |
| ^{214}Bi | 19,9 mn |
| ^{214}Po | 16,37 ms |
| ^{210}Pb | 22,26 ans |
| ^{210}Bi | 5,013 jours |
| ^{210}Po | 138,38 jours |
| ^{206}Pb | Stable |

Annexe 1

Annexe 1.1. Protocole de carottage

Une tarière manuelle « russe » en acier traité a été employée afin de prélever le sol tourbeux très humide sans mélange des profondeurs. Des échantillons de sol ont pu être ainsi prélevés jusqu'à 3,6 m de profondeur. Ils ont été fractionnés par tranches de 10 cm et conditionnés en sacs plastiques stériles ou flacons stériles en HDPE de 125 mL sur le terrain. L'air contenu dans ces récipients a été évacué par ajout d'azote de pureté 6.0 pour éviter l'oxydation de minéraux tels que les sulfures. Au laboratoire, les échantillons conditionnés ont été conservés à 5°C.

Si le sol n'est pas suffisamment mou pour que la tarière russe soit insérée dans le sol dès la surface, les 0,25 (voire les 0,5) premiers mètres sont retirés à l'aide d'une tarière Edelman (type sol sableux grossier) au préalable. La tarière « russe », avec la lame en position ouverte, est insérée manuellement dans le sol sans torsion. Une fois la tarière placée à la profondeur de prélèvement désirée, une rotation de 180° dans le sens des aiguilles d'une montre est effectuée. Cette opération permet de bloquer l'échantillon à l'intérieur du cylindre de la tarière. Celle-ci est remontée manuellement sans torsion.



Photographie 9 : Set de tarières en acier traité (tarière Edelman à gauche et tarière « russe » en forme de cylindre à droite), utilisé lors des prélèvements de sol manuels (SEDEC France-Eijkelpamp). La tarière « russe » fait 0,5 m de longueur, 60/52 mm de diamètre extérieur/intérieur et 0,5 L de volume.

Des carottages stériles ont été effectués en mars 2007 afin de prélever de la tourbe pour les expériences en incubation. Ces carottages ont été réalisés avec le même set de tarières que précédemment. Tout le matériel a été nettoyé à l'éthanol absolu avant et entre chaque prélèvement et les échantillons ont été posés sur une bâche plastique nettoyée à l'éthanol absolu, avant d'être conditionnés en sacs plastiques stériles ou flacons stériles en HDPE de 125 mL sur le terrain. L'air contenu dans ces récipients a été expulsé par ajout d'azote de pureté 6.0. Au laboratoire, les échantillons conditionnés ont été conservés à 5°C.



A



B

Photographie 10 : “Plan de travail” des carottages stériles (A) et le sol tourbeux après carottages (B).

Annexe 1.2. Photographies des couches de sol observées sur site

A



B



C



D

Photographie 11 : Photographie de tourbe noire humide prélevée entre 0,5 et 1 m de profondeur (A), d'argile grise prélevée entre 3,1 et 3,6 m de profondeur (B), des alluvions calcaires dans lesquelles se trouve la nappe alluviale (C) et du substratum marno-calcaire (partie blanche). Ces deux derniers ont partiellement été prélevés lors de la pose du nouveau forage PZVP en septembre 2006.

Annexe 1.3. Photographies MEB de la tourbe

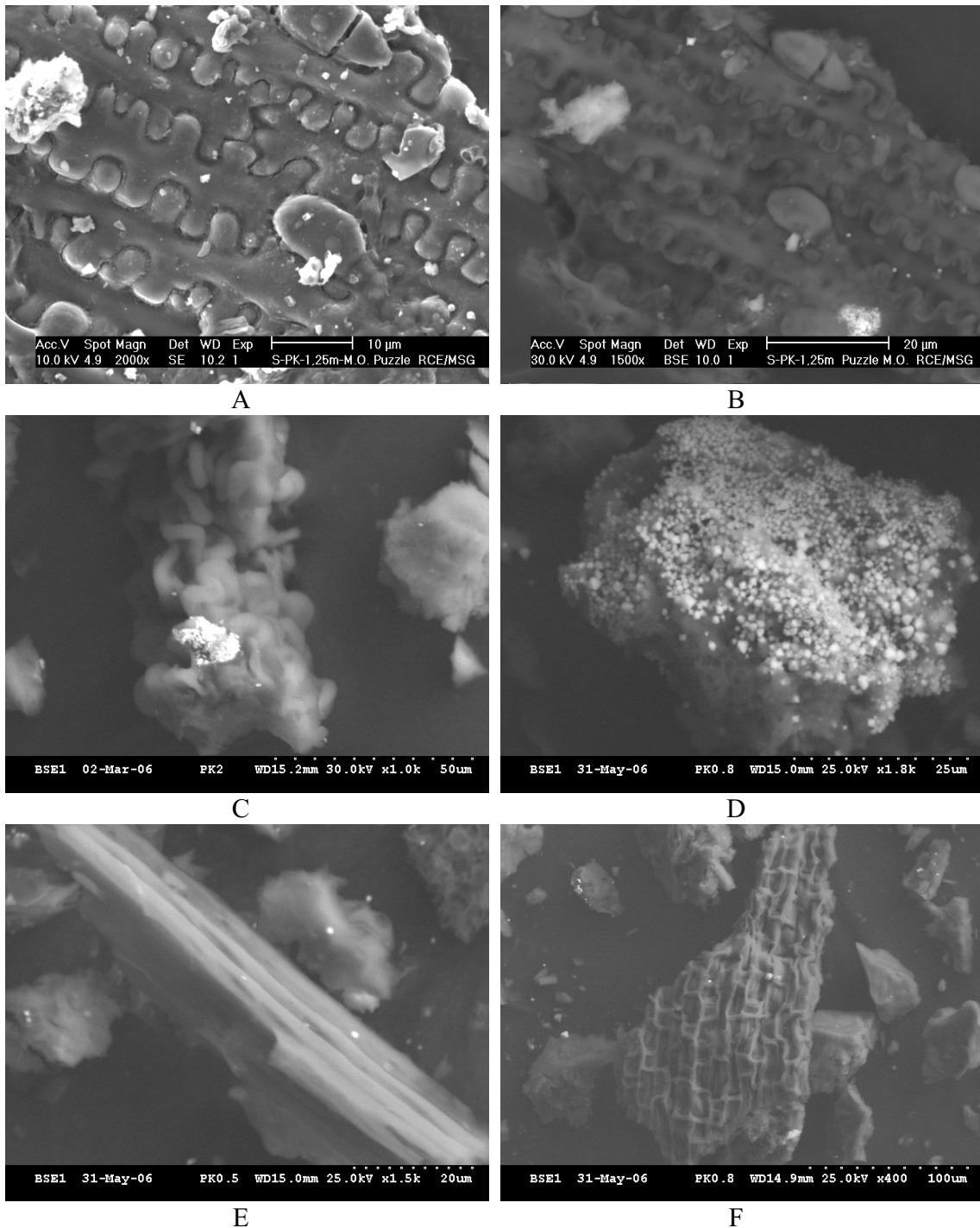


Figure 43 : Photographies MEB de la matière organique de la tourbe réalisées au CEA DIF/DASE/SRCE/LMSG (A et B), et à l'IRSN/DEI/SARG/LETS (C à F). Les petites particules qui ressortent avec une forte intensité de brillance sont des particules de pyrite framboïdale (analyse EDS). Les conditions expérimentales sont indiquées sur chaque image.

Annexe 1.4. Rapport d'analyse minéralogique semi-quantitative de la tourbe par ERM Poitiers

SARL Etudes Recherches Matériaux (E.R.M.)

Siège Social
Espace 10 - Z.I. République II
Rue Albin Haller
86000 POITIERS
FRANCE

Bureaux - Laboratoires
Faculté des Sciences, Bât. Géologie
40, Avenue du Recteur Pineau
86022 POITIERS Cedex
FRANCE

Téléphone : 33 (0)5 49 46 18 11

Fax : 33 (0)5 49 45 40 26

E-mail : ERM@ERM-poitiers.fr

CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE DE TROIS ÉCHANTILLONS DE TOURBES

Rapport d'analyses

par A. BOUCHET

Demandeur : **Mlle Phrommavanh, DECR/L3MR,CEA/SACLAY, Bâtiment 450, 91191 GIF-SUR-YVETTE cedex.**

Commmmande n°4000233534 (d'après le devis ERM 06-081 MCC 357/A du 12 avril 2006).

RAPPORT : ERM 06-152 AB 258 (AFF 06-081 ; lot référencé 06-058)

Septembre 2006

| | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Rédacteur A. BOUCHET | Vérificateur S. RAMIREZ | Approbateur A. CASSAGNABERE |
|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| Sommaire | 2 |
| 1. Introduction | 3 |
| 2. Matériel et méthodes analytiques | 3 |
| 2.1. Matériel | 3 |
| 2.2. Méthodes analytiques | 3 |
| 3. Résultats | 5 |
| 3.1. Diffractogrammes | 5 |
| 3.2. Teneur en carbonates | 6 |
| 3.3. Analyses chimiques | 6 |
| 3.4. C.E.C. | 7 |
| 3.5. Estimation semi-quantitative des proportions de minéraux | 8 |
| 4. Références bibliographiques | 9 |
| Fiches d'analyse des échantillons | 10 |
| ANNEXE : analyses chimiques : copie des rapports du BRGM | 20 |

1. INTRODUCTION

Le but de cette étude est de réaliser une caractérisation qualitative et semi-quantitative des minéraux présents dans trois échantillons de tourbe ; ces échantillons ont été fournis par Mme Vannapha PHROMMAVANH.

