



**HAL**  
open science

# Étude de la spéciation et de la mobilité de l'uranium(VI) dans les eaux naturelles : effet des matières organiques

Sylvia Meyer-Georg

## ► To cite this version:

Sylvia Meyer-Georg. Étude de la spéciation et de la mobilité de l'uranium(VI) dans les eaux naturelles : effet des matières organiques. Autre. Université de Strasbourg, 2021. Français. NNT : 2021STRAE024 . tel-03649417

**HAL Id: tel-03649417**

**<https://theses.hal.science/tel-03649417>**

Submitted on 22 Apr 2022

**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.

*ÉCOLE DOCTORALE ED182 : PHYSIQUE & CHIMIE-PHYSIQUE*

**INSTITUT PLURIDISCIPLINAIRE HUBERT CURIEN**

**THÈSE** présentée par :

**Sylvia MEYER-GEORG**

soutenue le : 16 Septembre 2021

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie Physique

**Étude de la spéciation et de la mobilité de  
l'uranium (VI) dans les eaux naturelles :  
Effet des matières organiques**

**THÈSE dirigée par :**

**Mme DEL NERO Mirella  
Mr BARILLON Rémi**

CR CNRS, Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, Strasbourg  
Professeur, Université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**Mme DIA Aline  
Mr MONTAVON Gilles**

DR CNRS, Laboratoire Géosciences, Rennes  
DR CNRS, Laboratoire Subatech, Nantes

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**Mme FEVRIER Laureline  
Mr NOURREDDINE Abdel-Mjid**

Chercheuse IRSN, Laboratoire LR2T, Cadarache  
Professeur, Université de Strasbourg



À ma fille, Lucie,

À mon époux, Emmanuel,

À ma famille,

À mes canards,



# Remerciements

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de ces cinq dernières années, la route fut longue et les pentes raides mais le plus important est le plaisir que j'ai eu à voyager avec vous.

Je remercie les Directeurs de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien qui m'ont successivement accueilli en leur sein, Mme Christelle Roy, M. Rémi Barillon et Mme Sandrine Courtin.

Un grand merci à Mme Mirella Del Nero et M. Rémi Barillon, mes Directeurs de thèse, pour vos conseils, votre patience, votre gentillesse et votre encadrement sans faille pendant cette période. J'ai tant appris à vos côtés, autant d'un point de vue scientifique que personnel.

Je souhaiterais remercier les rapporteurs, Mme Aline Dia et M. Gilles Montavon ainsi que les examinateurs, Mme Laureline Février et M. Abdel-Mjid Nourreddine, qui ont accepté de juger ce travail de thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance au groupe de Radiochimie, vous m'avez connue avant, pendant, eh bien ! je suis au regret de vous annoncer qu'il faudra également me supporter après... Contrairement aux autres doctorants, je ne vous abandonnerais pas au terme de cette si belle aventure.

Ma gratitude s'adresse également à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer dans ce contexte de recherche et qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, chercheurs, enseignants, ingénieurs, techniciens, administratifs, doctorants, post-doctorants, stagiaires... Merci à vous tous de m'avoir éclairé tant sur le plan théorique, analytique, technique et pratique que serai-je bien devenue sans toutes vos lumières ? Gardons à l'esprit que finalement le mieux est souvent pire que le bien...

Un énooOoorme merci à mes amis pour avoir tous été là quand j'avais besoin de votre soutien et de votre bonne humeur, par contre, on oubliera vite ces soirées « étudiantes », mes chers nous n'avons plus l'âge, hélas !!!

Et finalement je tiens à remercier toute ma famille qui m'a soutenue durant ces années et qui malgré elle a dû compenser mes absences et mon manque de disponibilité : mon époux, Emmanuel, qui m'a encouragée et soutenue, ma mère, mon frère, qui ont su me (re)motiver aux moments les plus difficiles et ma fille, Lucie, qui s'est montrée d'une très grande patience.





# Avant-propos

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Radiochimie de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (UMR 7178) à Strasbourg. Il s'inscrit dans le cadre des activités de l'équipe de Radiochimie qui visent à identifier les processus et les espèces métallo-organiques qui contrôlent la mobilité d'éléments traces métalliques et de radioéléments dans des eaux de rivières, et plus généralement dans des aquifères terrestre en présence de matière organique naturelle.

La présente étude a été soutenue financièrement par :

- Le projet **IN**teractions, **SP**éciation et Effets des radionu**Cl**éides d'une zone humide an**Th**ropisée (INSPECT) du programme NEEDS, ce dernier étant est un programme de recherche multipartenaire porté par le CNRS avec Andra, BRGM, CEA, EDF, Framatome, IRSN et Orano, ainsi que par
- La **Z**one **A**telier **T**erritoires **U**ranifères (ZATU), membre du réseau des Zones-Ateliers depuis janvier 2015, qui développe un programme de recherche sur les territoires concernés par la présence de radioactivité naturelle et naturelle renforcée par l'action de l'homme, et enfin,
- Le projet ECO-MU, qui consiste en une approche interdisciplinaire de l'impact **é**co-toxicologique de **m**icropolluants **m**étalliques des sols d'une ancienne exploitation **m**inière d'**u**ranium (site de Rophin, France), issu de l'Initiative Structurante **E**cosphère **C**ontinentale et **C**ôtière (EC2CO) : programme coordonné par l'INSU et abondé par deux autres instituts du CNRS : l'INEE tout particulièrement et l'INC. Action nationale, elle associe les organismes suivants : ANDRA, BRGM, CNES, l'Université Gustave Eiffel, INRAE, IRD, IRSTEA, Météo France.

# Table des matières

Remerciements .....	5
Table des matières .....	8
Liste des tableaux .....	13
Liste des figures .....	15
Liste des abréviations .....	21
Introduction générale.....	23
PARTIE I : Rappels bibliographiques et État de l'art.....	31
Chapitre I : Chimie de l'uranium dans l'environnement.....	32
1 Généralité sur l'uranium dans l'environnement .....	33
2 Potentiel d'oxydoréduction et milieux : états d'oxydation possibles dans l'environnement .....	35
3 Hydrolyse, espèces polymériques et colloïdes .....	38
4 Influence des ligands inorganiques et organiques .....	40
4.1 Ligands inorganiques.....	40
4.2 Ligands organiques.....	42
5 Chimie aux interfaces minéral-solution.....	44
6 Influence des Matières Organiques Naturelles.....	47
Chapitre II : Matières Organiques Naturelles .....	49
1 Généralités sur les matières organiques naturelles dans l'environnement .....	50
2 Origines dans l'environnement.....	52
3 Modèles moléculaires et supramoléculaires .....	53
4 Propriétés de complexation/ETM et U, adsorption, et colloïdes.....	57
4.1 Complexation en solution.....	57
4.2 Adsorption .....	59
5 Fractionnement de sorption des substances humiques .....	61
5.1 A l'échelle macroscopique .....	61
5.2 A l'échelle moléculaire.....	61
5.3 En présence de colloïdes .....	62
6 Influence de la MON sur la rétention / migration de l'U dans les continuums sols-eaux et zones humides .....	65

PARTIE II Etude du lien entre mobilité de l'uranium et les matières organiques des eaux de Rophin.....	68
Introduction.....	69
CHAPITRE I : L'ancienne mine de Rophin .....	72
1 Introduction au CHAPITRE I.....	73
2. Le site de Rophin.....	74
2.1 Description du site.....	75
2.1.1 Contexte géologique.....	75
2.1.2 Contexte climatique.....	76
2.1.3 Bassin versant.....	76
2.2 Aspects historiques et miniers .....	77
2.2.1 Mine d'uranium.....	77
2.2.2 Laverie.....	78
2.2.3 Stockage des stériles et résidus de laverie.....	79
2.2.4 Réhabilitation du site.....	79
3. Suivi et premières études du site de Rophin.....	81
CHAPITRE II : Les eaux de Rophin et la mobilité de l'uranium .....	84
1. Introduction au chapitre II.....	85
2. Matériels et méthodes.....	86
2.1 Prélèvement des échantillons et mesure des paramètres de terrain.....	86
2.2 Méthodes analytiques .....	87
2.2.1 Prétraitement des échantillons.....	87
2.2.2 Détermination de la chimie des eaux.....	88
3 Résultats .....	90
3.1 Caractéristiques physico-chimiques des eaux de Rophin.....	90
3.1.1 Indices globaux .....	90
3.1.2 Éléments majeurs .....	92
3.1.3 Éléments traces métalliques et lanthanides .....	96
3.2 Variation spatiale et saisonnière des concentrations en uranium.....	102
3.3 L'uranium en lien avec les paramètres physico-chimiques.....	103
4 Discussion.....	105
5 Conclusion du chapitre II .....	108

Chapitre III : Les matières organiques naturelles des eaux de Rophin .....	110
1 Introduction au chapitre III.....	111
2 Matériels et méthodes.....	114
2.1 Analyses spectroscopiques de la matière organique naturelle .....	114
2.1.1 Spectroscopie ultraviolet-visible .....	114
2.1.2 Spectroscopie de fluorescence par excitation synchrone .....	115
2.2 Analyse moléculaire de la matière organique naturelle .....	115
2.2.1 Extraction de la MO des eaux de Rophin.....	115
2.2.2 Protocole d'analyse des MO extraites.....	116
2.2.3 Représentation graphique des données.....	117
3 Résultats .....	118
3.1 Caractéristiques de la matière organique naturelle extraite.....	118
3.1.1 Degré d'aromaticité de la MON.....	118
3.1.2 Indice de poids moléculaire (IMW) de la MON .....	119
3.1.3 Composantes fulviques, humiques et protéiques de la MON.....	119
3.2 Description moléculaire de la MO extraite .....	122
3.2.1 Spectres de masse de la MON extraites des eaux de Rophin.....	123
3.2.2 Variation saisonnière de la composition moléculaire de la MON.....	127
3.2.3 Description des variations saisonnières de la MON des eaux collectées en E1 (zone de stockage) en 2018.....	128
3.2.4 Description des variations saisonnières de la MON des eaux collectées en E2 (rivière amont) et E3-E5 (aval et zone humide) en 2018.....	130
3.2.5 Variation Spatiale de la composition moléculaire de la MON.....	133
3.2.6 Séries -CO <sub>2</sub> .....	138
3.2.7 Evolution saisonnière des séries –CO <sub>2</sub> .....	141
3.2.7.3 Lien entre les séries –CO <sub>2</sub> en février et juin (E2, 2018).....	146
3.2.8 Evolution spatiale des séries CO <sub>2</sub> .....	149
4 Discussion – Conclusion .....	152
Conclusion de la partie II .....	156
Partie III : Etude du transport colloïdal de l'uranium dans les eaux de Rophin .....	161
Introduction .....	162
1. Introduction .....	164
2. Materials and methods.....	168
2.1 Study site description .....	168

---

2.2	Sample collection and field parameters.....	169
2.3	Analytical methods.....	170
2.3.1	Filtration procedure .....	170
2.3.2	Chemical analyses of waters .....	170
2.3.3	Spectroscopic analyses of waters .....	171
2.3.4	MET-EDS analyses of colloids .....	172
2.3.5	Extraction and ESI-MS analysis of organic matter .....	172
3	Results .....	174
3.1	Chemical characteristics of Rophin waters .....	174
3.1.1	Main chemical parameters.....	174
3.1.2	Major and minor elements.....	176
3.2	Migration behavior of U in waters .....	177
3.2.1	Seasonal and spatial dynamics of U .....	177
3.2.2	Characteristics of organic matter.....	178
3.2.3	Chemical and spectroscopic evidence of colloids in Rophin waters.....	180
3.3	Identity of U-bearing colloids in Rophin waters .....	184
3.4	Composition of organic matter in colloids: molecular scale evidences .....	186
3.4.1	Composition of NOM in Rophin water samples .....	186
3.4.2	Composition of NOM in the 0.45µm-10kDa colloidal fraction.....	186
3.4.3	Composition of OC and DOM. ....	188
4	Discussion.....	191
4.1	Sources of U in Rophin waters.....	191
4.2	Mineral and organic colloidal transport of U in stream water.....	192
4.2.1	Organic matter.....	192
4.2.2	Organic - mineral colloids transport of uranyl .....	193
4.2.3	Mineral – organic speciation of U implying SOM, OC and/or DOM.....	195
5	References .....	197
	Conclusion de la partie III.....	201
	Conclusion et perspectives .....	204
	Bibliographie.....	208
	Annexes.....	227

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Valeurs des charges effectives du centre métallique uranium calculées pour les différentes espèces en fonction du degré d'oxydation. ....	38
<b>Tableau 2</b> : Valeurs des constantes de formations ( $\log * \beta^0_{pq}$ ) des complexes d'hydroxydes d'uranium hexavalent à l'état standard (force ionique $\mu = 0$ et température $T = 298.15$ K). 39	39
<b>Tableau 3</b> : Valeurs des constantes de formations $\log_{10} K_0$ des complexes inorganiques d'uranium hexavalent à l'état standard (force ionique $\mu = 0$ et température $T = 298.15$ K). 41	41
<b>Tableau 4</b> : Valeurs des constantes de formations $\log_{10} K_0$ des complexes organiques d'uranium hexavalent à l'état standard (force ionique $\mu = 0$ et température $T = 298.15$ K) ou * (force ionique $\mu = 1$ M NaClO <sub>4</sub> ).....	43
<b>Tableau 5</b> : Valeurs des constantes de formations $\log_{10} \beta$ des complexes AH / AF d'uranium hexavalent.....	48
<b>Tableau 6</b> : paramètres globaux des eaux prélevées dans le Gourgeat, aux points d'échantillonnage E1 à E5, en hiver 2017, 2018 et au printemps 2017, 2018, 2019. Les échantillons sont filtrés à 0.45 $\mu$ m pour analyses du COT, CIT et NT. Les valeurs de NT n'ont pas été déterminées (nd) pour la campagne de mai 2019. ....	90
<b>Tableau 7</b> : Concentration en éléments majeurs des eaux prélevées dans le bassin versant du Gourgeat, aux points d'échantillonnage E1 à E5, en hiver 2017, 2018 et au printemps 2017, 2018, 2019. ....	95
<b>Tableau 8</b> : Concentration en ETM, lanthanides et uranium dans eaux prélevées dans le bassin versant du Gourgeat, points d'échantillonnage E1 à E5, en hiver 2017, 2018 et au printemps 2017, 2018, 2019. ....	101
<b>Tableau 9</b> : Données sur les contributions relatives des composantes de la MON de type humique (HL), fulvique (FL) et protéique (PL) qui ont été obtenues par déconvolution des spectres d'émission de fluorescence pour les eaux 2017- 2018. E1, E2 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau prélevée en sortie de zone ICPE, l'eau en amont sur le ruisseau du Gourgeat, et les eaux de la zone humide en aval.....	121
<b>Tableau 10</b> : Nombre de molécules dont la formule brute est compatible avec celle de composés aromatiques condensés, aromatiques non condensés et aliphatiques pour les MO extraites des eaux E1 à E5.....	127
<b>Tableau 11</b> : Nombre de molécules communes et de molécules spécifiques dont les formules brutes sont compatibles avec celles de composés aromatiques condensés, aromatiques non condensés et aliphatiques pour les MO extraites des eaux E1 à E5. ....	138

---

<b>Tableau 12</b> : Distribution dans des familles –CO <sub>2</sub> des molécules constitutives de la MO extraite de l'échantillon E2 prélevé en février 2018.....	141
<b>Tableau 13</b> : Distribution des composés constituant les MON prélevés en juin 2018 pour l'échantillon E2. ....	145
<b>Tableau 14</b> : Comparaison des répartitions des molécules dans les séries CO <sub>2</sub> de juin et de février, pour les MON extraites de E2. * Molécules communes à la série CO <sub>2</sub> (n) de février et de toutes séries CO <sub>2</sub> de juin confondues, ** * Molécules communes à la série CO <sub>2</sub> (n) de juin et de toutes les séries CO <sub>2</sub> de février confondues.....	147
<b>Tableau 15</b> : Comparaison de la répartition du nombre de séries –CO <sub>2</sub> pour les échantillons E2 et E5 de février et juin 2018 .....	150
<b>Tableau 16</b> : Répartition en % de composés dans les groupes de familles homologues –CO <sub>2</sub> Pour les échantillons E2 et E5 prélevés en février et juin 2018 .....	150

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Diagramme de Latimer indiquant les valeurs des potentiels standards des couples redox de l'uranium en milieu acide (pH=0) .....	35
<b>Figure 2</b> : Diagramme de Latimer indiquant les valeurs des potentiels standards des couples redox de l'uranium en milieu basique (pH=14) .....	35
<b>Figure 3</b> : Diagrammes de Pourbaix pour l'uranium dans l'environnement d'après (Maher et al., 2013). Domaines de prédominance des principales espèces aqueuses et des minéraux représentés en fonction du Eh (V) et du pH pour une concentration d'uranium total $[U]_T = 10^{-5}$ M dans une eau contenant des ions calcium ( $[Ca]_T = 10^{-3}$ M) et en équilibre avec le CO <sub>2</sub> atmosphérique ( $P_{CO_2} = 10^{-3,45}$ bars). En lignes pointillées, les couples redox pertinents pour l'environnement sont indiqués à titre de référence. Les domaines Eh/pH en bleu indiquent, 1 : rivières, lacs et eaux de pluies, 2 : océans, 3 : eaux souterraines, 4 : marais / tourbières, et 5 : eau de sol riche en MO .....	36
<b>Figure 4</b> . Distribution des espèces d'U(VI) en fonction du pH (de 4 à 9) dans le système U-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O : uranium total $[U_T]=5\mu\text{g.L}^{-1}$ , $P_{CO_2}=4.12 \cdot 10^{-4}$ atm, et T=25 °C (Visual MINTEQ version 3.1) .....	40
<b>Figure 5</b> : Structures proposées pour quelques complexes typiques de l' $UO_2^{2+}$ avec 1. le résorcinol, 2. le catéchol, 3. le pyrogallol, 4. le tiron, 5. l'acide kojique .....	42
<b>Figure 6</b> : Différents types de complexes sont formés à l'interface minéral/solution et équilibres de formation de complexes de surface impliquant les groupes hydroxyles (d'après Stumm, 1992; 1994).....	45
<b>Figure 7</b> : Structure d'acides fulviques proposée par Schnitzer and Khan (1975).....	53
<b>Figure 8</b> : Structure d'acides fulviques proposée par Harvey et al. (1983).....	53
<b>Figure 9</b> : Structure d'acides humiques proposée par Stevenson (1994) .....	53
<b>Figure 10</b> : Structure moléculaire représentative proposée pour les molécules constitutives d'un acide fulvique extrait d'un aquifère sablonneux (Mol, Belgique). Tiré de Plancque et al. (2001). .....	54
<b>Figure 11</b> . Exemples de diagrammes de van Krevelen (D'Andrilli et al., 2015) décrivant les régions de classes chimiques et leurs limites relatives d'après (a) Kim et al., (2003), (b) Mopper et al., (2007), (c) Podgorski et al., (2012), (d) D'Andrilli et al., (2013), (e) Santschi et al., (2017) Indice d'aromaticité d'après Koch and Dittmar, (2006).....	56
<b>Figure 12</b> : Carte IGN du site d'étude de l'ancienne mine d'uranium de Rophin au 1/5000. Le secteur hachuré en bleu représente la zone humide en aval du bassin versant.....	74

<b>Figure 13</b> : Température moyenne mensuelle relevées à Ferrière-sur-Sichon (586M – 10 KM est-nord-est du site de Lachaux) <a href="https://www.infoclimat.fr/climatologie-mensuelle/ferrieres-sur-sichon-cheval-rigon.html">https://www.infoclimat.fr/climatologie-mensuelle/ferrieres-sur-sichon-cheval-rigon.html</a> .....	76
<b>Figure 14</b> : Précipitations moyenne mensuelle relevées à Ferrière sur Sichon (586M – 10 KM est-nord-est du site de Lachaux) <a href="https://www.infoclimat.fr/climatologie-mensuelle/ferrieres-sur-sichon-cheval-rigon.html">https://www.infoclimat.fr/climatologie-mensuelle/ferrieres-sur-sichon-cheval-rigon.html</a> .....	76
<b>Figure 15</b> : Implantation de la structure mine de Rophin sur la concession de Lachaux (1 puits, 4 travers-bancs (TB0, TB0bis, TB1 et TB2), 2 descenderies (D1 et D2) et 2 montages (M1 et M2) ) .....	78
<b>Figure 16</b> : Vue d'ensemble de la concession minière de Lachaux en 1954 et 2016 avec les différents sites d'extraction du minerai à proximité de la mine de Rophin et le barrage (Dam) sur le cours d'eau du Terrasson (Martin et al., 2020).....	80
<b>Figure 17</b> : Vue panoramique au Sud-Ouest du site réaménagé en 2010 <a href="http://www.auvergne-rhone-alpes.developpement-durable.gouv.fr">http://www.auvergne-rhone-alpes.developpement-durable.gouv.fr</a> .....	81
<b>Figure 18</b> : Carte des relevés des débits de dose mesurés à 1m du sol .....	82
<b>Figure 19</b> : Localisation des points de prélèvement des échantillons d'eau E1 à E5 prélevés sur le site de Rophin entre février 2017 et mai 2019.....	86
<b>Figure 20</b> : Carbone inorganique total (CIT, en mgC.L-1) en fonction du pH. E2, E1 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau du Gourgeat en amont de la zone d'influence de la mine, l'eau à la sortie de la zone ICPE et l'eau de la zone humide. ....	91
<b>Figure 21</b> : Carbone organique total (COT, en mgC.L-1) en fonction du pH. E2, E1 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau du Gourgeat en amont de la zone d'influence de la mine, l'eau à la sortie de la zone ICPE et l'eau de la zone humide. ....	92
<b>Figure 22</b> : Paramètres chimiques et concentration totale en fer ([Fe]T en µg.L-1) des eaux de Rophin 2017-2019 collectées au printemps et en hiver : [Fe]T en fonction du COT. E2 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau du Gourgeat, et l'eau de la zone humide. Le groupe bleu regroupe les échantillons prélevés en février 2017 et 2018, le groupe orange ceux prélevés pendant en mai 2017 et 2019, et le groupe rouge, ceux prélevés en juin 2018. ....	93
<b>Figure 23</b> : Paramètres chimiques et concentration en fer ([Fe]T en ppm) des eaux de Rophin 2017-2019 collectées au printemps et en hiver : [Fe]T en fonction du CIT. E2 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau du Gourgeat, et l'eau de la zone humide. Le groupe bleu regroupe les échantillons prélevés en février 2017 et 2018, le groupe orange ceux prélevés pendant en mai 2017 et 2019, et le groupe rouge, ceux prélevés en juin 2018. ....	93

<b>Figure 24</b> : Diagramme de Piper représentant le faciès des eaux prélevées sur le site de Rophin entre février 2017 et mai 2019 aux points de prélèvement E1 à E5.....	94
<b>Figure 25</b> : Concentrations de $[La]_T$ pH et COT des échantillons d'eau E2, E1, E3, E4 et E5 filtrés à $0.45\mu m$ et concentrés, pour les différentes campagnes d'échantillonnage en hiver et au printemps. Lanthanides légers ( $Ln_l$ ) .....	96
<b>Figure 26</b> : Concentrations de $[Gd]_T$ pH et COT des échantillons d'eau E2, E1, E3, E4 et E5 filtrés à $0.45\mu m$ et concentrés, pour les différentes campagnes d'échantillonnage en hiver et au printemps. Lanthanides moyen ( $Ln_M$ ) .....	97
<b>Figure 27</b> : Concentrations de $[Er]_T$ pH et COT des échantillons d'eau E2, E1, E3, E4 et E5 filtrés à $0.45\mu m$ et concentrés, pour les différentes campagnes d'échantillonnage en hiver et au printemps. Lanthanides lourds ( $Ln_L$ ) .....	97
<b>Figure 28</b> : Tracés des valeurs de $[Ln]_T$ (en $\mu g.L^{-1}$ ) des eaux des zones humides (échantillons E3, E4 et E5) en fonction de la valeur du carbone organique total et des valeurs du carbone inorganique total (en $mgC.L^{-1}$ ). .....	98
<b>Figure 29</b> : Profil des lanthanides des échantillons d'eau normalisés par rapport à un granite de référence *(Khan et al., 2016).....	99
<b>Figure 30</b> : Concentrations de $[U]_T$ , pH et COT des échantillons d'eau E2, E1, E3, E4 et E5 filtrés à $0.45\mu m$ et acidifiés, pour les différentes campagnes d'échantillonnage effectuées en hiver et au printemps. ....	102
<b>Figure 31</b> : Tracés des valeurs de $[U]_T$ (en $\mu g.L^{-1}$ ) des eaux de la zone humide (échantillons E3, E4 et E5) en fonction des concentrations en carbone organique total, et carbone inorganique total (en $mgC.L^{-1}$ ).....	103
<b>Figure 32</b> : Tracés des valeurs de $[U]_T$ (en $\mu g.L^{-1}$ ) en fonction des concentrations de $[Fe]_T$ pour les eaux de la zone ICPE (E1) et les eaux de la zone humide (E3 et E4). ....	103
<b>Figure 33</b> : Valeur de l'indice d'aromaticité (Rapport de l'absorbance lumineuse mesurée à 254 et 204 nm) de la MO extraite des eaux printanières et hivernales de Rophin (2017-2019) filtrées à $0,45\mu m$ . E1, E2 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau prélevée en sortie de zone ICPE, l'eau en amont sur le ruisseau du Gourgeat, et les eaux de la zone humide en aval. ....	118
<b>Figure 34</b> : Indices de poids moléculaire de la MO (Rapport de l'absorbance lumineuse mesurée à 254 et 365 nm) extraite des eaux printanières et hivernales de Rophin (2017-2019) filtrées à $0,45\mu m$ . E1, E2 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau prélevée en sortie de zone ICPE, l'eau en amont sur le ruisseau du Gourgeat, et les eaux de la zone humide en aval.....	119

<b>Figure 35</b> : Spectres d'émission de fluorescence synchrone des échantillons d'eau de Rophin collectés en juin 2018 ( $\Delta\lambda=50\text{nm}$ ). E1, E2 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau prélevée en sortie de zone ICPE, l'eau en amont sur le ruisseau du Gourgeat, et les eaux de la zone humide en aval. ....	120
<b>Figure 36</b> : Données fluorimétriques sur les contributions relatives des composantes de la MON de type acide humique (HL), acide fulvique (FL) et protéique (PL) qui ont été obtenues après déconvolution des spectres d'émission de fluorescence des eaux 2017-2018. E1, E2 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau prélevée en sortie de zone ICPE, l'eau en amont sur le ruisseau du Gourgeat, et les eaux de la zone humide en aval.....	122
<b>Figure 37</b> : Spectres ESI (-) FTMS enregistrés dans la gamme $120 < m/z < 798$ , pour les solutions de la MON extraite de l'échantillon E2 (amont du ruisseau Le Gourgeat) en février 2018 et juin 2018. ....	123
<b>Figure 38</b> : Zoom du spectre ESI (-) FTMS à la masse nominale 409 pour la solution de MO extraite de l'échantillon E2 (amont du ruisseau Le Gourgeat) en juin 2018. ....	123
<b>Figure 39</b> : Zoom du spectres ESI (-) FTMS enregistré dans la gamme $409 < m/z < 412$ pour la solution de MO extraite de l'échantillon E2 en juin 2018.....	124
<b>Figure 40</b> : Diagramme VK issu de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E2 (amont du ruisseau Le Gourgeat) de février 2018. CCAM = carboxyl-containing alicyclic molecules, CRAM = carboxyl-rich alicyclic molecules (DiDonato et al., 2016).....	126
<b>Figure 41</b> : Diagramme VK issu de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E2 (amont du ruisseau Le Gourgeat) de juin 2018.....	126
<b>Figure 42</b> : Diagramme de VK de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E1 de février 2018 .....	128
<b>Figure 43</b> : Diagramme de VK de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E1 de juin 2018 .....	129
<b>Figure 44</b> : Diagramme de VK de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E3 de février 2018 .....	130
<b>Figure 45</b> : Diagramme de VK de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E3 de juin 2018 .....	131
<b>Figure 46</b> : Diagramme de VK de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E3 de juin 2018 .....	131
<b>Figure 47</b> : Diagramme de VK de l'analyse ESI(-)FTMS de de la solution de MO extraite de l'échantillon E4 de juin 2018 .....	132

<b>Figure 48</b> : Diagramme de VK de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E5 de février 2018 .....	132
<b>Figure 49</b> : Diagramme de VK de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E5 de juin 2018 .....	133
<b>Figure 50</b> : Diagrammes Van Krevelen montrant (de haut en bas) les compositions chimiques des molécules organiques constitutives de la MON qui sont identifiées et présentes dans les eaux E1 à E5 (molécules communes), et celles des molécules organiques identifiées qui sont spécifiques aux échantillons E1, E2, E3, E4 et E5, respectivement, pour février (à gauche) et juin (à droite) 2018. ....	136
<b>Figure 51</b> : Diagramme du KMD –CO <sub>2</sub> des MO extraites de l'échantillon E1 (zone ICPE) de Juin 2018 .....	139
<b>Figure 52</b> : Représentation VK d'un ensemble de molécules organiques identifiées dans la MO extraite de l'échantillon E5 de février 2018, avec une valeur de KMD –CO <sub>2</sub> égale à -0,197. ....	140
<b>Figure 53</b> : Diagramme VK des molécules identifiées n'appartenant pas à des séries –CO <sub>2</sub> , pour la MO extraite de E2 (février 2018). ....	142
<b>Figure 54a</b> : Diagrammes VK des molécules appartenant à des séries –CO <sub>2</sub> à 2 membres (à gauche) et 3 membres (à droite), issus des spectres ESI(-)MS de la MO extraite de E2 (février 2018). ....	142
<b>Figure 54b</b> : Diagrammes VK des molécules appartenant à des séries –CO <sub>2</sub> à 4 membres (à gauche) et 5 membres (à droite), issus des spectres ESI(-)MS de la MO extraite de E2 (février 2018). ....	143
<b>Figure 54c</b> : Diagrammes VK des molécules appartenant à des séries –CO <sub>2</sub> à 6 membres (à gauche) et 7 membres (à droite), issus des spectres ESI(-)MS de la MO extraite de E2 (février 2018). ....	143
<b>Figure 54d</b> : Diagrammes VK des molécules appartenant à des séries CO <sub>2</sub> à 9 membres, identifiées dans la gamme 120-400m/z (à gauche) et 400-1200m/z (à droite) des spectres ESI(-)MS de la MO extraite de E2 (février 2018). ....	144
<b>Figure 54e</b> : Diagrammes VK des molécules appartenant à des séries CO <sub>2</sub> à 11 membres, identifiées dans la gamme 120-400m/z (bleu) et 400-1200m/z (vert) des spectres ESI(-)MS de la MO extraite de E2 (février 2018). ....	144

---

<b>Figure 55</b> : Diagrammes VK représentant les molécules constitutives des séries CO <sub>2</sub> identifiées dans la MO de E2 en juin, et leur évolution saisonnière. Sont indiquées, en vert, les molécules identifiées dans des séries –CO <sub>2</sub> plus courtes en février, en bleu, des molécules identifiées dans des séries –CO <sub>2</sub> de même taille en février, et en rouge molécules identifiées dans des séries –CO <sub>2</sub> plus longues en février. ....	149
<b>Figure 56</b> : Répartitions dans les séries CO <sub>2</sub> de l'échantillon E5 (de 2 à 11 membres) des molécules organiques extraites de E5, par rapport aux série CO <sub>2</sub> de l'échantillon E2 dans lesquelles était ces molécules organiques en février 2018. ....	151
<b>Figure 57</b> : Acide muconique .....	153

## Liste des abréviations

AC : aromatique condensé  
AEN : agence pour l'énergie nucléaire  
AF : acide fulvique  
AH : acide humique  
AL : aliphatique  
ANC : aromatique non condensé  
AROM : matières organiques réfractaires aquagéniques  
BDT : banque de données thermodynamiques  
CCAM : carboxyl containing aliphatic molecules  
CID : carbone inorganique dissous  
CIT : carbone inorganique total  
CO : colloïde organique  
COD : carbone organique dissous  
COP : carbone organique particulaire  
COT : carbone organique total  
CRAM : carboxyl-rich alicyclic molecules  
DTPA : diéthylène triamine penta acétique  
EDS : spectroscopie à dispersion d'énergie  
EDTA : éthylène diamine tétra acétique  
Eh : potentiels redox  
ETM : élément trace métallique  
FL : fulvic like  
HL : humic like  
IC : colloïdes inorganiques compacts  
IHSS : International Humic Substances Society  
ISA :  $\alpha$ -isosaccharinate  
MET : microscope électronique à transmission  
MO : matière organique  
MOD : matière organique dissoute  
MON : matière organique naturelle  
MOS : matière organique sorbée  
NIST : National Institute of Standards and Technology

## Liste des abréviations

---

NORM : naturally occurring radioactive materials

OCDE : 'Organisation de Coopération et de Développement Economiques

PCN : point de charge nulle

PL : protein like

RB : biopolymères rigides

RN : radionucléides

SH : substance humique

SPE : extraction en phase solide

SPS : spectroscopie de fluorescence synchrone

TDB : thermochemical database

TE-NORM : Technological Enhance Naturally Occurring Radioactive Materials

U : uranium

# Introduction générale

L'évaluation des impacts environnementaux et éco-toxicologiques dus aux transferts de cocktails de radionucléides (RN) existant à l'état d'(infra)traces dans les systèmes sol-eau des territoires uranifères (NORM : Naturally Occurring Radioactive Materials) et des territoires uranifères impactés par des activités humaines comme l'extraction de minerai d'uranium (U) (Technologically Enhanced NORM : TE-NORM) est un défi sociétal et scientifique et un enjeu majeur pour la santé des écosystèmes. Les activités historiques d'extraction de minerai d'U, et la présence de stériles miniers et de résidus de l'extraction d'U qui sont soumis à l'altération météorique, peuvent entraîner des pollutions locales ou diffuses des profils de sol ou des zones humides dans l'environnement situé à proximité immédiate d'anciennes installations (Martin et al., 2020; Stetten et al., 2018). De plus, les sols humiques (par exemple, Del Nero and Montavon, 2021; Regenspurg et al., 2010) et les zones humides (par exemple, Kaplan et al., 2016; Li et al., 2014; Schumann et al., 2017; Stetten et al., 2018) contenant des (TE)NORM ont la capacité de piéger les RN aqueux transportés par les eaux de surface et souterraines et de les accumuler via une grande variété de processus de sorption secondaire. Les niveaux de RN dans certains profils de sols/sédiments de zones humides peuvent alors largement dépasser ceux du fond géochimique environnant et certains « points chauds » avec des concentrations en U allant jusqu'à plusieurs milliers de ppm ont été signalés (par exemple, Martin et al., 2020; Regenspurg et al., 2010; Stetten et al., 2018). L'un des principaux risques associés à la présence de ces points chauds dans les profils pédologiques est le transfert accru et chronique de cocktails potentiellement toxiques de RN à des niveaux (infra)traces vers les eaux et les organismes vivants. En fait, les sols assurent à la fois le stockage à long terme et régulent les transferts de nutriments, de métaux et de matières organiques aux chaînes alimentaires, aux eaux de surface et aux eaux souterraines. Les zones humides peuvent en outre soit atténuer le transport de l'U dans les eaux souterraines, soit favoriser la libération de l'U dans le milieu aquatique, en fonction des fluctuations saisonnières de la nappe phréatique et du potentiel d'oxydo-réduction (Eh) du milieu (Stetten et al., 2018). La compréhension des mécanismes contrôlant la mobilité des RN dans le continuum sol - eau est donc nécessaire pour une meilleure évaluation des impacts à long terme des (TE-)NORM sur les biotopes aquatiques.

Parmi les radionucléides naturels, l'uranium (U) présente un intérêt particulier en raison de ses fortes concentrations dans les sols organiques et les zones humides, de sa chimie environnementale complexe et de sa mobilité potentiellement élevée dans les systèmes géochimiques oxiques où il se trouve dans l'état d'oxydation hexavalent sous la forme de l'ion uranyle,  $UO_2^{2+}$ . Lorsqu'il est libéré dans les eaux, l'uranyle est ensuite impliqué dans une variété de processus biotiques et abiotiques. Il est redistribué entre les phases aqueuse, minérale et

colloïdale en fonction de sa capacité à former des espèces stables avec les ligands (in)organiques et biologiques distribués dans/sur ces phases des biotopes terrestres et aquatiques. La rétention / labilité de l'U(VI) dans le sol, sa mobilité dans les eaux de surface et, en partie, sa biodisponibilité pour les plantes et les organismes vivants dépendent de paramètres physico-chimiques tels que le pH, le Eh, les concentrations en ligands, ainsi que de la nature, de la stabilité et de la structure des espèces d'uranyle formées, c'est-à-dire de sa spéciation. Des études en laboratoire ont depuis longtemps montré que les ions hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ), les ions carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) et la matière organique naturelle (MON) contrôlent le comportement de l'uranyle dans les systèmes aquatiques. Il a été établi que l'uranyle forme une série de produits d'hydrolyse en solution (Choppin, 1989; Fuger, 1992) et sa solubilité devrait être élevée si elle est contrôlée par des minéraux d'hydroxyde d'uranyle comme la (méta)schoepite (Gorman-Lewis et al., 2008; Jang et al., 2006). Dans les solutions aqueuses équilibrées par le  $\text{CO}_2$  atmosphérique, l'uranyle existe à des pH neutres et basiques sous forme de complexes stables de carbonate d'uranyle (Choppin, 1989; Fuger, 1992; Sergeyeva et al., 1994) qui augmentent sa solubilité. L'uranyle forme également des complexes stables avec d'autres anions inorganiques comme le phosphate et le silicate (Choppin, 1989; Sergeyeva et al., 1994), ce qui tend à réduire sa solubilité en raison de la formation de minéraux de U(VI)-phosphatés comme la (méta)autunite (Gorman-Lewis et al., 2009) et de U(VI)-silicatés comme la coffinite (Goldhaber et al., 1987). Enfin, l'uranyle forme des complexes très stables avec une large variété de ligands organiques dissous, des simples acides di- ou tri-carboxyliques (Bartusek, 1967; Bhat and Krishnamurthy, 1964; Khairy et al., 1996) aux composants organiques complexes de la MON comme les acides humiques (AH) et les acides fulviques (AF) (Kumar et al., 2015; Lenhart et al., 2000; Pompe et al., 2000; Sachs and Bernhard, 2011; Schmeide et al., 2003; revue de Maher et al., 2013), qui sont omniprésents dans les environnements sous couverts forestiers. Plusieurs études de terrain ont également signalé que la mobilité de l'U(VI) dans les cours d'eau et les eaux souterraines est renforcée par la formation de complexes carbonatés de l'ion uranyle et / ou et d'humate/fulvate d'uranyle (Mikutta et al., 2016; Santschi et al., 2017; Zielinski and Meier, 1988). La forte capacité de complexation de l'uranyle par la matière organique dissoute (MOD) a été attribuée à sa grande affinité pour les groupes carboxyles et les groupes phénoliques de la MOD (Kirishima et al., 2007; Kremleva et al., 2009), mais les mécanismes précis sont encore mal compris car la MOD est un mélange très complexe de molécules organiques. Récemment, Novotnik et al., (2018) ont rapporté une identification moléculaire de MOD contenant de l' $\text{UO}_2$  dans les eaux interstitielles de sédiments lacustres et

ont souligné la pertinence des molécules aliphatiques contenant des groupes carboxyles dans la complexation et la mobilité de l'U.

L'omniprésence de la MON, des acides fulviques (AF), et des acides humiques (AH) dans les systèmes géochimiques forestiers ajoute un degré considérable de complexité à la spéciation et au devenir de l'uranyle. La MON ne se présente pas seulement sous forme de matière organique dissoute (MOD), mais aussi sous forme de matière organique sorbée (MOS) sur les minéraux des sols/sédiments, sur les colloïdes minéraux en suspension dans les eaux, et sous forme de colloïdes organiques (CO) dans les eaux. Des études en laboratoire sur des solides modèles ont depuis longtemps établi le rôle clé des surfaces des argiles (par exemple, Catalano et al., 2006; Schindler et al., 2015) et des oxyhydroxydes de fer (Bargar et al., 2000; Payne et al., 1996; Waite et al., 1994; Zuyi et al., 2000) dans la sorption de l'uranyle, et divers mécanismes de sorption ont été décrits, notamment la formation de complexes de surface d'uranyle avec des groupes hydroxyles des surfaces minérales. Certains auteurs ont signalé que la formation de complexes U(VI)-humate en solution peut entraver l'adsorption d'U(VI) sur les argiles (Křepelová et al., 2006) et que la MOS peut concurrencer avec succès l'U en se liant aux sites de sorption présents à la surface des minéraux (Bednar et al., 2007). En revanche, plusieurs études ont souligné que les substances humiques améliorent l'adsorption de l'uranyle à la surface des oxyhydroxydes de fer (par exemple Bostick et al., 2002; Dang et al., 2016; Payne et al., 1996; Zhao et al., 2012; revue de Maher et al., 2013; revue de Cumberland et al., 2016) en raison de la formation de complexes ternaires d'U de surface avec la MOS. Des études de terrain ont également révélé une association intime existant entre l'U, la MON, et / ou les oxyhydroxydes de fer. Par exemple, Li et al. (2014) et Kaplan et al. (2016) ont montré que l'adsorption de la MO ayant une forte affinité pour l'U sur les minéraux riches en fer a finalement conduit à l'accumulation dans la zone humide de l'uranium transporté par les eaux souterraines. Schumann et al. (2017) ont étudié les mécanismes post-dépôts de l'U dans les zones humides et ont rapporté l'influence des substances humiques dans la rétention de l'U sous sa forme oxydée, depuis des eaux souterraines riches en U ayant circulé dans des granites gneissiques. Il a également été montré qu'à l'inverse, les colloïdes d'oxyhydroxyde de fer porteurs de MOS, en suspension et transportés dans les eaux, sont capables d'augmenter la mobilité de l'uranyle dans le continuum sol-eau (Husson et al., 2019; Salbu et al., 2004).

D'après la bibliographie citée ci-dessus, il apparaît que le comportement de l'U dans les systèmes aquatiques sous couvert forestier dépend largement de la distribution, de la composition et de la réactivité chimique de la MON présente sous forme de MOD, de MOS sur

les sols/sédiments et les colloïdes minéraux, et de CO. Les acides organiques complexes comme les AH et AF sont décrits comme des assemblages supramoléculaires de milliers de polycarboxylates, qui sont liés entre eux par de faibles interactions et qui présentent une grande variété dans leur composition, leurs propriétés (hydrophobie, acidité, aromaticité...), et leur réactivité chimique (type et nombre de fonctionnalités...) (Piccolo, 2001; Planque et al., 2001). On s'attend de plus à ce que la composition et la réactivité de ces assemblages varient dans un biotope donné entre MOD, CO et MOS sur les sédiments et/ou les minéraux de taille colloïdale en suspension dans l'eau. Il est en fait bien établi par des études spectroscopiques et spectrométriques que les AF/AH subissent un fractionnement à l'échelle moléculaire pendant leurs interactions avec les surfaces minérales (Bolea et al., 2006; Fleury et al., 2017a, 2017a; Galindo and Del Nero, 2014, 2015; Reiller et al., 2006; Wang et al., 2019; Zhao et al., 2012), c'est-à-dire qu'il y a une rétention préférentielle ("sorption") de certaines des molécules organiques constitutives des AF/AH aux interfaces (nano)minéral-solution. Ceci influence probablement fortement les propriétés de complexation des surfaces (nano)minérales présentes dans l'environnement aquatique, ainsi que les propriétés de complexation des MOD et CO vis-à-vis de l'uranyle. Récemment, plusieurs articles ont rapporté une caractérisation moléculaire des MOD par des techniques avancées de spectrométrie de masse (DiDonato et al., 2016; Hertkorn et al., 2015; Sleighter and Hatcher, 2007) et une première description moléculaire de l'association UO<sub>2</sub>-MOD dans les eaux interstitielles des sédiments lacustres (Novotnik et al., 2018). Cependant, la spéciation uranyle-organique impliquant les fractions MOD, MOS et CO, d'un système aquatique reste à explorer et son effet sur la mobilité de l'uranium (VI) doit être clarifié.

L'objectif de la présente étude est de relever un défi scientifique majeur lié à la migration de l'uranium dans un milieu aquatique, à savoir le lien existant entre la spéciation de l'uranyle aux interfaces matière organique naturelle / (nano)minéral / solution dans les eaux de surface et la mobilité/le transport de l'uranyle. À cette fin, nous avons étudié l'identité chimique des espèces métallo-organiques qui contrôlent la mobilité de l'uranyle dans l'eau d'un cours d'eau, en utilisant une approche multi-échelle et des analyses multivariées, y compris des analyses chimiques traditionnelles des eaux, des observations et des analyses microscopiques couplées par MET-EDS (microscopie électronique à transmission-spectroscopie à dispersion d'énergie) des colloïdes présents dans les eaux, et des études de la MOD, des CO et de la MOS sur les surfaces des colloïdes minéraux, qui utilisent la spectroscopie de fluorescence et des analyses à l'échelle moléculaire par spectrométrie de masse à haute résolution et à source électrospray. L'approche a été appliquée à des échantillons d'eaux collectés en hiver et au printemps (2017-

2019) le long d'un cours d'eau drainant un petit bassin versant où une ancienne mine d'uranium était exploitée dans les années 1950 et où une zone de stockage de stériles et de résidus de minerais d'uranium est actuellement installée. Ce site dit « site de Rophin » est étudié dans le cadre de la Zone Atelier Territoires Uranifères (ZATU) et est localisé dans le Puy-de-Dôme (63), près du village de Lachaux. La végétation recouvre depuis 60 ans l'ancienne zone d'extraction de l'uranium et une zone humide, affectée par les activités minières passées (Martin et al., 2020), est située en aval de la zone de stockage. La richesse des données acquises a fourni des informations précieuses sur les mécanismes et la spéciation métallo-organique de l'uranyle qui contrôlent sa migration dans les eaux de surface des zones humides/forestières de (TE)NORM.

Ainsi, le but de cette thèse est d'identifier le rôle des matières organiques naturelles sur la spéciation et la mobilité / le transport de l'uranium(VI) dans un biotope aquatique d'un territoire à radioactivité naturelle (NORM) et radioactivité naturelle renforcée, le site de Rophin. Les objectifs spécifiques sont, quant-à-eux :

- D'obtenir des données multi-échelles (microscopiques, spectroscopiques et moléculaires) sur les compositions, structures et réactivités des acides organiques naturels et des espèces métallo-organiques de l'Uranium(VI) présents dans les eaux de Rophin,
- D'établir un lien entre la spéciation métallo-organique et la mobilité / le transport de l'Uranium(VI) dans les eaux.

Le manuscrit de thèse est articulé en trois parties.

La première partie de ce travail est un rappel bibliographique offrant un bref aperçu des savoirs actuels qui constituent la base de ce mémoire.

Le premier chapitre traite de la chimie de l'uranium dans l'environnement, avec notamment des rappels concernant sa spéciation, son hydrolyse, la formation d'espèces polymériques et colloïdales, et sa complexation par des ligands inorganiques et organiques. Une brève revue sur la chimie de U(VI) aux interfaces minéral-solution ainsi que l'influence des matières organiques naturelles est présentée.

Le second chapitre est consacré à l'état des connaissances actuelles sur les matières organiques naturelles, sur leurs structures, leurs origines, et les différents modèles utilisés pour leur représentation. Il y est également question de leurs propriétés de complexation vis-à-vis des éléments traces métalliques, notamment l'uranium et les lanthanides, en solution et aux

interfaces minéral-solution, ce qui nous amène à faire un point sur le fractionnement à l'échelle moléculaire des substances humiques qui s'opère lors de leur sorption à l'interface minéral (colloïde) / solution.

Enfin le troisième chapitre traite de l'influence de la MON sur la rétention / migration de U dans les continuums sols-eaux et les zones humides.

La seconde partie est consacrée à l'étude du lien entre la mobilité de l'uranium(VI) et les matières organiques des eaux de Rophin.

Le premier chapitre présente de manière détaillée le site d'étude de l'ancienne mine d'uranium de Rophin de la concession de Lachaux dans le département du Puy-de-Dôme (63) dans la région Auvergne-Rhône-Alpes, en France. Le site d'étude est décrit sous ses aspects géologiques, climatiques et hydrologiques par la définition du bassin versant considéré. Les aspects historiques de l'exploitation minière, de la découverte des filons jusqu'à la réhabilitation de site sont abordés. Un dernier point concerne la mise en place et les premières mesures de surveillance et études du site.

Le second chapitre est consacré aux caractéristiques physico-chimiques des eaux collectées dans la rivière « Gourgeat » drainant le petit bassin versant de Rophin. Les eaux ont été prélevées à l'amont de la zone de stockage des stériles miniers, à l'exhaure des eaux drainant ce site (cf annexe 6), et à l'aval de ce site où se développe une zone humide. L'objectif principal est de caractériser la mobilité de l'uranium dans ces eaux de Rophin, et sa dynamique spatiale et temporelle. Cette dynamique de l'U(VI) est mise en regard des variations saisonnières et spatiales des paramètres physico-chimiques du milieu aquatique, afin de cerner les paramètres pertinents qui contrôlent la spéciation et la mobilité de l'U. Ce chapitre met en avant l'importance des MON et / ou de colloïdes minéraux sur la spéciation et le comportement de U(VI) dans les eaux.

Le troisième chapitre donne une description détaillée des caractéristiques, et des propriétés chimiques et moléculaires des matières organiques naturelles extraites des eaux de Rophin. L'objectif est d'identifier les paramètres moléculaires pertinents des MO (identité des composantes -humiques, fulviques, protéiques-, taille/poids moléculaire, formules chimiques des molécules constitutives des MO, leur degré d'aromaticité, d'hydrophobicité, d'acidité, et l'identité / le nombre de leurs groupements fonctionnels oxygénés) et leur variation spatiale et saisonnière dans les eaux. Pour ce faire, des analyses ont été réalisées par spectroscopies (UV-Visible, fluorescence) et spectrométrie de masse hybride à haute résolution (LTQ Orbitrap XL) avec ionisation par électro-nébulisation (ESI (-) FTMS). Ces études, via l'approche moléculaire

innovante, révèlent des variations spatiales et saisonnières des compositions / propriétés moléculaires des MO et confirment l'importance des MO sur la spéciation et la mobilité de l'U dans les eaux de Rophin.

La troisième partie est présentée sous la forme d'un article soumis, et porte sur l'identification des contributions relatives des MOD et des colloïdes minéraux / organiques (MOS, CO) qui contrôlent potentiellement le transport de l'U(VI) dans les eaux de Rophin. Pour ce faire, des observations MET et des analyses EDS ont été réalisées afin de déterminer la composition, la taille, la cristallinité des différents colloïdes présents dans les eaux de Rophin et d'identifier leur association avec les MON. La caractérisation au niveau moléculaire par ESI(-)FTMS des MON a fourni des informations sur le caractère aromatique condensé (AC), aromatique non condensé (ANC) ou aliphatique (Al), la taille (m/z) ainsi que le type (lignine, cellulose, CCAM, CRAM, cf. figure 11) des molécules organiques sorbées (MOS) sur différentes fractions de taille des colloïdes d'argile et de oxyhydroxyde de fer, ou qui sont incorporées dans les colloïdes de petite taille (<5nm) d'origine organique (CO). Cette étude révèle que des différences significatives dans la composition et la réactivité des MO existent entre les fractions colloïdales (MOS et CO) et la MOD et confirme l'importance des colloïdes organo-minéraux sur la spéciation et la mobilité de l'U dans les eaux de Rophin.

La conclusion de la thèse résume la richesse des données acquises et les informations obtenues sur les mécanismes et la spéciation métallo-organique de l'uranyle qui contrôlent sa migration dans les eaux de surface des zones humides/forestières d'un site (TE)NORM.

PARTIE I :  
Rappels bibliographiques et État de l'art

# Chapitre I : Chimie de l'uranium dans l'environnement

# 1 Généralité sur l'uranium dans l'environnement

L'uranium, découvert en 1789, par Martin Heinrich Klaproth (chimiste, apothicaire et minéralogiste Prussien) doit son nom à la planète Uranus. Il est le 92ème et dernier élément naturel de la classification de Mendeleïev. Il est le 48ème élément en abondance massique dans la croûte terrestre et est un élément lithophile selon le classement géochimique de Goldschmidt. Sa masse molaire moyenne est de 238,03 g.mol<sup>-1</sup> et sa masse volumique de 19,1g.cm<sup>-3</sup>. C'est un « métal lourd », cette notion définissant tous les métaux et métalloïdes dont la densité est supérieure à 5 g.cm<sup>-3</sup>, radioactif et pyrophorique qui appartient à la famille des actinides. De par sa configuration électronique [Rn] 7s<sup>2</sup> 5f<sup>3</sup> 6d<sup>1</sup>, cet élément de la 7ème période et du bloc F affiche quatre valences possibles U(+III), U(+IV), U(+V) et U(+VI), sans omettre l'uranium métal au degré zéro (Haynes, 2016). A l'état naturel, il existe trois isotopes radioactifs de l'uranium, à savoir <sup>234</sup>U, <sup>235</sup>U et <sup>238</sup>U, qui représentent respectivement 0.0057%, 0.719% et 99.275% de l'abondance naturelle. Ces trois isotopes se désintègrent essentiellement suivant des émissions de rayonnement  $\alpha$  et possèdent des périodes de demi-vie très longues,  $2,5 \times 10^5$  ans pour U-234,  $7,04 \times 10^8$  pour U-235 et enfin  $4,47 \times 10^9$  pour U-238, impliquant notamment pour U-238 et U-235 leur présence depuis la formation de la Terre (Seignette and Lafontan, 2001).

L'uranium est inégalement réparti dans la croûte terrestre. Celle-ci contient en moyenne 2 à 3 grammes d'uranium par tonne (Deffeyes and MacGregor, 1980). La présence d'uranium dans les eaux naturelles est d'une part due à la contribution du fond géochimique naturel qui, par définition, représente la contribution en métal issue de l'altération des roches/sols et de l'érosion ainsi que des retombées de poussières naturelles (Meybeck, 1998; Laperche and Mossman, 2004; Chandesris et al., 2012) et d'autre part la contribution due aux rejets « anthropiques » domestiques et urbains (combustion d'énergie fossiles), agricoles (épandage de boues et d'engrais phosphatés), industriels (combustion d'énergie fossiles, géothermie, cycle du combustible nucléaire) (Paulin and Galle, 1997). Certaines roches ou certains sédiments sont riches en uranium, par exemple, les granites (3-5 ppm, (Alloway, 2013), jusqu'à 50 ppm en Australie de l'Ouest, (Kreuzer et al., 2010)), les dépôts sédimentaires d'Oklo (20% U, (Gauthier-Lafaye et al., 1989)), les black shales (jusqu'à 700 ppm, (Bowell et al., 2011)), des lignites (500-2500 ppm à Ebro Valley, (Douglas et al., 2011)), des sédiments/sols riches en matières organiques (de 10 à quelques milliers de ppm (Cuney, 2010; Hertkorn et al., 2016;

Schumann et al., 2017), etc. Ces matériaux présentent une radioactivité naturelle accrue et sont appelés NORM (Paschoa, 1998; Sohrabi, 1998; Nelson et al., 2015). Il existe également des zones de radioactivité accrue liée à aux activités anthropiques, elles présentent des TENORM (Technological Enhance Naturally Occurring Radioactive Materials) (Al-Nabhani et al., 2016; Ali et al., 2020; Chau and Chruściel, 2007; Lind et al., 2008). En raison des cycles biogéochimiques des radionucléides (RN), les NORM et TENORM sont potentiellement des sources de transferts accrus d'un cocktail de RN à tous les compartiments environnementaux (sol, sédiments, eau, rhizosphère et biosphère) dont l'impact potentiel reste encore à évaluer. C'est pourquoi, il est essentiel d'approfondir nos connaissances sur les processus qui règlent la mobilité et la disponibilité de l'uranium sous toutes ses formes dans les écosystèmes afin de pouvoir anticiper le comportement des RN et de l'uranium à proximité des zones de radioactivité accrue, que celles-ci soient d'origines naturelles ou liées à l'activité anthropique.

## 2 Potentiel d'oxydoréduction et milieux : états d'oxydation possibles dans l'environnement

Dans les systèmes terrestres naturels, les formes stables de l'uranium sont U(+IV) et U(+VI) (Gueniot et al., 1988a; 1988b). Les valeurs des potentiels redox standard (en V /ESH) des différents couples redox de l'uranium, sont représentés ci-après sous forme de diagrammes de Latimer en milieu acide (figure 1) et en milieu basique (figure 2). Ces valeurs d'Eh suggèrent qu'en milieux aqueux les formes U(III) et U(V) sont instables du point de vue électrochimique (Seaborg and Loveland, 1990).

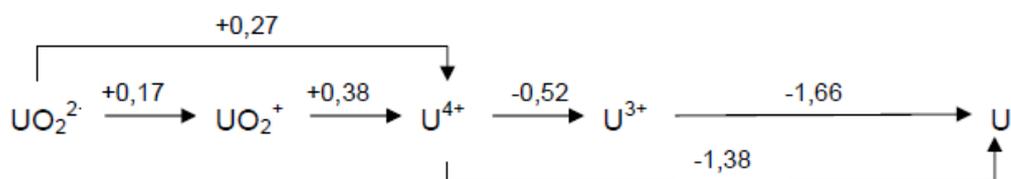


Figure 1 : Diagramme de Latimer indiquant les valeurs des potentiels standards des couples redox de l'uranium en milieu acide (pH=0)

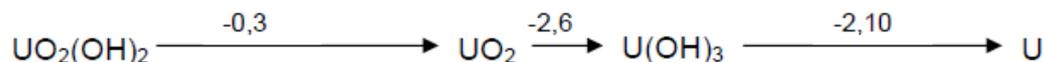
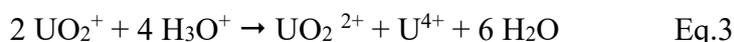
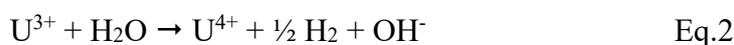
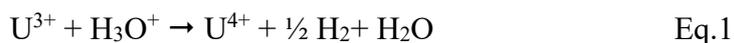


Figure 2 : Diagramme de Latimer indiquant les valeurs des potentiels standards des couples redox de l'uranium en milieu basique (pH=14)

L'uranium trivalent, U(III) sous forme  $\text{U}^{3+}$  est oxydé par les ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  (Eq.1) en milieu acide et par  $\text{H}_2\text{O}$  en milieu basique (Eq.2) alors que l'instabilité redox de l'U(V) entraîne la réaction de dismutation de l' $\text{UO}_2^+$  (Eq.3) (Fuger, 1992).



L'uranium tétravalent, U(IV), est présent essentiellement dans les milieux réducteurs, et est relativement insoluble car sa solubilité est fortement contrôlée par des oxydes tel que l'uraninite ( $\text{UO}_2$ ). En effet, sous sa forme réduite, U(IV), dans les milieux anoxiques sur une large gamme de pH, il précipite en raison de sa très faible solubilité et il est alors considéré comme relativement immobile (Silva and Nitsche, 1995). En revanche, dans les eaux de rivière, l'uranium sera essentiellement présent sous sa forme U(VI) : l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  dioxouranium (2+) ou communément nommé ion uranyle (Choppin, 1983; Silva and Nitsche, 1995). L'uranium hexavalent U(VI) est soluble et peut former divers complexes aqueux avec les constituants des eaux de surfaces, principalement les anions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) et hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ).

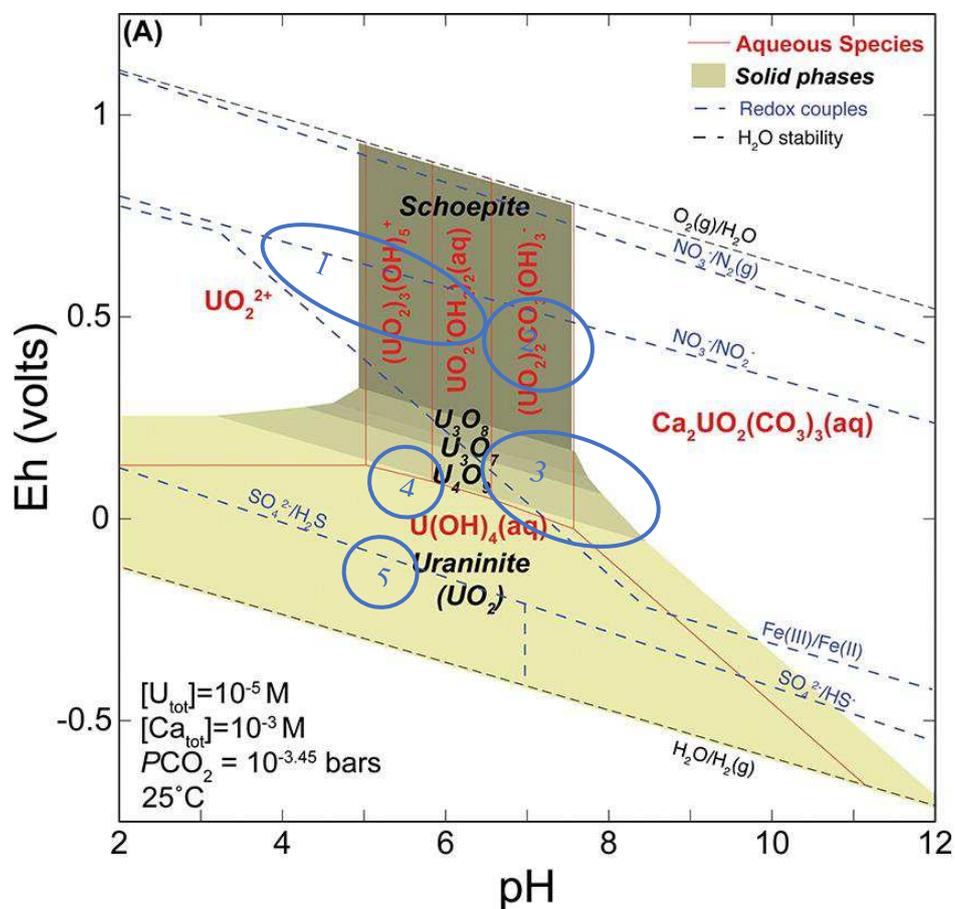


Figure 3 : Diagrammes de Pourbaix pour l'uranium dans l'environnement d'après (Maher et al., 2013). Domaines de prédominance des principales espèces aqueuses et des minéraux représentés en fonction du Eh (V) et du pH pour une concentration d'uranium total  $[\text{U}]_T = 10^{-5} \text{ M}$  dans une eau contenant des ions calcium ( $[\text{Ca}]_T = 10^{-3} \text{ M}$ ) et en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique ( $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.45} \text{ bars}$ ). En lignes pointillées, les couples redox pertinents pour l'environnement sont indiqués à titre de référence. Les domaines Eh/pH en bleu indiquent, 1 : rivières, lacs et eaux de pluies, 2 : océans, 3 : eaux souterraines, 4 : marais / tourbières, et 5 : eau de sol riche en MO

À titre d'illustration, la figure 3 montre les domaines de prédominance des états et formes stables de l'uranium dans des conditions de pH et de potentiel d'oxydoréduction variables (Eh). On observe l'importance des espèces hydrolysées et des complexes carbonatés de l'ion uranyle. Ces derniers dominent dans les milieux à Eh élevés alors que les oxydes d'uranium sont prépondérants dans les zones à faible Eh. Dans des conditions oxydantes, la forme  $\text{UO}_2^{2+}$  est prédominante jusqu' à pH 5 et ses produits d'hydrolyse sont majoritaires de pH=5 à pH=7, alors que les complexes carbonatés anioniques deviennent dominants à pH supérieur à 7 (Langmuir, 1978; Maher et al., 2013; Xie et al., 2018)

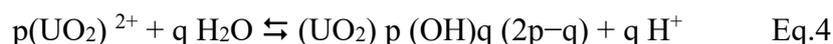
### 3 Hydrolyse, espèces polymériques et colloïdes

La tendance à l'hydrolyse, à la poly-nucléation et à la génération de colloïdes vrais suit la charge effective du cation, c'est à dire que les interactions augmentent avec la charge localisée sur le centre métallique selon la séquence suivante  $U^{4+} > UO_2^{2+} > U^{3+} > UO_2^+$ .

Tableau 1 : Valeurs des charges effectives du centre métallique uranium calculées pour les différentes espèces en fonction du degré d'oxydation.

Degré d'oxydation de l'uranium	IV	VI	III	V
Espèce	$U^{4+}$	$UO_2^{2+}$	$U^{3+}$	$UO_2^+$
Charge effective du centre métallique	4	3.3	3	2.3

Le mécanisme des réactions d'hydrolyse de l'uranium implique le transfert d'un proton appartenant à une molécule d'eau coordonnée dans la première sphère vers une molécule d'eau située dans la seconde sphère de coordination. Ce proton est ensuite expulsé de la seconde sphère de coordination vers le milieu réactionnel. Les cations d'uranium, comme les autres cations métalliques, se comportent comme des acides en libérant un proton lors de leur hydrolyse. Il a été observé que l'hydrolyse des cations qui ont la charge effective du centre métallique la plus faible ( $U^{3+}$  et  $UO_2^+$ ) conduit à la formation d'espèces monomériques, tandis que l'hydrolyse des cations les plus acides ( $U^{4+}$  et  $UO_2^{2+}$ ) conduit à des phénomènes de polymérisation (Choppin, 1983). En solution aqueuse, l'U(VI) est présent sous la forme de cations uranyle  $UO_2^{2+}$  penta hydraté  $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$  libre pour des valeurs de pH faibles. Au-delà de  $pH \approx 3,5$  l'uranyle est soumis au phénomène d'hydrolyse qui se traduit par la déprotonation des molécules d'eau qui l'entourent pour former différents composés de type  $(UO_2)_p(OH)_q$  ( $2p-q$ ), selon la réaction suivante :



Dont la constante d'hydrolyse s'exprime comme suit :

$$\beta^*_{pq} = [(UO_2)_p(OH)_q(2p-q)] \cdot [H^+]^q \cdot [UO_2^{2+}]^{-p} \quad \text{Eq.5}$$

De nombreuses études ont été consacrées, au cours du siècle dernier, à l'identification des différentes espèces de  $UO_2^{2+}$  hydrolysées formées en solution aqueuse, et à déterminer leurs

constantes d'équilibre. Dans la revue la plus ancienne, datant de 1976, Baes and Mesmer, rapporte l'identification d'une seule espèce mononucléaire,  $(\text{UO}_2)(\text{OH})^+$ , et trois espèces polynucléaires,  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$  et  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  dont les constantes d'hydrolyse relatives ont été calculées (Baes and Mesmer, 1976). Tous les travaux réalisés dans ce domaine ont été recensés dans la Banque de Données Thermodynamiques de l'Agence pour l'Energie Nucléaire (OCDE) (Fuger, 1992; Grenthe et al., 2004; Guillaumont et al., 2003; Konings et al., 2006; Silva and Nitsche, 1995). Les valeurs des constantes de stabilité des produits d'hydrolyse de l'uranyle sont régulièrement discutées (voir tableau 2) et alimentent également la base de données du NIST (Smith et al., 2004).

Tableau 2 : Valeurs des constantes de formations ( $\log^* \beta^0_{\text{pq}}$ ) des complexes d'hydroxydes d'uranium hexavalent à l'état standard (force ionique  $\mu = 0$  et température  $T = 298.15 \text{ K}$ ).

Espèce	Réaction	$\log^* \beta^0_{\text{pq}}$		
		Fuger et al. 1992	Guillaumont et al. 2003	Grenthe et al. 2004
$\text{UO}_2(\text{OH})^+$	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	- (5.76±0.10)	- (5.25 ± 0.24)	- (5.2 ± 0.3)
$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	- (13.0±0.25)	- (12.15 ± 0.07)	≤ - (10.3)
$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	$\text{UO}_2^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$		- (20.25 ± 0.42)	- (19.2 ± 0.4)
$\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$	$\text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$		- (32.40 ± 0.68)	- (33±2)
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^{3+}$	$2 \text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^{3+} + \text{H}^+$	- (4.06±0.15)	- (2.7 ± 1.0)	- (2.7 ± 1.0)
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	$2 \text{UO}_2^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	- (5.54±0.04)	- (5.62 ± 0.04)	- (5.62 ± 0.04)
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$	$3 \text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+} + 4\text{H}^+$		- (11.9 ± 0.3)	- (11.9 ± 0.3)
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	$3 \text{UO}_2^{2+} + 5 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$	- (15.44±0.10)	- (15.55 ± 0.12)	- (15.55 ± 0.12)
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$	$3 \text{UO}_2^{2+} + 7 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7\text{H}^+$		- (32.2 ± 0.8)	- (31±2)
$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	$4 \text{UO}_2^{2+} + 7 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7\text{H}^+$		- (21.9 ± 1.0)	- (21.9 ± 1.0)

Le pourcentage de formation et le type d'espèce hydrolysée de l'ion uranyle dépendent fortement de la concentration initiale en  $\text{UO}_2^{2+}$  (Berto et al., 2012). En général, les espèces mononucléaires sont prédominantes à faible concentration (inférieures à  $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), en particulier le produit hydrolytique simple  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  est trouvé dans des solutions très diluées de concentrations inférieures à  $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  alors que les complexes polynucléaires sont formés à plus forte concentration.

Si l'uranium(IV) et l'uranium(VI) ont de faibles solubilités, ils ont aussi tendance à former des colloïdes potentiellement mobiles (Silva and Nitsche, 1995; Bitea et al., 2003; Rothe et al., 2002; Froideval et al., 2003). De nombreuses études expérimentales ont montré que l'U(VI) forme une série de produits d'hydrolyse (Choppin, 1989; Fuger, 1992) et que sa solubilité est relativement élevée si elle est contrôlée par des minéraux d'hydroxyde d'uranyle comme la (méta)schoepite (Jang et al., 2006; Gorman-Lewis et al., 2008).

## 4 Influence des ligands inorganiques et organiques

De nombreux ligands sont présents dans les eaux de rivières. De façon générale, la réaction de complexation de l'ion uranyle avec un ligand, peut s'écrire de la façon suivante :



Dont la constante de complexation s'exprime comme suit :

$$\beta_{pn} = [(\text{UO}_2)_p (\text{L})_n^{(2p-m)}] \cdot [(\text{UO}_2)^{2+}]^{-p} \cdot [\text{L}^{-m}]^{-n} \quad \text{Eq.7}$$

### 4.1 Ligands inorganiques

Les ligands inorganiques majoritaires dans l'environnement sont les hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ), les carbonates et les hydrogénocarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), les chlorures ( $\text{Cl}^-$ ), les sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), les orthophosphates ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ). L'affinité de l'ion uranyle rapporté (Silva and Nitsche, 1995) pour les anions prédominants dans les eaux naturelles est le suivant :  $\text{OH}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ . Du fait de leur affinité et de leur abondance dans les eaux naturelles, les ions hydroxyde et carbonate sont les ligands inorganiques les plus pertinents pour décrire et comprendre le comportement environnemental de l'U(VI). En présence d'ions carbonate, l'uranyle existe à des pH presque neutres et basiques sous la forme de complexes stables de carbonate d'uranyle (Choppin, 1989; Fuger, 1992; Sergeyeva et al., 1994) qui augmentent sa solubilité.

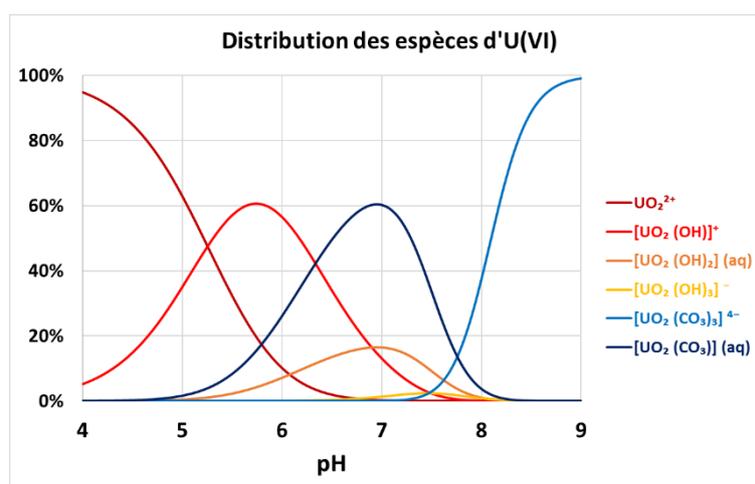


Figure 4. Distribution des espèces d'U(VI) en fonction du pH (de 4 à 9) dans le système U-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O : uranium total [U<sub>T</sub>]=5μg.L<sup>-1</sup>, P<sub>CO2</sub>=4.12 10<sup>-4</sup> atm, et T=25 °C (Visual MINTEQ version 3.1)

Dans des conditions proches de celles rencontrées dans les milieux naturels (uranium total  $[U]_T=5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $P_{\text{CO}_2}=4.12 \cdot 10^{-4}$  atm, et  $T=25$  °C) le diagramme (figure 4) calculé de distribution des espèces de l'U(VI) montre la prédominance de l' $\text{UO}_2^{2+}$  libre dans le domaine acide  $\text{pH} < 5$ . A  $5 < \text{pH} < 7$ , il se forme les espèces mononucléaires hydrolysées ( $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  et  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ ) tandis que l'ion uranyle forme une série d'espèces carbonatées, ( $\text{UO}_2\text{CO}_3$  et  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ) dans une solution au contact du dioxyde de carbone atmosphérique pour les valeurs de  $\text{pH} > 7$ .

L'U(VI) forme des complexes stables avec d'autres anions inorganiques des eaux naturelles comme les ions phosphate et silicate (Choppin, 1989; Sergeyeva et al., 1994) ce qui tend à réduire sa solubilité lors de la formation de minéraux de phosphate d'uranyle comme la (méta)autunite (Gorman-Lewis et al., 2009) et de silicate d'uranyle comme la coffinite (Goldhaber et al., 1987). De la même façon que pour les hydroxydes d'uranyle, la TDB-AEN référence les constantes de formation de ces différents complexes (voir tableau 3).

Tableau 3 : Valeurs des constantes de formations  $\log_{10} K_0$  des complexes inorganiques d'uranium hexavalent à l'état standard (force ionique  $\mu = 0$  et température  $T = 298.15$  K).

Ligand	Espèce	Constante de formation	Référence
Carbonate	$\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	$9.68 \pm 0.04$	(Grenthe et al., 2004)
	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$16.94 \pm 0.12$	(Grenthe et al., 2004)
	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$21.60 \pm 0.05$	(Grenthe et al., 2004)
	$(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$	$54.0 \pm 1.0$	(Grenthe et al., 2004)
	$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$	$-19.010 \pm 0.500$	(Guillaumont et al., 2003)
	$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_3\text{CO}_3^+$	$-17.500 \pm 0.500$	(Guillaumont et al., 2003)
	$(\text{UO}_2)_{11}(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_6^{2-}$	$-72.500 \pm 2.000$	(Guillaumont et al., 2003)
Nitrate	$\text{UO}_2\text{NO}_3^+$	$0.300 \pm 0.150$	(Guillaumont et al., 2003)
Orthophosphate	$\text{UO}_2\text{PO}_4^-$	$13.230 \pm 0.150$	(Guillaumont et al., 2003)
	$\text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$	$7.240 \pm 0.260$	(Guillaumont et al., 2003)
	$\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	$1.120 \pm 0.060$	(Guillaumont et al., 2003)
	$\text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_4^{2+}$	$0.760 \pm 0.150$	(Guillaumont et al., 2003)
	$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq})$	$0.640 \pm 0.110$	(Guillaumont et al., 2003)
Sulfate	$\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	$3.150 \pm 0.020$	(Guillaumont et al., 2003)
	$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	$4.140 \pm 0.070$	(Guillaumont et al., 2003)
Chlorure	$\text{UO}_2\text{Cl}^+$	$0.27 \pm 0.15$	(Sergeyeva et al., 1994)
	$\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{aq})$	$-1,1 \pm 0,4$	(Guillaumont et al., 2003)

## 4.2 Ligands organiques

Parallèlement aux études de complexation en présence de ligands inorganiques, de nombreux auteurs se sont intéressés aux molécules carbonées des plus simples aux plus complexes. Dès 1947, les premières études furent menées (Schubert, 1947) sur des acides carboxyliques, quelques hormones et du citrate de zirconium. Puis, des études en présence d'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) et d'acide diéthylène triamine penta acétique (DTPA) ont été menées dans le but de trouver un complexant assez puissant pour agir comme traitement en cas de contamination interne par des actinides (Bhat and Krishnamurthy, 1964). En 1965, Bartuseck et Sommer ont exploré par des techniques spectrophotométriques et potentiométriques les affinités de l'uranyle avec des molécules organiques de type phénoliques comme le catéchol, l'acide 2,3-dihydroxynaphthalène-6-sulphonique et l'acide chromotropique. Ils ont observé la formation de complexes mononucléaires  $M : L = 1:1, 1:2$  et  $1:3$  avec un accroissement des formes  $1:2$  et  $1:3$  lorsque la concentration du ligand et les valeurs de pH augmentent. Cette étude a permis aux auteurs d'établir des valeurs de constante de formation ainsi que des mécanismes et des formules structurales (figure 5) des différents complexes (Bartušek and Sommer, 1965).

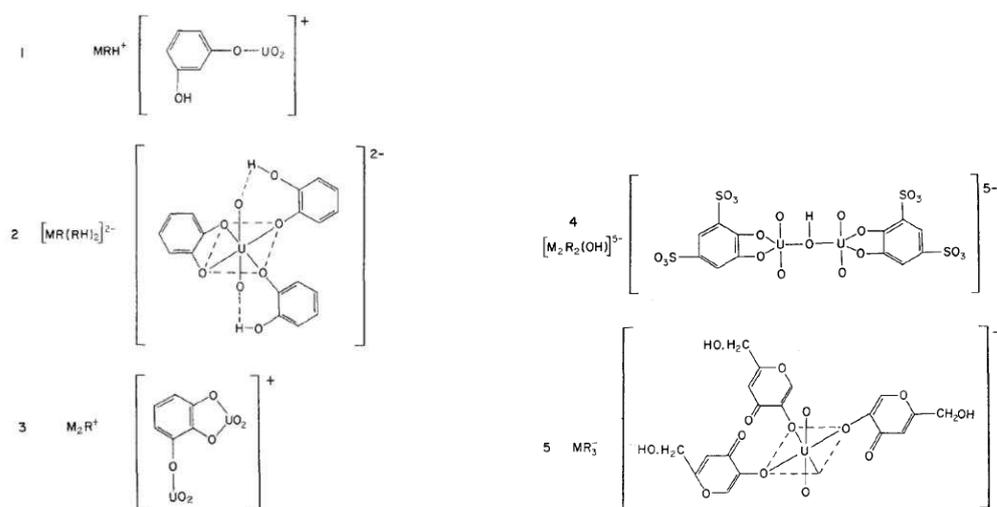


Figure 5 : Structures proposées pour quelques complexes typiques de  $UO_2^{2+}$  avec 1. le résorcinol, 2. le catéchol, 3. le pyrogallol, 4. le tiron, 5. l'acide kojique.

Plus récemment Hummel et al. (2005), ont réalisé une revue complète de la littérature sur les données thermodynamiques des composés et complexes d'uranyle avec l'oxalate, le citrate, l'EDTA et l' $\alpha$ -isosaccharinate (ISA) dans le cadre du projet de base de données

thermodynamiques de l'Agence pour l'énergie nucléaire de l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE/AEN). Les études de plusieurs dizaines d'équipe ont été discutées et référencées si bien que des valeurs fiables ont pu être sélectionnées pour les complexes d'U(VI) (voir tableau 4).