Les résultats analytiques présentés dans ce rapport sont : des diffractogrammes de rayons X (diagrammes de poudres désorientées sur roche totale et diagrammes de lames orientées pour l'identification des phyllosilicates), des analyses chimiques (sous-traitance BRGM), des mesures de C.E.C. et de teneur en carbonates.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES ANALYTIQUES

2.1. MATÉRIEL

Les trois échantillons analysés constituent un lot fourni par Mme Vannapha PHROMMAVANH. Leurs appellations sont les suivantes :

* échantillon « TOURBE NOIRE, carotte **1**, 0,9-1m + 1-1,2m + 1,2-1,3m + 1,3-1,4 m + 1,4-1,5m» (masse = 649,7g)

* échantillon « TOURBE CLAIRE, carotte **3**, 0,8-1m» (masse = 570,0g)

* échantillon « TOURBE + CRAIE, carotte **1'**, 0,345-0,44m» (masse = 261,2g).

Ces échantillons nous ont été fournis en sac plastique (réception le 29 mai 2006). Ce lot d'échantillons porte la référence ERM 06-058.

2.2. MÉTHODES ANALYTIQUES

Les méthodes analytiques utilisées par ERM de manière usuelle sont décrites en détail dans le manuel d'assurance qualité de la société (ERM, 2001). Leur description ne sera donc pas systématiquement reprise dans le présent rapport où seuls quelques points seront détaillés.

Les prélèvements ont été effectués en quantité nécessaire et suffisante pour les analyses à réaliser. Une fraction du lot est destinée aux analyses programmées sur roche totale (mesure des teneurs en C, S et N). L'autre fraction est utilisée pour l'étude géochimique et minéralogique après destruction de la matière organique à l'eau oxygénée.

La destruction de la matière organique à l'eau oxygénée a été réalisée comme suit :

- * Pesée de l'échantillon dans un bécher de 800 ml,
- * Ajout d'environ 100 ml d'eau distillée,
- * Ajout de 15 à 20 ml d'eau oxygénée à 20 volumes,
- * Mettre dans un verre de montre et chauffer sur une plaque chauffante,
- * Ajouter de l'eau oxygénée jusqu'à élimination totale de la matière organique (fin de l'effervescence)
- * Laver l'échantillon à l'eau distillée

L'acquisition des diffractogrammes de rayons X est réalisée sur un diffractomètre Siemens (générateur Kristalloflex équipé d'un goniomètre vertical D 500 ; radiation Cu K α) muni d'un détecteur EDS Si(Li) refroidi par

effet Peltier. Les diffractogrammes sont enregistrés sur micro-ordinateur à l'aide d'un dispositif d'acquisition DACO-MP (SOCABIM). Deux types de diffractogrammes sont réalisés :

* un diffractogramme de poudre désorientée, afin de déterminer le cortège minéral présent. Une vitesse de balayage lente ($1^\circ 2\theta$ / minute) est utilisée. L'identification est réalisée par comparaison des résultats expérimentaux avec les informations fournies par le fichier J.C.P.D.S. (base de données du "Joint Committee on Powder Diffraction Standards").

* deux diffractogrammes de lame orientée : un diffractogramme de lame naturelle (c'est-à-dire enregistré à l'air ambiant) et un diffractogramme de lame saturée à l'éthylène glycol, afin d'identifier avec précision les différents minéraux argileux. L'avantage des préparations orientées est d'augmenter l'intensité des raies ($00l$) des minéraux argileux, ce qui rend plus facile leur identification et améliore la statistique de comptage pour le traitement informatique ultérieur. De plus, ces préparations facilitent la mise en œuvre des traitements classiquement utilisés en minéralogie des argiles. Les diffractogrammes de la fraction utilisée sont enregistrés de $2,5$ à $16^\circ 2\theta$ avec une vitesse de balayage de $0,375^\circ 2\theta$ / minute (pas de $0,025^\circ 2\theta$, 4 secondes par pas). Ce domaine angulaire correspond aux petits angles, où sont réunies les raies les plus intenses des minéraux argileux (Brown et Brindley, 1980).

L'identification des minéraux argileux est réalisée de manière automatique par le programme ClayXR (Bouchet, 1992) qui opère sur le domaine angulaire $2,5$ - $13^\circ 2\theta$, Cu $K\alpha$ (domaine angulaire utilisé pour les analyses de routine).

D'éventuels compléments d'information (notamment pour les minéraux argileux interstratifiés) sont obtenus en comparant les résultats expérimentaux avec des diffractogrammes théoriques calculés avec le programme NEWMOD[®] (Reynolds, 1985).

Le taux de carbonates est mesuré par calcimétrie Bernard. Cette méthode fournit une réponse dont l'incertitude absolue est généralement inférieure à $2,5\%$.

Les analyses chimiques quantitatives ont été sous-traitées au BRGM (Service MMA, Orléans) ; une copie des rapports originaux du BRGM (répertoriant les méthodes de dosage) est fournie en annexe. Le dosage du carbone total, du soufre total et de l'azote total Kjeldahl sont effectués sur l'échantillon transmis tel qu'il a été réceptionné. L'analyse chimique des majeurs et la perte au feu à 100°C sont réalisées sur la fraction minérale de la roche (après destruction de la matière organique).

La capacité d'échange cationique (C.E.C.) de l'échantillon est mesurée selon la méthode de Jackson (1964, acétate d'ammonium).

La quantification des phases est délicate car, dès qu'un matériau argileux est présent, "chaque cas devient un cas particulier" (Reynolds, 1989). Si la diffraction de rayons X permet d'identifier de manière fiable les phases argileuses, leur quantification à partir des seuls diffractogrammes est très délicate et ne saurait être une opération de routine (Reynolds, 1989) si l'on veut éviter les "quick and dirty results" dénoncés par Pevear (1989). On peut également lire les travaux de Brindley (1980), Moore et Reynolds (1989), McManus (1991), entre autres, pour connaître les pièges concernant ce sujet. Les informations acquises en diffraction de rayons X doivent impérativement être complétées par d'autres méthodes d'analyse pour avoir une signification minéralogique.

Le chimisme et les tailles des domaines cohérents influençant fortement les diffractogrammes de rayons X, cette méthode n'apportera pas de manière simple des informations sur les quantités absolues des phases argileuses présentes (Pevear, 1989 ; Reynolds, 1989).

En conséquence, l'estimation semi-quantitative des proportions des différentes phases identifiées est réalisée à l'aide d'un calcul normatif basé sur l'analyse chimique du matériau. Les mesures de la C.E.C. et du taux de carbonates de chaque échantillon permettent de contrôler les résultats du calcul et d'éliminer certaines solutions qui seraient visiblement erronées. La méthode utilisée est similaire à celle décrite par Calvert et al. (1989).

Préalablement au calcul, il est nécessaire de choisir la composition des minéraux majeurs de l'échantillon. Si cela est relativement facile pour des minéraux de composition fixe (quartz, kaolinite, etc...), il n'en est pas de même pour la plupart des minéraux argileux qui correspondent non pas à une composition fixe donnée, mais à une gamme de compositions. Le choix d'une composition trop éloignée de la composition réelle du minéral présent peut conduire à des inepties si aucun contrôle n'est exercé. Il est évident que la variabilité des compositions chimiques de nombreux minéraux argileux entraînera des incertitudes sur les quantités estimées bien plus importantes qu'elles ne le seraient si l'on travaillait sur des minéraux de composition invariable ou connue.

3. RÉSULTATS

Les résultats sont fournis sur les fiches analytiques présentées à la fin de ce rapport. Ce paragraphe contient quelques commentaires concernant les identifications effectuées à partir des diffractogrammes de lames orientées, ainsi que les remarques sur des points particuliers semblant importants.

3.1. DIFFRACTOGRAMMES

Diffractogrammes de poudres désorientées.

L'ensemble des identifications effectuées est reporté sur les fiches par échantillon (pages 10 à 19 de ce rapport).

Les phases cristallisées suivantes ont été identifiées :

* la **calcite** (Ca sur les diffractogrammes),

* le **quartz** (Q sur les diffractogrammes),

* l'**opale** (Op), dont l'identification est proposée pour l'échantillon 1 sur la base d'un seul pic de diffraction très peu intense indexé, correspondrait à la cristoballite haute température. Une vérification ou une identification plus poussée ne peuvent être réalisées à partir des données disponibles.

* la **weddellite** (Wd sur les diffractogrammes), oxalate de calcium di-hydraté, présente dans les 3 échantillons. L'intensité de ses pics est croissante de la « tourbe + craie » (1'), à la tourbe claire (3) et à la tourbe noire (1) ; dans ce dernier échantillon, c'est la phase cristallisée dominante.

En outre, des pics de très faible intensité laissent supposer que l'**hématite** et les **plagioclases** sont peut-être présents dans l'échantillon 1' (tourbe + craie).

Diffractogrammes de lames orientées.

La weddellite est identifiée sur les diffractogrammes de lame orientée des échantillons 1 et 3 (qui sont ceux qui en contiennent le plus).

Aucun minéral argileux ne donne de pic significatif. Des minéraux gonflants, caractérisés par un simple épaulement vers 16-17 Å, sont vraisemblablement présents en faible quantité. Cet épaulement s'observe après saturation à l'éthylène glycol et/ou à l'état naturel (sec à l'air). A l'état naturel, cela pourrait signifier que ces minéraux argileux gonflants possèdent trois couches d'eau en position interfoliaire.

Ces seules caractéristiques ne permettent pas de déterminer si ces minéraux argileux sont des interstratifiés ou s'ils correspondent à une smectite pure (c'est-à-dire non interstratifiée).