Tableau 4 : Valeurs des constantes de formations log<sub>10</sub> K<sub>0</sub> des complexes organiques d'uranium hexavalent à l'état standard (force ionique  $\mu = 0$  et température T = 298.15 K) ou \* (force ionique  $\mu = 1\text{M NaClO}_4$ )

Ligand	Espèce	Constante de formation	Référence
Oxalate (ox) <sup>2-</sup>	UO <sub>2</sub> ox(aq)	7.13 ± 0.16	(Hummel et al., 2005)
	UO <sub>2</sub> (ox) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1.80 ± 0.27	(Hummel et al., 2005)
	UO <sub>2</sub> (ox) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>	13.8 ± 1.5	(Hummel et al., 2005)
Citrate (cit) <sup>3-</sup>	UO <sub>2</sub> cit	8.96 ± 0.17	(Hummel et al., 2005)
	(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (cit) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	21.3 ± 0.5	(Hummel et al., 2005)
	UO <sub>2</sub> (Hcit)(aq)	5 ± 1	(Hummel et al., 2005)
EDTA (edta) <sup>4-</sup>	UO <sub>2</sub> (edta) <sup>2-</sup>	13.7 ± 0.2	(Hummel et al., 2005)
	(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (edta)(aq)	20.6 ± 0.4	(Hummel et al., 2005)
	UO <sub>2</sub> (Hedta) <sup>-</sup>	8.37 ± 0.10	(Hummel et al., 2005)
ISA (isa) <sup>-</sup>	UO <sub>2</sub> isa <sup>+</sup>	(2.91 ± 0.15) *	(Rao et al., 2004)
	UO <sub>2</sub> (isa) <sub>2</sub> (aq)	(5.37 ± 0.07) *	(Rao et al., 2004)
	UO <sub>2</sub> (isa) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(7.25 ± 0.18) *	(Rao et al., 2004)

Enfin, un article de revue très complet (Berto et al., 2012) a dressé un panorama de la chimie de coordination de l'ion uranyle en solution avec les principaux ligands organiques présents dans les eaux de surface. Des études systématiques ont été réalisées en impliquant des molécules modèles les plus à même de simuler le comportement et les propriétés thermodynamiques de la matière organique naturelle. Les molécules les plus étudiées sont des ligands donneurs d'oxygène du type cycles aromatiques présentant des groupes carboxyliques et phénoliques comme principaux groupes chélateurs (citrate, maléate, oxalate, phtalate, salicylate et dihydroxybenzoate). La conclusion de ce travail est qu'il est possible de calculer les valeurs des constantes de formation des complexes uranyles avec les ligands carboxyliques. L'équation qui en résulte est une fonction linéaire des coefficients stœchiométriques des complexes et des structures des ligands. Cette approche permet d'estimer les valeurs approximatives des constantes de formation des complexes qui n'ont pas été obtenues expérimentalement ou qui manquent dans la littérature pour alimenter les modèles de spéciation.

## 5 Chimie aux interfaces minéral-solution

Les interfaces eau / (nano)particule minérale sont omniprésentes dans les milieux naturels et certains minéraux comme les argiles, ou les hydroxydes de fer / aluminium, ont une réactivité chimique de surface importante du fait de la présence de groupes fonctionnels de surface (notamment hydroxyles). Elles peuvent présenter de plus des surfaces spécifiques énormes (jusqu'à  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour les oxyhydroxydes de fer non cristallisés et les smectites). Les caractéristiques et propriétés des groupes fonctionnels à la surface de ces phases minérales, et le développement d'une double couche électriifiée aux interfaces minéral-solution (due au comportement acide-base des groupes fonctionnels de surface induisant une charge de surface et un potentiel de surface) ont été étudiés depuis des décennies (Sposito, 1984; Stumm, 1995, 1992; Sverjensky and Sahai, 1996; Wieland and Stumm, 1992).

Les phénomènes de « sorption » sont définis comme des phénomènes de rétention à l'interface minéral-solution (Sposito, 1984). On peut distinguer différents types de processus de rétention des ETM :

- L'adsorption non spécifique (ou physisorption) qui fait intervenir des forces électrostatiques, l'échange d'ions (dans les espaces interfoliaires des argiles),
- L'adsorption spécifique (ou chimie-sorption) où il y a formation de liaisons chimiques, plus fortes, entre les groupes fonctionnels à la surface du minéral et les espèces en solution ;
- Et la formation de (co)précipités de surface.

D'après Müller and Sigg, (1992), la complexation de surface est le mécanisme principal impliqué dans la chimie-sorption des cations métalliques.

Les processus de « sorption » (adsorption, absorption, co-précipitation ou précipitation de surface, etc) aux interfaces minéral-solution (figure 6) sont capables de limiter et de retarder potentiellement la mobilité environnementale de l'U(VI), en fonction des conditions physico-chimiques. L'adsorption de l'U(VI) aux interfaces solide/solution ou la complexation de surface de l'U(VI) peuvent être mise en parallèle avec sa complexation aqueuse, puisqu'elle est influencée par les mêmes paramètres (charge des centres métalliques, encombrement stérique, etc.). De multiples travaux expérimentaux traitant de l'adsorption d'espèces aqueuses d'U(VI)

sur des argiles (kaolinite, montmorillonite, ...) et minéraux modèles (silice amorphe, alumine, hématite, goethite...) sont reportés dans l'article de revue de Schindler et al. (2015).

L'adsorption d'U(VI) est dépendante du pH et augmente avec le pH en l'absence de ligands. Une adsorption maximale est généralement observée dans des conditions de pH proches de la neutralité mais le pH correspondant au « seuil de sorption » dépend du minéral considéré et du ratio minéral/solution, notamment (Bachmaf and Merkel, 2011; Catalano and Brown, 2005; Chisholm-Brause et al., 2004, 2001; Dong et al., 2012; McKinley, 1995; Pabalan and Turner, 1997; Schindler et al., 2015; Sylwester et al., 2000). En présence d'ions carbonate, l'adsorption de U(VI) diminue du fait de la formation de complexes U(VI) carbonatés stables chargés négativement en solution (Bachmaf and Merkel, 2011; Dong et al., 2012; Marques Fernandes et al., 2012). L'ion uranyle forme différents types de complexes de surface sur les minéraux argileux (Catalano and Brown, 2005).

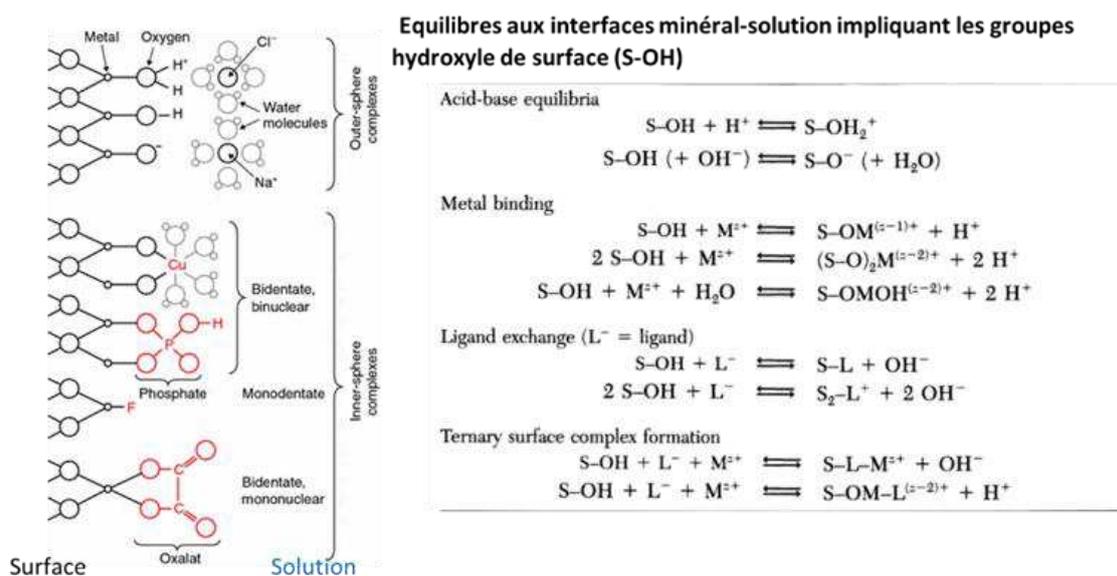
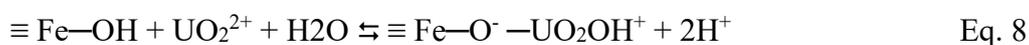


Figure 6 : Différents types de complexes sont formés à l'interface minéral/solution et équilibres de formation de complexes de surface impliquant les groupes hydroxyles (d'après Stumm, 1992; 1994)

A pH faiblement acide (pH 3-5), l'adsorption des espèces aqueuses d'U(VI) se produit principalement via des complexes de sphères externes sur les sites d'échange cationiques des argiles. Cette adsorption est fortement affectée par la force ionique des solutions électrolytiques de NaCl et NaClO<sub>4</sub> utilisées, car les espèces aqueuses de Na<sup>+</sup> et d'uranyle sont en compétition pour les mêmes sites d'échange (Bachmaf and Merkel, 2011; Catalano and Brown, 2005; Pabalan and Turner, 1997).

Les espèces aqueuses d'U(VI) se sorbent principalement sur les sites basaux/ de bord des argiles via des complexes de sphère interne à des valeurs de pH plus élevées (pH >5). Lorsque le pH du milieu augmente, l'adsorption de l'uranyle sur les argiles se fera préférentiellement sur des sites ferrinol (>Fe-O) puis silanol (>Si-O) par rapport aux sites aluminol (>Al-O) (Catalano and Brown, 2005; McKinley, 1995). Les espèces carbonatées d'U(VI) se sorbent quant à elles sur les sites de bord des argiles (Catalano and Brown, 2005; Dong et al., 2012; Marques Fernandes et al., 2012).

Des travaux sur les mécanismes de sorption impliqués dans la mobilisation/immobilisation de l'U(VI) spécifiquement à l'interface oxyhydroxyde de Fe / solution montrent également la formation de complexes de surface d'uranyle mettant en jeu des groupes hydroxyle présents à la surface du minéral. Waite et al. (1994), ont mis en évidence que les espèces polynucléaires d'U(VI) ne se forment pas à la surface de la ferrihydrite dans la gamme de pH neutre où elles existent en solution. La principale espèce d'U(VI) à la surface de la ferrihydrite dans la gamme de pH acide étudiée est un complexe bidenté de sphère interne, impliquant deux sites hydroxyle de surface de l'arête d'un octaèdre de Fe et le cation uranyle. Un modèle de complexation avec deux espèces de surface proposées ( $UO_2^{2+}$  à pH faible Eq.8 et  $UO_2CO_3$  à pH plus élevé Eq.9) fournit une description de l'adsorption de l'U(VI) sur la ferrihydrite dans une large gamme de pH et de concentrations d'U(VI), et à deux valeurs de pressions partielles de  $CO_2$ .



Des études spectroscopiques ont confirmé la formation de complexes de surface de carbonate d'uranyle stables sur les oxihydroxydes de fer (Bargar et al., 2000). Des études de systèmes complexes, traitant des effets du phosphate et de la matière organique sur la ferrihydrite, ont montré une augmentation de l'adsorption de l'U(IV) en présence des ligands qui est attribuée d'une part à la forte affinité des ions phosphate et des MO pour la surface minérale et d'autre part à la formation de complexes ternaires de surface U / MO ou  $PO_4^{3-}$ / ferrihydrite, (Bargar et al., 2000; Payne et al., 1996; Zuyi et al., 2000).

## 6 Influence des Matières Organiques Naturelles

Les matières organiques naturelles, dans les écosystèmes aquatiques, jouent un rôle fondamental dans les processus migration/rétention des ions métalliques en raison de leurs propriétés chélatrices élevées dues à la présence de groupements fonctionnels nombreux et variés (carboxylique, phénolique, amino, hydroxyle) dans leur structure. En présence de matières organiques naturelles, l'uranyle forme des complexes organiques stables avec des molécules allant de simples acides di- ou tri-carboxyliques (Kirishima et al., 2007; Kirishima and Sato, 2014; Leciejewicz et al., 1995), dont les concentrations dans les eaux de surface naturelles sont de l'ordre de 10-100 ppm, à des mélanges organiques complexes comme les acides humiques et fulviques. Un grand nombre d'études a porté sur les interactions des matières organiques naturelles et notamment les acides humiques (AH) et fulviques (AF) avec l'uranyle (Lenhart et al., 2000; Li et al., 1980; Lubal et al., 2000; Maher et al., 2013; Moulin and Moulin, 2001; Pompe et al., 2000; Sachs and Bernhard, 2011) cependant les valeurs des constantes de stabilité pour les espèces formées dans ces systèmes ne sont pas encore évaluées et ne figurent pas dans les bases de données les plus importantes (TBD-AEN ou NIST) bien qu'il existe des bases de données accessibles dans les codes de calculs Nica –Donnan et modèle de Tipping qui traitent les interactions ETM/MON selon une approche « mécanistique opérationnelle ».

D'autres travaux ont également été publiés sur la complexation des ions uranyle en présence de substances humiques de référence extraites et commercialisées par l'International Humic Substances Society (Kumar et al., 2015; Lenhart et al., 2000; Sachs and Bernhard, 2011; Schmeide et al., 2003). Malgré l'utilisation de matières organiques modèles, les conclusions de ces études ne permettent pas d'établir des modèles de complexation de l'uranyle en présence d'AF ou AH, et les constantes de complexations déterminées restent conditionnelles. Elles dépendent de nombreux paramètres expérimentaux, tel que le pH, la force ionique, la composition des substances humiques et la concentration initiale en métaux. De plus, différents modèles de complexation sont utilisés par les différents auteurs pour expliquer le mode de coordination de ces macromolécules naturelles (Hummel, 1997). Ainsi, les valeurs publiées pour un ETM donné ne sont pas toujours directement comparables entre elles.

Tableau 5 : Valeurs des constantes de formations  $\log_{10} \beta$  des complexes AH / AF d'uranium hexavalent.

Système étudié	Rapport M :L	Log <sub>10</sub> $\beta$	pH	Groupe	Référence
UO <sub>2</sub> -AH	1: 1	4.75±0.08	4 ; I=0.1	Carboxyle	(Lenhart et al., 2000)
UO <sub>2</sub> -AH	1: 1	5.38±0.08	5 ; I=0.1	Carboxyle	(Lenhart et al., 2000)
UO <sub>2</sub> -AF	1: 1	4.23	4 ; I=0.1	Carboxyle	(Lenhart et al., 2000)
UO <sub>2</sub> -AF	1: 1	4.54	5 ; I=0.1	Carboxyle	(Lenhart et al., 2000)
UO <sub>2</sub> -AH	1: 2	8.39	4 ; I=0.1	Carboxyle	(Lenhart et al., 2000)
UO <sub>2</sub> -AH	1: 2	9.59	5 ; I=0.1	Carboxyle	(Lenhart et al., 2000)
UO <sub>2</sub> -AF	1: 2	7.31	4 ; I=0.1	Carboxyle	(Lenhart et al., 2000)
UO <sub>2</sub> -AF	1: 2	7.54±0.06	5 ; I=0.1	Carboxyle	(Lenhart et al., 2000)
UO <sub>2</sub> -AH	1: 1	7.8±0.4	5<pH<7,1 ; I=0.1	Carboxyle Phénolique	(Kribek and Podlaha, 1980)
UO <sub>2</sub> -Humate	1: 1	5.11±0.02	4	Carboxyle	(Shanbhag and Choppin, 1981)
UO <sub>2</sub> -Humate	1: 2	8.94±0.10	4	Carboxyle	(Shanbhag and Choppin, 1981)
U(VI)-AH	1: 1	21.1 à 29.7	6<pH<9	Phénolique	(Warwick et al., 2005)

Le tableau 5 reporte quelques constantes de complexation publiées dans la littérature pour l'U(VI) et des AF ou AH, où l'approche utilisée est, pour des besoins de modélisation, de déterminer des constantes conditionnelles associées aux principales fonctionnalités oxygénées des substances humiques. Le tableau 4 montre que les groupes carboxyle (déprotonés en milieu acide) contribuent fortement à la complexation en milieu acide alors que les groupes phénol (groupe hydroxyle fixé sur un carbone d'un cycle benzénique) participent à la complexation en milieu neutre ou basique.

## Chapitre II : Matières Organiques Naturelles

# 1 Généralités sur les matières organiques naturelles dans l'environnement

La Matière Organique (MO) est une composante ubiquiste des milieux naturels (Thurman, 1985). On la retrouve aussi bien dans les milieux terrestres (sols et sédiments) (McCarthy et al., 2001) que dans les milieux aquatiques (eaux de surface (Labanowski, 2004; Leenheer and Croué, 2003) et eaux souterraines (Artinger et al., 2000)). Les matières organiques naturelles (MON) sont, par définition, l'ensemble des composés organiques d'un écosystème naturel autre que les composés d'origine anthropique (Filella, 2008). La MON présente dans les eaux naturelles est composée d'un mélange extrêmement complexe de plusieurs milliers de molécules très hétérogènes en termes de nature, de structure et de réactivité des groupes fonctionnels qui les composent. Les études sur les MON ont souvent porté sur des groupes de composés séparés du mélange initial ou observés au moyen de différentes techniques. Les noms appliqués aux différents groupes (CRAM, Substances humiques, acides humiques, acide fulviques, matières non humiques, cf figure 11) varient énormément en fonction du type de méthodologie de séparation et de l'expérimentateur, et il en résulte un patchwork compliqué de noms et de fractions. Traditionnellement, seuls les acides humiques et fulviques ont été pris en compte dans les études de complexation avec les actinides, car ils sont "la fraction la plus significative chimiquement des MON" (Tipping, 2002) ou "largement considérés comme représentatifs du comportement des MON" (Koopal et al., 2005). Les termes acides humiques et fulviques font référence à des matériaux organiques définis de manière opérationnelle en fonction d'une procédure de séparation bien établie par l'IHSS (International Humic Substances Society). Les substances humiques (SH) sont des composants majeurs de la matière organique naturelle (MON) du sol et de l'eau ainsi que des dépôts organiques géologiques tels que les sédiments lacustres, les tourbes, les charbons bruns et les schistes. Les SH contribuent à la couleur brune caractéristique des débris végétaux en décomposition et à la couleur brune ou noire des sols de surface. Dans les eaux de surface et à des concentrations importantes, elles peuvent donner une couleur foncée, en particulier dans les étangs d'eau douce, les lacs et cours d'eau. Dans les zones forestières la couleur de la litière de feuilles ou des matières compostées peut aller du brun jaunâtre au noir, selon le degré de décomposition et la concentration.

Les substances humiques présentes dans les sols et les sédiments peuvent être divisées en trois fractions principales : les acides humiques (AH), les acides fulviques (AF) et l'humine. Les AH et AF sont extraits du sol à l'aide d'une base forte (NaOH ou KOH). Les acides humiques sont insolubles à faible pH, et ils sont précipités par l'ajout d'un acide fort (ajusté à pH 2 avec HCl). On ne peut extraire l'humine ni avec une base forte ni avec un acide fort. Les méthodes standards de séparation utilisées étant plutôt extrêmes, des inquiétudes existent quant à la représentativité des mélanges de composés extraits.

Comme les propriétés de ces composés varient grandement, il n'est pas surprenant que cette approche donne souvent des résultats qui dépendent de l'origine de l'échantillon et/ou de la procédure de séparation utilisée, rendant ainsi difficile la comparaison des échantillons et même la compréhension des données.

## 2 Origines dans l'environnement

Les MON sont produites par les organismes vivants de type animaux, végétaux ou micro-organismes par des processus biologiques qui comprennent la dégradation physique et la transformation biochimique de molécules telles que la cellulose, les graisses, les cires, le tanin, la lignine, les glucides et les protéines (Juma, 1999) au cours de la décomposition et de la transformation des restes végétaux et microbiens (un processus appelé humification). La lignine végétale et ses produits de transformation, ainsi que les polysaccharides, la mélanine, la cutine, les protéines, les lipides, les acides nucléiques, les fines particules de charbon, etc. sont des composants importants qui participent à ce processus (<https://humic-substances.org/what-are-humic-substances-2/> 2007)

Selon la nature du système aquatique étudié, la MON peut inclure, dans des proportions variables, les éléments suivants :

- Matière organique pédogénique (allochtone) : matière organique produite par la décomposition des plantes supérieures par des bactéries et des champignons et lessivée du sol du bassin versant par les eaux de pluie. Il est souvent admis qu'elle contient des composés ayant des caractéristiques similaires à celles des acides fulviques du sol. Dans les zones riches en tourbe, la MON dérivée de la tourbe peut également être lessivée dans les masses d'eau.
- Matière organique aquagénique (autochtone) : formée dans la masse d'eau elle-même, ou dans les masses d'eau en amont, essentiellement à partir des excréments et de la décomposition du plancton et des bactéries aquatiques.

En raison de leurs origines différentes, les divers types de matières organiques ont des propriétés sensiblement différentes. Aucune méthode existante ne permet de quantifier les différents types de MON sur la base de leur origine. Cependant, la mesure des paramètres de globaux comme par exemple les rapports élémentaires (C/N, C/O, C/H, C/S), les rapport COP/COT, les rapports isotopiques ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ , etc.), et différents paramètres spectroscopiques liés au degré d'aromaticité de la MON (UV- visible, fluorescence) peuvent aider à donner un aperçu des sources de la MON présente dans un système donné. L'origine de la MON a également été étudiée par l'utilisation de "biomarqueurs" moléculaires : puisque de nombreux composés structurellement uniques ne sont produits que par des organismes spécifiques et/ou dans des environnements particuliers, ils peuvent être utilisés pour retracer les restes de ces différentes sources à travers l'espace, le temps et des degrés variables de dégradation (Filella, 2009).

### 3 Modèles moléculaires et supramoléculaires

Depuis plus de 50 ans, des tentatives ont été faites pour définir structurellement la nature des MON et de nombreux modèles ont été développés pour appliquer une définition globale des entités structurales qui pourraient les constituer. De nombreux exemples de telles structures macromoléculaires ont été proposés dans la littérature (Harvey et al., 1983; Schulten and Schnitzer, 1993; Stevenson, 1994; Swift, 1996).

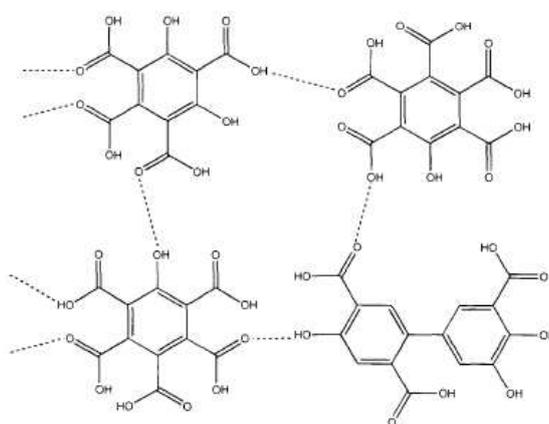


Figure 7 : Structure d'acides fulviques proposée par Schnitzer and Khan (1975)

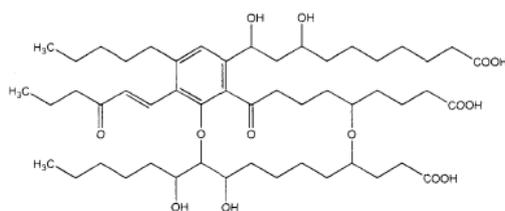


Figure 8 : Structure d'acides fulviques proposée par Harvey et al. (1983)

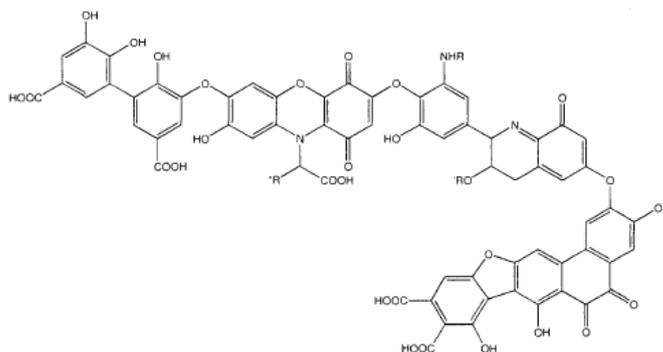


Figure 9 : Structure d'acides humiques proposée par Stevenson (1994)

Toutefois, ces modèles ne peuvent intégrer les vues récentes amenées par la spectrométrie de masse à ultra-haute résolution selon lesquelles les MON sont généralement des associations supramoléculaires de molécules hétérogènes de poids moléculaires relativement faibles ( $\approx 500$  Da) dont la cohésion serait assurée par des liaisons hydrogènes ou hydrophobes, ou encore par des interactions plus faibles telles que de liaisons de Van Der Waals,  $\pi$ - $\pi$  (Piccolo et al., 2000; Plancque et al., 2001; Sutton and Sposito, 2005).

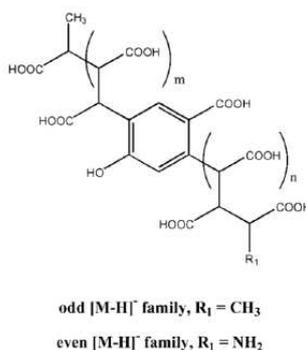


Figure 10 : Structure moléculaire représentative proposée pour les molécules constitutives d'un acide fulvique extrait d'un aquifère sablonneux (Mol, Belgique). Tiré de Plancque et al. (2001).

L'image générale qui se dégage de tous les travaux antérieurs et de ces travaux récents est que les MON sont constituées de molécules contenant des proportions variables de structures aromatiques, de structures aliphatiques, de matières protéiques, de glucides et de lipides. Les structures aromatiques et aliphatiques semblent abriter des groupes fonctionnels qui définissent leur solubilité ou leur insolubilité dans les bases et les acides dilués (DiDonato et al., 2016). La perception récente de la MON établie à partir de la spectrométrie de masse à ultra-haute résolution suggère que des milliers de composants moléculaires existent et que ces molécules ont des caractéristiques communes qui permettent de les classer en plusieurs types de molécules définis par leur positionnement dans un diagramme de van Krevelen qui trace les rapports H/C en fonction des rapports O/C (Van Krevelen, 1950). Ce type de diagramme a été utilisé pour la première fois par Kim et al., (2003) pour traiter des spectres de masse d'extraits de MON obtenues par ionisation par électro-nébulisation (« électrospray ») couplée à la spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (ESI-FTICR-MS). Depuis ce premier article, des centaines d'études ont utilisé cette approche pour caractériser les substances humiques (Fleury et al., 2017b; Galindo and Del Nero, 2014; Nebbioso and Piccolo, 2013; Sleighter and Hatcher, 2007). Les travaux de Koch et Dittmar (Koch and Dittmar, 2006)

ont permis d'affiner la vision des diagramme de Van Krevelen (VK) en introduisant la notion d' « indice d'aromaticité (IA) » calculé comme suit. :

$$I.A. = \frac{1+C-O-S-\frac{1}{2}H}{C-O-S-N-P} \quad \text{Eq. 10}$$

Ils ont alors défini deux valeurs seuils de l'IA. afin de faire la distinction entre trois catégories de composés : les composés ayant une structure aromatique condensée (AC, ayant  $0,67 < I.A.$ ), une structure aromatique non condensée (ANC, ayant  $0,5 < I.A. < 0,67$ ), ou un caractère aliphatique ( $I.A. < 0,5$ ).

Ce qui est particulièrement important, c'est que les tracés de van Krevelen permettent de repérer des groupes de molécules en fonction de leur composition chimique brute (ratios atomiques O/C et H/C) et de leur position dans le diagramme qui suggère leur appartenance à diverses entités moléculaires. Le premier de ces groupes représente des molécules ayant une formule brute compatible avec des fragments de lignine (200- 800 Da), un composant biopolymérique important des plantes terrestres. De même, d'autres régions du diagramme de van Krevelen représentent des molécules présentant une forme brute compatible / similarité avec des matières protéiniques, des tanins, des lipides et des hydrates de carbone, qui sont tous dérivés de biopolymères végétaux bien connus. Deux autres régions de l'espace de van Krevelen ont été référencés. La première est une région de molécules aromatiques condensées communément associée à la destruction pyrolytique de composés organiques (Hockaday et al., 2006; Ikeya et al., 2013; Kramer et al., 2004). Celles-ci semblent suffisamment parées de groupes fonctionnels oxygénés (OH, COOH, CHO) ainsi que de groupes contenant du N ou du S pour devenir solubles et ionisables pour l'analyse ESI-FTICR-MS. L'autre région s'étend sur le diagramme de van Krevelen entre les rapports H/C de 0,85 à 2 et semble être principalement de nature aliphatique (Ohno et al., 2010). Cependant, le nombre d'équivalents de double liaison (DBE) et de groupes fonctionnels oxygénés associés à ces molécules suggèrent qu'elles incluent une classe de molécules nommées par Hertkorn et al., (2006) comme CRAM (carboxyl-rich alicyclic molecules).

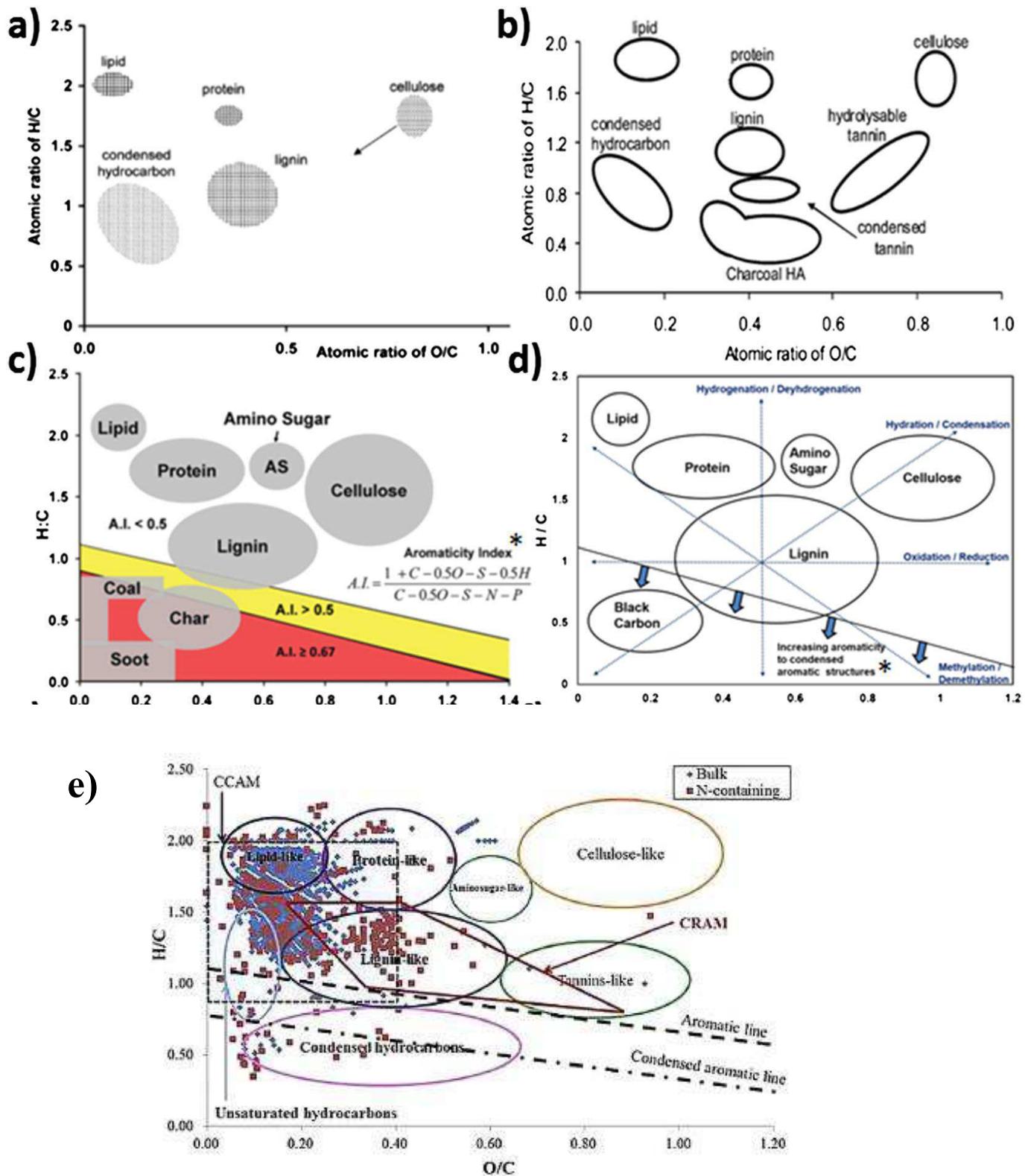


Figure 11. Exemples de diagrammes de van Krevelen (D'Andrilli et al., 2015) décrivant les régions de classes chimiques et leurs limites relatives d'après (a) Kim et al., (2003), (b) Mopper et al., (2007), (c) Podgorski et al., (2012), (d) D'Andrilli et al., (2013), (e) Santschi et al., (2017) Indice d'aromaticité d'après Koch and Dittmar, (2006)

## 4 Propriétés de complexation/ETM et U, adsorption, et colloïdes

La complexation des ions métalliques par la matière organique naturelle est un sujet d'une importance considérable car elle peut avoir un impact important sur la concentration totale des métaux dans les eaux de surface, les solutions du sol et les eaux souterraines. Elle affecte donc la mobilité des ETM dans l'environnement. La matière organique peut avoir un double rôle : elle diminue la mobilité des ions métalliques qui se lient à la matière organique particulaire ou l'augmente par complexation avec la matière organique dissoute ou avec la matière organique colloïdale. Il est désormais bien établi que la concentration en ions métalliques libres, qui est importante dans les études de biodisponibilité et de toxicité, est contrôlée par la complexation des ions métalliques par la matière organique naturelle (Trenfield et al., 2011).

### 4.1 Complexation en solution

Dans la majorité des systèmes aquatiques, les composants de la matière organique naturelle (MON), tels que les acides humiques et fulviques, constituent un important réservoir de ligands pour la complexation des métaux (Lenhart et al., 2000). La nature complexe des MON, généralement étudiée via la fraction d'acide humique ou d'acide fulvique qui la compose majoritairement (30 à 60%), complique grandement la description de leurs interactions avec les ions métalliques. Ainsi, la description thermodynamique des processus d'interaction géochimique des MON présente de nombreuses difficultés. Une compréhension plus fondamentale des processus d'interaction des AH / AF peut être obtenue par des études avec des ligands modèles représentant les éléments constitutifs des AH / AF ou avec des substances modèles d'AH/AF spécifiques (Sachs and Bernhard, 2011). Il existe cependant des données sur les complexes métal/SH en solution. Tipping (2002) a détaillé différents sites de complexation des MON. Cet auteur a rapporté la présence de sites de complexation non spécifiques, où les interactions électrostatiques entre les cations chargés positivement et les MON chargés négativement sont responsables de la complexation. Ces sites sont naturellement occupés par des cations majeurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ ). La présence de sites de faible affinité mais très abondants, constitués par les groupes carboxyle et phénol, et enfin, de sites de haute affinité

et très sélectifs, mais beaucoup moins abondants, constitués par des fonctions azotées ou soufrées, a également été rapportée.

Il est établi que les groupes fonctionnels carboxyle et phénol sont ceux qui interviennent principalement dans la complexation des ETM (Pompe et al., 2000). Cependant, Tipping (2002) suggère l'implication de différents sites des MON en fonction des métaux complexés. Ainsi, l'auteur mentionne une plus forte affinité du Pb pour les sites faibles et abondants (carboxyles et phénols), et une plus forte affinité du Cu pour les sites forts et rares (fonctions azotées ou soufrées). Croué et al. (2003) ont également mentionné une contribution non négligeable des fonctions azotées dans la complexation, malgré la faible teneur en azote des échantillons de MON. Selon les auteurs, la grande sélectivité de ces fonctions azotées pourrait leur permettre de jouer un rôle important dans la complexation pour de faibles concentrations en métaux, et donc de faire partie des sites de haute affinité des HS.

Pour les ETM divalents, l'ordre des constantes de stabilité pour les complexes ETM-substances humiques reportés dans la littérature suivent l'ordre général suivant :  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  (Kostic et al., 2011; Logan et al., 1997). Néanmoins, certains auteurs ont trouvé des valeurs de constantes ETM-SH supérieures pour Cu que pour Pb (Gamble et al., 1970; Pandey et al., 2000). Town and Filella (2002) ont collecté les données publiées concernant le Pb et ont insisté sur le fait que les sites forts des substances humiques sont utilisés à de faibles concentrations en métal, alors que les sites faibles contribuent progressivement à la complexation de Pb à de plus fortes concentrations. Il existe cependant un consensus général sur le fait que les constantes métal-substance humique (SH) sont plus élevées pour le Pb et le Cu que pour Cd et Zn. Des études récentes, qui ont porté sur les constantes de stabilité des complexes Ln-SH pour les lanthanides, ont montré des résultats contrastés (Pourret et al., 2007; Sonke and Salters, 2006; Yamamoto et al., 2006, 2005). Sonke et Salters (2006) ont constaté, pour divers AF ou AH, une augmentation régulière des valeurs des constantes de complexation de La à Lu en raison de l'effet de contraction des Ln. Yamamoto et al. (2006) et Pourret et al. (2007) ont rapporté un schéma différent pour la complexation des Ln avec des AH et AF standards, avec des constantes de complexation plus élevées pour les Ln moyens que pour les Ln légers et lourds. De nombreuses études se sont également consacrées à la complexation aqueuse de l'ion uranyle par les AF et AH (cf. paragraphe 6).

En résumé, les MON et les AF/AH, interviennent dans le contrôle de la mobilité des ETM et de l'U dans les eaux naturelles, du fait de leurs fortes propriétés de complexation. On s'attend à ce que, dans les eaux ayant des pH proches de la neutralité, ces ligands soient en forte

compétition avec les ions carbonate pour la complexation aqueuse des ETM, notamment pour les ETM hexavalent et donc, l'U(VI).

## 4.2 Adsorption

Les MON présentent une forte capacité à complexer les métaux et les composés hydrophobes (Pandey et al., 2000; Yang and van den Berg, 2009) mais aussi à s'adsorber à la surface des minéraux (Ochs et al., 1993; Schlautman and Morgan, 1994). La sorption des MON à la surface des minéraux joue un rôle primordial sur les propriétés de surface et les capacités de sorption des oxyhydroxydes de fer, d'aluminium et des argiles présent dans les sols –ou les nanoparticules minérales en suspension dans les eaux-, ainsi que dans la composition et la réactivité chimique des molécules organiques dissoutes dans les eaux de surface.

De nombreux auteurs ont rapporté que les MON possèdent une forte affinité pour les surfaces minérales (Davis, 1982; Evanko and Dzombak, 1998; Feng et al., 2005; Filius et al., 2003; Fu et al., 2005; Ochs et al., 1993; Schlautman and Morgan, 1994; Tipping, 1981), dont elles modifient les propriétés de surface. Les études de Ochs et al. (1993) montrent que l'interaction des MON avec les surfaces minérales peut être de première importance pour la distribution, la composition et le rôle des matières organiques naturelles dissoutes dans les environnements aquatiques. Des expériences réalisées avec deux surfaces minérales modèles différentes, l'une hydrophile (oxyde d'aluminium) et l'autre hydrophobe (mercure), ont révélé que les MON ont une très forte tendance à s'adsorber indifféremment sur l'une ou l'autre des surfaces. Ceci reflète la nature amphiphile des MON, qui, bien que généralement connue, est rarement démontrée directement et probablement pas suffisamment appréciée lors de l'évaluation de leur comportement environnemental. Ces résultats suggèrent que l'adsorption des substances humiques sur des surfaces minérales ainsi que sur des surfaces aquatiques hydrophobes (colloïdes) peut conduire à une immobilisation progressive et sélective de certaines fractions des substances humiques. Les travaux de Schlautman et Morgan (1994) ont permis de proposer différents mécanismes tel que les échanges de ligands à la surface (formation de complexes de sphère interne impliquant les groupes fonctionnels oxygénés des MON et les sites hydroxyle de surface des oxyhydroxydes), les interactions électrostatiques (formation de complexes de sphère externe), les interactions hydrophobes ainsi que la formation complexe de surface polidenté avec un cation métallique multivalent. Sur la base des résultats de ce travail concernant la sorption en milieu contrôlé des MON extraites de la rivière Suwannee sur un minéral modèle (oxyde d'aluminium), les auteurs en concluent que la chimie des solutions à une influence

significative sur la formation et la nature des enrobages (coating) de matière organique sur les surfaces minérales. Les paramètres contrôlant la sorption des MON dans les études de laboratoire sont le pH (qui va directement influencer les charges de surface des minéraux étudiés), la force ionique, et la présence de  $\text{Ca}^{2+}$ . Rapportés à la composition des eaux naturelles, la conductivité (permettant de connaître la force ionique) et les cations bivalents majoritaires ( $\text{Ca}^{2+}$  et, par extension,  $\text{Mg}^{2+}$ ) sont les paramètres clés de la chimie en solutions pour l'adsorption des MON sur les surfaces minérales dans l'environnement (Schlautman and Morgan, 1994).

Il a aussi été largement rapporté que la sorption des métaux à la surface des minéraux est influencée par les substances humiques (Davis, 1984; Davis and Leckie, 1978). De très nombreuses études expérimentales, dont certaines utilisant des techniques spectroscopiques avancées tels que la SLRT ou l'EXAFS, ont montré que l'adsorption de substances humiques favorise la rétention des ETM à pH acide à la surface des minéraux du fait de la formation de complexes de surface ternaires (Allard et al., 1989; Christl and Kretzschmar, 2001; Davis, 1984; Davranche et al., 2004; Fairhurst et al., 1995; Janot et al., 2013; Ledin et al., 1994; Maher et al., 2013; Montavon et al., 2004; Samadfam et al., 1998; Wang et al., 2006; Yang et al., 2013). A faible pH, où l'adsorption de l'uranyle n'est généralement pas favorisée pour des raisons de charge de surface, les groupes fonctionnels associés à la matière organique adsorbée à la surface des minéraux promeut l'adsorption de l'ion uranyle (Zhou and Gu, 2005).

## 5 Fractionnement de sorption des substances humiques

### 5.1 A l'échelle macroscopique

Une étude par chromatographie d'exclusion stérique de (Hur and Schlautman, 2004) sur le fractionnement de l'AH Aldrich lors de sa sorption sur l'hématite et la kaolinite montre un fractionnement de l'AH en taille fortement dépendant du pH : les fractions de hauts poids moléculaires sont préférentiellement sorbées lorsque le pH est supérieur au point de charge nulle (PCN) des minéraux, alors qu'à pH plus acide les fractions de faibles poids moléculaires sont préférentiellement sorbées. De nombreuses études spectroscopiques ont également suggéré que les MON fractionnent au cours de leur rétention aux interfaces minéral-solution, certaines familles de composés étant préférentiellement retenues à la surface des minéraux (Alekseeva and Zolotareva, 2013; Claret et al., 2008; Ghosh et al., 2009; Meier et al., 1999; Reiller et al., 2006; Wang and Xing, 2005; Zhou et al., 2001). Des études réalisées par spectrométrie d'absorption UV-Vis, montrent une sorption préférentielle des fractions les plus aromatiques des MON à la surface des oxydes de fer et d'aluminium (Meier et al., 1999 ; Zhou et al., 2001 ; Reiller et al., 2006 ; Claret et al., 2008). Les études de sorption des AH sur la kaolinite et la montmorillonite par spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse et RMN (Wang et Xing, 2005 ; Ghosh et al., 2009), mettent en évidence des comportements différents de ceux observés sur les oxydes. Les résultats indiquent que les composés aliphatiques sont sorbés préférentiellement à la surface de ces minéraux argileux, avec un enrichissement de la solution en composés plus aromatiques. Toutes ces études mettent en avant un comportement différent des MON lors de leur sorption selon le type de surface minérale considéré (oxyde métallique, argile, etc.).

### 5.2 A l'échelle moléculaire

Reiller et al. (2006), dans un travail pionnier, ont suggéré que le fractionnement de sorption des MON s'opère à l'échelle moléculaire. Les travaux de Galindo et Del Nero (Galindo and Del Nero, 2015, 2014), et (Fleury et al., 2017a, 2017b) montrent que des AF d'origines et de compositions différentes extraits de la MON suivent un schéma de fractionnement similaire à la surface d'un même minéral, tandis que la nature (oxyde versus argile) et les propriétés de surface des minéraux déterminent en grande partie le schéma de fractionnement. Les données

ESI-FTMS obtenues pour la sorption des molécules constitutives d'AF sur la kaolinite ont mis en évidence une très faible sélectivité de la surface minérale, et ont montré que la formation de liaisons hydrogène entre molécules des AFs et les nombreux sites de faible affinité (aluminol/silanol) situés sur les plans basaux des particules d'argile est le principal mécanisme de sorption. En raison de la prédominance d'un tel mécanisme faible et peu sélectif, la sorption des molécules aliphatiques et aromatiques non-condensées (ANC) comportant de nombreuses fonctionnalités oxygénées est limitée à  $\text{pH} \geq 5$ , en raison d'une compétition efficace de l'Al dissous pour leur coordination. En revanche, un fort fractionnement à l'échelle moléculaire des AF a été observé lors de leur sorption sur l'hématite et l'alumine, menant à la rétention préférentielle des composés aromatiques condensés (AC) et des composés les plus oxygénés parmi les aliphatiques et les ANC. Le degré de sorption des ANC et des aliphatiques est fortement corrélé avec l'acidité moléculaire, ce qui met en évidence que l'affinité d'une molécule d'AF pour l'hématite / l'alumine augmente avec l'acidité moléculaire. En revanche, la sorption des AC les plus hydrophobes est gouvernée par l'hydrophobicité des molécules. La sorption de ces composés est probablement due à des interactions entre les groupements hydrophobes des AC en solution et les parties hydrophobes de composés acides et ayant une forte affinité pour la surface qui forment une première couche de molécules sorbées à la surface de l'oxyde. L'influence de ce fractionnement de sorption des AF et AH à l'échelle moléculaire sur la mobilité des ETM, et en particulier de l'U(VI), reste encore à explorer.

### 5.3 En présence de colloïdes

Les colloïdes sont des matériaux dont les dimensions sont comprises entre 1 nm et  $1\mu\text{m}$  et qui peuvent avoir de très grandes surfaces spécifiques (figure 12). Il est d'usage, dans les eaux naturelles, que les solides en suspension soient séparés par filtration sur membrane de  $0,45\mu\text{m}$  de porosité. La matière qui passe à travers ces filtres est conventionnellement appelée « matière dissoute » par opposition aux « matières en suspension » retenues. Cependant, cette fraction contient généralement des colloïdes insolubles hydrophiles et hydrophobes, qui peuvent, dans certaines circonstances, représenter la majeure partie d'un élément ou d'une espèce chimique dit "dissous" ( $< 0,45\mu\text{m}$ ) (Tipping, 2002). Par exemple, lorsqu'il est fraîchement néo-formé par précipitation, l'oxyhydroxyde de fer / ferrihydrite existe sous forme de particules approximativement sphériques d'un diamètre d'environ 5 nm, avec une surface spécifique d'environ  $600\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  (Dzombak and Morel, 1990). Selon Tipping (2002), les dispersions

colloïdales dans l'eau sont considérées comme étant soit hydrophobes (matériau insoluble finement divisé), soit hydrophiles (principalement des macromolécules dissoutes).

Buffle et al. (1998) ont étudié les interactions entre les particules colloïdales dans les eaux naturelles. Ces auteurs ont considéré que les systèmes aquatiques comprennent trois types de composants colloïdaux : des colloïdes inorganiques compacts (IC), de grands biopolymères formant des structures fibrillaires rigides (RB) et des MON, principalement des composés de type fulvique (AF) ou des matières organiques réfractaires aquagéniques (AROM). Les auteurs ont également étudié les principaux agrégats formés dans ce système à quatre composantes. Une suspension ne contenant qu'un seul des composants (IC, AF, AROM, RB) est stable pendant de longues périodes, même en cas d'homo-agrégation. Par exemple, des semaines ou des mois sont souvent nécessaires pour que AF ou IC atteignent des tailles d'agrégats suffisamment grandes pour permettre la sédimentation. Bien que toutes les interactions dépendent de la physicochimie du milieu, les interactions IC-AF et RB-AF n'entraînent généralement pas de déstabilisation, tandis que les interactions IC-RB (ou IC-RB-AF) peuvent favoriser l'agrégation. (Buffle et al., 1998).

En résumé, les colloïdes naturels consistent en de nombreuses phases minérales (argiles, oxyde fer ou manganèse, ferrihydrite). Ces colloïdes minéraux ont donc potentiellement un rôle important dans l'adsorption et le transport de l'U(VI) par les eaux naturelles, s'ils restent stables et dispersés en solution. Des colloïdes de MON de très petite taille –qui ont de nombreuses fonctionnalités oxygénées- sont également susceptibles d'être des vecteurs de la dissémination de l'uranium(VI) dans les eaux. Par exemple, Kaplan et al. (1994) ont montré que les actinides (dont l'uranium) voyaient leur transport facilité par des colloïdes dans un panache acide des eaux de la Savannah river. Les rôles respectifs des colloïdes minéraux et des colloïdes de MON sur la mobilité de U(VI) dans les eaux naturelles, et / ou celui des interactions matière organiques dissoutes – colloïdes minéraux, restent cependant largement à explorer.

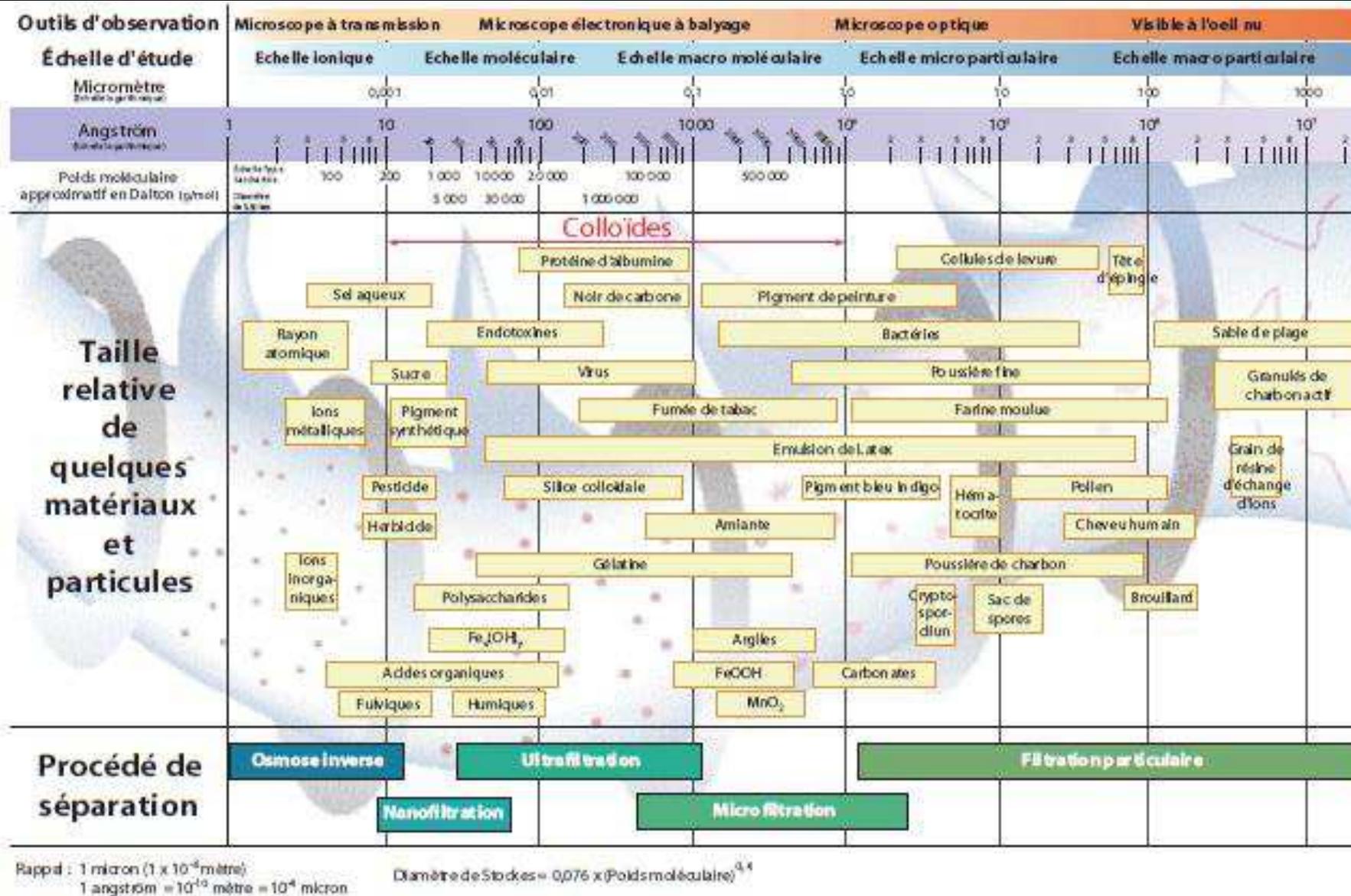


Figure 12 : Taille relative de quelques matériaux et particules. (Durin, 2006)

Chapitre III : Influence de la MON sur la  
rétention / migration de l'U dans les  
continuums sols-eaux et zones humides

Des études sur les sols, les tourbières et les zones humides ont révélé une association intime entre l'U, la MO et / ou les oxyhydroxydes de fer. Par exemple, Regenspurg et al. (2010) se sont interrogés sur la provenance et les processus d'accumulation de l'uranium des sols de la vallée alpine de la Dischma (Grisons, Suisse) qui contiennent des concentrations très élevées d'U (jusqu'à 4000 ppm). Des études XANES, EXAFS et spectrométrie gamma ont conclu à l'existence d'un lien direct entre l'uranium et la matière organique du sol, l'espèce contributrice pouvant être un complexe organophosphoré/silice. Li et al. (2014) et Kaplan et al. (2016) ont quant à eux mené leurs études sur le site de Savannah River. Les premiers auteurs ont constaté que l'uranium était fortement retenu par les sédiments des zones humides dans des conditions oxydantes, contrairement à ce qui était observé pour d'autres sédiments similaires mais beaucoup plus pauvres en matière organique. Les auteurs ont conclu que l'uranium était fortement lié aux sédiments des zones humides, non seulement dans des conditions réductrices par précipitation, mais aussi dans des conditions oxydantes par liaison MON-uranium. Kaplan et al. (2016) ont observé, par spectroscopie Mössbauer, que le sol de la rhizosphère était fortement enrichi en nanogoethite, en nanoparticules de type ferrihydrite et en hématite. La tomographie à rayons X et diverses techniques de microscopie ont montré que les biofilms racinaires avaient une épaisseur de quelques microns et étaient constitués de nanoparticules de Fe hautement orientées, ce qui suggère que les racines ont participé à la création des conditions biogéochimiques propices à la formation des nanoparticules. La spectroscopie d'absorption d'ions XAS a par ailleurs montré qu'une majorité de l'U dans le sol de la zone humide était dans l'état d'oxydation +6 et n'était pas bien corrélée spatialement aux concentrations de Fe mais l'U était enrichi sur les biofilms racinaires en présence de phosphate. Vodyanitskii et al. (2019) réalisent un travail de revue sur un ensemble de tourbières et en concluent que les accumulations d'uranium dans les tourbières est dû à la bioréduction de l'U(VI) contrôlée par plusieurs facteurs géochimiques : la composition de la matière organique des sols, le potentiel redox et la capacité des ions uranyle à former des complexes avec des ligands organiques. Selon la nature de l'enrichissement en uranium, les auteurs ont subdivisé les tourbières en deux groupes : celles enrichies en uranium transporté par le sol et les eaux souterraines provenant de sources périphériques et celles enrichies en uranium provenant de roches uranifères sous-jacentes. Par ailleurs, Stetten et al. (2018) ont identifié l'existence d'espèces mononucléaires d'U(IV) et U(VI) associées à la MON qui contrôlent la rétention mais aussi la mobilisation de l'U à l'aval d'un ancien site minier ; le degré d'oxydation étant tributaire des niveaux de la nappe. Ces études mettent en avant le rôle complexe des MO dans les transferts de l'U dans les systèmes eau-sol des zones humides ou tourbières. Des études supplémentaires restent nécessaires pour élucider les rôles des complexations de l'uranyle avec la MO dissoute et la MO sorbée sur des

---

(nano)minéraux sur la mobilité de l'U(VI) dans les eaux naturelles, ainsi que la nature exacte des complexes formés aux interfaces (nano)minéral-solution.

## PARTIE II

Etude du lien entre mobilité de l'uranium  
et les matières organiques des eaux de Rophin

# Introduction

Parmi les radionucléides naturels, l'uranium (U) présente un intérêt particulier en raison de ses fortes concentrations dans les sols organiques et les zones humides, de sa chimie environnementale complexe et de sa mobilité potentiellement élevée dans les systèmes géochimiques oxydés où il se trouve dans l'état d'oxydation hexavalent sous la forme de l'ion libre uranyle,  $\text{UO}_2^{2+}$ . Lorsqu'il est présent dans les eaux, l'uranyle est impliqué dans une variété de processus biotiques et abiotiques. Il est redistribué entre les phases aqueuse, minérale et colloïdale en fonction de sa capacité à former des espèces stables avec les ligands (in)organiques et biologiques distribués dans/sur ces phases des biotopes terrestres et aquatiques. La rétention / labilité de l'U(VI) dans le sol, sa mobilité dans les eaux de surface et sa biodisponibilité pour les organismes vivants dépendent de paramètres physico-chimiques tels que le pH, l'Eh, les concentrations en ligands, ainsi que de la nature, de la stabilité et de la structure des espèces d'uranyle formées, c'est-à-dire de sa spéciation.

Des études en laboratoire ont depuis longtemps établi que les ions hydroxydes, les ions carbonates et la matière organique naturelle (MON) contrôlent le comportement de l'uranyle dans les systèmes aquatiques. Il a été démontré que l'uranyle forme une série de produits d'hydrolyse en solution (Choppin, 1989; Fuger, 1992) et sa solubilité devait être élevée si elle est contrôlée par des minéraux d'hydroxyde d'uranyle comme la (méta)schoepite (Gorman-Lewis et al., 2008; Jang et al., 2006). Dans les solutions aqueuses équilibrées par le  $\text{CO}_2$  atmosphérique, l'uranyle existe à des pH presque neutres et basiques sous forme de complexes stables de carbonate d'uranyle (Choppin, 1989; Fuger, 1992; Sergeyeva et al., 1994) qui augmentent sa solubilité. L'uranyle forme également des complexes stables avec d'autres anions inorganiques comme le phosphate et le silicate (Choppin, 1989; Sergeyeva et al., 1994), ce qui tend à réduire sa solubilité en raison de la formation de minéraux de U(VI)-phosphatés comme la (méta)autunite (Gorman-Lewis et al., 2009) et de U(VI)-silicatés comme la coffinite (Goldhaber et al., 1987). Enfin, on s'attend à ce que l'uranyle forme des complexes très stables avec une variété de ligands organiques dissous, des simples acides di- ou tri-carboxyliques (Bartusek, 1967; Bhat and Krishnamurthy, 1964; Khairy et al., 1996) aux composants organiques complexes de la MON comme les acides humiques, AH, et les acides fulviques, AF (Kumar et al., 2015; Lenhart et al., 2000; Pompe et al., 2000; Sachs and Bernhard, 2011; Schmeide et al., 2003; Maher et al., 2013), qui sont omniprésents dans les environnements forestiers.

Plusieurs études de terrain ont également signalé que la mobilité de l'U(VI) dans les cours d'eau et les eaux souterraines est renforcée par la formation de complexes carbonate et humate/fulvate

d'uranyle (Mikutta et al., 2016; Santschi et al., 2017; Zielinski and Meier, 1988). La forte capacité de l'uranyle à se lier aux matières organiques dissoutes (MOD) a été attribuée à sa très grande affinité pour les groupes carboxyles et les groupes phénoliques présents dans les composés des MOD (Kirishima and Sato, 2014). Les mécanismes précis qui sont impliqués sont cependant encore mal compris car les MOD sont des mélanges très complexes de molécules organiques. Récemment, Novotnik et al. (2018) ont rapporté une identification moléculaire des MOD liant l' $\text{UO}_2$  dans les eaux interstitielles de sédiments lacustres contaminés par l'U et ont souligné la pertinence des molécules aliphatiques des MOD contenant des groupes carboxyles dans la complexation et la mobilité de l'uranium. Bien que la relation entre la spéciation de l'uranium et sa biodisponibilité soit complexe, il existe des preuves raisonnables indiquant que l' $\text{UO}_2^{2+}$  et l' $[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$  sont les principales formes d'U(VI) disponibles pour les organismes (Markich, 2002), plutôt que l'uranium lié dans des complexes forts (par exemple, fulvate d'uranyle) ou adsorbé sur des matières colloïdales et/ou particulaires. Si les complexes de l'U(VI) avec des ligands inorganiques (par exemple, carbonate ou phosphate) et la matière organique naturelle réduisent apparemment la biodisponibilité de l'uranium, ils sont susceptibles d'augmenter sa mobilité dans les eaux de surfaces.

Les acides organiques complexes, comme les AH et AF, sont décrits comme des assemblages supramoléculaires de milliers de polycarboxylates, qui sont liés entre eux par des interactions faibles et qui présentent une grande variété dans leur composition, leurs propriétés (hydrophobie, acidité, aromaticité...), et leur réactivité chimique (type et nombre de fonctionnalités...) (Piccolo et al., 2000; Planque et al., 2001). Récemment, plusieurs articles ont rapporté une caractérisation moléculaire des MOD par des techniques avancées de spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  (Pautler et al., 2011) ou de spectrométrie de masse (D'Andrilli et al., 2013; DiDonato et al., 2016; Kujawinski et al., 2002; Mopper et al., 2007; Sleighter and Hatcher, 2007) et une première description moléculaire de l'association  $\text{UO}_2$ -MOD dans les eaux interstitielles des sédiments lacustres (Novotnik et al., 2018) a pu être établie. Cependant la spéciation uranyle-organique d'un système aquatique reste à explorer et son effet sur la mobilité de l'uranium (VI) doit être clarifié.

Dans cette partie, le lien entre la mobilité de l'uranium et les matières organiques naturelles des eaux de Rophin est étudié, en mettant en regard les concentrations en uranium des échantillons d'eaux de surface prélevées sur le site de Rophin et des résultats détaillés des études spectroscopiques et spectrométriques (moléculaires) des matières organiques extraites de ces eaux de surfaces. Des analyses chimiques en éléments majeurs et en éléments traces des eaux du Gourgeat, -le cours d'eau drainant le bassin versant de Rophin-, ont été réalisées pour

## Introduction

---

l'ensemble des échantillons recueillis lors des campagnes de prélèvements effectuées en 2017-2019, en hiver et au printemps, afin d'obtenir une image précise des variations saisonnières et spatiales de la composition et de la teneur en uranium des eaux. Des analyses des matières organiques naturelles par des techniques de spectrométrie UV-Vis, de spectrométrie fluorimétrique synchrone et de spectrométrie de masse à haute résolution (ESI-FTMS) ont permis de déterminer, de l'échelle macroscopique à l'échelle moléculaire, la distribution spatiale et saisonnière des molécules constitutives des matières organiques naturelles. Les résultats obtenus permettent de mieux comprendre les cycles couplés des matières organiques naturelles et de l'uranium et les variations spatiales et saisonnières observées sur le site de Rophin.

# CHAPITRE I : L'ancienne mine de Rophin

## 1 Introduction au CHAPITRE I

Ce chapitre présente de manière détaillée le site d'étude de l'ancienne mine d'uranium de Roffin de la concession de Lachaux dans le département du Puy-de-Dôme (63) dans la région Auvergne-Rhône-Alpes. Dans un premier temps, le site d'étude est décrit sous ses aspects géologiques, climatiques et hydrologiques par la définition du bassin versant considéré. Dans un second temps, seront abordés les aspects historiques de l'exploitation minière, de la découverte des filons jusqu'à la réhabilitation du site. Un dernier point concerne la mise en place et les premières mesures de surveillance et études publiées du site.

## 2. Le site de Rophin

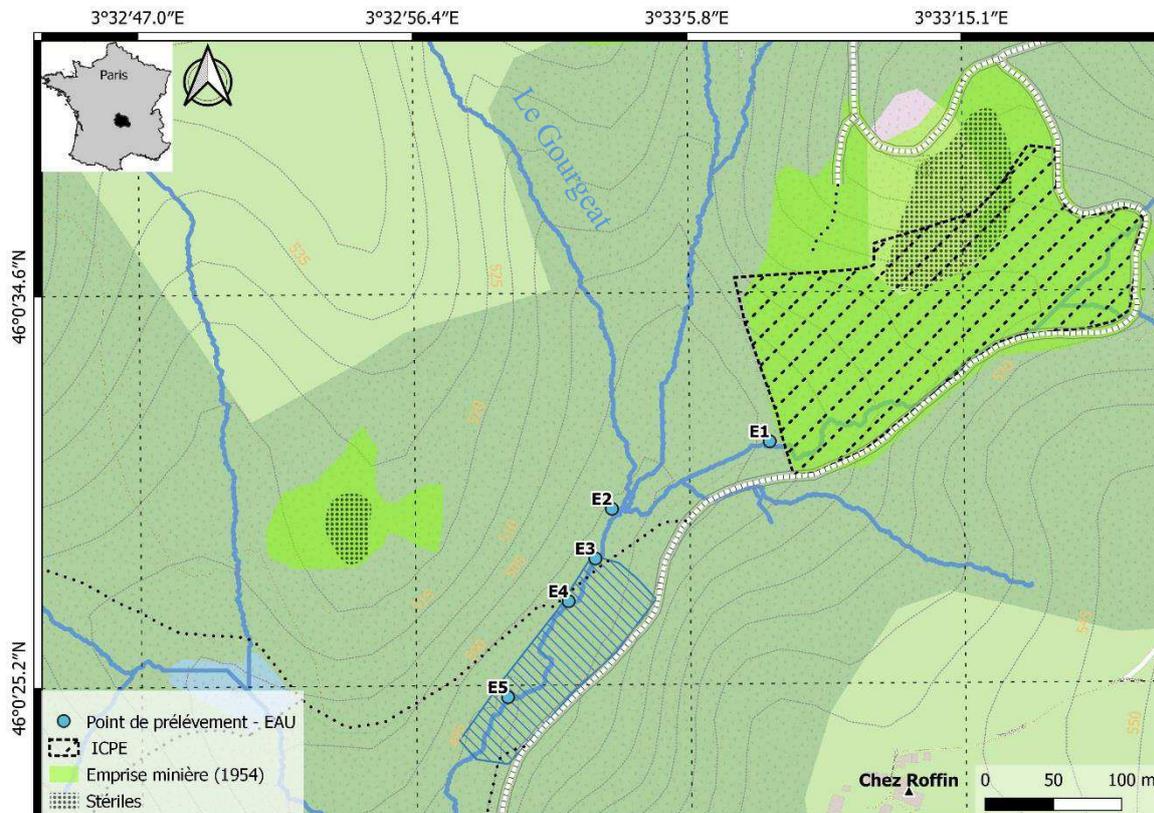


Figure 12 : Carte IGN du site d'étude de l'ancienne mine d'uranium de Rophin au 1/5000. Le secteur hachuré en bleu représente la zone humide en aval du bassin versant.

L'ancienne mine d'uranium de Rophin est située à cheval sur les bans des communes de Lachaux et de Ris au nord-est du département du Puy-de-Dôme (63) en région Auvergne-Rhône-Alpes (46°00'30.1"N 3°33'08.0"E) à une altitude de 535m au-dessus du niveau de la mer. Le paysage environnant est vallonné et est constitué de forêts et de prairies.

## 2.1 Description du site

### 2.1.1 Contexte géologique

Le contexte géologique du puy-de Dôme s'inscrit dans l'histoire géologique du massif central (Saint-Martin, 2009), qui peut être divisée en quatre phases essentielles.

A l'ère primaire (du cambrien au permien -600 à -245 millions d'années), la collision des plaques continentales européenne et africaine donne naissance à la chaîne Hercynienne. La formation, vers -350 Ma, de grands systèmes de failles provoque l'effondrement de l'ensemble des terrains métamorphiques et favorise la mise en place des granites du Limousin.

L'ère secondaire (du trias au crétacé -245 à -65 millions d'années) voit l'érosion transformer le Massif Central en un vaste plateau progressivement envahi par la mer. Des argiles et calcaires s'empilent sur le socle granitique.

A l'ère tertiaire (du paléogène au néogène -65 à -2 millions d'années), de grandes failles se forment suite à un nouveau soulèvement général accompagnant la genèse des Alpes (-35 Ma), compartimentant le Massif Central. Après l'effondrement entre ces failles, de vastes en relief dominant : les Monts du Forez et du Livradois. Le volcanisme auvergnat débute vers -25 Ma, avec la formation des volcans du Cantal, du Cézallier, du Mont Dore-Sancy et de l'ensemble Devès Velay.

L'ère quaternaire (à partir de -2 millions d'années) voit apparaître des glaciers sur les Monts Dore et de l'Artense, érodant ces reliefs et provoquant l'apparition de dépôts morainiques en altitude ainsi que d'alluvions dans les vallées. Une seconde période volcanique (le phréatomagmatisme de Limagne), provoque la formation des maars de Saint-Hyppolite et de Clermont-Ferrand (-90 000 ans environ). Puis, les volcans de la chaîne des Puys apparaissent entre -35 000 et -6 000 ans.

Les principales traces uranifères du Puy-de-Dôme se sont développées au sein des batholites granitiques du Forez (granite à biotite riche en fer) fréquemment recoupées par des filons de microgranite dans le secteur de Lachaux. Les minéralisations du gisement de Lachaux se présentent dans des filons de quartz/silice sous forme de tobernite (phosphate hydraté naturel d'uranium et de cuivre), d'autunite (phosphate hydraté d'uranyle et de calcium) et de parsonite (phosphate hydraté d'uranyle et de plomb,  $[Pb_2(UO_2)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O]$ ) spécifique au secteur de Rophin ("Carte géologique simplifiée du Puy," n.d.; Geffroy and Sarcia, 1955).

## 2.1.2 Contexte climatique

Sur les plaines du Centre et l'Est de la région Auvergne-Rhône-Alpes, le climat est sous influence continentale caractérisée par des précipitations relativement modestes, généralement moins de 900 mm/an, voire moins de 600 mm/an sur les bassins intérieurs à l'abri des lignes de reliefs et une amplitude annuelle des extrêmes de températures comprises entre -12 et 39 °C pour une variation moyenne de 1 à 23 °C.

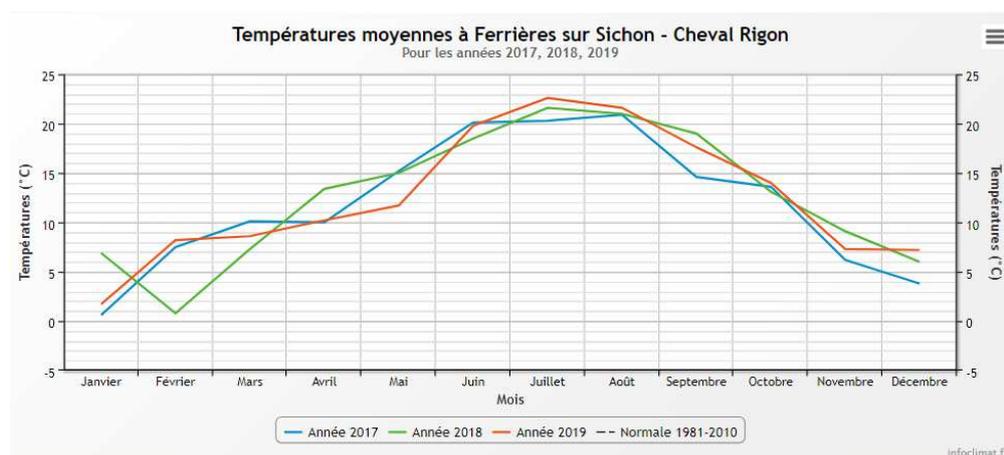


Figure 13 : Température moyenne mensuelle relevées à Ferrière-sur-Sichon (586M – 10 KM est-nord-est du site de Lachaux) <https://www.infoclimat.fr/climatologie-mensuelle/ferrieres-sur-sichon-cheval-rigon.html>

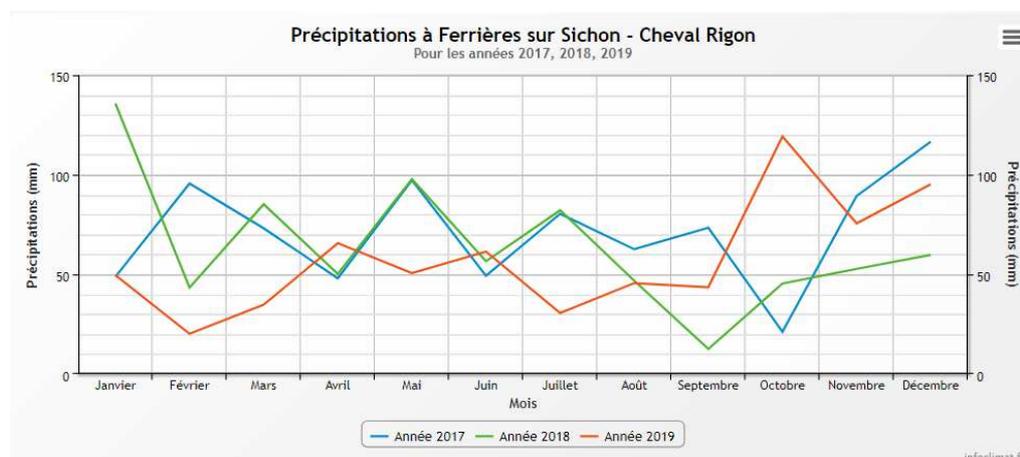


Figure 14 : Précipitations moyenne mensuelle relevées à Ferrière sur Sichon (586M – 10 KM est-nord-est du site de Lachaux) <https://www.infoclimat.fr/climatologie-mensuelle/ferrieres-sur-sichon-cheval-rigon.html>

## 2.1.3 Bassin versant

Le petit bassin versant du ru Le Gourgeat a une superficie de 1.4 km<sup>2</sup> et il est entaillé dans un plateau (lieu-dit « Chez Roffin »). A l'amont Nord-Est, la ligne de crête est à près de 600 m au Reix de Gras. Le versant supérieur est coupé par la D43 entre 560 et 470 m ; la partie amont du

bassin est orientée à l'Ouest-sud-ouest (N 250). En aval le Gourgeat traverse une zone humide (représentée par le hachurage bleu sur la carte) d'environ 130m de long sur 50m de large entre 495 et 500 m d'altitude. En sortie de bassin versant considéré, le cours du Gourgeat s'incurve vers le sud avec un tracé en baïonnette et il rejoint le ruisseau du Terrasson vers 440 m d'altitude. Les cours d'eau récepteurs principaux identifiés sont le Vauziron et enfin la Dore. Le site présente un relief vallonné, le paysage environnant est constitué de forêts mixte (feuillus et conifères) et de prairies de pâturage.

### 2.2 Aspects historiques et miniers

La concession de Lachaux est située dans le parc Naturel Régional Livradois Forez, en bordure de la montagne Bourbonnaise. Les plateaux du Livradois et du Forez sont séparés par la vallée de la Dore, ils sont délimités à l'Ouest par la vallée de l'Allier, et à l'Est par celle de la Loire. Ces plateaux sont à une altitude comprise entre 500 et 1200 m. Le site de l'ancienne mine d'extraction d'uranium de Rophin se situe sur le plateau du Forez. Les premières activités minières enregistrées sur le site de Rophin remonteraient à 1924 avec la découverte d'un gisement de radium (Guiollard et al., 2002; Martin et al., 2020).

Ancien site d'exploitation du minerai d'uranium, le site minier de Rophin d'une superficie de 2,70 hectares a connu des travaux miniers souterrains, l'exploitation d'une usine de traitement de minerais uranifères et il possède un stockage de résidus de traitement et de stériles miniers. La zone de stockage des stériles et des résidus est aujourd'hui référencée zone ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement) par arrêté préfectoral n°4631 du 30/10/1985 et soumis à obligation de suivi.

#### 2.2.1 Mine d'uranium

A partir de 1946, une concession de prospection et d'exploitation minière est accordée au commissariat à l'énergie atomique (CEA) qui entreprend des sondages d'explorations. Le site semblant prometteur, l'extraction du minerai a été réalisée par travaux miniers souterrains (Lenoble and Gangloff, 1958). L'ouvrage minier est constitué d'un puit, de 4 travers bancs, de 2 descenderies et de 2 montages soit au total 560m de galeries et descenderies (figure 15) (annexes 1 et 2). Ces installations ont permis d'extraire 2000T de minerai et pseudo-minerai durant la période d'exploitation de 1948 à 1952. La teneur moyenne en uranium des minerais est estimée à 0.2%. Au total les rapports de l'époque indiquent qu'il y a été produit environ 400T d'uranium (Himeur and Andres, 2010). La mine, déclarée non rentable, est fermée dès 1952.

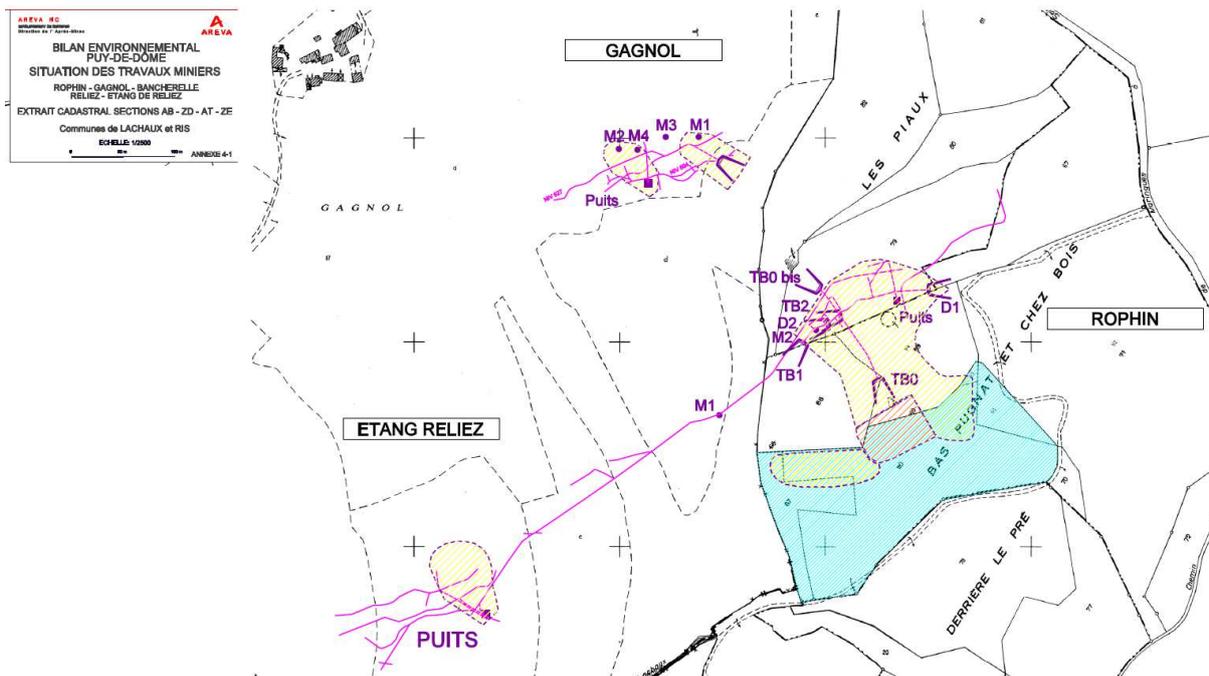


Figure 15 : Implantation de la structure mine de Rophin sur la concession de Lachaux (1 puits, 4 travers-bancs (TB0, TB0bis, TB1 et TB2), 2 descenderies (D1 et D2) et 2 montages (M1 et M2)

### 2.2.2 Laverie

La première laverie mécanique de la mine Rophin a été implantée en 1948 sur le carreau minier. Elle avait pour objectif de concentrer les minerais d'uranium issus des travaux miniers avant leur envoi pour traitement à l'usine CEA du Bouchet. A l'origine (1948 à 1949) elle est composée d'un circuit de traitement gravimétrique du minerai et d'une table à secousses (annexe 3). De 1949 à 1951 on y ajoute des concasseurs, des broyeurs, une unité de tamisage, et 4 tables à secousses. Enfin de 1952 à 1957, malgré l'arrêt d'exploitation de la mine de Roffin, elle est améliorée d'un circuit de flottation pour traiter l'ensemble des minerais de la zone de Lachaux (mine de Gagnol 1949-1953, mine Etang du Reliez 1951-1953, mine Reliez 1949-1952 et mine Bancherelle 1952-1954). En 1955 un prototype de laverie chimique a été testé pour la première fois en France et il a fonctionné de juillet à novembre 1950. Ce pilote avait pour objectif de traiter par attaque sous pression au carbonate-bicarbonate de sodium (Mouret and Sartorius, 1958) des minerais provenant des concessions de Lachaux et Grury (environ 90 t de minerais au total). Les essais n'ayant pas donné satisfaction, l'installation a été arrêtée seulement 5 mois après sa mise en service. L'installation de laverie mécanique est arrêtée en 1957, démantelée puis réutilisée en partie dans l'usine des Bois-Noirs. Les résidus de traitement de la laverie, soient environ 30 000 t, sont stockés à proximité de l'usine. Un barrage-réservoir

avait également été réalisé lors du fonctionnement de la laverie à 2 km en aval du site. Il était alimenté par le ruisseau le Gourgeat et le ruisseau le Terrasson. Il est constitué d'une digue en béton d'une longueur de 10 m sur une hauteur de 6 m. Il comporte un déversoir en béton de 2 m de large selon la fiche chantier AREVA 504B de 2010) (annexe 1).