3.2. TENEUR EN CARBONATES

Pour les 3 échantillons, la teneur en carbonates est mesurée sur la fraction non détruite par l'eau oxygénée.

| N° | Appellation | Teneur en carbonates |
|-----------|-----------------------|----------------------|
| 1 | tourbe noire | <1 |
| 3 | tourbe claire | 44 |
| 1' | tourbe + craie | 68 |

Tableau 1 : Teneur en carbonates (en %) de la fraction récupérée après destruction de la matière organique.

3.3. ANALYSES CHIMIQUES

La mesure des teneurs en carbone total, soufre total et azote total est réalisée sur la totalité de l'échantillon (tableau 2).

| N° | Appellation | Carbone total | Azote total Kjeldahl | Soufre total |
|-----------|-----------------------|---------------|----------------------|--------------|
| 1 | tourbe noire | 46,2 | 2,05 | 2,17 |
| 3 | tourbe claire | 35,1 | 1,56 | 0,84 |
| 1' | tourbe + craie | 21,2 | 0,95 | 0,24 |

Tableau 2 : Teneurs en carbone total, soufre total et azote total de la roche totale (exprimées en %).

Pour les 3 échantillons, l'analyse chimique des majeurs est réalisée sur la fraction non détruite par l'eau oxygénée (tableau 3).

| N° | Appellation | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ t | P ₂ O ₅ | PF | Total |
|-----------|-----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|------------------|-------------------|--------------------|------------------|---|---|-----------------------|-------|
| | | Silice | Alumine | Oxyde de Manganèse | Oxyde de Magnésium | Oxyde de Calcium | Oxyde de Sodium | Oxyde de Potassium | Oxyde de Titane | Fer total exprimé en Fe ₂ O ₃ | Phosphates en P ₂ O ₅ | Perte au feu à 1000°C | Total |
| | | 0,2 | 0,2 | 0,02 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,1 | |
| | | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % |
| 1 | tourbe noire | 1,2 | 0,2 | <0,02 | <0,2 | 24,5 | <0,2 | <0,05 | <0,05 | 0,33 | 0,05 | 72,3 | 98,58 |
| 3 | tourbe claire | 0,3 | <0,2 | 0,03 | 0,3 | 39,7 | <0,2 | <0,05 | <0,05 | 2,75 | 0,46 | 55,3 | 98,84 |
| 1' | tourbe + craie | 9,9 | 1,6 | 0,08 | 0,4 | 40,3 | <0,2 | 0,20 | 0,11 | 3,02 | 0,24 | 42,5 | 98,35 |

Tableau 3 : Teneurs en éléments majeurs des échantillons analysés (fraction récupérée après destruction de la matière organique). Les valeurs sont exprimées en % d'oxydes (sauf pour le soufre). BINF : limite de détection.

Les détails concernant ces mesures sont disponibles dans l'annexe 1 (copie des rapports fournis par le BRGM).

3.4. C.E.C.

Pour les 3 échantillons, la C.E.C. est mesurée sur la fraction non détruite par l'eau oxygénée (tableau 4, méthode à l'acétate d'ammonium).

| N° | Appellation | C.E.C. (en méq/100 g) |
|-----------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | tourbe noire | 12 |
| 3 | tourbe claire | 0 |
| 1' | tourbe + craie | 12 |

Tableau 4 : CEC de la fraction récupérée après destruction de la matière organique (en méq/100 g).

Remarque 1. Malgré la centrifugation, l'échantillon n°1 montre la présence d'un peu de matière en suspension (a priori, un résidu de matière organique qu'il n'a pas été possible d'extraire ; voir remarque 2).

Remarque 2. Les C.E.C. mesurées sont supérieures à 10 méq/100 g pour les échantillons 1 et 1'. La diffraction de rayons X a montré que ces échantillons ne contiennent que de très faibles quantités de minéraux argileux gonflants. La C.E.C. mesurée provient donc très probablement d'un résidu de matière organique non détruit lors du traitement à l'eau oxygénée ; certaines matières organiques pouvant avoir une C.E.C. de l'ordre de 400 méq/100 g, il suffirait (dans cette hypothèse) de 2% d'une telle matière organique ayant résisté au traitement pour obtenir les valeurs mesurées dans les échantillons 1 et 1'.

3.5. ESTIMATION SEMI-QUANTITATIVE DES PROPORTIONS DE MINÉRAUX

A partir des mesures effectuées, une estimation semi-quantitative des phases identifiées a été réalisée.

Les données initiales sont :

- 1) la chimie de l'échantillon,
- 2) les minéraux identifiés en diffraction de rayons X,
- 3) le taux de carbonates,
- 4) la C.E.C.

Les minéraux les plus abondants de l'échantillon (c'est-à-dire ceux qui ont donné les pics les plus intenses en diffraction de rayons X) servent de référence pour le calcul normatif. Concernant les compositions chimiques des minéraux constitutifs de l'échantillon, l'idéal serait bien sûr de disposer de l'analyse de chacun d'eux (analyse réalisée sur l'échantillon lui-même). N'ayant pas ces données à notre disposition, différentes compositions "supposées" sont testées lors du calcul normatif. La gamme de proportions minérales est considérée comme satisfaisante lorsque les proportions calculées sont en accord avec un maximum de données analytiques.

Les résultats sont fournis dans le tableau 5.

Remarques :

Remarque 1. Les deux minéraux les plus abondants sont la calcite et la weddellite, principalement porteurs de calcium. Les teneurs en calcium des analyses chimiques sont toujours insuffisantes pour que ces deux minéraux constituent la quasi-totalité de l'échantillon. Par contre la perte au feu est toujours très élevée ; la perte au feu inclut donc des éléments non dosés (carbone ?, autres ?), amorphes, d'origine minérale ou organique (résidu non éliminé par l'eau oxygénée ?). Ne disposant pas de données analytiques permettant de trancher, ces manques, mis en évidence par le calcul, ont été regroupés sous l'appellation INDERTERMINES dans les tableaux de résultats (tableau 5 et fiches par échantillon).

Remarque 2. Les C.E.C. mesurées à plus de 10 méq/100 g pour les échantillons 1 et 1' ne peuvent pas être dues aux seuls minéraux argileux gonflants. Cette hypothèse est en désaccord avec les analyses chimiques.

Remarque 3. Les analyses des échantillons 3 et 1' montrent des teneurs en fer de l'ordre de 3%. Si l'hématite peut être suspectée dans l'échantillon 1', aucun oxy-hydroxyde de fer n'est identifié sur les 2 autres diffractogrammes de poudre. En conséquence, la calcite et la weddellite ne contenant pas de fer, au moins une partie du fer est probablement présent dans des oxy-hydroxydes amorphes.

En cas de nécessité, il conviendra de déterminer, à la lumière des résultats de cette étude, quelles analyses permettent d'obtenir davantage d'information sur des matériaux de ce type.

| N° | Appellation | Weddellite | Calcite | Quartz (± opale) | Minéraux argileux gonflants | Plagioclases | Oxy- hydroxydes de fer (amorphes ou cristallisés) | INDERTERMINES |
|----|----------------|------------|---------|---------------------|-----------------------------------|--------------|---|---------------|
| 1 | tourbe noire | 70 - 75 | - | 1 | <2 | - | <1 | <30 |
| 3 | tourbe claire | 43 - 47 | 42 - 45 | - | <2 | - | 0 - 3 | <12 |
| 1' | tourbe + craie | 5 - 15 | 65 - 70 | 4 - 8 | <5 | 0 - 1 | 0 - 3 | <15 |

Tableau 5 : Proportion des phases identifiées dans la fraction récupérée après destruction de la matière organique.

4. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES


- BOUCHET A. (1992)** - Mise au point d'un programme de détermination automatique des minéraux argileux. *Comptes Rendus du Colloque de Rayons X-Siemens*, 2, 52-61.
- BRINDLEY G.W. (1980)** - Quantitative X-ray mineral analysis of clays. In: *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Brindley G.W. & Brown G. Eds., Miner. Soc., London, 411-438.
- BROWN G. & BRINDLEY G.W. (1980)** - X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. G.W. Brindley & G. Brown Eds., Miner. Soc., London, 305-360.
- CALVERT C.S., PALKOWSKY D.A. & PEVEAR D.R. (1989)** - A combined X-ray powder diffraction and chemical method for the quantitative mineral analysis of geologic samples. In : *C.M.S. Workshop Lecture, Vol. 1, Quantitative mineral analysis of clays*. D.R. Pevear and F.A. Mumpton Eds., Boulder, Colorado, 153-166.
- E.R.M. (2001)** - Manuel d'assurance qualité de la société E.R.M. *Document interne à la société*.
- JACKSON M.L. (1964)** - *Soil chemical analysis*. Prentice Hall Inc., New Jersey, USA. (3ème édition).
- McMANUS D.A. (1991)** - Suggestions for authors whose manuscripts include quantitative clay mineral analysis by X-ray diffraction. *Marine Geol.*, 98, 1-5.
- MOORE D.M. & REYNOLDS R.C. (1989)** - *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford university press, New York, 332 p.
- PEVEAR D.R. (1989)** - Introduction: "... but can you tell me how much is there?". In : *C.M.S. Workshop Lecture, Vol. 1, Quantitative mineral analysis of clays*. D.R. Pevear and F.A. Mumpton Eds., Boulder, Colorado, 1-2.
- REYNOLDS R.C. (1985)** - *Description of program NEWMOD® for the calculation of the one-dimensional X-ray diffraction patterns of mixed-layered clays*. Manuel d'utilisation ; R.C. Reynolds Ed., 8 Brook Road, Hanover, New Hampshire, 03755.
- REYNOLDS R.C. (1989)** - Principles and techniques of quantitative analysis of clay minerals by X-ray powder diffraction. In : *C.M.S. Workshop Lecture, Vol. 1, Quantitative mineral analysis of clays*. D.R. Pevear and F.A. Mumpton Eds., Boulder, Colorado, 3-36.

FICHES D'ANALYSE DES ÉCHANTILLONS

Les résultats ci-après ne sont applicables qu'aux échantillons fournis à la Société ERM tels qu'ils sont définis dans le présent document. La reproduction de ce rapport d'essai n'est autorisée que dans sa forme intégrale. Il comporte vingt-sept pages. La reproduction partielle ne peut être réalisée qu'avec l'accord écrit de la Société ERM.

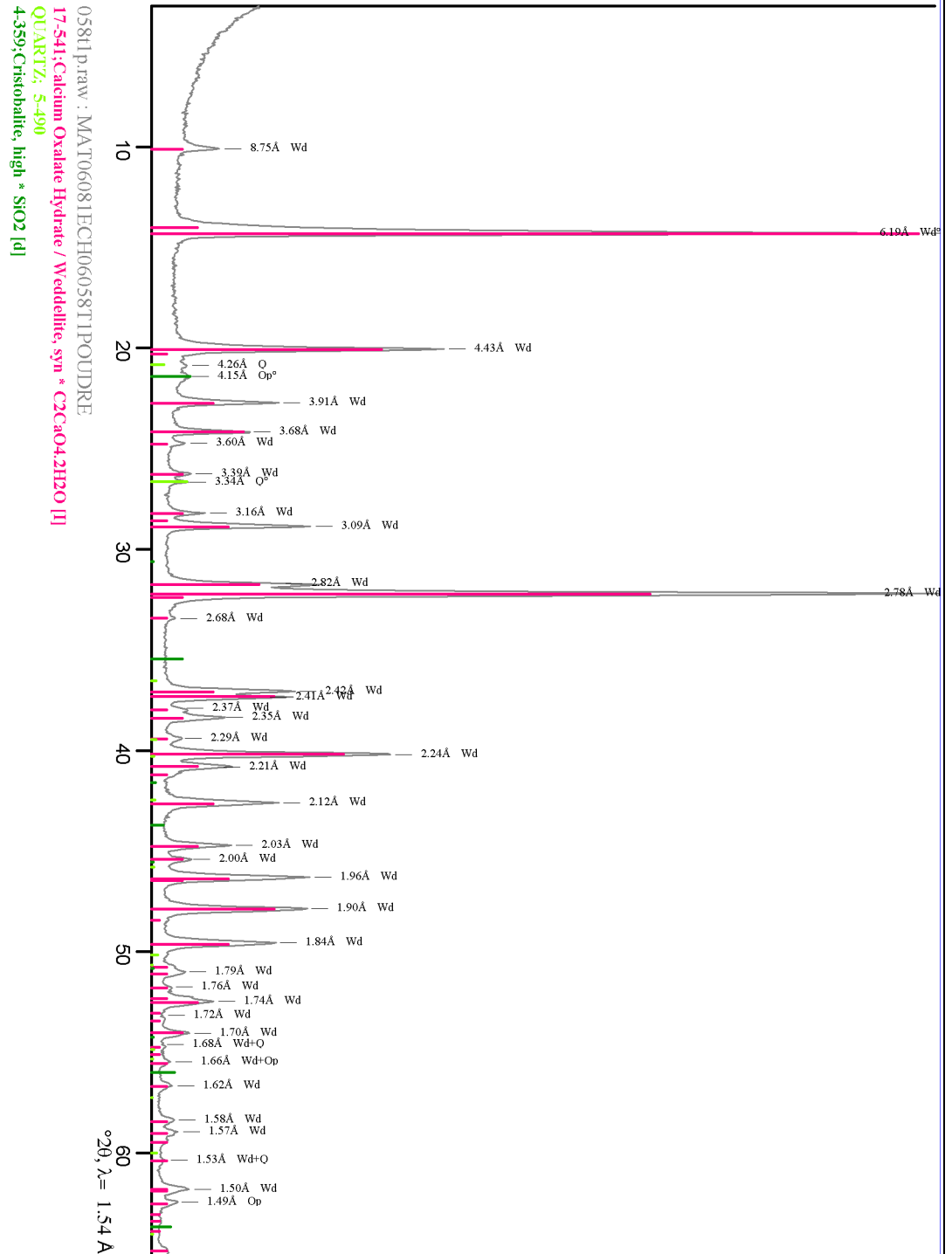
Liste des abréviations utilisées pour la diffraction de rayons X sur poudre désorientée : Q : quartz ; Op : opale ; Ca : calcite ; Wd : weddellite ; Pl : plagioclase ; He : hématite.

REMARQUE : le symbole ° associé aux noms des minéraux identifiés indique que, d'après les données du fichier JCPDS, il s'agit d'un des pics les plus intenses de ce minéral.

| | | | | | |
|---|---|---------------------------------|---|---------------------|---------------|
|  | FICHE D'ANALYSES | | Opérateur : A. Bouchet | | |
| | Référence échantillon : Tourbe noire, Carotte 1 | | Date d'émission : 20/09/2006 | | |
| <p>Réf. commande : Commande CEA/Saclay n°4000233534 pour Mme Phrommavanh Vannapha. Date de réception : 29/05/2006 (n°06-058 ; AFF 06-081) Adresse de livraison : Mme Phrommavanh Vannapha, DECR/L3MR, CEA Saclay, Bâtiment 450, 91191 Gif-sur-Yvette cedex</p> | | | | | |
| ANALYSES MINÉRALOGIQUES PAR DIFFRACTION DE RAYONS X | | | | | |
| Minéraux identifiés sur préparation désorientée : | | | Minéraux argileux identifiés sur préparation orientée : | | |
| Weddellite, quartz, opale (?) | | | Argile gonflante ???? (Weddellite présente) | | |
| Le diffractogramme de rayons X est présenté en page 12 | | | Les diffractogrammes de rayons X sont présentés en page 13 | | |
| ANALYSES SUR ROCHE TOTALE | | | | | |
| Carbone total | 46,2 % | Azote total Kjeldahl | 2,05 % | Soufre total | 2,17 % |
| ANALYSES SUR FRACTION NON DÉTRUITE PAR LE TRAITEMENT À L'EAU OXYGÉNÉE | | | | | |
| CEC | 12 méq/100 g | | Calcimétrie | <1 % de carbonates | |
| ANALYSE CHIMIQUE Données LCR Lafarge | | | ESTIMATION SEMI-QUANTITATIVE DES PHASES MINÉRALES EN % | | |
| Oxydes | Résultats | Unité | Minéraux | Minimum | Maximum |
| SiO ₂ | 1,2 | % | Mica, illite | - | - |
| Al ₂ O ₃ | 0,2 | % | I/S R=1 | - | - |
| Mn ₂ O ₃ | <0,02 | % | Smectite, I/S R=0 | 0 | <2 |
| MgO | <0,2 | % | Kaolinite | - | - |
| CaO | 24,5 | % | Weddellite | 70 | 75 |
| Na ₂ O | <0,2 | % | Quartz + opale | 0 | 1 |
| K ₂ O | <0,05 | % | Calcite | - | - |
| TiO ₂ | <0,05 | % | Feldspaths K | - | - |
| Fe ₂ O ₃ | 0,33 | % | Plagioclases | - | - |
| P ₂ O ₅ | 0,05 | % | Oxy-hydroxydes de fer | 0 | <1 |
| PF 1000°C | 72,3 | % | TiO ₂ | - | - |
| Total | 98,58 | % | INDETERMINES | < 30% | |
| <p>Abréviations Mica+Illite ⇔ Mica+Illite+glauconite+minéraux argileux interstratifiés illite/smectite >90% illite ; I/S R=0 ⇔ minéraux argileux interstratifiés illite/smectite R=0 (± Glauconite/Smectite R=0) ; I/S R=1 ⇔ minéraux argileux interstratifiés illite/smectite R=1.</p> | | | | | |
| <p>REMARQUE : Un minimum de 70% de la matière constituant la fraction analysée après traitement à l'eau oxygénée est identifié et quantifié. Si dans cette fraction, il existe des phases amorphes non listées (qu'elles soient minérales ou non), elles représentent un maximum de 30% (reportées dans le tableau sous l'appellation « INDETERMINES »).</p> | | | | | |
| <p><i>Certaines phases minérales utilisées en quantification ne sont pas identifiées en diffraction de rayons X soit parce qu'elles sont en proportion inférieure au seuil de détection de la technique, soit parce qu'elles sont utilisées par défaut dans le calcul en l'absence de porteurs identifiés (exemple : TiO₂ = anatase ± rutile)</i></p> | | | | | |



Technique : DIFFRACTION DE RAYONS X



Date : 11/07/2006

Opérateur :