### 2.2.3 Stockage des stériles et résidus de laverie

Le stockage de résidus se situe sur l'ancien carreau de la mine de Rophin. Il est composé de 30000 tonnes de stériles et une partie des résidus de traitement de minerais locaux de la laverie mécanique. Le site est entièrement recouvert d'une végétation dense composée de feuillus et de résineux. Une piste intérieure a été créée et entoure l'ICPE. Un grillage de 2 m de hauteur clôture tout le périmètre de site. Des panneaux de signalisation sont posés au niveau des zones d'accès principales selon la fiche chantier AREVA 504C de 2010) (annexe 1).

### 2.2.4 Réhabilitation du site

Après l'arrêt des diverses activités du site (mine et laverie), un certain nombre de mesures ont été prises pour réduire l'impact environnemental des opérations minières (figure 16). En 1959, la majorité des installations de l'usine de traitement ont été retirées du site. De 1981 à 1985, les résidus ont été recouverts de terre végétale, des tranchées ont été comblées et des tuyaux de drainage ont été installés afin de limiter à la fois l'écoulement de l'eau à travers les résidus stockés et l'exhalation de radon. En 2002, le reste des anciennes installations a été démantelé et stocké sur le site; des tuyaux de drainage souterrains supplémentaires ont été installés, et le site de stockage a été nivelé et recouvert d'une couche de terre végétale. Enfin, en juillet 2010, la clôture du site de Rophin a été intégralement reprise autour du stockage de résidus de traitement. Un grillage de 2 m de hauteur a été mis en place, ainsi qu'une piste permettant l'entretien du périmètre. La mise en place d'un affichage réglementaire au niveau des accès au site ICPE de Rophin clôture les actions de réhabilitation du site. (Himeur and Andres, 2010; Martin et al., 2020).

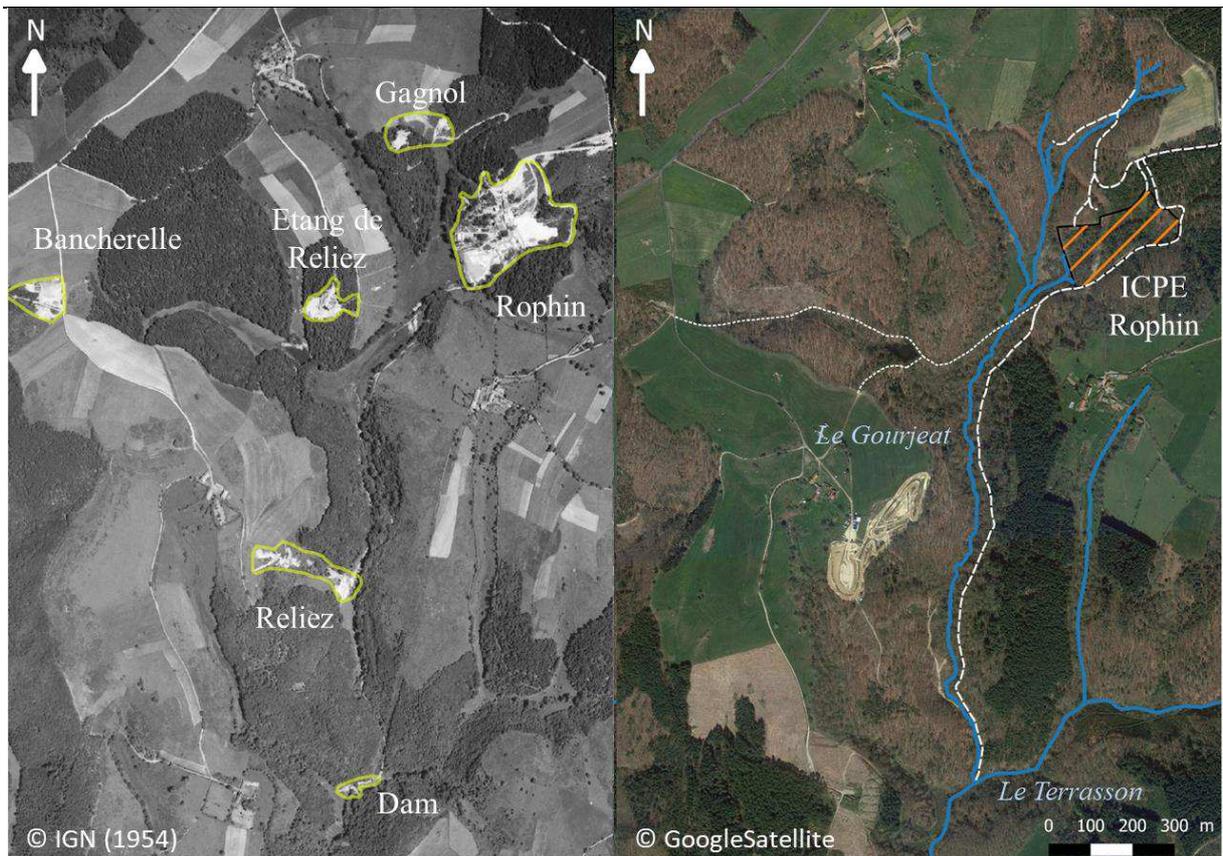


Figure 16 : Vue d'ensemble de la concession minière de Lachaux en 1954 et 2016 avec les différents sites d'extraction du minerai à proximité de la mine de Rophin et le barrage (Dam) sur le cours d'eau du Terrasson (Martin et al., 2020).

### 3. Suivi et premières études du site de Rophin



Figure 17 : Vue panoramique au Sud-Ouest du site réaménagé en 2010 <http://www.auvergne-rhone-alpes.developpement-durable.gouv.fr>

Au total le dépôt stocké dans la zone ICPE contient 2500 m<sup>3</sup> de stériles miniers et de résidu de laverie (annexe 4). Dans la partie Nord-Ouest du site on note la présence de produits radio-marqués provenant de la mine de Bancherelle. Lors des bilans environnementaux (2010 et 2011) (Himeur, 2010; Himeur and Andres, 2011), les mesures d'activité réalisées dans la zone ICPE par AREVA à proximité des dépôts de stériles (partie Nord-Ouest du site ICPE, soit 200m<sup>2</sup>) étaient pour certaines largement supérieures aux valeurs relevées dans le milieu naturel. Aujourd'hui, le site de stockage est recouvert d'un sol végétalisé et une végétation forestière mixte se développant au sommet du terril de stockage des déchets miniers (Martin et al., 2020). De plus la zone ICPE clôturée (figure 17) en amont émet des eaux de ruissellement avec un point de rejet identifié. Ces eaux proviennent de l'infiltration dans les remblais et stériles de la zone classée et réapparaissent sous forme d'un drain se déversant dans un chenal d'aménagé vers le Gourgeat avec un faible débit (Annexe 6).

En 2013, le site de Rophin était couvert d'une obligation réglementaire de surveillance. Le dépôt de résidus est classé en tant qu'ICPE (rubrique 1735 par AP du 30/10/ 1985). En application de l'arrêté préfectoral du 30-10-85, des mesures et analyses sont faites régulièrement par la ORANO (anciennement COGEMA, puis AREVA) au sein de la zone ICPE. Actuellement il n'existe que deux rapports de bilan annuel en accès public sur le site de la DREAL Auvergne-Rhône-Alpes <http://www.auvergne-rhone-alpes.developpement-durable.gouv.fr/puy-de-dome-63-r3633.html> (bilan annuel 2010-2011).

## CHAPITRE I : L'ancienne mine de Rophin

La présence d'une zone humide contaminée en RN et ETM, situé en aval de l'ancien carreau minier, inexploité depuis plus de quarante ans (classé zone ICPE), la végétation se développant sur les résidus miniers, le ruisseau le Gourgeat, alimenté par des eaux de la zone ICPE font de ce site de l'ancienne exploitation minière de Rophin un terrain d'études de choix depuis 2014 dans le cadre de la ZATU (Zone Atelier Territoires Uranifères) pour y mener des investigations scientifiques multidisciplinaires.

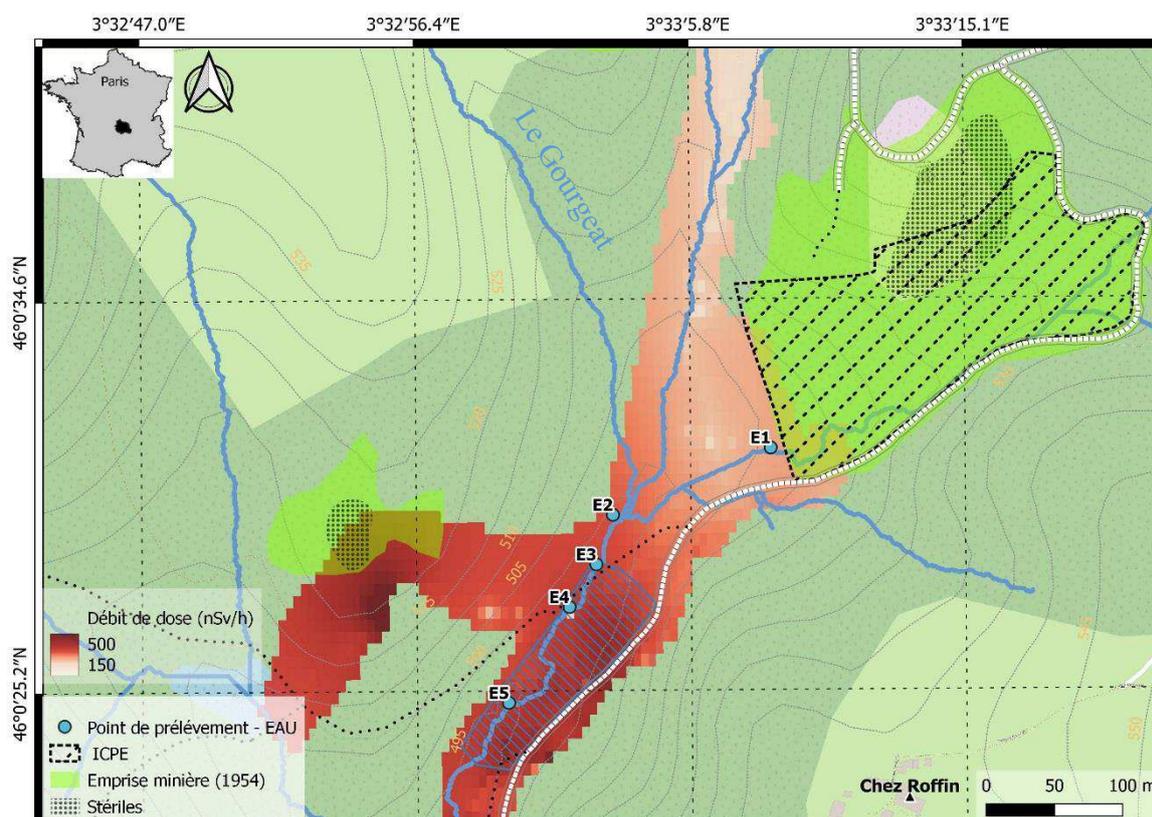


Figure 18 : Carte des relevés des débits de dose mesurés à 1m du sol

Une première étude pluridisciplinaire réalisée entre 2014 et 2020 présente les résultats sur les marques d'activité anthropique liées aux anciennes activités minières d'uranium à proximité du site de stockage de résidus de Rophin (Martin et al., 2020). Des mesures de débit de doses sur la zone humide située en aval du site de Rophin ont révélé des niveaux atteignant jusqu'à 1050 nSv.h-1 (figure 18). Des concentrations en U allant jusqu'à 1855 mg.kg-1 ont été mesurées dans des prélèvements de sol extraits dans la zone humide. L'uranium semblant être associé à la présence d'une couche de sol limoneux blanchâtre située sous une couche de terre végétale organique, et les données suggèrent que l'uranium a été initialement transporté sous forme de particules minérales. Une étude précédente portant sur un profil de sol collecté dans la zone humide de Rophin a révélé l'existence d'un horizon argileux de subsurface enrichi en U (un " hotspot " avec une concentration en U supérieure à 1000 ppm), hérité des activités minières

passées. Cet horizon argileux a été formé par la sédimentation de particules de matériaux riches en U, qui ont été transportées sous forme de suspension dans les eaux rejetées par les bassins de décantation des mines dans le cours d'eau lors des inondations (Martin et al., 2020). Une étude récente a d'ailleurs montré que les sols les plus superficiels du bassin versant du Rophin sont plus riches en U en aval qu'en amont (Del Nero and Montavon, 2021). Les auteurs ont indiqué une migration de l'U à l'échelle du bassin versant. L'U a été mobilisé par les solutions qui percolent dans les sols bien drainés et riches en matières organiques en amont et a été transporté - probablement sous la forme d'espèces métallo-organiques - vers les sols mal drainés en aval dans lesquels il a été piégé par sorption sur des smectites riches en fer et des oxyhydroxides de fer de petite taille. Le travail de thèse de Mr Loni (Loni, 2019) sur la dendroanalyse a permis de corréler les émissions d'uranium du site de Rophin avec l'historique de l'exploitation de la mine en utilisant les cernes des chênes comme bio indicateur approprié indiquant de fortes modifications dans les concentrations d'uranium bio disponible. Deux périodes de l'assimilation de l'uranium ont pu être relevées, la première correspond à la période d'activité minières (1949-1957), la seconde coïncide avec les travaux de réhabilitation de la zone ICPE (2002-2011). Ces activités anthropiques semblent être à l'origine du transfert vers la chaîne trophique d'uranium bio disponible, via les eaux d'effluents des travaux miniers ainsi que les dépôts de particules dans la zone humide. Toutes ces études posent de fait la question de la modification de la/des spéciation et de la labilité de l'uranium dans ces environnements particuliers (zone humide, zone ICPE) du site et de son transport / sa dissémination dans les eaux drainant ces environnements.

## CHAPITRE II : Les eaux de Rophin et la mobilité de l'uranium

## 1. Introduction au chapitre II

Ce chapitre est consacré aux caractéristiques physico-chimiques des eaux collectées dans la rivière « Gourgeat » drainant le petit bassin versant de Rophin. Les eaux ont été prélevées dans le cours d'eau à l'amont de la zone de stockage des stériles miniers, à l'exhaure des eaux drainant le site de stockage, et plus à l'aval le long d'une zone humide. L'objectif principal est de caractériser la mobilité de l'uranium dans ces eaux de Rophin, et sa dynamique spatiale et temporelle. Cette dynamique de l'U(VI) est mise en regard des variations saisonnières et spatiales des paramètres physico-chimiques du milieu aquatique, afin de cerner les paramètres pertinents qui contrôlent la spéciation et la mobilité de l'U. Ce chapitre met en avant l'importance des MON et / ou des colloïdes minéraux sur la spéciation et le comportement de U(VI) dans les eaux.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1 Prélèvement des échantillons et mesure des paramètres de terrain

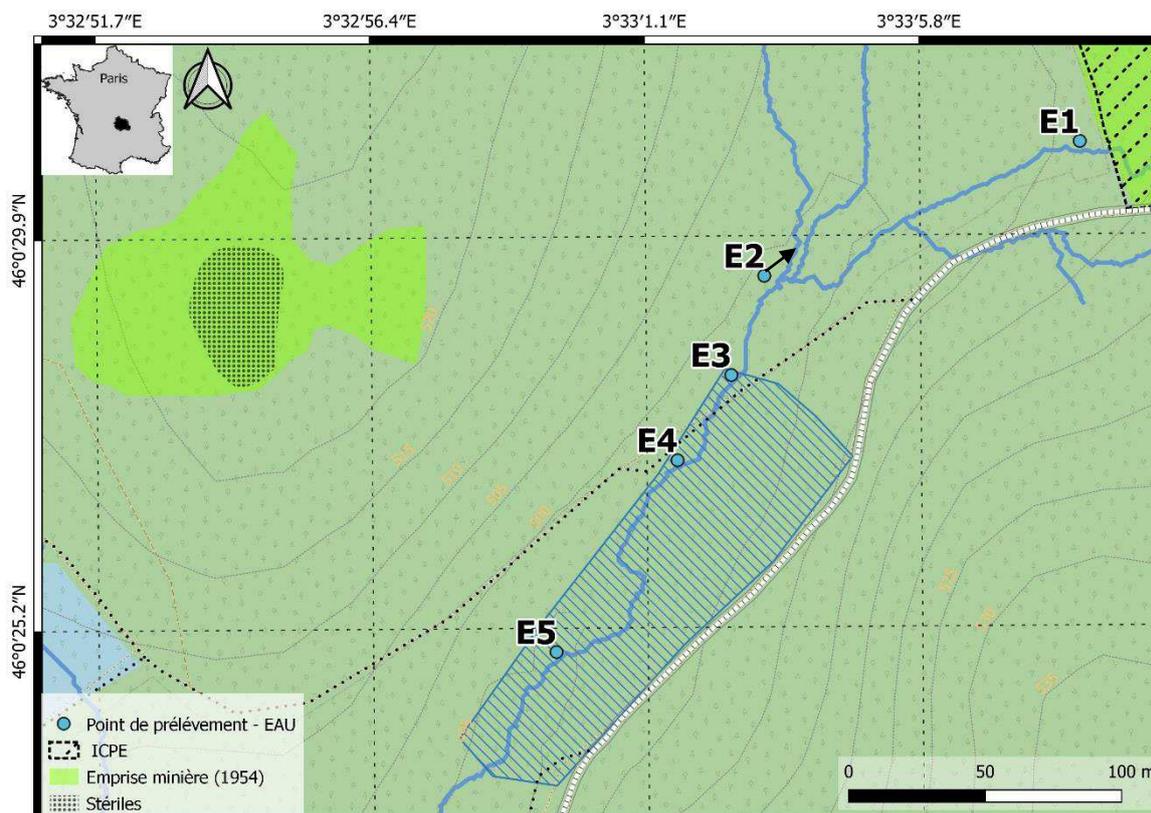


Figure 19 : Localisation des points de prélèvement des échantillons d'eau E1 à E5 prélevés sur le site de Rophin entre février 2017 et mai 2019.

Des échantillons d'eau ont été prélevés en 5 points (notés E1 à E5) en différents endroits d'intérêt du bassin versant. Les points de collecte sont les suivants figure 19) :

- E1 : point de prélèvement d'exhaure de toutes les eaux collectées dans la zone ICPE,
- E2 : point de prélèvement amont du ruisseau le Gourgeat (hors influence de la zone ICPE),
- E3 : Point de prélèvement en entrée de la zone humide (jonction du Gourgeat et du fossé d'amené des eaux d'exhaure de la zone ICPE),
- E4 : Point de prélèvement situé au milieu de la zone humide,
- E5 : Point de prélèvement situé à la sortie de la zone humide.

Les campagnes d'échantillonnage ont été au nombre de cinq : février 2017, mai 2017, février 2018, juin 2018 et mai 2019 (hiver 2017, 2018, printemps 2017, 2018 et 2019). Les échantillons d'eau ont été collectés dans des flacons en PTFE de 2 litres qui ont été préalablement conditionnés dans une solution d'agent décontaminant TDF4 à 10% v/v (Franklab) dans de l'eau désionisée (Purelab - option - DV25 - système ELGA – 18.2M $\Omega$ ) pendant 24h puis dans une solution d'acide chlorhydrique à 10% v/v (qualité TraceMetal, Fischer Scientific) pendant 24h. Enfin, les flacons ont été rincés trois fois avec de l'eau désionisée et séchés à température ambiante. Sur le site de Rophin, les flacons de prélèvement ont été rincés trois fois avec un petit volume d'eau d'échantillonnage avant d'être remplis intégralement. Les échantillons d'eau ont été collectés à l'aide d'un échantillonneur à pompe péristaltique, Vampire (Buerkle), dont la crépine a été positionnée à mi-chemin entre la surface et le lit du ruisseau. Les échantillons d'eau ont été transportés au laboratoire et prétraités dans les 24 heures suivant la collecte. L'oxygène dissous, le pH, la température et la conductivité de chaque échantillon d'eau ont été mesurés au moment de la collecte à l'aide d'un appareil de mesure multiparamètres de terrain, préalablement calibré, Orion 5 Star (Thermo Scientific).

## 2.2 Méthodes analytiques

### 2.2.1 Prétraitement des échantillons

Tous les échantillons collectés ont dans un premier temps été filtrés sur une membrane en polypropylène de 0,45  $\mu\text{m}$  (Whatman) par un système de filtration à pression négative. Avant de procéder à la filtration des échantillons, chaque filtre a été rincé trois fois avec 20ml d'eau désionisée. Des blancs ont également été réalisés et analysés ultérieurement de la même manière que les échantillons. Le volume total d'eau filtrée a été divisé en plusieurs aliquotes, à savoir :

- 600 mL ont été acidifiés avec de l'acide nitrique 67% (Normatom, VWR) à pH<2, pour l'analyse de l'uranium et des éléments traces métalliques par ICP-MS,
- 50 mL d'eau filtrée ont été aliquotés pour l'analyse du COT (carbone organique total) et du CIT (carbone inorganique total),
- 100 mL ont été filtrés sur membrane 0.22 $\mu\text{m}$  (Whatmann) et utilisés pour le dosage des anions et des cations par chromatographie ionique,
- 100 mL ont été utilisés pour la détermination de la concentration en fer total et de celle en ions phosphate par spectrométrie UV-Visible,
- et 1 L a été prélevé pour l'extraction de la matière organique naturelle.

## 2.2.2 Détermination de la chimie des eaux

### 2.2.2.1 Dosage de l'uranium et des éléments trace métalliques

500 ml de l'aliquote acidifiée ont été introduits dans une fiole Erlenmeyer de 1 L avec 10 ml d'acide nitrique (67% p/p, Normatom®, VWR). Cette solution a été mise à évaporer sur plaque chauffante jusqu'à « presque sec ». Le résidu a été repris avec 5 ml d'acide nitrique concentré puis complété par de l'eau déminéralisée dans une fiole jaugée de 25 ml selon la norme NF EN ISO 15587-2. Un essai à blanc a été réalisé dans les mêmes conditions en remplaçant les 500 ml d'échantillon d'eau par 500 ml d'eau désionisée. Les concentrations en uranium et en ETM ont été déterminées par ICP-MS iris2 (Thermo Scientific) selon les normes NF EN ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2. La gamme d'étalonnage est effectuée en 6 points et à un domaine dynamique linéaire compris entre 0 et 10  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Les analyses ont été effectuées sans ajout d'étalon interne mais une solution de contrôle de qualité (CQ) de 7,5  $\mu\text{g.L}^{-1}$  a été analysée et enregistrée à moins de 3% de déviation pendant la durée des mesures. Les analyses en uranium et en ETM ont été effectuées sur les échantillons filtrés et acidifiés ainsi sur les échantillons préalablement concentrés. L'incertitude de mesure est estimée à 5%.

### 2.2.2.2 Dosage du Carbone Organique Total et du Carbone Inorganique Total

Les mesures du Carbone Organique Total (COT) et du Carbone Inorganique Total (CIT), de l'azote total (NT) ont été effectuées par un analyseur Shimazu TOC - V cph à oxydation thermique et détection infrarouge selon la norme NF EN 1484. La gamme d'étalonnage a un domaine dynamique compris entre 0 et 1000  $\text{mg.L}^{-1}$ . Les analyses ont été effectuées avec une solution de contrôle de qualité (CQ) de 10 et 100  $\text{mg.L}^{-1}$  en Carbone Total (CT) et en Carbone Inorganique Total (CIT). La valeur du COT est obtenue par calcul en effectuant la différence entre les concentrations de carbone total et de carbone inorganique total :

$$[\text{COT}] = [\text{CT}] - [\text{CIT}] \quad \text{Eq. 11}$$

Le résultat est exprimé en mg de Carbone  $\text{.L}^{-1}$  ( $\text{mg C.L}^{-1}$ ). Une solution de contrôle de concentration connue a été analysée et enregistrée à moins de 5% de déviation pendant la durée des mesures. L'incertitude de mesure est estimée à 10 %.

### 2.2.2.3 Dosage des anions et cations majeurs

Les cations et anions majeurs ont été déterminés par chromatographie ionique haute pression (CIHP) à l'aide d'un chromatographe ionique Metrohm ECO avec suppresseur chimique MSM,

détecteur de conductivité et dégazeur d'éluant, à température ambiante selon la norme NF EN ISO 10304-1. Les spécificités instrumentales pour la détermination des anions sont les suivantes : Colonne Metrosep A Supp 4 250/4.0 avec pré-colonne garde 4.0, boucle d'injection de 10 $\mu$ L, échantillon brut filtré à 0.22  $\mu$ m, MSM régénéré avec 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, éluant composé de 1.7 mMol.L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> et 1.8 mMol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Le temps de mesure est de 20 min ; les anions éluent selon la séquence suivante : F<sup>-</sup> / Cl<sup>-</sup> / NO<sub>2</sub><sup>-</sup> / Br<sup>-</sup> / NO<sub>3</sub><sup>-</sup> / PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> / SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (14 min). L'étalonnage est effectué en 8 points de 0,1 à 10 L<sup>-1</sup>. Les spécificités instrumentales pour la détermination des cations selon la norme NF EN ISO 14911 sont les suivantes : Colonne Metrosep C4 150/4.0 avec pré-colonne garde 4.0, boucle d'injection de 10 $\mu$ L, échantillon brut filtré à 0.2  $\mu$ m, éluant composé de 3 mMol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>. Le temps de mesure est de 20 min ; les cations éluent selon la séquence suivante : Li<sup>+</sup> / Na<sup>+</sup> / K<sup>+</sup> / Ca<sup>2+</sup> / Mg<sup>2+</sup> (16 min). L'étalonnage est effectué en 6 points de 0,1 à 5 mg.L<sup>-1</sup>. L'incertitude de mesure est estimée à 5%

### 2.2.2.4 Dosages des ions phosphates et orthophosphates

La concentration aqueuse en ions phosphate [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>]<sub>T</sub> a été déterminée par une technique spectroscopique UV-vis (spectrophotomètre Carry-100 scans, Varian) en utilisant un complexe phosphomolybdique à une longueur d'onde de 700nm,  $\epsilon = 0,16.10^5$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> selon la norme NF EN 1189 (annulée). (Murphy and Riley, 1962). Cette technique permet un étalonnage dans la gamme 0.02 à 3 mg.L<sup>-1</sup>. L'incertitude de mesure est estimée à 10%.

### 2.2.2.5 Dosage du fer

La détermination de la teneur en fer total des échantillons d'eau [Fe]<sub>T</sub> a été réalisée par une technique spectroscopique UV-vis (spectrophotomètre Carry-100 scans, Varian) en utilisant un complexe phénantroline-1,10 (conditionnement micro-méthode Merck) selon une adaptation de la norme NF T90-017, à une longueur d'onde de 510 nm,  $\epsilon = 1,15 10^6$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (Fortune and Mellon, 1938). Cette technique permet un étalonnage dans la gamme 0.05 à 3 mg.L<sup>-1</sup>. L'incertitude de mesure est estimée à 10%.

## 3 Résultats

### 3.1 Caractéristiques physico-chimiques des eaux de Rophin

#### 3.1.1 Indice globaux

Tableau 6 : paramètres globaux des eaux prélevées dans le Gourgeat, aux points d'échantillonnage E1 à E5, en hiver 2017, 2018 et au printemps 2017, 2018, 2019. Les échantillons sont filtrés à 0.45  $\mu\text{m}$  pour analyses du COT, CIT et NT. Les valeurs de NT n'ont pas été déterminées (nd) pour la campagne de mai 2019.

Paramètre	T	pH	$\gamma$	Sat O2	COT	CIT	NT	
Unités	$^{\circ}\text{C}$		( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	%	mg/L	mg/L	mg/L	
LQ			0.5	3	0.1	0.1	0.1	
Campagne	Echantillon							
Fév. - 2017	E1	4.4	6.9	113	72	2.01	1.76	1.02
	E2	4.6	7.0	145	71	2.68	1.93	1.50
	E3	4.5	7.1	143	73	2.54	2.09	1.43
	E4	4.7	7.2	127	81	2.45	1.71	1.46
	E5	4.7	7.1	136	71	2.72	1.84	1.51
Mai - 2017	E1	19.8	5.4	42.6	76	9.17	3.11	2.46
	E2	18.4	5.9	49.3	83	4.76	2.90	0.90
	E3	18.7	7.0	48.6	73	4.38	2.92	0.83
	E4	18.6	6.0	48.3	84	3.95	2.63	0.81
Fév. - 2018	E1	4.5	6.6	55.1	69	2.36	1.97	0.83
	E2	4.6	6.8	68.7	66	2.56	2.09	1.19
	E3	4.9	7.0	68.0	63	2.67	2.29	1.14
	E4	4.5	6.7	67.2	65	2.50	2.08	1.14
	E5	5.1	6.9	76.5	67	3.25	2.55	1.35
Juin - 2018	E1	15.9	6.1	46.0	61	4.72	3.84	0.26
	E2	17.0	6.3	53.5	70	6.18	3.92	0.71
	E3	15.6	6.5	51.3	68	5.48	4.18	0.56
	E4	16.9	6.7	52.9	63	5.74	4.10	0.59
	E5	17.6	6.9	53.0	75	6.24	4.16	0.60
Mai - 2019	E1	11.3	7.4	40.5	68	3.65	4.63	nd
	E2	11.6	6.4	48.8	60	5.99	3.11	nd
	E3	11.3	6.5	49.0	56	5.57	3.27	nd
	E4	11.3	6.6	49.8	77	5.44	3.19	nd
	E5	11.6	6.7	50.6	66	5.25	3.12	nd

Le tableau 6 présente les valeurs mesurées sur site, à savoir, la température (T), le potentiel hydrogène (pH), la conductivité électrique ( $\gamma$ ) et la teneur en oxygène dissous exprimée en taux de saturation (Sat O<sub>2</sub>). Les températures des prélèvements mesurées sur site présentent des variations saisonnières marquées de faible amplitudes en hiver (de 4,4°C à 5,1 °C) et dans une gamme beaucoup plus étendue au printemps (11,3 °C à 19,6°C). Les mesures des valeurs de saturation en oxygène se situent dans une plage réduite de 60 à 83%. Les mesures de conductivité électrique indiquent une évolution saisonnière marquée par des valeurs plus élevées et sur une vaste gamme en hiver (55 à 145  $\mu$ S/cm) alors qu'au printemps ces valeurs sont plus faibles et s'étendent sur une gamme moins étendue (40 à 53  $\mu$ S/cm). Les valeurs du pH, du carbone inorganique total (CIT, en mgC.L<sup>-1</sup>) et du carbone organique total (COT, en mgC.L<sup>-1</sup>), qui sont des paramètres clés influençant la chimie et la mobilité des éléments majeurs et ETM et de l'uranium dans l'eau, présentent également des variations saisonnières.

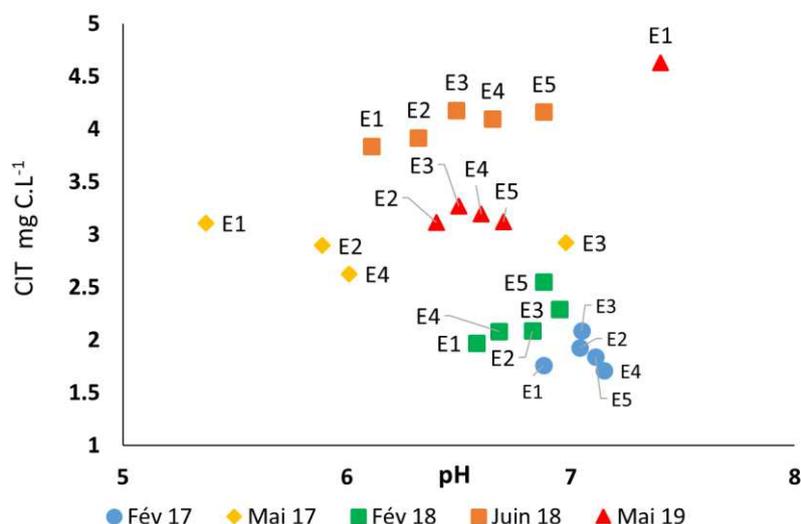


Figure 20 : Carbone inorganique total (CIT, en mgC.L-1) en fonction du pH. E2, E1 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau du Gourgeat en amont de la zone d'influence de la mine, l'eau à la sortie de la zone ICPE et l'eau de la zone humide.

La figure 20 et la figure 21 présentent les valeurs de CIT et COT en fonction du pH des échantillons d'eau collectés. Le pH est proche de la neutralité pour tous les échantillons prélevés en hiver (février 2017 et 2018), alors qu'il augmente légèrement le long du cours d'eau au printemps (sauf pour E1), passant de légèrement acide à neutre.

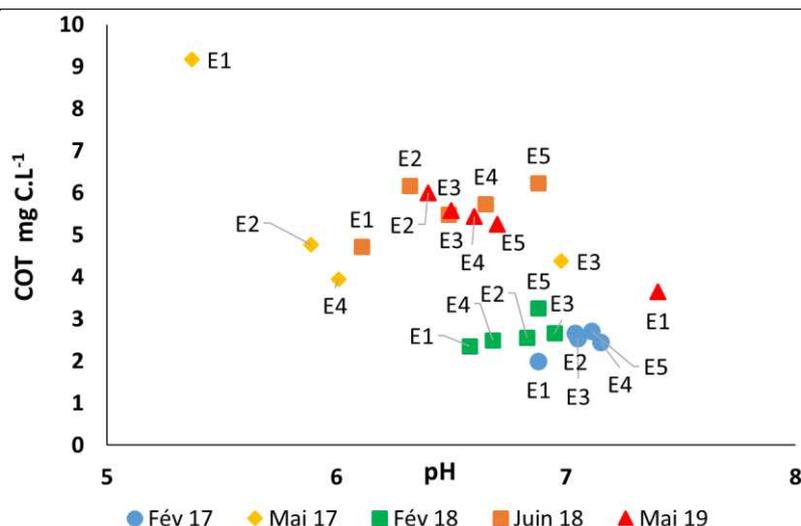


Figure 21 : Carbone organique total (COT, en mgC.L<sup>-1</sup>) en fonction du pH. E2, E1 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau du Gourgeat en amont de la zone d'influence de la mine, l'eau à la sortie de la zone ICPE et l'eau de la zone humide.

Les échantillons d'eau sont plus riches en COT ( $2 < \text{COT} < 10 \text{ mgC.L}^{-1}$ ) qu'en CIT ( $1,7 < \text{CIT} < 4,6 \text{ mgC.L}^{-1}$ ). Tous les échantillons étudiés sont faiblement carbonatés ( $\text{CIT} < 4,6 \text{ mgC.L}^{-1}$ ). Les valeurs de CIT et COT sont plus faibles en hiver qu'au printemps alors qu'elles ne montrent pas de variation spatiale significative le long du cours d'eau (E2 à E5), malgré des valeurs généralement en décalage relevées en sortie de zone ICPE (E1).

### 3.1.2 Éléments majeurs

Les éléments majeurs comme Si, Ca et Na (de l'ordre du  $\text{mg.L}^{-1}$ ) ne présentent pas de variations spatiales significatives le long du cours d'eau étudié. Une évolution de la concentration en Si est observable entre les eaux de février-2018 et celles collectées lors des autres campagnes d'échantillonnage, les valeurs passant de 80 à 10 ppm. Les concentrations en Al sont comprises entre 10 et 200  $\mu\text{g.L}^{-1}$  et varient en fonction des campagnes d'échantillonnage mais sans marquer ni évolution saisonnière, ni évolution spatiale. Le Fe et le Mn présentent quant à eux de nettes variations saisonnières, les concentrations -de l'ordre du  $\mu\text{g.L}^{-1}$ - étant plus élevées au printemps qu'en hiver. En revanche, les autres anions principaux comme les sulfates, les nitrates et les chlorures ( $2\text{-}8 \text{ mg.L}^{-1}$ ) ont des concentrations légèrement plus élevées en hiver qu'au printemps.

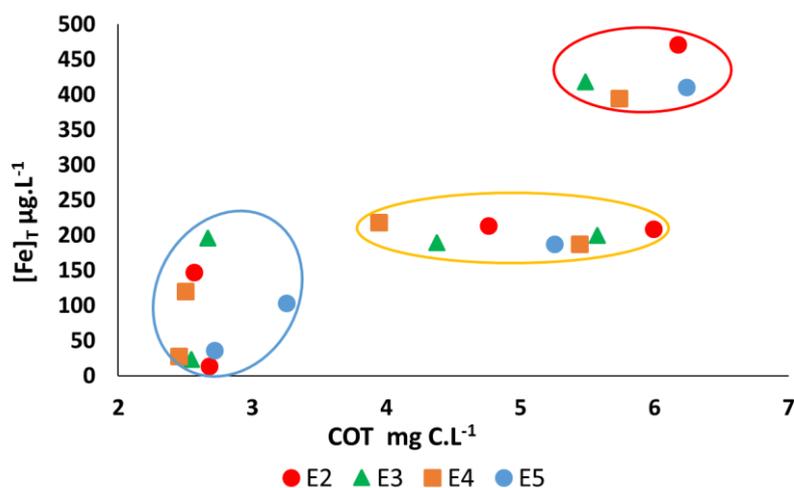


Figure 22 : Paramètres chimiques et concentration totale en fer ( $[Fe]_T$  en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) des eaux de Rophin 2017-2019 collectées au printemps et en hiver :  $[Fe]_T$  en fonction du COT. E2 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau du Gourgeat, et l'eau de la zone humide. Le groupe bleu regroupe les échantillons prélevés en février 2017 et 2018, le groupe orange ceux prélevés pendant en mai 2017 et 2019, et le groupe rouge, ceux prélevés en juin 2018.

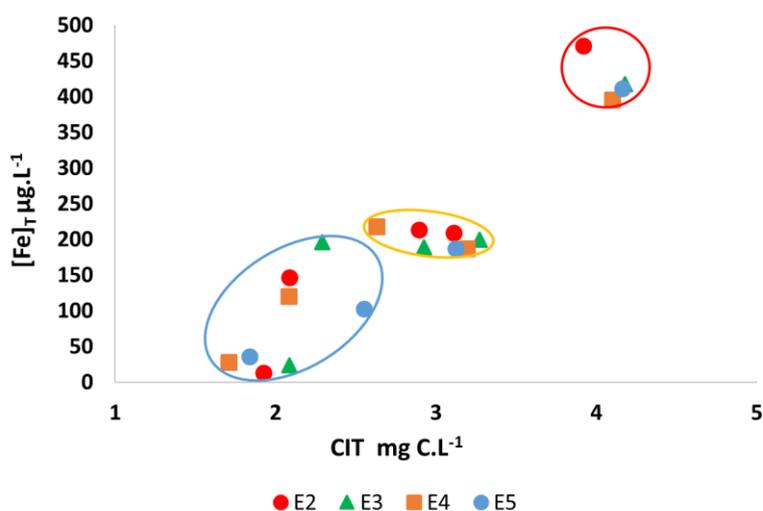


Figure 23 : Paramètres chimiques et concentration en fer ( $[Fe]_T$  en ppm) des eaux de Rophin 2017-2019 collectées au printemps et en hiver :  $[Fe]_T$  en fonction du CIT. E2 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau du Gourgeat, et l'eau de la zone humide. Le groupe bleu regroupe les échantillons prélevés en février 2017 et 2018, le groupe orange ceux prélevés pendant en mai 2017 et 2019, et le groupe rouge, ceux prélevés en juin 2018.

Les figures 22 et 23 illustrent une tendance globale d'augmentation de la teneur en Fe avec le COT et le CIT, respectivement. Ceci est cohérent avec les études publiées rapportant de fortes propriétés de complexation pour le fer (III ou II) des ions carbonates et/ou des ligands organiques, y compris les matières organiques naturelles représentées par les acides humiques/fulviques (Bargar et al., 2000; Boggs et al., 1985; Fleury et al., 2017b; Galindo and Del Nero, 2014).