N. Bétin

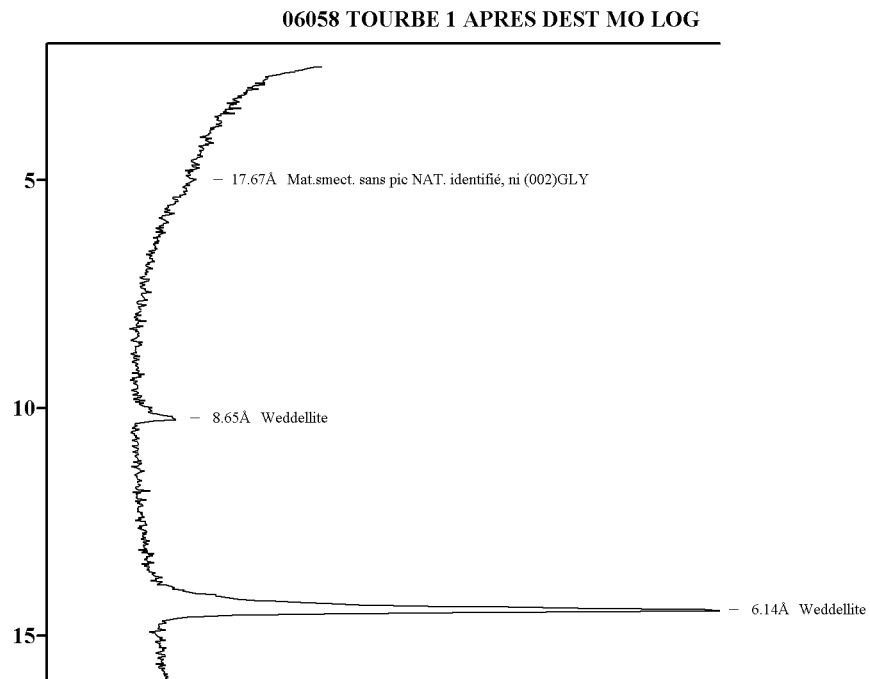
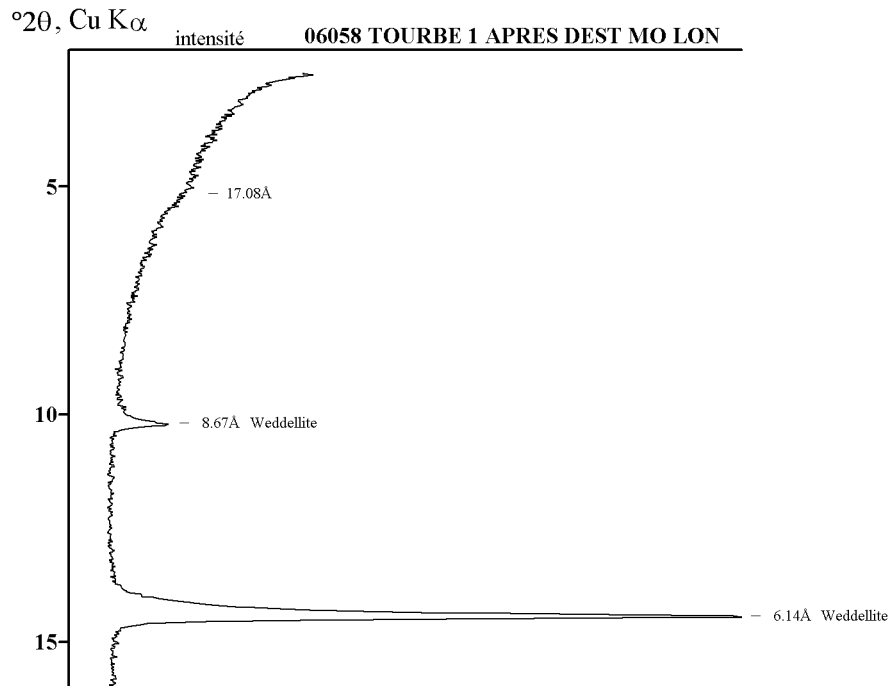
Préparation désorientée
(Radiation Cu Kα ; 1,5406Å)

Identification :

Tourbe noire, carotte 1
ERM 06-058



Technique : DIFFRACTION DE RAYONS X



Dates : 01/09/2006 et 01/09/2006


Opérateur :

S. Ramirez

Préparation orientée
(Radiation Cu $K\alpha$; 1,5406Å)

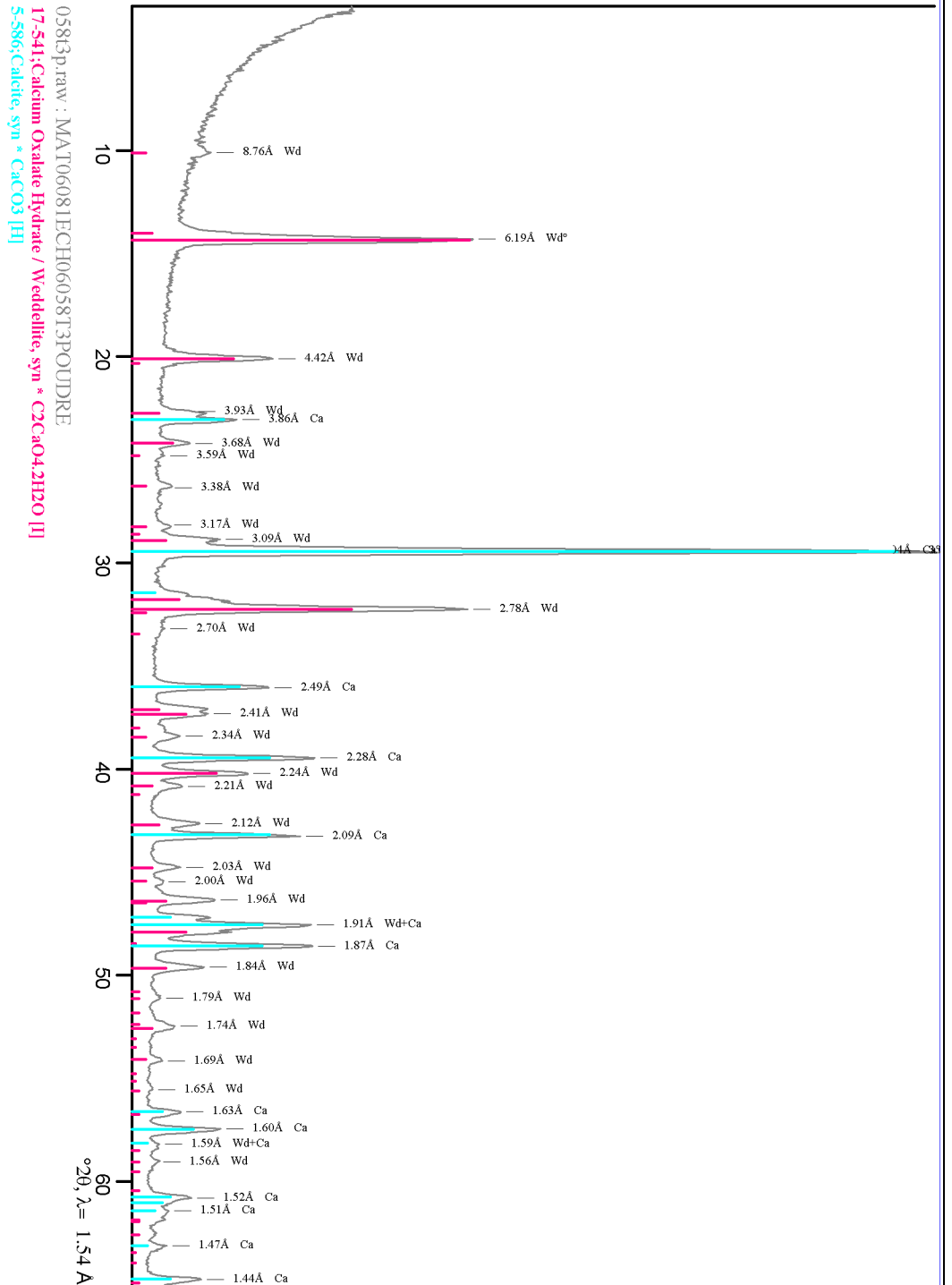
Identification :

Tourbe noire, carotte 1
ERM 06-058

| | | | | | |
|---|--|-----------------------------|---|---------------------------|---------------|
|  | FICHE D'ANALYSES | | Opérateur : A. Bouchet | | |
| | Référence échantillon : Tourbe claire, Carotte 3 | | Date d'émission : 20/09/2006 | | |
| <i>Réf. commande : Commande CEA/Saclay n°4000233534 pour Mme Phrommavanh Vannapha.</i> <i>Date de réception : 29/05/2006 (n°06-058 ; AFF 06-081)</i> <i>Adresse de livraison : Mme Phrommavanh Vannapha, DECR/L3MR, CEA Saclay, Bâtiment 450, 91191 Gif-sur-Yvette cedex</i> | | | | | |
| ANALYSES MINÉRALOGIQUES PAR DIFFRACTION DE RAYONS X | | | | | |
| <i>Minéraux identifiés sur préparation désorientée :</i> | | | <i>Minéraux argileux identifiés sur préparation orientée :</i> | | |
| Weddellite, calcite | | | Argile gonflante ???? (Weddellite présente) | | |
| <i>Le diffractogramme de rayons X est présenté en page 15</i> | | | <i>Les diffractogrammes de rayons X sont présentés en page 16</i> | | |
| ANALYSES SUR ROCHE TOTALE | | | | | |
| Carbone total | 35,1 % | Azote total Kjeldahl | 1,56 % | Soufre total | 0,84 % |
| ANALYSES SUR FRACTION NON DÉTRUITE PAR LE TRAITEMENT À L'EAU OXYGÉNÉE | | | | | |
| CEC | 0 méq/100 g | | Calcimétrie | 44 % de carbonates | |
| ANALYSE CHIMIQUE | | | ESTIMATION SEMI-QUANTITATIVE DES PHASES MINÉRALES EN % | | |
| <i>Données LCR Lafarge</i> | | | | | |
| Oxydes | Résultats | Unité | Minéraux | Minimum | Maximum |
| SiO ₂ | 0,3 | % | Mica, illite | - | - |
| Al ₂ O ₃ | <0,2 | % | I/S R=1 | - | - |
| Mn ₂ O ₃ | 0,03 | % | Smectite, I/S R=0 | 0 | <2 |
| MgO | 0,3 | % | Kaolinite | - | - |
| CaO | 39,7 | % | Weddellite | 43 | 47 |
| Na ₂ O | <0,2 | % | Quartz + opale | - | - |
| K ₂ O | <0,05 | % | Calcite | 42 | 45 |
| TiO ₂ | <0,05 | % | Feldspaths K | - | - |
| Fe ₂ O ₃ | 2,75 | % | Plagioclases | - | - |
| P ₂ O ₅ | 0,46 | % | Oxy-hydroxydes de fer | 0 | 3 |
| PF 1000°C | 55,3 | % | TiO ₂ | - | - |
| Total | 98,84 | % | INDETERMINES | < 12 | |
| <p><i>Abréviations Mica+Illite ⇒ Mica+Illite+glauconite+minéraux argileux interstratifiés illite/smectite >90% illite ; I/S R=0 ⇒ minéraux argileux interstratifiés illite/smectite R=0 (± Glauconite/Smectite R=0) ; I/S R=1 ⇒ minéraux argileux interstratifiés illite/smectite R=1.</i></p> | | | | | |
| <p>REMARQUE : Un minimum de 88% de la matière constituant la fraction analysée après traitement à l'eau oxygénée est identifié et quantifié. Si dans cette fraction, il existe des phases amorphes non listées (qu'elles soient minérales ou non), elles représentent un maximum de 12% (reportées dans le tableau sous l'appellation « INDETERMINES »).</p> | | | | | |
| <p><i>Certaines phases minérales utilisées en quantification ne sont pas identifiées en diffraction de rayons X soit parce qu'elles sont en proportion inférieure au seuil de détection de la technique, soit parce qu'elles sont utilisées par défaut dans le calcul en l'absence de porteurs identifiés (exemple : TiO₂ = anatase ± rutile)</i></p> | | | | | |