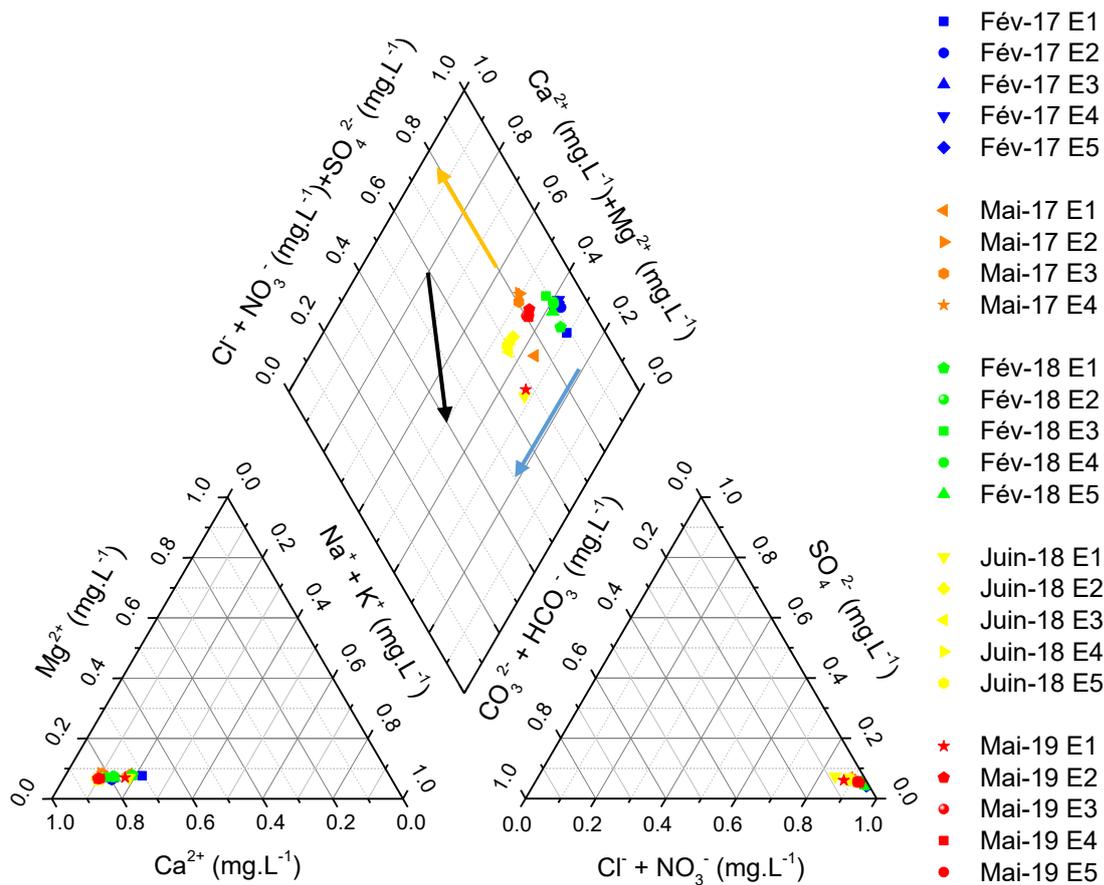


Figure 24 : Diagramme de Piper représentant le faciès des eaux prélevées sur le site de Rophin entre février 2017 et mai 2019 aux points de prélèvement E1 à E5.

Les eaux de surfaces prélevées sur le site de Rophin de février 2017 à mai 2019 représentées sur le diagramme de Piper (figure 24) révèlent un faciès d'eau globalement homogène de type sulfatée, chlorurée et sodique. On y voit une variation saisonnière consistant en une diminution globale des concentrations en anions entre les eaux d'hiver représenté en **bleu** et en **vert** et les eaux de printemps en **jaune**, **orange** et **rouge** qui confirme les tendances observées précédemment.

L'évolution du diagramme de piper laisse d'une part supposer une réduction des sulfates sur le point de prélèvement E1 en sortie de Zone ICPE (matérialisée par la flèche **bleu**) entre l'hiver et le printemps. Une diminution par précipitation ou par complexation des  $\text{CaSO}_4$  (matérialisée par la flèche **noire**) marque une variation spatiale entre le point de prélèvement E1 en sortie de Zone ICPE et les points E3 à E5 de la zone humide. Enfin, une seconde variation spatiale marquée par l'étude du diagramme de piper (flèche **orange**) montre sur les prélèvements de février 2017 et 2018 de potentiel échanges de cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  contre des  $\text{Ca}^{2+}$  des sols et sédiments en contact avec les eaux de surfaces entre le point de prélèvement E1 en sortie de Zone ICPE et les points E3 à E5 de la zone humide (Monition, 1966).

CHAPITRE II : Les eaux de Rophin et la mobilité de l'uranium

Paramètre	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Al	Fe	Mn	Si	
Unités	mg.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	
LQ	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	5	0.5	0.1	0.03	
Campagne	Echantillon												
Fév. - 2017	E1	4.41	6.85	2.96	0.04	1.04	0.58	2.24	5.39	12.4	54.1	0.40	9.5
	E2	7.24	8.68	4.75	0.02	2.86	0.90	3.65	5.07	8.44	13.4	0.26	8.5
	E3	6.79	8.54	4.03	0.04	2.20	0.87	3.56	4.97	13.0	23.4	0.35	8.6
	E4	6.88	8.71	4.03	0.02	2.29	0.88	3.57	4.84	13.9	28.1	0.18	8.6
	E5	7.01	8.63	4.11	0.08	2.27	0.89	3.60	5.00	14.4	35.9	0.35	8.7
Mai - 2017	E1	1.51	4.99	3.34	0.02	0.11	0.59	2.67	5.71	43.5	248	11.8	10.7
	E2	2.52	6.66	3.92	0.02	0.17	0.89	4.07	4.67	55.8	214	16.1	9.2
	E3	2.29	6.32	3.39	0.02	0.15	0.91	3.95	4.85	44.9	189	20.1	9.5
	E4	2.24	6.34	3.23	0.02	0.17	0.89	3.99	4.60	54.7	218	15.7	9.4
Fév. - 2018	E1	4.53	6.53	3.61	0.52	1.04	0.56	2.56	5.21	71.0	219	4.34	83
	E2	6.33	7.59	5.45	0.02	1.90	0.80	3.50	4.67	54.4	147	10.2	76
	E3	6.11	7.57	5.06	0.91	1.94	0.91	4.01	4.68	76.4	196	7.55	77
	E4	6.16	7.59	5.06	0.05	1.85	0.79	3.39	4.66	52.5	120	6.50	77
	E5	6.27	7.62	5.65	0.06	1.76	0.80	3.43	5.12	41.2	103	3.17	77
Juin - 2018	E1	0.70	4.09	2.81	0.08	1.06	0.71	2.74	6.23	52.4	477	48.3	10.9
	E2	2.03	4.58	3.93	0.09	1.61	1.15	4.72	5.50	65.3	471	46.2	10.0
	E3	1.79	4.24	3.44	0.08	1.42	1.15	4.52	5.83	53.6	418	52.3	10.2
	E4	2.02	4.35	3.41	0.06	1.56	1.17	4.70	5.52	64.6	395	41.5	10.2
	E5	1.98	4.32	3.35	0.08	1.53	1.15	4.62	5.41	57.2	411	30.1	10.2
Mai - 2019	E1	1.77	5.33	2.69	0.12	1.34	0.61	2.93	5.92	167	205	23.5	12.5
	E2	3.53	6.62	4.16	0.05	1.72	0.95	4.67	5.11	209	209	15.7	11.3
	E3	3.10	6.50	3.78	0.07	1.69	0.95	4.63	5.19	213	199	23.6	11.4
	E4	3.10	6.50	3.72	0.06	1.63	0.96	4.47	5.26	118	188	22.6	11.5
	E5	3.10	6.46	3.76	0.08	1.68	0.96	4.51	5.21	152	187	16.4	11.5

Tableau 7 : Concentration en éléments majeurs des eaux prélevées dans le bassin versant du Gourgeat, aux points d'échantillonnage E1 à E5, en hiver 2017, 2018 et au printemps 2017, 2018, 2019.

### 3.1.3 Éléments traces métalliques et lanthanides

Les concentrations totales en éléments traces métalliques (ETM) comme l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn) (notées  $[ETM]_T$ ) dans les échantillons collectés et filtrés à  $0,45\mu\text{m}$  sont données dans le tableau 8. On note que toutes les valeurs des concentrations de  $[ETM]_T$  mesurées sont inférieures aux valeurs définissant les limites de qualité de l'eau de boisson selon les recommandations de l'OMS.

Les ETM montrant les concentrations les plus élevées sont les ETM solubles comme le baryum (Ba,  $20\text{-}130\mu\text{g.L}^{-1}$ ), le zinc ( $\text{Zn } 3\text{-}82\mu\text{g.L}^{-1}$ ), le strontium (Sr,  $15\text{-}40\mu\text{g.L}^{-1}$ ), qui sont suivis par l'As ( $1.5\text{-}9\mu\text{g.L}^{-1}$ ) et le rubidium (Rb,  $3\text{-}7\mu\text{g.L}^{-1}$ ), puis le Pb et le Cu ( $0.4\text{-}2\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Les valeurs de  $[\text{Ba}]_T$  ne montrent aucune tendance particulière alors que les valeurs de  $[\text{Rb}]_T$  et  $[\text{Sr}]_T$  sont légèrement plus basses dans E1 que dans les autres échantillons, et  $[\text{Rb}]_T$  est plus élevé en hiver qu'au printemps. L' $[\text{As}]_T$  et le  $[\text{Zn}]_T$  présentent une forte variation saisonnière avec des concentrations plus élevées au printemps qu'en hiver mais ils ne montrent pas de variations spatiales significatives le long du cours d'eau. En revanche, le  $[\text{Pb}]_T$  ne présente pas de variations saisonnières mais les valeurs sont plus élevées dans les eaux collectées à la sortie de la zone de stockage des résidus de l'ancienne mine d'U (E1) et le long de la zone humide (E3, E4 et E5) en aval (sauf en mai 2019) que dans E2, ce qui suggère que les premières zones sont des sources secondaires de Pb pour les eaux. Le  $[\text{Cd}]_T$  ne dépasse pas  $0,3\mu\text{g.L}^{-1}$ , ainsi que le  $[\text{Cr}]_T$  et le  $[\text{Ni}]_T$  qui sont de l'ordre du ppb et ne montrent ni variations saisonnières ni spatiales.

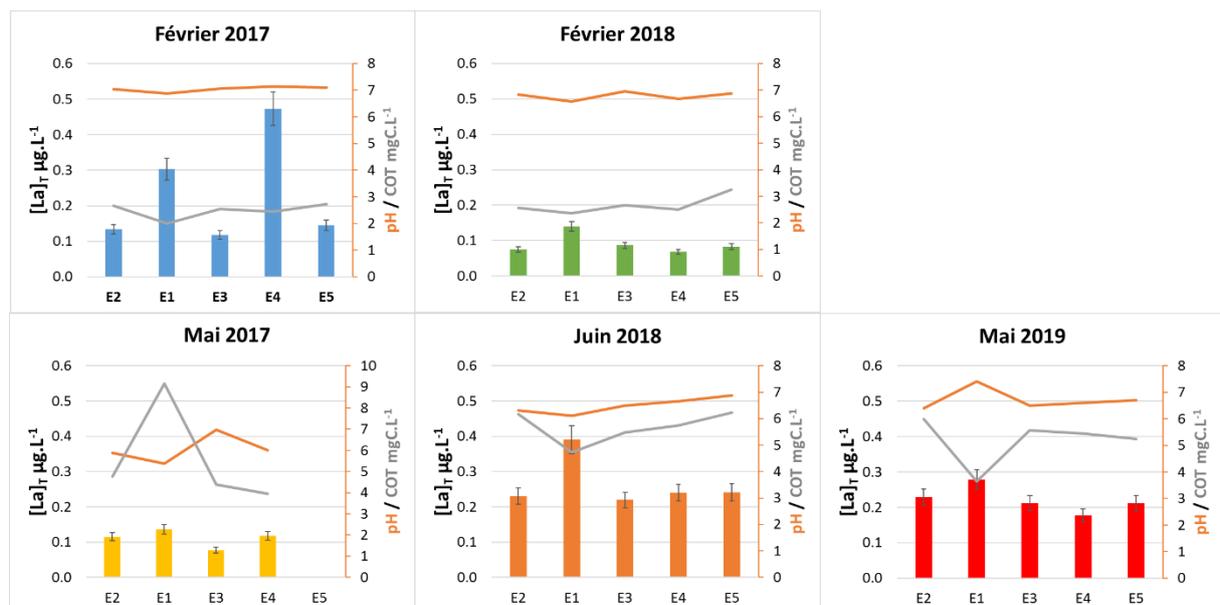


Figure 25 : Concentrations de  $[\text{La}]_T$  pH et COT des échantillons d'eau E2, E1, E3, E4 et E5 filtrés à  $0.45\mu\text{m}$  et concentrés, pour les différentes campagnes d'échantillonnage en hiver et au printemps. Lanthanides légers (Ln1)

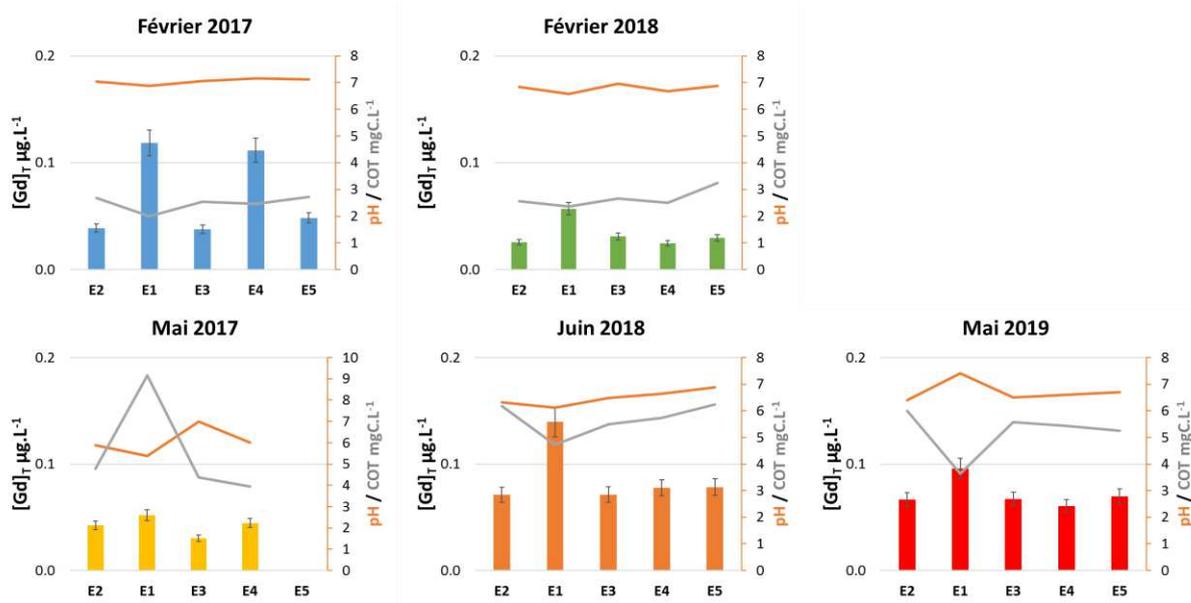


Figure 26 : Concentrations de  $[Gd]_T$  pH et COT des échantillons d'eau E2, E1, E3, E4 et E5 filtrés à 0.45µm et concentrés, pour les différentes campagnes d'échantillonnage en hiver et au printemps. Lanthanides moyen (LnM)

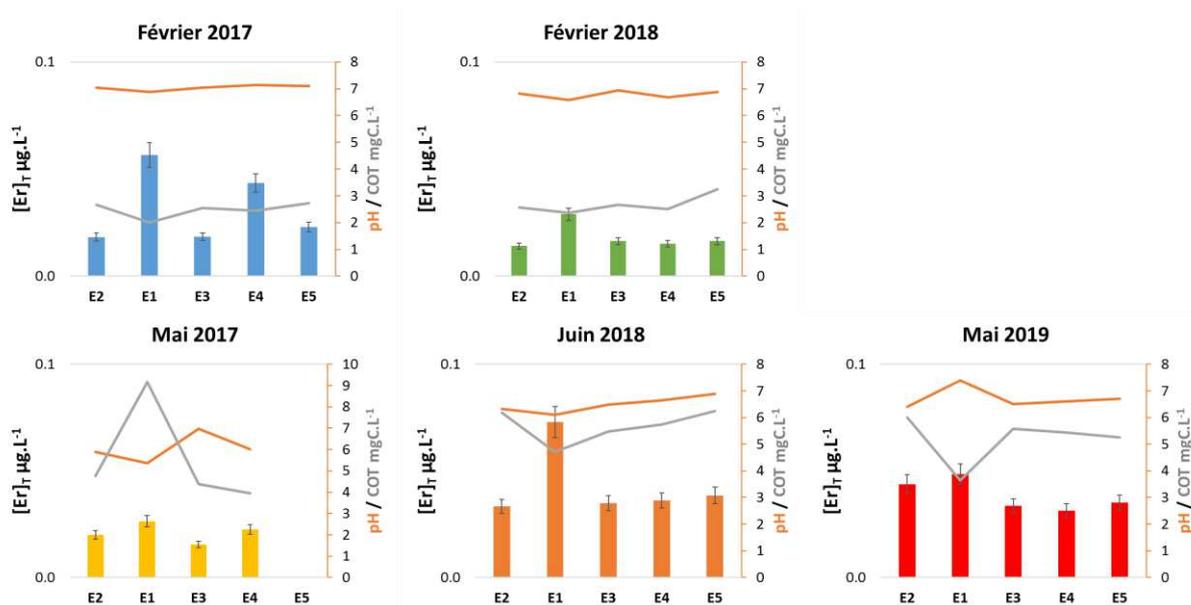


Figure 27 : Concentrations de  $[Er]_T$  pH et COT des échantillons d'eau E2, E1, E3, E4 et E5 filtrés à 0.45µm et concentrés, pour les différentes campagnes d'échantillonnage en hiver et au printemps. Lanthanides lourds (LnL)

Les figures 25, 26 et 27 montrent l'évolution d'amont en aval des concentrations de lanthane,  $[La]_T$ , de gadolinium  $[Gd]_T$  et d'erbium  $[Er]_T$ , considérées comme représentatives des concentrations de lanthanides légers  $[LnL]_T$ , moyens  $[LnM]_T$  et lourds  $[LnL]_T$ , pour les eaux filtrées à 0.45 µm au cours de différentes campagnes d'échantillonnage. Les concentrations en Ln les plus élevées ont été trouvées pour les eaux E1 quelle que soit la saison (sauf pour l'eau

E4 en février 2017), ce qui suggère que la zone de stockage des résidus de l'ancienne mine d'U (E1) est une source secondaire et limitée de Ln pour l'eau du cours d'eau.

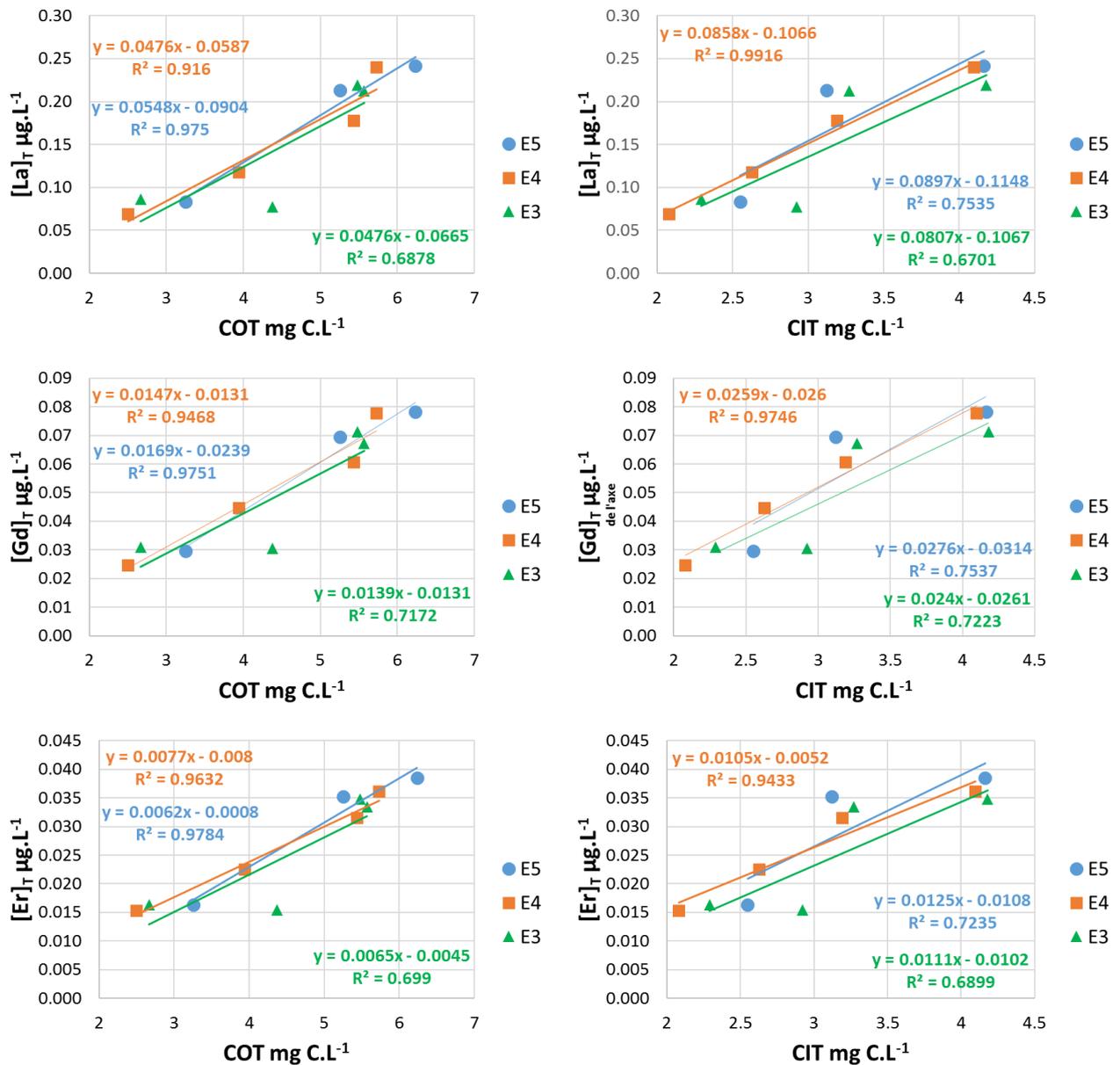


Figure 28 : Tracés des valeurs de [Ln]<sub>T</sub> (en µg.L<sup>-1</sup>) des eaux des zones humides (échantillons E3, E4 et E5) en fonction de la valeur du carbone organique total et des valeurs du carbone inorganique total (en mgC.L<sup>-1</sup>).

La figure 28 montre que des tendances générales vers une relation positive entre [Ln]<sub>T</sub> et les valeurs de COT peuvent être établies pour les eaux de la zone humide prélevées aux points E4 et E5 ( $R^2 > 0,9$ ). En outre, nous pouvons également observer une tendance positive entre [Ln]<sub>T</sub> et les valeurs de CIT, en particulier pour E4. Les exceptions sont l'euprium, qui ne montre aucune corrélation significative, et l'holmium, dont les concentrations sont fortement corrélées

avec les valeurs de  $[Fe]_T$ , ( $R^2 > 0.94$ , données en annexes). Ceci indique que la mobilité des lanthanides dans les eaux des zones humides dépend essentiellement des concentrations de carbone, qu'il soit organique ou inorganique. Ceci est cohérent avec les données de la littérature rapportant la grande capacité des ions fulvate/humate et carbonate à participer à la formation de complexes Ln-organiques et de complexes carbonates stables de Ln lourd (réf.), respectivement.

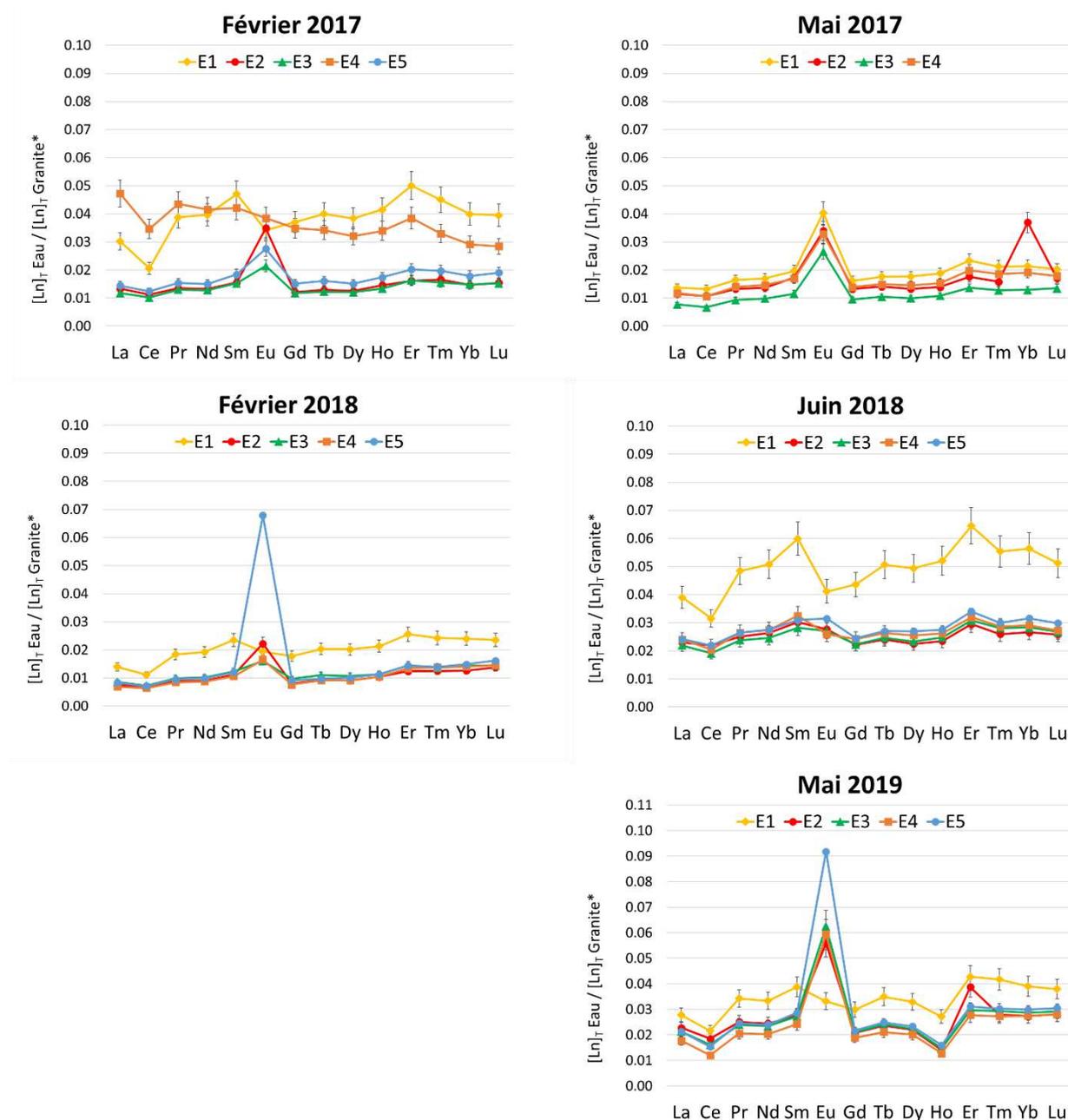


Figure 29 : Profil des lanthanides des échantillons d'eau normalisés par rapport à un granite de référence \*(Khan et al., 2016)

La figure. 29 montre le rapport entre les concentrations en lanthanides mesurées dans les échantillons prélevés sur le site de Lachaux et les concentrations en lanthanides mesurées dans un granite de référence (Khan et al., 2016). Pour une même campagne d'échantillonnage, les motifs des profils des Ln dans les échantillons E2 à E5 sont assez similaires. Un examen attentif des profils de lanthanides suggère une légère tendance à un enrichissement relatif des lanthanides les plus lourds (Er, Tm, Yb et Lu) par rapport aux plus légers dans les eaux E2 à E5, en prenant le granite comme référence (excepté pour les eaux E4 en février 2017 qui montrent la tendance inverse). Il faut noter que l'euprotium affiche une anomalie positive (sauf en juin 2018). L'ytterbium présente également une anomalie positive dans l'eau E2 en mai 2017, et il en va de même pour l'Er dans l'eau E2 en mai 2019.

Les eaux E1 présentent des concentrations normalisées de Ln plus élevées que celles des eaux E2 à E5, ainsi que des profils de Ln distincts. Cela suggère une différence possible dans la chimie de l'eau entre les échantillons prélevés en sortie de zone ICPE au point E1 par rapport aux échantillons prélevés sur le ruisseau du Gourgeat E2 et dans la zone humide de E3 à E5. Ces observations ne sont cependant pas valables pour les mesures de mai 2017.

## CHAPITRE II : Les eaux de Rophin et la mobilité de l'uranium

Paramètre	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Rb	Zn	Y	Sc	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	U	
Unités	µg.L <sup>-1</sup>																									
LQ	0.6	0.05	0.03	0.05	0.02	0.02	0.01	0.5	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.05
Campagne	Echantillon	10*	3*	50*	2*	20*	10*	ND*																		
Fév. - 2017	E1	1.5	0.21	2.90	1.16	1.71	1.22	2.98	9.0	0.51	1.13	0.30	0.47	0.12	0.48	0.13	0.02	0.12	0.018	0.096	0.020	0.057	0.009	0.052	0.009	2.00
	E2	1.9	0.09	0.89	1.29	1.10	0.60	6.61	16.1	0.18	1.05	0.13	0.26	0.04	0.16	0.04	0.02	0.04	0.006	0.031	0.007	0.018	0.003	0.019	<LQ	0.63
	E3	1.6	0.06	0.51	1.02	0.57	0.90	6.22	7.7	0.17	0.96	0.12	0.23	0.04	0.15	0.04	0.01	0.04	0.006	0.030	0.006	0.018	0.003	0.019	<LQ	0.85
	E4	1.7	0.31	3.42	1.13	2.52	1.31	6.66	4.6	0.44	1.04	0.47	0.80	0.13	0.50	0.11	0.03	0.11	0.015	0.080	0.016	0.043	0.006	0.038	0.006	0.93
	E5	1.7	0.11	0.29	1.93	0.50	1.45	6.11	23.2	0.22	0.99	0.14	0.29	0.05	0.18	0.05	0.02	0.05	0.007	0.038	0.008	0.023	0.004	0.023	<LQ	2.55
Mai - 2017	E1	3.7	<LQ	0.10	1.26	0.27	1.48	2.69	26.3	0.18	0.10	0.14	0.31	0.05	0.20	0.05	0.03	0.05	0.008	0.044	0.009	0.026	0.004	0.028	<LQ	4.24
	E2	3.5	<LQ	0.12	0.74	0.21	0.62	3.97	21.1	0.13	0.08	0.12	0.25	0.04	0.16	0.05	0.02	0.04	0.006	0.033	0.007	0.020	0.003	0.048	<LQ	1.06
	E3	3.9	<LQ	0.10	0.98	0.17	0.45	3.48	14.8	0.10	0.08	0.08	0.16	0.03	0.12	0.03	0.02	0.03	0.005	0.025	0.005	0.015	0.002	0.017	<LQ	1.28
	E4	3.1	<LQ	0.10	0.68	0.16	0.71	4.01	23.5	0.13	0.08	0.12	0.24	0.04	0.18	0.05	0.02	0.04	0.007	0.036	0.007	0.022	0.004	0.025	<LQ	1.53
Fév. - 2018	E1	1.9	<LQ	0.06	0.91	0.13	1.39	3.58	14.2	0.26	0.12	0.14	0.26	0.06	0.23	0.06	0.01	0.06	0.009	0.051	0.010	0.029	0.005	0.031	0.005	2.73
	E2	1.7	<LQ	0.09	0.98	0.23	0.38	6.88	7.0	0.12	0.13	0.07	0.16	0.03	0.11	0.03	0.01	0.03	0.004	0.023	0.005	0.014	0.002	0.016	<LQ	0.72
	E3	1.9	0.06	0.09	0.67	0.21	0.47	5.80	3.0	0.14	0.10	0.09	0.17	0.03	0.12	0.03	0.01	0.03	0.005	0.027	0.005	0.016	0.003	0.019	<LQ	1.10
	E4	1.6	0.07	0.08	0.77	0.20	0.49	6.18	3.3	0.12	0.11	0.07	0.15	0.03	0.11	0.03	0.01	0.02	0.004	0.023	0.005	0.015	0.003	0.018	<LQ	0.89
	E5	1.8	0.08	0.12	1.17	0.32	0.56	5.02	40.9	0.14	0.15	0.08	0.16	0.03	0.12	0.03	0.05	0.03	0.004	0.025	0.005	0.016	0.003	0.019	<LQ	1.45
Juin - 2018	E1	8.9	0.10	0.14	1.53	1.44	1.69	3.03	36.4	0.72	0.10	0.39	0.73	0.15	0.61	0.16	0.03	0.14	0.023	0.124	0.024	0.073	0.011	0.073	0.011	5.10
	E2	6.8	0.11	0.33	1.12	1.14	0.95	4.93	30.0	0.32	0.12	0.23	0.51	0.08	0.32	0.08	0.02	0.07	0.011	0.056	0.011	0.033	0.005	0.035	0.006	1.36
	E3	5.8	0.08	0.26	1.04	0.64	1.25	4.23	25.2	0.35	0.14	0.22	0.44	0.07	0.30	0.08	0.02	0.07	0.011	0.058	0.012	0.035	0.005	0.037	0.006	2.21
	E4	6.3	0.06	0.27	1.68	0.85	1.27	5.44	15.2	0.36	0.10	0.24	0.47	0.08	0.33	0.09	0.02	0.08	0.012	0.064	0.012	0.036	0.005	0.038	0.006	1.95
	E5	6.9	0.07	0.33	1.81	1.01	1.74	5.68	9.8	0.44	0.12	0.24	0.50	0.08	0.33	0.08	0.02	0.08	0.012	0.067	0.013	0.038	0.006	0.041	0.007	4.67
Mai - 2019	E1	4.4	<LQ	0.08	0.77	0.20	1.02	3.13	54.9	0.28	0.13	0.28	0.50	0.10	0.40	0.10	0.02	0.10	0.016	0.083	0.013	0.048	0.008	0.051	0.008	5.09
	E2	4.8	<LQ	0.20	0.88	0.33	1.74	4.60	50.3	0.20	0.12	0.23	0.43	0.08	0.29	0.07	0.04	0.07	0.011	0.055	0.007	0.044	0.005	0.036	0.006	2.18
	E3	4.1	<LQ	0.28	0.74	0.32	0.55	3.48	60.6	0.20	0.13	0.21	0.37	0.07	0.28	0.07	0.04	0.07	0.011	0.056	0.007	0.033	0.006	0.037	0.006	1.56
	E4	4.3	<LQ	0.16	0.73	0.34	0.49	4.40	35.3	0.18	0.13	0.18	0.28	0.06	0.24	0.07	0.04	0.06	0.010	0.051	0.006	0.031	0.005	0.036	0.006	1.52
	E5	4.4	0.05	0.18	0.89	0.31	0.62	2.60	82.1	0.21	0.11	0.21	0.35	0.07	0.29	0.08	0.06	0.07	0.011	0.058	0.008	0.035	0.006	0.039	0.007	1.64

Tableau 8 : Concentration en ETM, lanthanides et uranium dans eaux prélevées dans le bassin versant du Gourgeat, points d'échantillonnage E1 à E5, en hiver 2017, 2018 et au printemps 2017, 2018, 2019.

## 3.2 Variation spatiale et saisonnière des concentrations en uranium

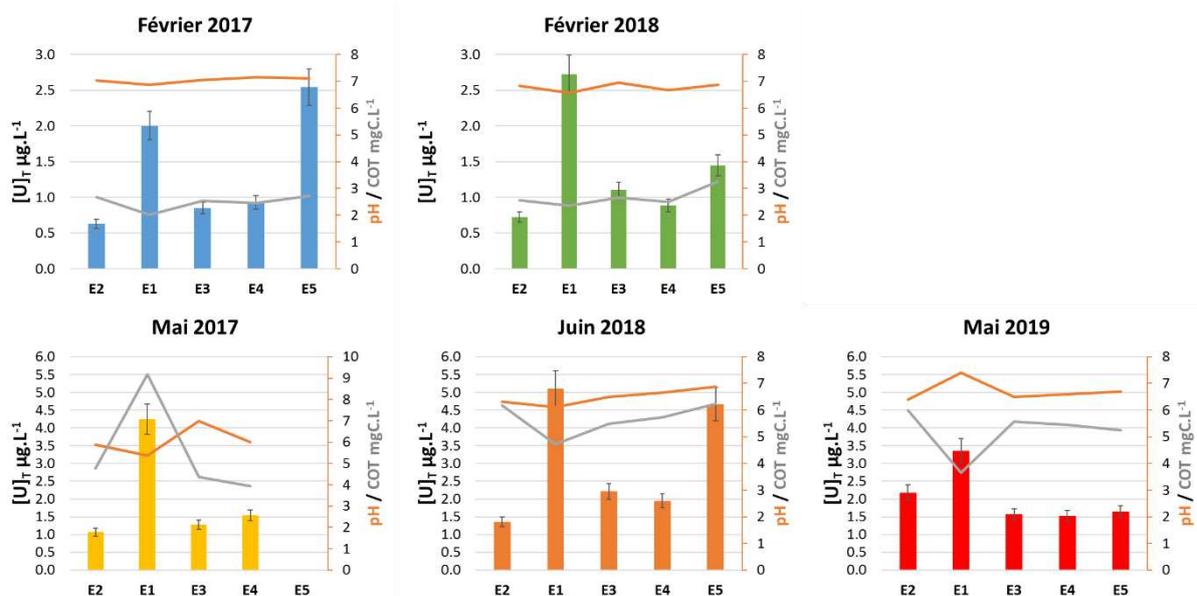


Figure 30 : Concentrations de  $[U]_T$ , pH et COT des échantillons d'eau E2, E1, E3, E4 et E5 filtrés à  $0.45\mu\text{m}$  et acidifiés, pour les différentes campagnes d'échantillonnage effectuées en hiver et au printemps.

La figure 30 rapporte les concentrations totales en  $[U]_T$  des échantillons d'eau filtrés à  $0.45\mu\text{m}$  et acidifiés, pour les campagnes d'échantillonnage réalisées en hiver et au printemps. Bien qu'inférieure à  $10\mu\text{g.L}^{-1}$ , la concentration de  $[U]_T$  dans l'eau montre des variations saisonnières et spatiales significatives. Tout d'abord, les valeurs de  $[U]_T$  des échantillons d'eau filtrée sont plus élevées au printemps qu'en hiver, pour 2017 et 2018. Cette tendance est plus marquée pour les échantillons prélevés en sortie de la zone ICPE (E1) que pour les autres échantillons. Ces données indiquent un changement saisonnier de la mobilité de l'U à l'échelle de la zone d'étude avec des formes d'uranium plus solubles et donc plus mobiles. Deuxièmement, pour chaque campagne d'échantillonnage, la concentration en  $[U]_T$  la plus élevée a été trouvée pour les échantillons E1, c'est-à-dire pour les échantillons prélevés à la sortie de la zone ICPE dans laquelle s'effectue entre autre le stockage des résidus et stériles de l'ancienne mine d'uranium de Rophin. Cette zone constitue donc une source (limitée) d'uranium pour la partie aval et la zone humide du cours d'eau. Dans les échantillons prélevés en aval de la sortie de la zone ICPE à savoir les échantillons E3 à E5 on observe une augmentation des valeurs de  $[U]_T$  au point le plus bas de la zone humide (E5), sauf en mai 2019 où les concentrations sont homogène sur l'ensemble de la zone. La zone humide peut donc également constituer une source sporadique (secondaire et limitée) d'uranium pour le cours d'eau.

### 3.3 L'uranium en lien avec les paramètres physico-chimiques

Les concentrations d' $[U]_T$  les plus élevées sont observées au printemps, dans les échantillons recueillis en sortie de la zone ICPE (zone de stockage des résidus et stériles) et dans une moindre mesure dans les échantillons de la zone humide (E3 à E5). Ces concentrations d' $[U]_T$  plus élevées sont probablement liées à des conditions physico-chimiques spécifiques qui favorisent la formation de formes mobiles de l'uranium. L'eau au printemps est plus riche en ions carbonates et en carbone organique qu'en hiver, et des tendances positives sont en outre observables entre les valeurs de  $[U]_T$  et COT pour E3, et les valeurs de  $[U]_T$  et CIT pour E3 et E4 (figure 32). Ceci suggère que la formation de complexes uranyle-carbonate, de complexes uranyle-organique et/ou de colloïdes organiques qui transportent l'uranium peut améliorer la mobilité de l'uranium au printemps.

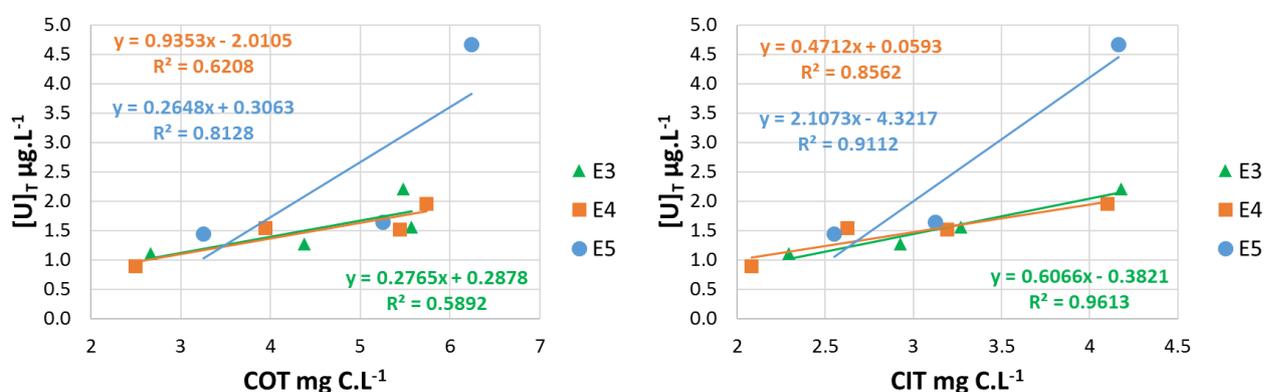


Figure 31 : Tracés des valeurs de  $[U]_T$  (en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) des eaux de la zone humide (échantillons E3, E4 et E5) en fonction des concentrations en carbone organique total, et carbone inorganique total (en  $\text{mg.C.L}^{-1}$ )

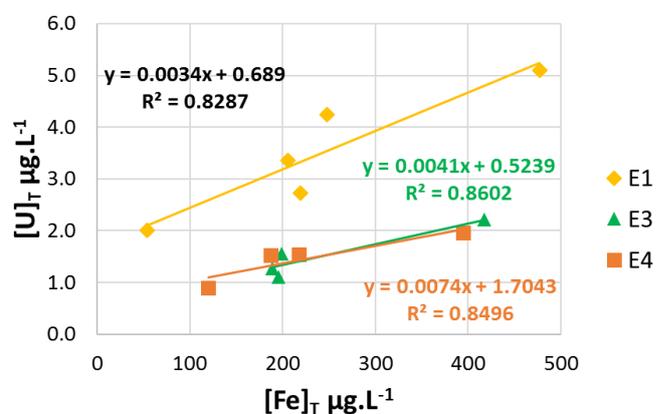


Figure 32 : Tracés des valeurs de  $[U]_T$  (en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) en fonction des concentrations de  $[Fe]_T$  pour les eaux de la zone ICPE (E1) et les eaux de la zone humide (E3 et E4).

La figure 22 a montré que la concentration de  $[Fe]_T$  varie avec la saison. Les concentrations totales en Fe dans les eaux filtrées à  $0,45\mu m$  sont plus faibles en février ( $[Fe]_T < 200 \mu g/L$ ) qu'en mai ( $[Fe]_T \approx 200 \mu g/L$ ), ces dernières valeurs étant inférieures à celles de juin ( $[Fe]_T \approx 400-450 \mu g/L$ ). En revanche, les valeurs de  $[Fe]_T$  varient peu entre les échantillons d'une même campagne. La figure 32 montre que des tendances positives existent entre les valeurs de  $[U]_T$  et  $[Fe]_T$  pour l'eau drainant la zone ICPE de l'ancienne mine d'uranium (E1) et pour les eaux prélevées dans la zone humide (E3 et E4). Les hypothèses pouvant expliquer cette tendance sont la formation concomitante en solution de complexes de fer et de complexes d'uranyle, ou la présence de formes colloïdales de fer qui portent l'uranium. La mise en relation de la dynamique saisonnière et spatiale de l'U avec sa spéciation nécessite donc une identification complète des (pseudo)colloïdes potentiels impliquant la matière organique et/ou le fer, qui sont susceptibles d'augmenter la libération de l'U dans les eaux de la zone de stockage (E1) et de la zone humide (E3 à E5) au printemps, et sa mobilité dans le cours d'eau.

## 4 Discussion

Les paramètres chimiques clés des eaux, comme le pH, la concentration totale de carbone organique (COT) ou la concentration totale de carbone inorganique (CIT), sont connus pour exercer une influence majeure sur le comportement des éléments traces métalliques (ETM) dans les systèmes aquatiques, y compris l'Uranium (U) et les Lanthanides (Ln). Les eaux en sortie de zone ICPE (E1) ont des concentrations en anions et cations majeurs plus faibles que les autres eaux, excepté pour le  $\text{Na}^+$ . Les concentrations en anions présentent une variation saisonnière, en particulier les ions nitrates (25 à 30% de la composition de l'eau en hiver contre 5 à 12% au printemps).

Les concentrations en silice dissoute ( $10 \text{ à } 80 \text{ mg/L}^{-1}$ ) sont les plus élevées du système, quel que soit le point d'échantillonnage ou la saison, les concentrations élevées en Si et Al pour les mois de février 2018 en particulier, montre un système lixiviant faible avec des concentrations en éléments dissous proches de celles des équilibres de formation de minéraux tels que la silice amorphe et / ou des argiles. Les concentrations en  $[\text{Fe}]_{\text{T}}$  et  $[\text{Mn}]_{\text{T}}$  montrent une variation saisonnière importante sur l'ensemble du bassin versant, les concentrations les plus élevées étant observables pour les eaux de printemps. Les eaux du Gourgeat (E2) en amont de la zone ICPE et de la zone humide montrent des variations saisonnières de paramètres chimiques clés tel que COT, CIT, pH, T, ou  $[\text{Fe}]_{\text{T}}$  qui peuvent affecter directement et/ou indirectement la chimie des ETM, de l'uranium et des lanthanides et induire des variations saisonnières dans leur spéciation et donc leur mobilité. Le fait que les eaux de juin présentent des concentrations en  $[\text{Fe}]_{\text{T}}$  plus élevées que celles de février est globalement cohérent avec les valeurs de COT et/ou de CIT plus élevées (figures 22 et 23). De nombreuses études publiées précédemment ont en effet rapporté de fortes propriétés de complexation entre le fer (III ou II), les ions carbonates et/ou certains ligands organiques, y compris les acides humiques/fulviques (Bargar et al., 2005; Boggs et al., 1985; Fleury et al., 2017b; Galindo and Del Nero, 2014). Bien qu'une tendance globale d'une relation positive entre  $[\text{Fe}]_{\text{T}}$  et CIT soit observable (figure 24), un examen plus détaillé des relations existant entre  $[\text{Fe}]_{\text{T}}$  et les valeurs de COT des eaux E2 à E5 nécessiterait la connaissance des effets du pH et de la composition chimique sur les propriétés complexantes des MON du Gourgeat.

Un des principaux résultats est que l'uranyle montre une dynamique de mobilisation / rétention à l'échelle du petit bassin versant étudié. Bien que les concentrations en  $[U]_T$  restent inférieures à  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  sur l'ensemble de la période étudiée, on observe des variations saisonnières et spatiales limitées - mais significatives - des teneurs en uranium. Cette étude montre que les concentrations en uranium en 2017-2019 dans le ruisseau du Gourgeat drainant le petit bassin versant de Rophin présente des variations saisonnières et spatiales. D'amont en aval, le segment de cours d'eau étudié a enregistré les apports supplémentaires d'U provenant respectivement des eaux drainant la zone de stockage des résidus de l'ancienne mine d'U et de la zone humide, notamment pendant la saison printanière. La zone de stockage des résidus de l'ancienne mine d'U agit donc comme une source saisonnière et secondaire d'U pour le milieu aquatique. Bien que nous ne disposions pas d'informations détaillées sur la composition des matériaux stockés dans cette zone, il est bien connu que les stériles et les résidus miniers contiennent des minéraux concassés et broyés. On s'attend donc à ce que ces minéraux aient une grande surface spécifique et soient très réactifs. Il a en effet été signalé depuis longtemps que les surfaces spécifiques élevées des minéraux induisent des taux de dissolution élevés (Berner, 1978; Lasaga, 1984; Lasaga and Kirkpatrick, 2018). De plus, les eaux E1 ont souvent un pH légèrement acide et une teneur élevée en carbone organique, ce qui peut également augmenter les taux de dissolution des minéraux (Bennett, 1991; Brantley et al., 2008; Welch and Ullman, 1993). La présence de minéraux silicatés avec un taux de dissolution élevé dans la zone de stockage des résidus de l'ancienne mine d'U à Rophin est cohérente avec nos analyses chimiques montrant une  $[Si]_T$  aqueuse élevée des solutions de percolation et une sursaturation (locale) par rapport aux phases de silice amorphe. Par conséquent, les taux de dissolution les plus élevés des minéraux contenant de l'U dans la zone de stockage des résidus d'uranium peuvent expliquer en partie les apports élevés d'U de la zone de stockage des résidus d'uranium aux eaux de ruissellement.

De plus, la présente étude confirme que les zones humides et/ou les sols en milieu post-minier ne sont pas seulement un piège pour l'U mais sont également des sources secondaires (et limitées) libérant de l'uranium de manière saisonnière dans le milieu aquatique, ce qui est en accord avec les données récentes de la littérature (Stetten et al., 2018). Des études antérieures ont montré que la zone humide de Rophin héberge un « point chaud » riche en U ( $> 100\text{ppm}$ ), qui est un horizon argileux formé par la sédimentation de particules argileuses riches en U qui ont été transportées sous forme de suspension dans les eaux rejetées par les bassins de décantation des mines dans le cours d'eau lors d'événements de crue (Martin et al., 2020). En outre, les horizons humiques les plus élevés de la zone humide sont plus riches en U que les profils pédologiques en amont, en raison de la formation spécifique, dans les sols mal drainés en aval, de smectites riches en fer et d'oxyhydroxydes de fer de petite taille (20-5nm) capables

de piéger l'U transporté par les eaux interstitielles qui percolent depuis les sols en amont (Del Nero and Montavon, 2021). La libération d'U de la zone humide vers le milieu aquatique est en accord avec une étude récente apportant la preuve d'un réapprovisionnement en U à partir de l'horizon argileux des dépôts miniers de la zone humide de Rophin (Martin et al., 2021). De plus, la présence de colloïdes d'oxyhydroxydes de fer contenant de l'U dans les sols les plus élevés des zones humides (Del Nero and Montavon, 2021) et les tendances positives entre  $[U]_T$  et  $[Fe]_T$  peuvent suggérer que l'apport d'U aux eaux du cours d'eau peut provenir en partie de la remise en suspension des colloïdes du sol par les solutions interstitielles et de leur transport ultérieur vers le cours d'eau, pendant la saison printanière.

## 5 Conclusion du chapitre II

**Variations saisonnières.** Un résultat important est que l'U montre une dynamique saisonnière et spatiale dans les eaux de Rophin. Ainsi, les valeurs de  $[U]_T$  sont plus élevées au printemps qu'en hiver (les eaux de la zone humide E5 prélevées en mai 2019 peuvent représenter une exception). La tendance est plus marquée pour les eaux en sortie de la zone ICPE (E1) que pour les eaux du Gourgeat en amont (E2), ainsi que pour les eaux prélevées dans la zone humide (E3 à E5). L'augmentation de la mobilité de l'uranium observable à l'échelle du bassin versant au printemps est peut-être liée à l'augmentation des valeurs de COT et de CIT.

**Variations spatiales.** Quelle que soit la saison, les concentrations en  $[U]_T$  les plus élevées (2 à  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) ont été mesurées pour les eaux en sortie de la zone ICPE (E1). Cela suggère que la zone ICPE qui accueille l'aire de stockage des résidus et des stériles de l'ancienne exploitation minière d'uranium de Rophin, semble agir comme une source potentielle d'uranium pour les eaux du Gourgeat. A l'exception du mois de mai 2019, une légère augmentation de  $[U]_T$  est observable le long du cours d'eau (en comparant les valeurs de  $[U]_T$  des eaux E2 et E3 – E4 – E5). Cette augmentation peut être due à l'apport des eaux E1 dans le cours d'eau et/ou à des conditions physico-chimiques spécifiques prévalant dans la zone humide. En fonction de la campagne d'échantillonnage, une augmentation de la valeur de  $[U]_T$  peut également être observée dans les eaux de la zone humide en aval (E5), ce qui suggère que la zone humide peut également agir comme une seconde source limitée d'uranium.

**Variations avec les paramètres clés.** Il n'est pas possible de trouver de relations générales clairement établies entre  $[U]_T$  et les valeurs des paramètres chimiques clés relevées sur l'ensemble du petit bassin versant du site. Cependant des tendances générales positives peuvent raisonnablement être représentées entre les valeurs de  $[U]_T$  et  $[Fe]_T$  pour les eaux E1, E3 et E4, suggérant des augmentations concomitantes de la complexation aqueuse organique et inorganique des deux métaux et/ou l'influence de formes colloïdales de  $[Fe]$  sur la mobilité de l'uranium dans les eaux en sortie de la zone ICPE et le début de la zone humide. Des évolutions positives peuvent aussi être observées entre  $[U]_T$  et le COT pour les eaux E3, et entre  $[U]_T$  et le TIC pour les eaux E3 et E4 (début de la zone humide). Cela montre que la distribution de l'uranium peut être multifactorielle à l'échelle du bassin versant et soulève la question des mécanismes précis impliqués dans les variations spatiales et saisonnières de  $[U]_T$ . Ainsi, les

recherches ultérieures sur la mobilité de l'U dans les eaux de Roffin ont été articulées sur les effets (mal connus) de deux paramètres clés, à savoir l'effet de la présence éventuelle de colloïdes (contenant du fer, notamment) et les caractéristiques moléculaires et réactivités de la matière organique naturelle, -ainsi que des interactions possibles entre colloïdes et MON-.

Les relations entre  $[Ln]_T$  et  $[Fe]_T$  ne sont pas aussi significatives que celles trouvées pour  $[U]_T$  et  $[Fe]_T$ , suggérant des processus de transport distincts pour les lanthanides et l'uranium dans la zone humide. Les principaux mécanismes régulant les variations spatiales de  $[Ln]_T$  (à l'exception de Eu et Ho) dans la zone humide impliquent probablement la formation de complexes de lanthanides avec des ligands organiques (présents dans les phases dissoutes et/ou colloïdales) et la formation de complexes carbonatés aqueux en particulier pour lanthanides lourds (LnL).

En résumé, les eaux en sortie de la zone ICPE (E1) sont une source potentielle d'uranium et de lanthanide pour le ruisseau du Gourgeat. Les valeurs de  $[U]_T$  et  $[Ln]_T$  augmentent de façon concomitante avec les valeurs de CIT et COT dans les eaux de la zone humide (E3 à E5) conduisant à une variation spatiale et saisonnière de  $[U]$ . Ces résultats soulignent la nécessité d'études supplémentaires sur la composition de la matière organique naturelle et sur l'occurrence de colloïdes (Fe) comme porteurs d'U possibles. Lier la dynamique saisonnière et spatiale de l'uranium à sa spéciation nécessite donc une identification complète des (pseudo)colloïdes potentiels impliquant de la matière organique et/ou du fer, qui sont susceptibles de favoriser la libération de l'uranium dans les eaux de la zone de stockage et de la zone humide au printemps, et sa mobilité dans le cours d'eau.

## Chapitre III : Les matières organiques naturelles des eaux de Rophin

## 1 Introduction au chapitre III

Il est largement reconnu que la matière organique naturelle, présente dans les eaux naturelles sous forme dissoute et/ou colloïdale, a une forte capacité à fixer l'uranyle via ses multiples groupes fonctionnels (oxygénés, soufrés, azotés) (Hahn et al., 2017). Le degré de complexation organique de l'uranium et des autres ETM dépend à la fois de la valeur du COT et des propriétés complexantes intrinsèques de la matière organique dissoute et/ou colloïdale.

Il a été rapporté dans la littérature que l'ion uranyle forme des complexes très stables avec une variété de ligands organiques dissous, allant des simples acides di- ou tri-carboxyliques (Bartusek, 1967; Bhat and Krishnamurthy, 1964; Khairy et al., 1996) aux composants complexes de la MON qui sont omniprésents dans les environnements forestiers, tels que les acides humiques, HA, et les acides fulviques, FA (Kribek and Podlaha, 1980; Kumar et al., 2015; Lenhart et al., 2000; Pompe et al., 2000; Sachs and Bernhard, 2011; Schmeide et al., 2003; Shanbhag and Choppin, 1981; Steudtner et al., 2011; Warwick et al., 2005; Maher et al., 2013; Cumberland et al., 2016). Plusieurs études de terrain ont également signalé que la mobilité de l'U(VI) dans les cours d'eau et les eaux souterraines est favorisée par la formation de complexes carbonate et humate/fulvate d'uranyle (Mikutta et al., 2016; Stetten et al., 2018; Zielinski and Meier, 1988). La forte liaison de l'uranyle par la matière organique dissoute (MOD) a été attribuée à sa grande affinité pour les groupes carboxyles et les groupes phénoliques de la MOD, mais les mécanismes précis sont encore mal compris car la MOD est un mélange très complexe de molécules organiques. Récemment, Novotnik et al. (2018) ont fourni une identification moléculaire des MOD contenant de l'UO<sub>2</sub> dans les eaux interstitielles des sédiments lacustres. Les auteurs ont souligné l'importance des molécules organiques de type aliphatique portant des groupes carboxyle dans la complexation et la mobilité de l'U.

L'omniprésence de la MON dans les systèmes géochimiques forestiers, dont les acides organiques complexes tels que les acides fulviques (AF) et les acides humiques (AH), ajoute un degré considérable de complexité à la spéciation et au devenir de l'uranyle. Le comportement de l'U dans les systèmes aquatiques forestiers dépend largement de la distribution, de la composition et de la réactivité chimique de la MON qui est présente sous forme de MOD, de matière organique sorbée à la surface des sols/sédiments et des colloïdes minéraux (SOM), et des colloïdes organiques (CO). De plus, les acides organiques complexes comme les AH et AF sont décrits comme des assemblages supramoléculaires de milliers de polycarboxylates, qui sont liés entre eux par des interactions faibles et qui présentent une grande variété dans leur

composition, leurs propriétés (hydrophobie, acidité, aromaticité...), et leur réactivité chimique (type et nombre de fonctionnalités...) (Piccolo et al., 2000; Plancque et al., 2001). On s'attend à ce que la composition et la réactivité de ces assemblages varient spatialement et saisonnièrement dans un biotope aquatique donné, en fonction des sources de MON, des conditions physico-chimiques, du degré d'humification et de la distribution de la MON entre MOD, CO, et MOS sur les sédiments et/ou les minéraux de taille colloïdale en suspension dans l'eau. Des études spectroscopiques et spectrométriques ont établi que les AF/AH subissent un fractionnement à l'échelle moléculaire lors de leurs interactions avec les surfaces minérales (Bolea et al., 2006; Fleury et al., 2017a, 2017b; Galindo and Del Nero, 2015, 2014; Reiller et al., 2006; Wang et al., 2019), c'est-à-dire qu'il y a une rétention préférentielle ("sorption") de certaines des molécules organiques constitutives des AF/AH aux interfaces (nano)minéral-solution. Tous ces processus influencent probablement les compositions et les propriétés de complexation de la MON (en tant que MOD, MOS et CO) vis-à-vis de l'ion uranyle. Récemment, plusieurs articles ont rapporté une caractérisation moléculaire de la MOD par des techniques avancées de spectrométrie de masse (par exemple, DiDonato et al., 2016). La première description à l'échelle moléculaire des complexes  $UO_2$ -MOD présents dans des eaux naturelles, à savoir des eaux interstitielles de sédiments lacustres, a été fournie (Novotnik et al., 2018). Cependant, la spéciation uranyl-organique dans les systèmes aquatiques reste largement à explorer et son effet sur la mobilité de l'uranium (VI) doit être clarifié.

Comme souligné dans la section précédente, la dynamique de l'U (et du Fe) observable dans les eaux de Rophin est probablement liée à la matière organique naturelle. Ce chapitre est consacré à l'étude des MO extraites des eaux de Rophin. On s'est intéressé aux variations saisonnières et spatiales de certaines de leurs caractéristiques (poids moléculaire, identité des composantes, indice d'aromaticité, et degré d'humification), et on s'est attaché à identifier leurs propriétés chimiques et moléculaires (formules chimiques brutes, degré d'aromaticité, d'hydrophobicité et d'acidité des molécules constitutives de la MO et nombre de groupes fonctionnels oxygénés). Des techniques optiques ont été utilisées pour fournir des informations sur les variations saisonnières et / ou spatiales du poids moléculaire, de l'indice d'aromaticité, et de la contribution relative des composantes (humiques, fulviques et/ou protéiques) de la MO. La spectrométrie de masse à ultrahaute résolution et à source d'ionisation par électrospray a été utilisée pour identifier les compositions moléculaires des MO extraites, -et ainsi approfondir nos connaissances sur les propriétés des molécules et leur réactivité-, et connaître leurs variations spatiales et saisonnières. Les informations obtenues ont été mises en regard des données sur les teneurs en U des eaux de Rophin filtrées à  $0.45\mu m$ . Enfin, l'effet potentiel d'un changement saisonnier / spatial des compositions et des propriétés de complexation de la matière organique

### Chapitre III : Les matières organiques naturelles des eaux de Rophin

---

sur la dynamique saisonnière et spatiale de l'U(VI) est discuté. Ce chapitre met en avant les rôles des matières organiques spécifiques aux eaux issues de la zone humide et de la zone de stockage ICPE dans la mobilité et la dynamique saisonnière / spatiale de l'uranium(VI).

## 2 Matériels et méthodes

### 2.1 Analyses spectroscopiques de la matière organique naturelle

#### 2.1.1 Spectroscopie ultraviolet-visible

La spectrophotométrie UV/Visible est une technique d'analyse rapide et non destructive des matières organiques naturelles. Elle est basée sur l'absorption du rayonnement ultraviolet (180-400 nm) et visible (400-900 nm) des groupes fonctionnels (chromophores) des composés organiques présents dans la MON. Les chromophores interagissent avec les photons, ce qui entraîne des transitions électroniques (passage des électrons de l'état fondamental à un état d'énergie plus élevé). Les spectres dans le domaine UV/visible donnent l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{Eq.12}$$

Et selon la loi de Beer-Lambert l'absorbance de l'échantillon est également fonction de la concentration ( $c$ ), du coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon_\lambda$ ) des groupements chromophores d'intérêts et de la longueur du faisceau en contact avec la solution à analyser ( $l$ ) :

$$A = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot l \quad \text{Eq.13}$$

Dans cette étude, les spectres d'absorption UV-visible des échantillons d'eaux prélevés à Rophin et filtrés à 0.45 $\mu$ m, et des solutions natives de MO extraites de ces eaux, ont été enregistrés de 190 à 900 nm avec un spectromètre Cary 100 Varian en utilisant une cellule en quartz de longueur de chemin optique de 1 cm à température ambiante. Les valeurs d'absorbance aux longueurs d'onde 204 nm, 250 nm, 254 nm et 365 nm ont été relevées pour chaque échantillon. Le rapport des absorbances mesurées aux longueurs d'onde 250 nm et 365 nm noté «  $A_{250/365}$  » est un indicateur du poids moléculaire ( $I_{MW}$ ) de la matière organique naturelle. Lorsque le MW augmente,  $A_{250/365}$  diminue. Le rapport des absorbances mesurées à 254nm et 204nm noté «  $A_{254/204}$  » est un indicateur du facteur d'aromaticité (traceur d'humidification). Ce rapport est donné comme proportionnel à l'aromaticité de l'échantillon (Al-Juboori et al., 2016; Her et al., 2004; Kumke et al., 2001; Valencia et al., 2013).

### 2.1.2 Spectroscopie de fluorescence par excitation synchrone

La spectroscopie de fluorescence par excitation synchrone (SPS) est une technique d'analyse rapide et non destructive de la matière organique naturelle. Il s'agit d'une méthode optique basée sur le principe suivant : un rayonnement de longueur d'onde appropriée permet à une molécule d'absorber de l'énergie lumineuse et de passer à un état excité. Cet état étant instable, la molécule revient rapidement à son état fondamental, libérant l'énergie excédentaire. Lorsque cette énergie est émise sous forme de lumière et dans un temps très court (généralement entre  $10^{-10}$  et  $10^{-8}$  s), le phénomène est appelé "fluorescence" (Ellingsen and Fery-Forgues, 1998). La technique de l'excitation synchrone appliquée à l'émission de fluorescence permet d'améliorer considérablement ces spectres en faisant varier ensemble les longueurs d'onde d'excitation et d'émission (Lloyd, 1971).

En complément à l'absorption UV/visible, la fluorescence permet d'obtenir des informations sur la structure, la nature des groupes fonctionnels, la conformation et l'hétérogénéité de la matière organique naturelle (Mobed et al., 1996). La SPS permet de préciser les structures et la condensation de la MON, comme la présence relative de composés fluorescents de type protéines (PL), fulviques (FL) et humiques (HL) dans un échantillon d'eau brut (Hur et al., 2011; Wu et al., 2006).

Les spectres de fluorescence synchrones ont été enregistrés avec un spectromètre de luminescence (spectrophotomètre de fluorescence Hitachi F-2500 sur les échantillons 2017 et 2018 - Horiba Fluoromax-4 sur les échantillons 2019). Les fentes d'excitation et d'émission ont toutes deux été ajustées à 10nm, et les longueurs d'onde d'excitation allant de 230 à 600 nm ont été utilisées avec un décalage constant de +50 nm entre la longueur d'onde d'excitation et la longueur d'onde d'émission. La réponse de fluorescence d'une solution d'eau désionisée a été soustraite du spectre de chaque échantillon. Les spectres de fluorescence synchrones ont été déconvolués à l'aide du logiciel de traitement OriginPro 9.1.

## 2.2 Analyse moléculaire de la matière organique naturelle

### 2.2.1 Extraction de la MO des eaux de Rophin

La matière organique naturelle a été extraite des échantillons d'eau prélevés lors des différentes campagnes (hiver 2017 - 2018 et printemps 2017-2018 et 2019) sur le site de l'ancienne exploitation minière d'uranium de Rophin. Les extractions ont été réalisées sur les échantillons

préalablement filtrés à 0.45 $\mu$ m et acidifiés à pH=2 avec de l'acide chlorhydrique (HCl -37% massique, de qualité TraceMetal).

L'extraction de la matière organique naturelle a été réalisée avec des cartouches d'extraction en phase solide (SPE) à résine universelle en phase inverse OASIS, HLB (Waters). Cette résine retient à la fois les composés hydrophiles et lipophiles dans une large gamme de pH (0 à 14). L'utilisation de ce protocole d'extraction permet d'obtenir des extraits contenant un maximum de composés constituant la MON (substances humiques, composés hydrophiles et hydrophobes, lignine, résidus de lignine, sucres et peptides). Les cartouches ont été conditionnées avec 5 ml de méthanol (grade MS), puis rincées 3 fois avec 5 ml d'eau dé-ionisée (18,2 Mohm) en flux naturel. Puis, 1 litre d'échantillon acidifié a été élué à travers la cartouche à un débit de 8 à 10 ml par minute à une pression de -5 mm Hg. Après rinçage avec 2ml d'eau dé-ionisée, la cartouche a été éluée avec 3 fois 2ml d'un mélange (90% -10% en volumes) méthanol-eau dé-ionisée (Mosher et al. 2015). Les extraits obtenus ont été mis à sec sous un vide primaire de 0,5 mbar à l'aide d'une pompe à palettes Edwards (EDM12A), puis repris dans 6 ml d'une solution d'acide nitrique à pH = 3,5 (69% p/p, TraceMetal). Les rendements d'extraction, mesurés en COT, varient entre 65 et 80%.

### 2.2.2 Protocole d'analyse des MO extraites

Les extraits de MON obtenus ont été analysés par Spectrométrie de Masse à Transformée de Fourier (FTMS) combinée à une ionisation douce par électro-nébulisation (ou « électrospray », ESI) en mode d'ionisation négatif en utilisant un spectromètre hybride combinant un spectromètre de masse linéaire à trappe d'ions, et un analyseur Orbitrap (LTQ Orbitrap XL, Thermo Scientific). Les solutions de MO extraite ont été injectées directement dans la source ESI avec une tension de nébulisation de 2,15 kV à un débit de 10  $\mu$ L.min<sup>-1</sup>. Le capillaire de la source ESI était maintenu à - 50 V et 275 °C, et la tension du tube de transfert était fixée à - 240 V (Fleury et al., 2017b; Galindo and Del Nero, 2015). Les spectres MS ont été enregistrés à l'aide de l'analyseur Orbitrap avec une résolution de 100000 ppm, un temps d'acquisition de 1000 secondes en faisant la moyenne de 500 scans dans les plages 120-1200 m/z (aucun pic à des valeurs m/z supérieures à 1200 n'ayant été détecté). L'acquisition et le traitement des données ont été effectués à l'aide du logiciel Xcalibur™ (Thermo Scientific, version 2.1.0). Seuls les pics dont l'intensité dépassait quatre fois le rapport signal/bruit ont été considérés comme des pics attribuables à des molécules constitutives de la MON. L'enregistrement des spectres de masse ESI (-) a aussi été réalisé sur trois plages distinctes, à savoir 120-400, 400-798 et 798-1200 m/z, afin de garantir une meilleure précision en masse (< 3ppm) dans les zones de faible

masse et un rapport signal/bruit (S/B) le plus faible possible pour les composés de masse élevée (>600 m/z).

Après acquisition, les spectres de masse ont été traités avec le logiciel Xcalibur™ (Thermo Fisher Scientific Inc.) pour calculer pour chaque pic détecté (avec S/B >4) une formule chimique brute, à partir de la masse exacte. Les contraintes suivantes ont été appliquées pour l'attribution des formules moléculaires : rapport signal/bruit du pic >4, précision < 3 ppm,  $^{14}\text{N} \leq 1$  ;  $^{16}\text{O} \leq 50$  ;  $^{12}\text{C} \leq 200$  ;  $^1\text{H} \leq 600$  (N, O, C et H sont les nombres d'atomes d'azote, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène). Les pics correspondant à des espèces comprenant un isotope  $^{13}\text{C}$  ont été rejetés. Les formules moléculaires ont été attribuées uniquement lorsque les deux équations suivantes étaient vraies :  $0,2\text{C} \leq \text{H} \leq 2\text{C} + 3$  et double liaison équivalente DBE  $(2+2\text{C}-\text{H}+\text{N}) / 2 \geq 0$  (Fleury et al., 2017b; Galindo and Del Nero, 2014; Kujawinski et al., 2002; Stubbins et al., 2010).

### 2.2.3 Représentation graphique des données

Après la phase d'attribution des formules chimiques brutes (CHON) à partir de la masse exacte de chaque pic considéré (S/B > 4) dans un spectre de masse ESI(-)MS, les données concernant les compositions chimiques des molécules identifiées sont présentées sous la forme de diagrammes de Van Krevelen (Kim et al., 2003; Krevelen, 1950; Rivas-Ubach et al., 2018). Le diagramme de Van Krevelen (VK) représente le rapport atomique H/C en fonction du rapport atomique O/C de chaque molécule constitutive identifiée dans la solution de MO extraite et constitue une méthode graphique directe pour afficher des données complexes issues de l'analyse de la MO par spectrométrie de masse haute résolution. Pour chaque molécule identifiée, nous avons déterminé la valeur de son indice d'aromaticité (IA) selon le calcul suivant proposé par Koch and Dittmar (2006) :

$$IA = \frac{1+C-\frac{O}{2}-\frac{H}{2}}{C-\frac{O}{2}-N} \quad \text{Eq. 14}$$

L'indice d'aromaticité ainsi obtenu permet de distinguer trois catégories de composés : les molécules de type aromatique condensé notées AC ( $0,67 > \text{AI}$ ), les structures aromatiques non condensées notées ANC ( $0,5 < \text{AI} < 0,67$ ), et les molécules ayant un caractère aliphatique prononcé notées AL ( $\text{AI} < 0,5$ ).

## 3 Résultats

### 3.1 Caractéristiques de la matière organique naturelle extraite

#### 3.1.1 Degré d'aromaticité de la MON

Le rapport des valeurs de l'absorbance mesurée aux longueurs d'onde 254nm et 204nm (noté  $A_{254/204}$ ) est un indicateur du degré d'aromaticité de la MON et donc un traceur de son degré d'humification. Ce rapport augmente proportionnellement au degré d'aromaticité (condensation des composés à cycles aromatiques simples en composés poly-aromatiques) (Kim and Yu, 2007; Korshin et al., 1997; Li and Hur, 2017a). La figure 33 montre que les valeurs  $A_{254/204}$  sont moins élevées pour les eaux prélevées en sortie de zone ICPE (E1) que pour les échantillons prélevés en amont sur le ruisseau du Gourgeat (E2) et au niveau de la zone humide (E3, E4 et E5). Ceci indique que les eaux drainant la zone de stockage et de résidus de l'ancienne exploitation minière d'uranium présentent une teneur moins élevée en composés aromatiques que les eaux amont et les eaux au droit de la zone humide. Une autre caractéristique importante est que les valeurs du rapport  $A_{254/204}$  des eaux de Rophin sont plus faibles en hiver qu'au printemps, ce qui suggère une variation saisonnière de la composition de la MON avec une augmentation du degré d'aromaticité de la MON au printemps.

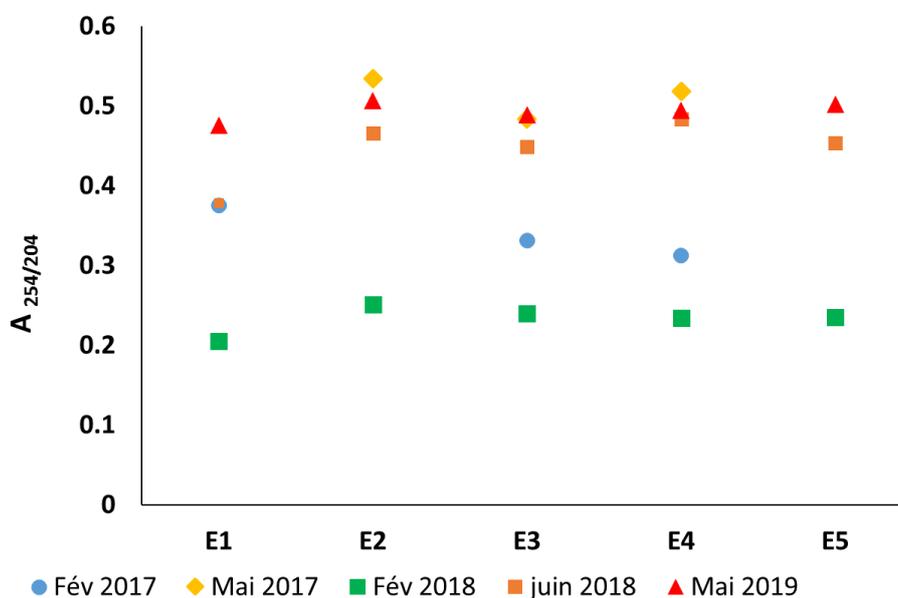


Figure 33 : Valeur de l'indice d'aromaticité (Rapport de l'absorbance lumineuse mesurée à 254 et 204 nm) de la MO extraite des eaux printanières et hivernales de Rophin (2017-2019) filtrées à 0,45µm. E1, E2 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau prélevée en sortie de zone ICPE, l'eau en amont sur le ruisseau du Gourgeat, et les eaux de la zone humide en aval.

### 3.1.2 Indice de poids moléculaire ( $I_{MW}$ ) de la MON

Plusieurs études ont rapporté que le rapport des valeurs de l'absorbance mesurées aux longueurs d'onde 250nm et 365nm ( $A_{250/365}$ ) est un indicateur du poids moléculaire des constituants de la MON (De Haan and De Boer, 1987; Helms et al., 2008; Li and Hur, 2017a),  $I_{MW}$  étant inversement lié au rapport  $A_{250/365}$ . La figure 34 montre que le rapport  $A_{250/365}$  est significativement plus faible pour E1 que pour les échantillons d'eau prélevés à l'amont (E2) et dans la zone humide (E3 - E5) au printemps, ce qui indique une variation spatiale des valeurs  $I_{MW}$  de la MON. Les MON de l'eau drainant la zone de stockage des résidus (E1) au printemps ont donc une proportion plus élevée de molécules organiques de poids moléculaire élevé que l'eau du cours d'eau du Gourgeat (E2) et de la zone humide (E3 à E5). On note également comme résultat significatif une variation saisonnière des valeurs  $A_{250/365}$  des échantillons du site de Rophin ; la MON montrant une plus grande proportion de molécules organiques de haut poids moléculaire au printemps qu'en hiver.

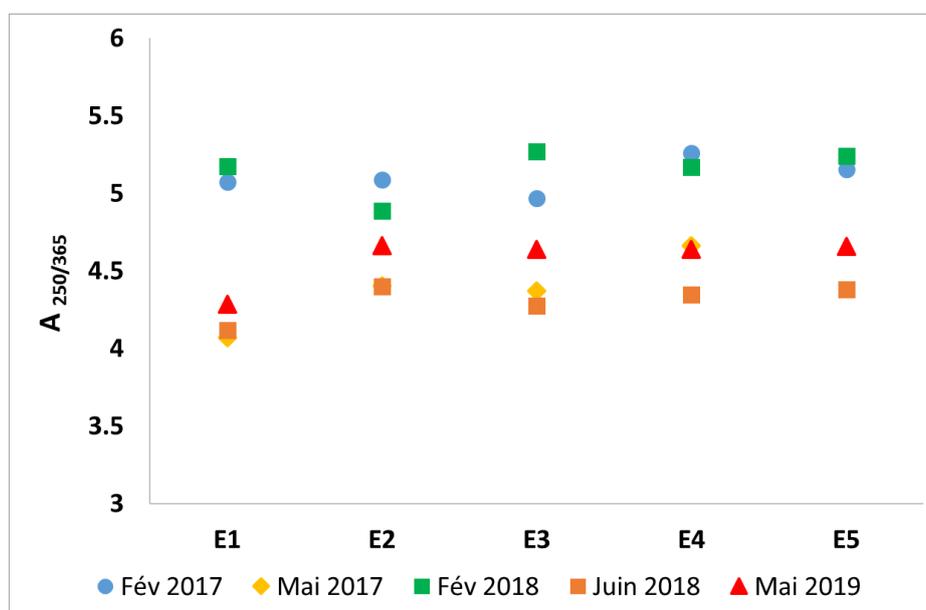


Figure 34 Indices de poids moléculaire de la MO (Rapport de l'absorbance lumineuse mesurée à 254 et 365 nm) extraite des eaux printanières et hivernales de Rophin (2017-2019) filtrées à 0,45 $\mu$ m. E1, E2 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau prélevée en sortie de zone ICPE, l'eau en amont sur le ruisseau du Gourgeat, et les eaux de la zone humide en aval.

### 3.1.3 Composantes fulviques, humiques et protéiques de la MON.

Les spectres de fluorescence synchrones des échantillons d'eau prélevés sur le site de Rophin montrent deux larges bandes d'émission dans la gamme des longueurs d'onde d'excitation 250-500 nm. Bien que la fluorescence ne soit pas une méthode quantitative, il est possible de faire

une comparaison entre les données issues des spectres d'émission de fluorescence (intensité et position des maxima des pics d'émission, contributions relatives des composantes de la MO) obtenus pour les différents échantillons d'eau de Rophin, puisqu'ils ont été analysés dans les mêmes conditions.