Technique : DIFFRACTION DE RAYONS X



Date : 11/07/2006

Opérateur :

N. Béтин

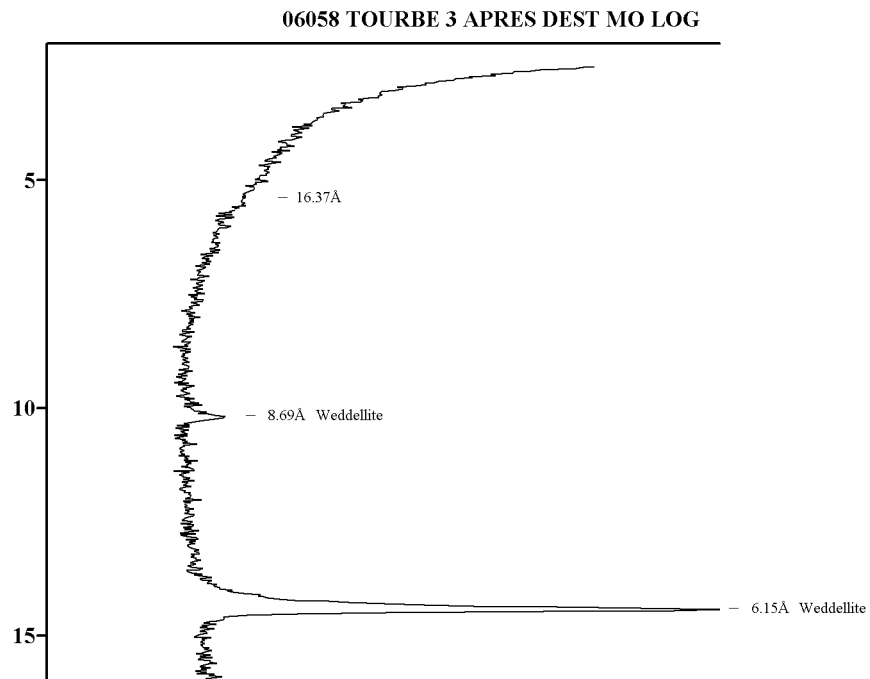
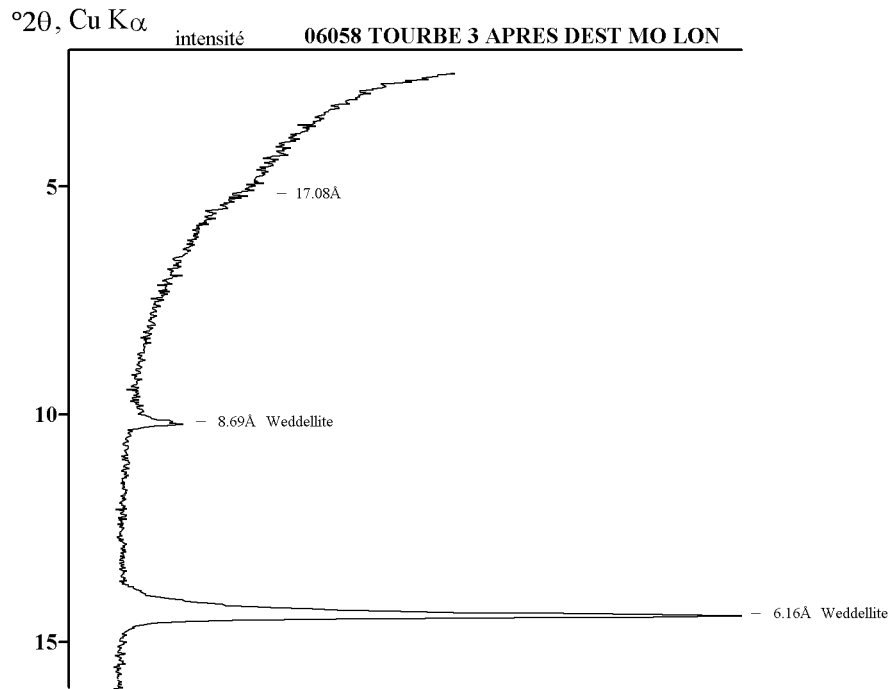
Préparation désorientée
(Radiation Cu Kα ; 1,5406Å)

Identification :

Tourbe claire, carotte 3
ERM 06-058



Technique : DIFFRACTION DE RAYONS X



Dates : 01/09/2006 et 01/09/2006


Opérateur :

S. Ramirez

Préparation orientée
(Radiation Cu $K\alpha$; 1,5406Å)

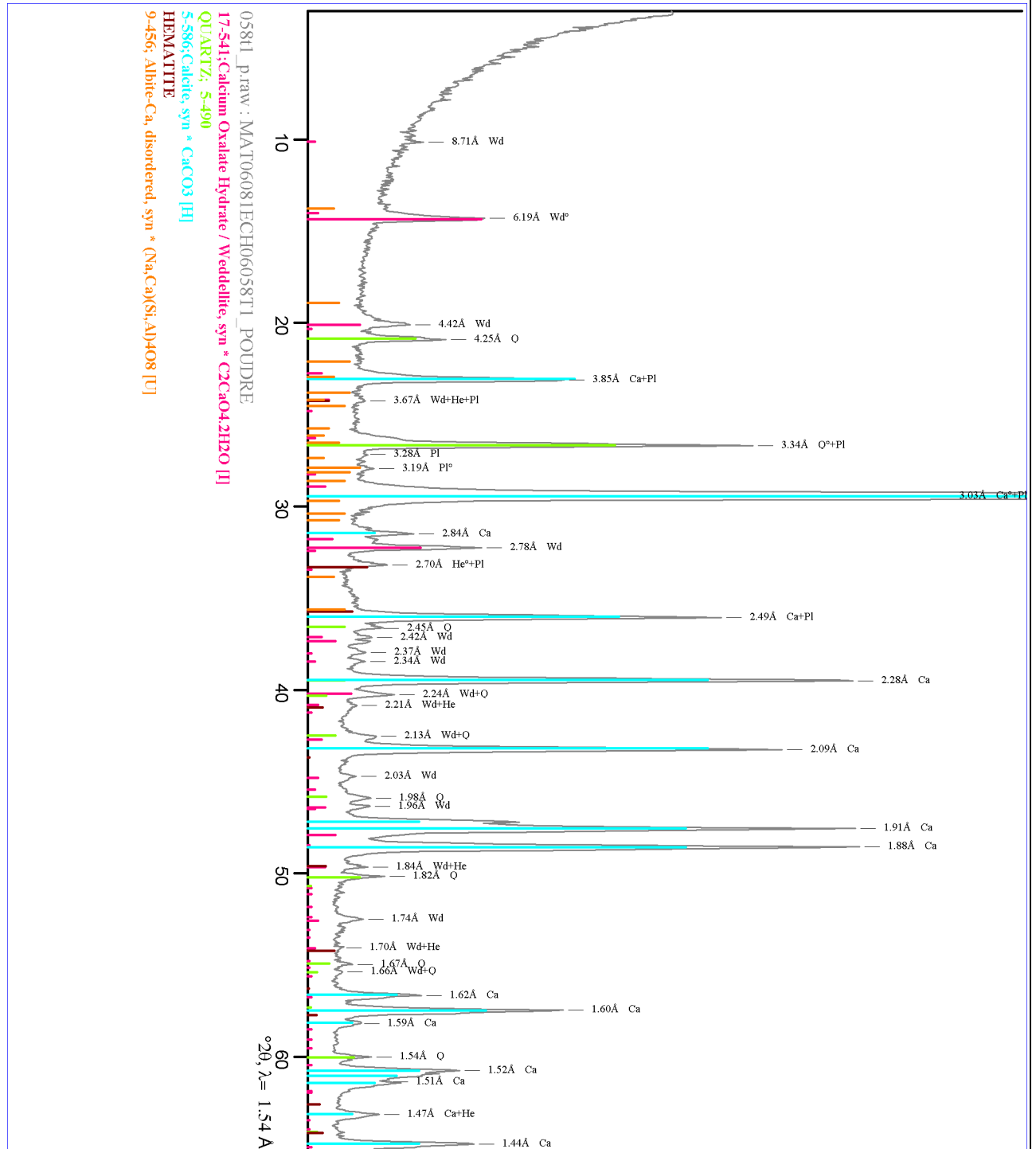
Identification :

Tourbe claire, carotte 3
ERM 06-058

| | | | | | |
|--|--|---------------------------------|---|---------------------------|---------------|
|  | FICHE D'ANALYSES | | Opérateur : A. Bouchet | | |
| | Référence échantillon : Tourbe + craie, Carotte 1' | | Date d'émission : 20/09/2006 | | |
| Réf. commande : Commande CEA/Saclay n°4000233534 pour Mme Phrommavanh Vannapha. Date de réception : 29/05/2006 (n°06-058 ; AFF 06-081) Adresse de livraison : Mme Phrommavanh Vannapha, DECR/L3MR, CEA Saclay, Bâtiment 450, 91191 Gif-sur-Yvette cedex | | | | | |
| ANALYSES MINÉRALOGIQUES PAR DIFFRACTION DE RAYONS X | | | | | |
| Minéraux identifiés sur préparation désorientée : | | | Minéraux argileux identifiés sur préparation orientée : | | |
| Weddellite, quartz, calcite, hématite (?), plagioclase (?) | | | Argile gonflante ???? | | |
| <i>Le diffractogramme de rayons X est présenté en page 18</i> | | | <i>Les diffractogrammes de rayons X sont présentés en page 19</i> | | |
| ANALYSES SUR ROCHE TOTALE | | | | | |
| Carbone total | 21,2 % | Azote total Kjeldahl | 0,95 % | Soufre total | 0,24 % |
| ANALYSES SUR FRACTION NON DÉTRUITE PAR LE TRAITEMENT À L'EAU OXYGÉNÉE | | | | | |
| CEC | 12 méq/100 g | | Calcimétrie | 68 % de carbonates | |
| ANALYSE CHIMIQUE (majeurs) | | | ESTIMATION SEMI-QUANTITATIVE DES PHASES MINÉRALES EN % | | |
| Oxydes | Résultats | Unité | Minéraux | Minimum | Maximum |
| SiO ₂ | 9,9 | % | Mica, illite | - | - |
| Al ₂ O ₃ | 1,6 | % | I/S R=1 | - | - |
| Mn ₂ O ₃ | 0,08 | % | Smectite, I/S R=0 | 0 | <5 |
| MgO | 0,4 | % | Kaolinite | - | - |
| CaO | 40,3 | % | Weddellite | 5 | 15 |
| Na ₂ O | <0,2 | % | Quartz + opale | 4 | 8 |
| K ₂ O | 0,20 | % | Calcite | 65 | 70 |
| TiO ₂ | 0,11 | % | Feldspaths K | - | - |
| Fe ₂ O ₃ | 3,02 | % | Plagioclases | 0 | 1 |
| P ₂ O ₅ | 0,24 | % | Oxy-hydroxydes de fer | 0 | 3 |
| PF 1000°C | 42,5 | % | TiO ₂ | 0 | <1 |
| Total | 98,35 | % | INDETERMINES | < 15 | |
| <p>Abréviations Mica+Illite ⇔ Mica+Illite+glaucinite+minéraux argileux interstratifiés illite/smectite >90% illite ; I/S R=0 ⇔ minéraux argileux interstratifiés illite/smectite R=0 (± Glaucinite/Smectite R=0) ; I/S R=1 ⇔ minéraux argileux interstratifiés illite/smectite R=1.</p> | | | | | |
| <p>REMARQUE : Un minimum de 85% de la matière constituant la fraction analysée après traitement à l'eau oxygénée est identifié et quantifié. Si dans cette fraction, il existe des phases amorphes non listées (qu'elles soient minérales ou non), elles représentent un maximum de 15% (reportées dans le tableau sous l'appellation « INDETERMINES »).</p> <p><i>Certaines phases minérales utilisées en quantification ne sont pas identifiées en diffraction de rayons X soit parce qu'elles sont en proportion inférieure au seuil de détection de la technique, soit parce qu'elles sont utilisées par défaut dans le calcul en l'absence de porteurs identifiés (exemple : TiO₂ = anatase ± rutile)</i></p> | | | | | |



Technique : DIFFRACTION DE RAYONS X



Date : 11/07/2006

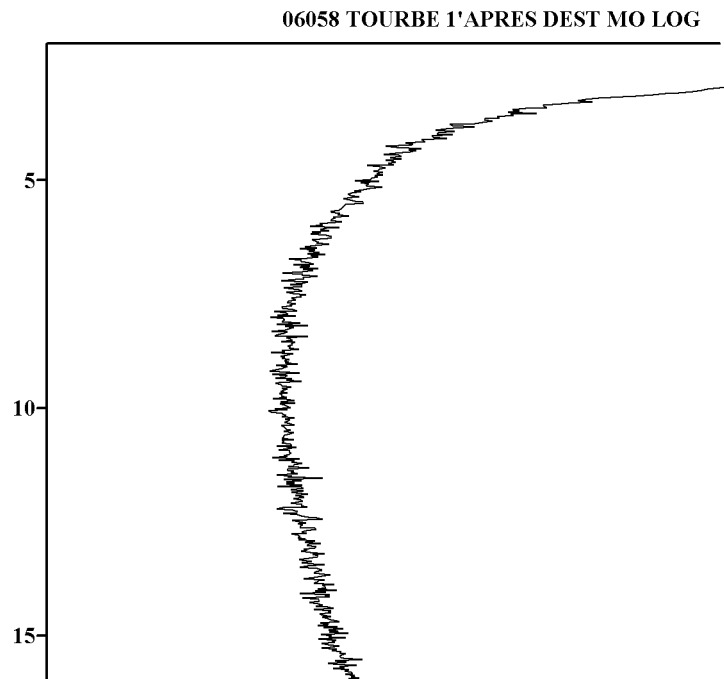
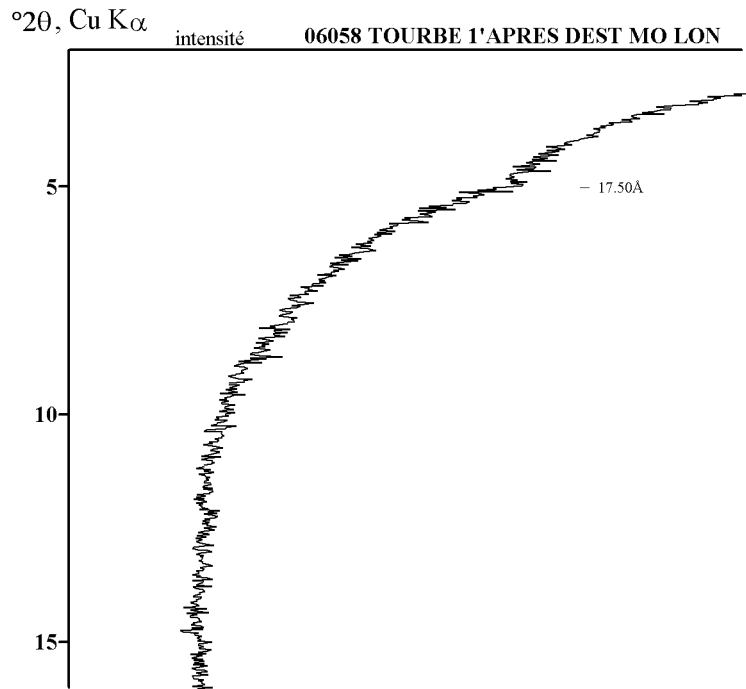
Opérateur :

N. Bétin

Préparation désorientée
(Radiation Cu K α ; 1,5406Å)Identification :
Tourbe + craie, carotte 1'
ERM 06-058



Technique : DIFFRACTION DE RAYONS X



Dates : 01/09/2006 et 01/09/2006
Opérateur :
S. Ramirez

Préparation orientée
(Radiation Cu $K\alpha$; 1,5406Å)

Identification :
Tourbe + craie, carotte 1'
ERM 06-058

ANNEXE :
ANALYSES CHIMIQUES :
COPIE DES RAPPORTS DU BRGM



| | |
|-------------------------|-------------------|
| RAPPORT D'ESSAIS | 06-3-040-Q |
|-------------------------|-------------------|

| | |
|---|---|
| Provenance : ERM Nature échantillon : SOLIDES Nombre: 3 Echantillons réceptionnés le : 06/06/2006 Analyses commencées le : 21/06/06 Référence commande : lettre du 02/06/06 | Demandeur : A. BOUCHET Adresse: ERM FACULTE DE SCIENCES - GEOLOGIE - 1er étage - 40, Avenue du Recteur Pineau 86022 POITIERS |
|---|---|

| Nom du laboratoire | Responsable du laboratoire |
|---|----------------------------|
| Analyse des solides | D.MARTINEAU |
| Réception et préparation des échantillons | V.RUFFIER |

Résultats validés par le(s) responsable(s) de laboratoire

Visa: F.AUGUSTIN Responsable enregistrement et suivi des dossiers d'analyses
 Téléphone: 02.38.64.30.17 Télécopie: 02.38.64.39.25

le : 10-JUL-2006

Nombre de pages: 3

>>> ATTENTION AUX COMMENTAIRES DU LABORATOIRE

Les résultats exprimés ne concernent que les échantillons soumis à essais.
 La reproduction de ce rapport d'essais n'est autorisée que sous sa forme intégrale.

Siège
 Tour Mirabeau - 39-43, quai André-Citroën, 75739 Paris Cedex 15- France
 Tél. 01 40 58 89 00 - Fax 01 40 58 89 33

Centre scientifique
 3, avenue Claude-Guillemain, BP 6009, 45060 Orléans Cedex 2 - France
 Tél. 02 38 64 34 34 - Fax 02.38.64.35.18

brgm Etablissement public à caractère industriel et commercial - RCS 58 b 5614 Paris - SIRET 58205614900419

www.brgm.fr

brgm
LISTE DES MODES OPERATOIRES

Id soumission : 100009409

Rapport d'essais : 06-3-040-Q

Les analyses suivantes ont été réalisées dans le laboratoire : Analyse des solides

| | | |
|--|-----------------------------------|---|
| Le mode opératoire est utilisé pour doser : | MO009 | Analyse des Roches Al-Ca-Fe-K-Mg-Mn-Na (absorption atomique); Ca-Mg-FeO (volumétrie); Cl (potentiométrie); F (ionométrie); SiO ₂ (spectrophotométrie); Ct-St (Combustion). |
| St (Soufre total) | | |
| Le mode opératoire est utilisé pour doser : | NF ISO 10694 | Dosage du carbone organique et du carbone total. |
| Ct (Carbone total) | | |
| Le mode opératoire est utilisé pour doser : | NF ISO 11261 JUN-95 | Dosage de l'azote total dans les sols (méthode de Kjeldahl modifiée). |
| NitKj (Azote total Kjeldhal) | | |

Commentaire du laboratoire :**Les résultats sont exprimés sur produit tel que reçu.****Azote total Kjeldahl : analyse suivant la norme NF ISO 11261 (X31-111).**

Commentaire général :

Tout échantillon concernant des études d'environnement est détruit un mois après la remise des résultats sauf demande du client.
Les incertitudes des paramètres accrédités peuvent être fournis sur demande.
RESULTATS : les limites de quantification ont été estimées sur des matrices synthétiques, des solutions étalon ou des matériaux de référence. Elles sont susceptibles d'être modifiées en fonction de la nature des échantillons
UNITES : Elles peuvent être différentes selon les éléments :
g/l, mg/l, µg/l (1µg/l=0.001mg/l),
% (pourcentage massique),
mg/kg (1mg/kg=0.0001%=1 g/t), µg/kg=0.001mg/kg=mg/t),
µg=microgramme, t=tonne.

le : 10-JUL-2006

Page 2

brgm **TABLEAU DE RESULTATS**

d soumission : 100009409

Rapport d'essais : 06-3-040-Q

| Elément | Unité | LQ* | Lims Labo Client | 200064776 1 | 200064777 2 | 200064778 3 |
|-----------------------------|-------|------|------------------------|-------------------|------------------|----------------|
| | | | Tourbe Carotte 1 | Tourbe Carotte 1' | Tourbe Carotte 3 | |
| Ct (Carbone total) | % | 0.01 | | 46.2 | 21.2 | 35.1 |
| NtKj (Azote total Kjeldhal) | % | 0.01 | | 2.05 | 0.95 | 1.56 |
| St (Soufre total) | % | 0.01 | | 2.17 | 0.24 | 0.84 |

* LQ : Limite de quantification

FIN DU RAPPORT D'ESSAIS

le : 10-JUL-2006

Page 3



| | |
|-------------------------|-------------------|
| RAPPORT D'ESSAIS | 06-3-040-T |
|-------------------------|-------------------|

| | |
|---|---|
| Provenance : TOURBES Nature échantillon : SOLIDES Nombre: 3 Echantillons réceptionnés le : 10/07/2006 Analyses commencées le : 31/08/06 Référence commande : 02/06/2006 | Demandeur : A. BOUCHET Adresse: ERM FACULTE DE SCIENCES - GEOLOGIE - 1er étage - 40, Avenue du Recteur Pineau 86022 POITIERS |
|---|---|

| Nom du laboratoire | Responsable du laboratoire |
|---|----------------------------|
| Analyse des solides | D.MARTINEAU |
| Réception et préparation des échantillons | V.RUFFIER |

Résultats validés par le(s) responsable(s) de laboratoire

Visa: F.AUGUSTIN Responsable enregistrement et suivi des dossiers d'analyses
 Téléphone: 02.38.64.30.17 Télécopie: 02.38.64.39.25

le : 14-SEP-2006

Nombre de pages: 4

>>> ATTENTION AUX COMMENTAIRES DU LABORATOIRE

Les résultats exprimés ne concernent que les échantillons soumis à essais.
 La reproduction de ce rapport d'essais n'est autorisée que sous sa forme intégrale.

Siège
 Tour Mirabeau - 39-43, quai André-Citroën, 75739 Paris Cedex 15- France
 Tél. 01 40 58 89 00 - Fax 01 40 58 89 33

Centre scientifique
 3, avenue Claude-Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2 - France
 Tél. 02 38 64 34 34 - Fax 02.38.64.35.18

brgm Etablissement public à caractère industriel et commercial - RCS 58 b 5614 Paris - SIRET 58205614900419

www.brgm.fr

brgm
LISTE DES MODES OPERATOIRES

Id soumission : 100009697

Rapport d'essais : 06-3-040-T

Les analyses suivantes ont été réalisées dans le laboratoire : Réception et préparation des échantillons

| | |
|---|--|
| Le mode opératoire MO215 est utilisé pour doser : Broyage(Prébroyés) | Préparation physique des échantillons de type géologique |
|---|--|

Commentaire du laboratoire :

Commentaire général :

le : 14-SEP-2006

Page 2

brgm
LISTE DES MODES OPERATOIRES

Id soumission : 100009697

Rapport d'essais : 06-3-040-T

Les analyses suivantes ont été réalisées dans le laboratoire : Analyse des solides

| | |
|---|--|
| Le mode opératoire MO010 | Analyses par Spectrométrie de Fluorescence X |
| est utilisé pour doser : | |
| Al ₂ O ₃ (Alumine) | CaO (Oxyde de Calcium) |
| Fe ₂ O ₃ t (Fer total exprimé en Fe ₂ O ₃) | K ₂ O (Oxyde de Potassium) |
| MgO (Oxyde de Magnésium) | MnO (Oxyde de Manganèse) |
| Na ₂ O (Oxyde de Sodium) | P ₂ O ₅ (Phosphates en P ₂ O ₅) |
| SiO ₂ (Silice) | TiO ₂ (Oxyde de Titane) |
| Le mode opératoire MO011 | Mesure de la perte au feu à 1000°C |
| est utilisé pour doser : | |
| PF (Perte au feu à 1000°C) | |

Commentaire du laboratoire :**Les résultats sont exprimés sur produit brut.**

Echantillon "tourbe carotte 1" : Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃t, K₂O, MgO, MnO, TiO₂ et P₂O₅ analysés par ICP/AES, CaO et Na₂O analysés par absorption atomique car pas assez de produit grillé pour faire l'analyse en fluorescence X.

Commentaire général :

RESULTATS : Sauf remarque particulière, les résultats sont exprimés en valeurs pondérales sur produit brut. Fe₂O₃ seul est la teneur en fer total dans l'échantillon, exprimée sous forme d'oxyde. Fe₂O₃ exprime la teneur en fer ferrique de l'échantillon lorsque le fer ferreux est dosé (exprimé sous la forme FeO). Les incertitudes des paramètres accrédités peuvent être fournis sur demande.

brgm TABLEAU DE RESULTATS

Id soumission : 100009697

Rapport d'essais : 06-3-040-T

| Elément | Unité | LQ* | Lims | 200066498 | 200066499 | 200066500 |
|---|-------|------|--------|------------------|-------------------|------------------|
| | | | Labo | 1 | 2 | 3 |
| | | | Client | Tourbe Carotte.1 | Tourbe Carotte.1' | Tourbe Carotte.3 |
| Al ₂ O ₃ (Alumine) | % | 0.2 | | 0.2 | 1.6 | < 0.2 |
| CaO (Oxyde de Calcium) | % | 0.1 | | 24.5 | 40.3 | 39.7 |
| Fe ₂ O ₃ t (Fer total exprimé en Fe ₂ O ₃) | % | 0.05 | | 0.33 | 3.02 | 2.75 |
| K ₂ O (Oxyde de Potassium) | % | 0.05 | | < 0.05 | 0.20 | < 0.05 |
| MgO (Oxyde de Magnésium) | % | 0.2 | | < 0.2 | 0.4 | 0.3 |
| MnO (Oxyde de Manganèse) | % | 0.02 | | < 0.02 | 0.08 | 0.03 |
| Na ₂ O (Oxyde de Sodium) | % | 0.2 | | < 0.2 | < 0.2 | < 0.2 |
| PF (Perte au feu à 1000°C) | % | 0.1 | | 72.3 | 42.5 | 55.3 |
| P ₂ O ₅ (Phosphates en P ₂ O ₅) | % | 0.05 | | 0.05 | 0.24 | 0.46 |
| SiO ₂ (Silice) | % | 0.2 | | 1.2 | 9.9 | 0.3 |
| TiO ₂ (Oxyde de Titane) | % | 0.05 | | < 0.05 | 0.11 | < 0.05 |

* LQ : Limite de quantification

FIN DU RAPPORT D'ESSAIS

le : 14-SEP-2006

Page 4