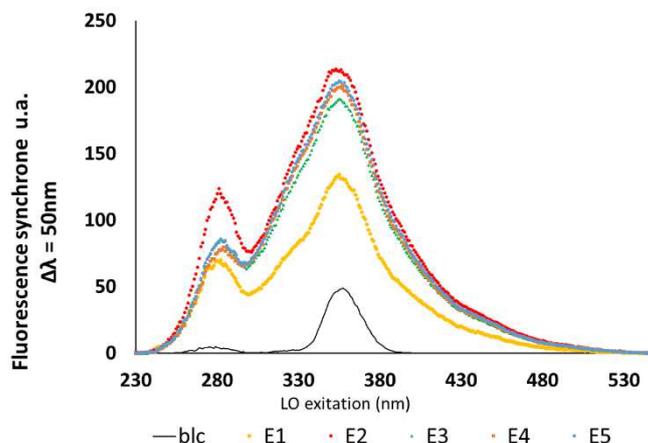


Figure 35 : Spectres d'émission de fluorescence synchrone des échantillons d'eau de Rophin collectés en juin 2018 ( $\Delta\lambda=50\text{nm}$ ). E1, E2 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau prélevée en sortie de zone ICPE, l'eau en amont sur le ruisseau du Gourgeat, et les eaux de la zone humide en aval.

La figure 35 présente, à titre d'exemple, les spectres de fluorescence des échantillons E1 à E5 collectés en juin 2018 et filtrés à  $0,45\mu\text{m}$ . L'analyse de l'ensemble des spectres de fluorescence synchrones obtenus pour les différentes campagnes de prélèvement d'eau montre des intensités plus élevées pour les échantillons collectés au printemps, ce qui est cohérent avec le fait que les valeurs de COT des eaux soient plus élevées au printemps qu'en hiver. La déconvolution de tous les spectres enregistrés pour les échantillons d'eau 2017-2019 a permis d'identifier quatre pics de fluorescence centrés à 280, 320, 355 et 370 nm. Les deux premières valeurs ont été décrites dans la littérature (Barker et al., 2009; Henderson et al., 2009; Jaffé et al., 2004; Wu et al., 2006) comme des positions des maxima des pics correspondant à des composantes de type protéine (PL) de la MON, alors que les deux dernières valeurs ont été identifiées comme étant des positions des maxima d'émission pour des composantes de type fulvique (FL) et de type humique (HL), respectivement. De plus, alors que tous les échantillons d'eau de la zone humide (E3-E5) collectés au cours d'une campagne donnée présentent des caractéristiques spectrales similaires, le spectre de l'échantillon E1 a systématiquement une intensité plus faible que les spectres E2 à E5. Il est à noter que les spectres de l'échantillon E1 montrent en outre d'énormes variations d'une campagne d'échantillonnage à l'autre dans l'intensité des bandes d'émission situées dans la gamme de longueurs d'onde d'excitation 250-330nm, laquelle correspond aux composantes identifiées comme PL.

### Chapitre III : Les matières organiques naturelles des eaux de Rophin

Tableau 9 : Données sur les contributions relatives des composantes de la MON de type humique (HL), fulvique (FL) et protéique (PL) qui ont été obtenues par déconvolution des spectres d'émission de fluorescence pour les eaux 2017- 2018. E1, E2 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau prélevée en sortie de zone ICPE, l'eau en amont sur le ruisseau du Gourgeat, et les eaux de la zone humide en aval.

LO(nm) Composant Echantillon	Février 2017				Mai 2017			
	280 PL	320 PL	355 FL	370 HL	280 PL	320 PL	355 FL	370 HL
E1	8%	27%	13%	51%	35%	10%	14%	41%
E2	13%	26%	15%	47%	16%	14%	21%	49%
E3	16%	21%	17%	46%	15%	16%	19%	49%
E4	5%	25%	18%	52%	12%	16%	19%	52%
E5	13%	24%	14%	48%				
	Février 2018				Juin 2018			
E1	28%	17%	16%	40%	17%	13%	19%	51%
E2	18%	18%	22%	42%	15%	10%	23%	52%
E3	23%	18%	20%	39%	12%	11%	22%	55%
E4	22%	18%	21%	40%	11%	12%	23%	55%
E5	27%	18%	21%	34%	11%	11%	23%	54%

Les échantillons d'eau prélevés sur l'ensemble du site de Rophin montrent d'une part une contribution relative beaucoup plus élevée des composantes HL et FL de la MON au printemps qu'en hiver (tableau 9). D'autre part, les composantes HL et FL de la MON présentent des proportions légèrement plus élevées dans les échantillons de la zone humide (E3, E4 et E5) que dans E1 et E2 (figure 36). Ces résultats sont cohérents avec une contribution plus élevée à la MON des produits de dégradation des plantes/lignines au printemps, avec peut-être des apports plus élevés de HL/FL provenant des sols de la zone humide en aval du bassin versant. Plusieurs études utilisant des méthodes optiques ont rapporté une prédominance de la contribution de la composante fulvique / humique à la MON des eaux de rivières circulant sous couvert forestier ou des eaux des zones humides (Bu et al., 2010; Jaffé et al., 2004; Lu et al., 2003).

Les différences significatives observées entre les spectres dans l'intensité et la position des maxima d'émission des pics d'émission de fluorescence, selon la saison et le point de collecte d'eau considéré, prouvent que les quantités et la composition de la matière organique varient de manière saisonnière et spatiale. La caractérisation de la MON au niveau moléculaire peut donc fournir des informations utiles sur les propriétés des molécules organiques constitutives de la MON (composition, fonctionnalités, degré d'acidité, d'aromaticité et hydrophobicité) pour mieux comprendre les interactions de la MON avec l'uranium et les lanthanides dans les eaux de Rophin.

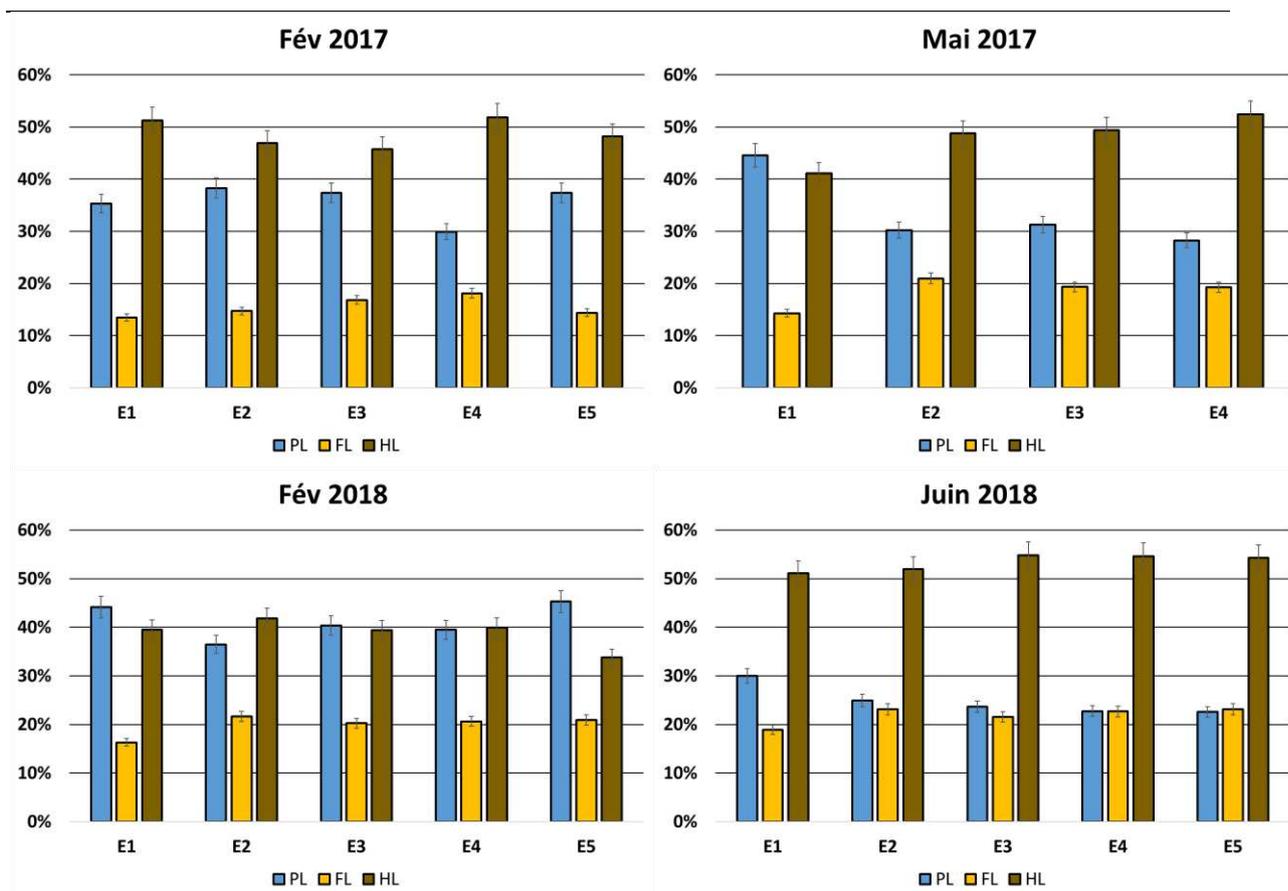


Figure 36 : Données fluorimétriques sur les contributions relatives des composantes de la MON de type acide humique (HL), acide fulvique (FL) et protéique (PL) qui ont été obtenues après déconvolution des spectres d'émission de fluorescence des eaux 2017-2018. E1, E2 et E3 à E5 désignent respectivement l'eau prélevée en sortie de zone ICPE, l'eau en amont sur le ruisseau du Gourgeat, et les eaux de la zone humide en aval.

### 3.2 Description moléculaire de la MO extraite

De nombreuses études publiées précédemment ont montré que les composantes de la matière organique naturelle comme les acides humiques ou fulviques sont des mélanges complexes d'une grande diversité de molécules organiques (Fleury et al., 2017b; Galindo and Del Nero, 2014; Leenheer and Croué, 2003; Piccolo, 2002). Les molécules constitutives de la MON présentent une grande variété et hétérogénéité dans leur composition, structure et fonctionnalités, ce qui conditionne la réactivité de la MON et sa capacité de complexation, de l'uranium et des ETM. Des analyses moléculaires de la MON extraites des eaux E1 à E5, prélevées entre février 2017 et mai 2019 sur le site de Rophin, ont été réalisées afin d'approfondir nos connaissances sur les variations spatiales et saisonnières de la composition et de la réactivité de la MON vis-à-vis de l'ion uranyle. Les résultats sont rapportés ici pour les eaux collectées en février et juin 2018 (les données 2019 étant décrites dans la partie III).

## 3.2.1 Spectres de masse de la MON extraites des eaux de Rophin.

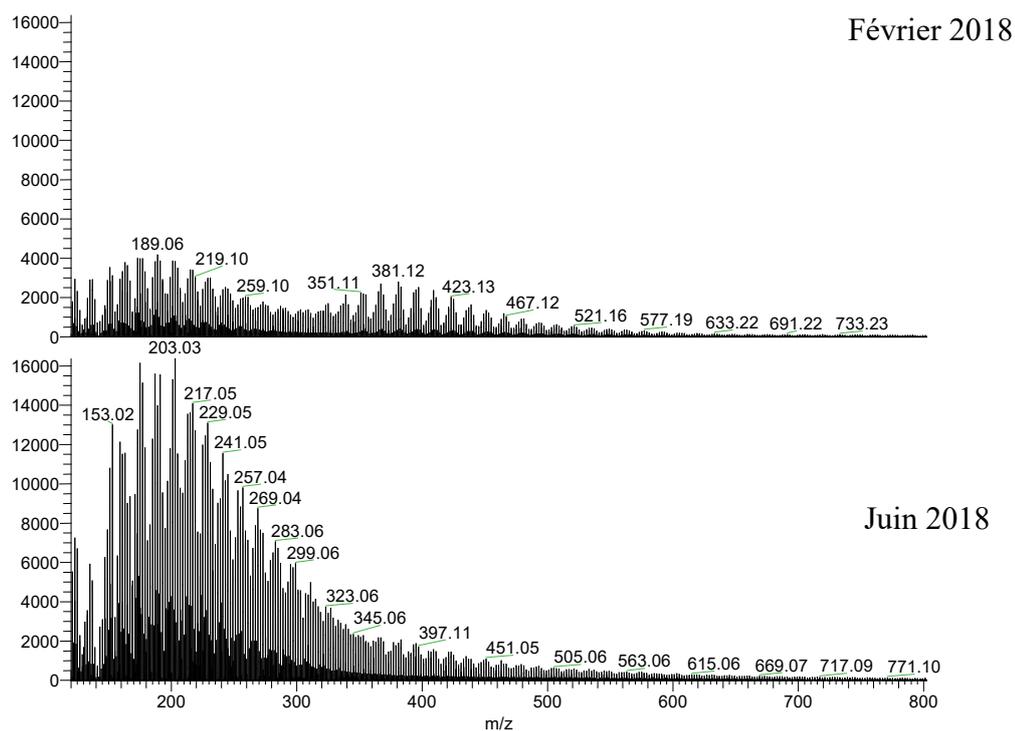


Figure 37 : Spectres ESI (-) FTMS enregistrés dans la gamme  $120 < m/z < 798$ , pour les solutions de la MON extraite de l'échantillon E2 (amont du ruisseau Le Gourgeat) en février 2018 et juin 2018.

La figure 37 montre, à titre d'exemple, les spectres de masse enregistrés en mode d'ionisation négative (ESI (-) FTMS) dans la plage 120-2000  $m/z$  pour les extraits de la MON des eaux E2 collectées en hiver et au printemps 2018 (spectres zoomés dans la plage 120-800  $m/z$ ). Afin d'augmenter la résolution pour les faibles valeurs de  $m/z$  et la sensibilité pour les valeurs de  $m/z$  élevées, des spectres complémentaires ESI (-) FTMS ont été acquis dans les plages 120-400, 400-798 et 798-1200  $m/z$ .

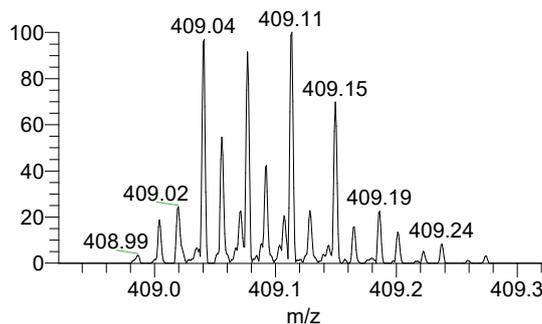


Figure 38 : Zoom du spectre ESI (-) FTMS à la masse nominale 409 pour la solution de MO extraite de l'échantillon E2 (amont du ruisseau Le Gourgeat) en juin 2018.

Il apparaît clairement dans ces spectres que la MON est un mélange extrêmement complexe de composés organiques, avec 10 à 17 pics résolus à chaque masse nominale (figure 38) grâce à la haute résolution de l'analyseur LTQ-Orbitrap XL.

Tous les spectres ont montré une première série de pics intenses à des valeurs  $m/z$  impaires et une deuxième série de pics de plus faible intensité à des valeurs  $m/z$  paires (figure 39). Selon (Brown and Rice, 2000; Kim et al., 2003; Leenheer et al., 2001; Stenson et al., 2003), les pics de faible intensité aux  $m/z$  pairs correspondent soit aux isotopes  $^{13}\text{C}$  des ions à  $m/z$  impair, soit à des composés contenant un seul atome d'azote. En outre, tous les spectres de masse ont montré des molécules à charge négative unique, car les espacements entre le pic d'une espèce détectée contenant uniquement des atomes de  $^{12}\text{C}$  et le pic de la même espèce détectée contenant un seul atome de  $^{13}\text{C}$  ont été trouvés égaux à 1,0034 uma.

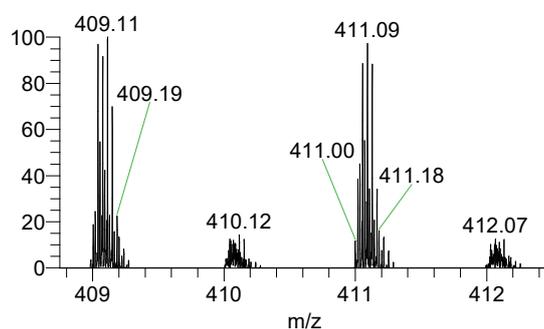


Figure 39 : Zoom du spectres ESI (-) FTMS enregistré dans la gamme  $409 < m/z < 412$  pour la solution de MO extraite de l'échantillon E2 en juin 2018.

Pour l'extrait de la MO de l'échantillon E2 de février 2018, le spectre ESI (-) FTMS montre une distribution bimodale des pics, avec deux intensités maximales autour de 189 et 381  $m/z$ . Environ 8300 pics ont été détectés. Le spectre ESI (-) FTMS enregistré pour l'extrait E2 du mois de juin est quant-à-lui monomodal (intensité maximale dans la plage 175 - 203  $m/z$ ) et présente 8838 pics de  $S/B > 4$ . Les spectres de masse présentent, quel que soit l'échantillon observé, des unités répétitives communes de 14,0156 uma dues à l'existence de séries homologues de  $-\text{CH}_2$ . Les molécules d'une série  $-\text{CH}_2$  ont des formules chimiques brutes qui ne diffèrent que par leur nombre de groupes  $-\text{CH}_2$ . D'autres unités répétitives communes, moins fréquentes, de 43,9900 uma sont observables et sont dues à l'existence de séries homologues de  $-\text{CO}_2$ , c'est-à-dire de séries de molécules dont la formule chimique brute ne diffère que par leur nombre de groupes  $-\text{CO}_2$ .

La haute précision de masse de l'analyseur LTQ-Orbitrap XL a permis de définir la composition élémentaire des molécules des extraits de MO analysés selon les paramètres suivants : toutes les formules attribuables à une valeur  $m/z$  impaire donnée ont été calculées en considérant uniquement les atomes  $^{12}\text{C}$  (0 à 200),  $^1\text{H}$  (0 à 600) et  $^{16}\text{O}$  (0 à 50). Les valeurs  $m/z$  paires (poids moléculaire parent impair  $((M-^1\text{H})^{-1})$ ) correspondant à des espèces dans lesquelles un atome  $^{12}\text{C}$

a été remplacé par un isotope  $^{13}\text{C}$ , ont été rejetées. En raison de la faible teneur en azote des échantillons (<3%), les espèces  $m/z$  paires restantes sont considérées comme contenant au plus un atome de  $^{14}\text{N}$ , en plus des atomes de  $^{12}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  et  $^{16}\text{O}$  (règle de l'azote). Toutes les formules attribuées aux  $m/z$  mesurés pairs ou impairs qui diffèrent de plus de 3 ppm avec les masses moléculaires théoriques calculées ont été rejetées. Le traitement des spectres de masse selon ces paramètres a pu conduire à une identification élevée allant jusqu'à 77% (6376 molécules identifiées) dans l'échantillon E2 de février 2018 et à 75% (6637 molécules identifiées) dans l'échantillon E2 de juin 2018. Pour les autres échantillons présentés (E1, E3, E4 et E5) le taux d'identification des composés varie de 68 à 80% pour le mois de février et de 72 à 79% pour le mois de juin.

La formule chimique (CHON) de chaque molécule constitutive de la MON ainsi identifiée est reportée dans un diagramme de Van Krevelen (VK) qui représente le ratio hydrogène/carbone (H/C) par rapport au ratio oxygène/carbone (O/C) de chaque molécule attribuée. Les composés identifiés occupent de larges domaines de répartition sur le diagramme de Van Krevelen (VK), avec des rapports O/C allant de 0,02 à 1,0 et des rapports H/C de 0,35 à 2.

Pour les composés identifiés, Koch and Dittmar (2006) ont proposé un calcul mathématique pour déterminer l'indice d'aromaticité (I.A.) d'une molécule (Eq. 14). Selon ces calculs d'I.A. nous obtenons pour l'échantillon E2 de février 2018 la distribution suivante, à savoir, 11% de molécules de type aromatique condensé (AC), 24% de molécules de type aromatique non condensé (ANC) et 65% de molécules ayant un caractère aliphatique prononcé (AL). L'échantillon E2 de juin 2018 montre des proportions proches, à savoir, 14% de AC, 27% de ANC et 59% d'AL. Malgré des distributions des molécules entre AC, ANC et AL relativement similaires, les diagrammes VK font clairement apparaître des différences dans la composition moléculaire des eaux de E2 au printemps et en hiver (Figures 40-41). Les variations saisonnières sont discutées plus avant dans le paragraphe suivant.

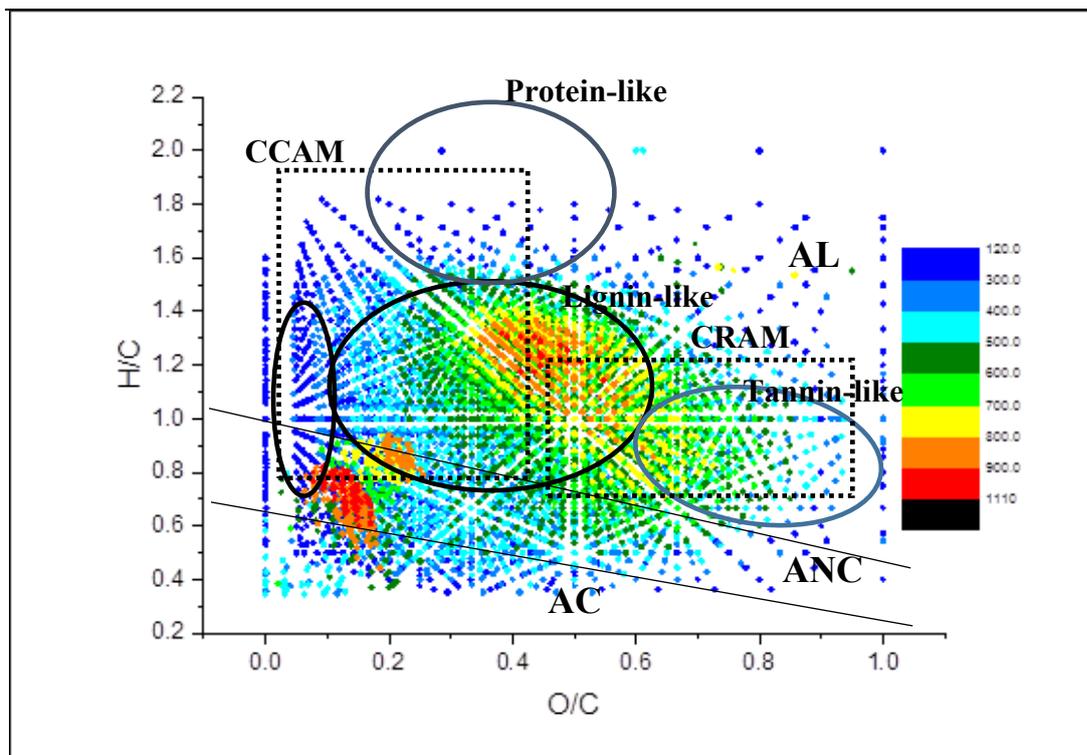


Figure 40 : Diagramme VK issu de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E2 (amont du ruisseau Le Gourgeat) de février 2018. CCAM = carboxyl-containing alicyclic molecules, CRAM = carboxyl-rich alicyclic molecules (DiDonato et al., 2016)

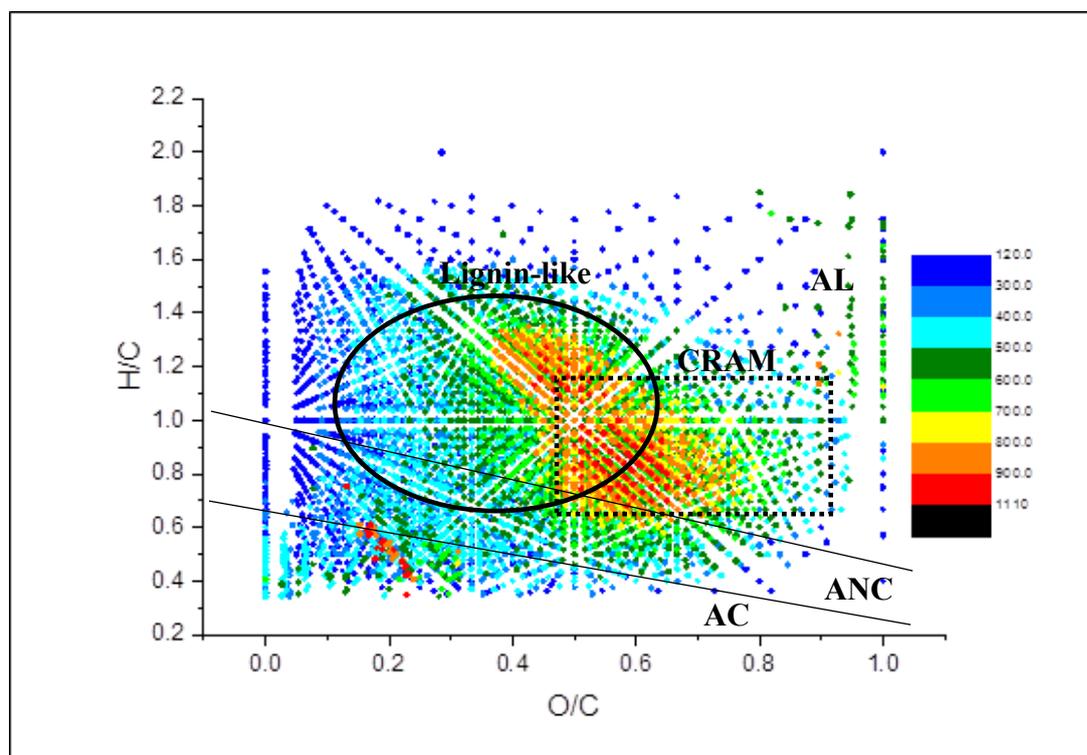


Figure 41 : Diagramme VK issu de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E2 (amont du ruisseau Le Gourgeat) de juin 2018

### 3.2.2 Variation saisonnière de la composition moléculaire de la MON

Le Tableau 10 reporte le nombre de molécules dont les formules sont compatibles avec des AC, des ANC et des AL, pour tous les échantillons prélevés en février et juin 2018. On observe un nombre total de molécules AC et ANC moins élevé en février qu'en juin, ce qui est cohérent avec les données optiques obtenues. Pour rappel concernant notre étude sur le degré d'aromaticité de la MON (3.1.1), les valeurs obtenues pour le rapport  $A_{254/204}$  des eaux de Rophin sont plus faibles en hiver qu'au printemps, ce qui suggère une variation saisonnière de la composition de la MON avec une augmentation de leur degré d'aromaticité au printemps. Nos données ESI-FTMS sont aussi cohérentes avec les résultats des analyses de spectroscopie de fluorescence synchrone indiquant une contribution relative plus élevée au printemps qu'en hiver 2018 des composantes HL et FL (3.1.3).

Tableau 10 : Nombre de molécules dont la formule brute est compatible avec celle de composés aromatiques condensés, aromatiques non condensés et aliphatiques pour les MO extraites des eaux E1 à E5.

Prélèvement	Echantillon	Total molécules identifiés	AC	ANC	AL	$A_{254/204}$	$I_{MW}$
Février 2018	E1	6502	762	1571	4169	0.09	5.1
Juin 2018	E1	6885	795	1677	4413	0.40	4.1
Février 2018	E2	6376	686	1555	4135	0.08	4.9
Juin 2018	E2	7813	1053	1910	4150	0.32	4.4
Février 2018	E3	6749	663	1517	4569	0.08	5.3
Juin 2018	E3	6274	756	1639	3879	0.32	4.3
Février 2018	E4	6984	1007	1732	4245	0.08	5.2
Juin 2018	E4	7470	1021	1880	4248	0.33	4.3
Février 2018	E5	4721	555	1104	3062	0.08	5.2
Juin 2018	E5	6797	911	1822	4064	0.33	4.4

### 3.2.3 Description des variations saisonnières de la MON des eaux collectées en E1 (zone de stockage) en 2018.

L'observation des diagrammes de VK de la MO extraite des échantillons E1 de février et juin 2018 (figures 42 et 43) montre que les molécules constitutives de la MON ont des rapports atomiques H/C et O/C compris dans les plages 0,30-1,8 et 0-1, respectivement, et sont distribuées sur l'ensemble de la gamme de 120-1110 m/z. Les deux diagrammes VK présentent un nuage de points dense correspondant à des molécules de m/z élevés (> 500) dont la formule chimique est compatible avec celles des produits de dégradation de la lignine ( $0,8 < H/C < 1,3$  et  $0,3 < O/C < 0,6$ ) et ses produits de carboxylation / decarboxylation (CCAM : carboxyl-containing alicyclic molecules, DiDonato, 2016). En février, on note la présence spécifique d'une population plus dense de molécules de type AC et ANC peu oxygénées de m/z élevé et dont les formules sont dans les gammes  $0,3 < H/C < 1$  et  $0 < O/C < 0,25$ . Le diagramme VK de la MON du mois de juin présente quant à lui un second nuage dense de molécules oxygénées de type aliphatique ou aromatique non condensé avec des m/z élevées et des formules avec les ratios atomiques  $0,7 < H/C < 1,1$  et  $0,5 < O/C < 0,8$ , compatibles avec des molécules décrites dans la littérature comme des produits de carboxylation de la lignine (CRAM : carboxyl-rich alicyclic molecules, DiDonato, 2016).

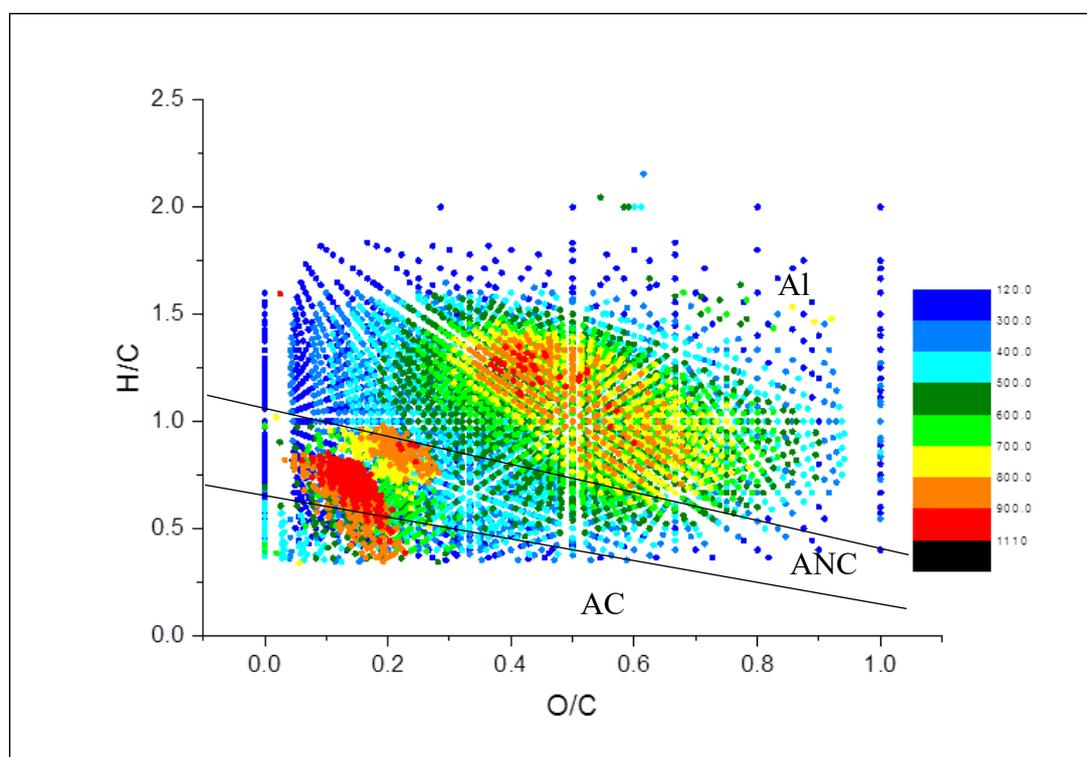


Figure 42 : Diagramme de VK de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E1 de février 2018

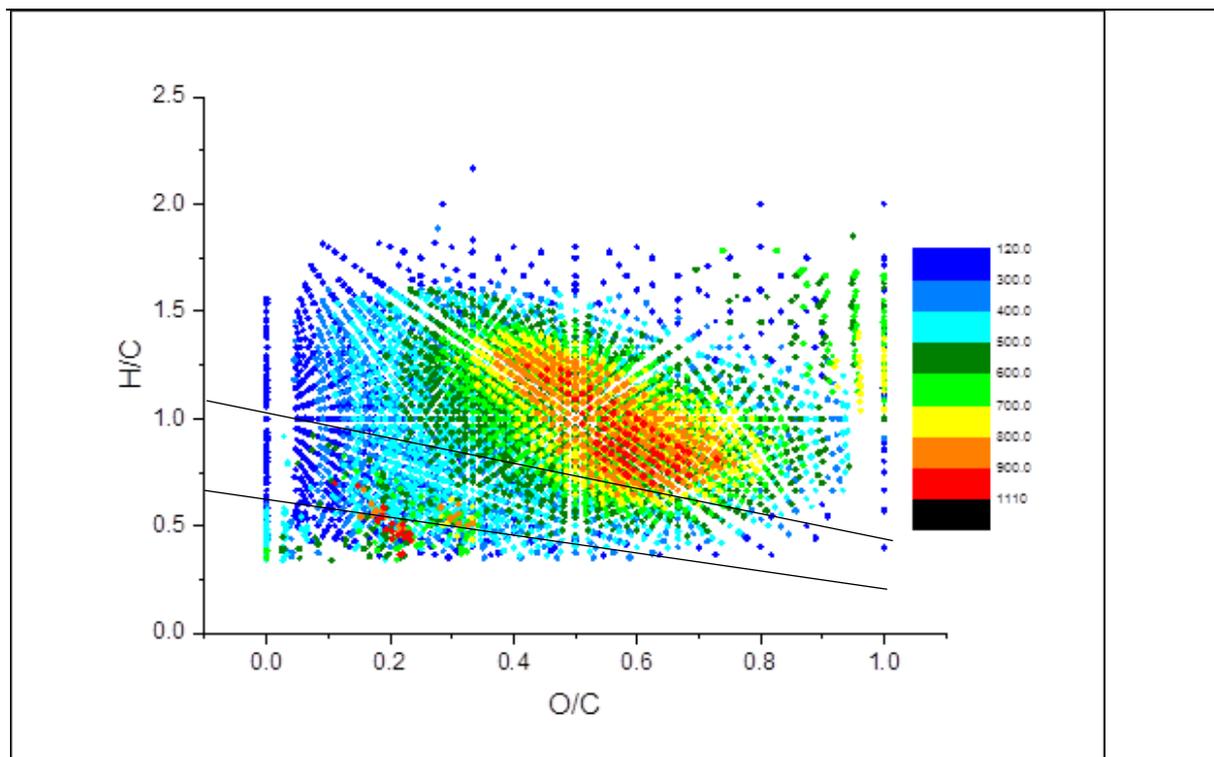


Figure 43 : Diagramme de VK de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E1 de juin 2018

Ainsi, pour les MON extraites des échantillons E1 prélevés en février et en juin 2018, on note une évolution saisonnière de la composition moléculaire. De manière générale, il y a plus de molécules identifiées en juin qu'en février, traduisant une plus grande variété de molécules constitutives de la MON au printemps qu'en hiver. Même si la composition relative en composés de type AC, ANC et AL reste relativement constante (12%, 24% et 64% respectivement) en février et juin, il semble y avoir une forte augmentation des concentrations au vu des valeurs d'intensités absolues des différents pics ( $I_{\text{totale février}} = 1867062$  et  $I_{\text{totale juin}} = 4705887$ ), en accord avec les valeurs de COT des eaux. Pour les molécules de type aromatiques condensés, on observe en juin la disparition du cluster spécifique d'AC faiblement oxygénés présent dans la MO en février. Pour les molécules de type aromatiques non condensés, on note la disparition en juin du cluster spécifique ANC faiblement oxygénés qui est présent dans la MO en février. Enfin, concernant les molécules de type aliphatiques, on observe en juin l'apparition d'un nuage de molécules oxygénées ( $0,7 < H/C < 1,1$  et  $0,5 < O/C < 0,8$ ) et de  $m/z$  élevés ( $> 500$ ) qui sont des produits de dégradation de la lignine ainsi que des molécules très oxygénées notées CRAM (carboxyl-rich alicyclic molecules, selon (DiDonato et al., 2016)). Les variations saisonnières observées sont compatibles avec une modification des composés constitutifs de la MON entre février et juin 2018 qui se traduit par une carboxylation (augmentation du nombre de groupes  $-CO_2$ ) ou une oxydation des molécules issues de la

lignine, et qui est suivie d'une condensation. Ces modifications de la composition de la MO expliquent les observations spectroscopiques de SPS qui montrent une contribution relative beaucoup plus élevée des composants HL et FL de la MON au printemps qu'en hiver (3.1.3).

### 3.2.4 Description des variations saisonnières de la MON des eaux collectées en E2 (rivière amont) et E3-E5 (aval et zone humide) en 2018.

L'étude des diagrammes de VK pour les solutions des MO extraites des eaux prélevées sur le cours du Gourgeat en amont (E2) (figures 40 et 41) et au début de la zone humide (E3 et E4) montrent les mêmes tendances de variation saisonnière (figures 40 à 47) que celles décrites pour E1. Seuls les diagrammes VK (figures 48 et 49) du point de la zone humide le plus à l'aval (E5) montrent une différence marquée par rapport aux autres eaux collectées. Cette différence se traduit par une densité de nuage de points beaucoup moins marquée, surtout pour les composés de m/z élevée (sous-produits de la lignine et ses produits de carboxylation). Cette variation suggère une évolution spatiale de la composition moléculaire de la MO des eaux le long de la zone humide.

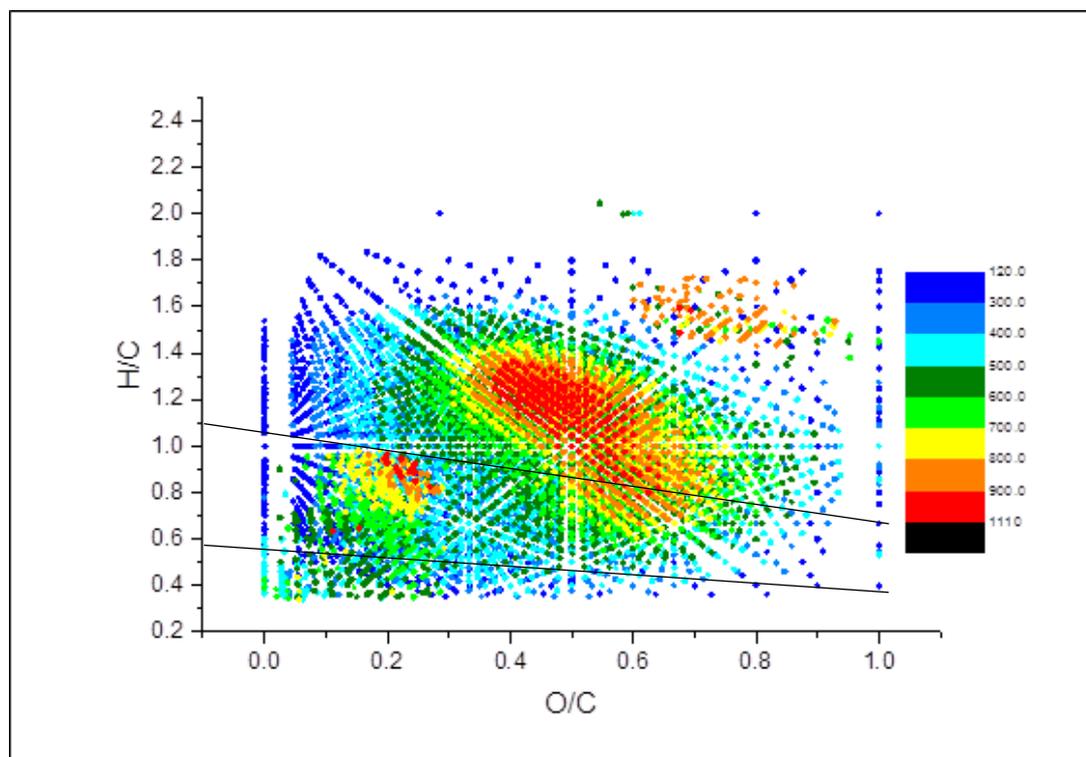


Figure 44 : Diagramme de VK de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E3 de février 2018

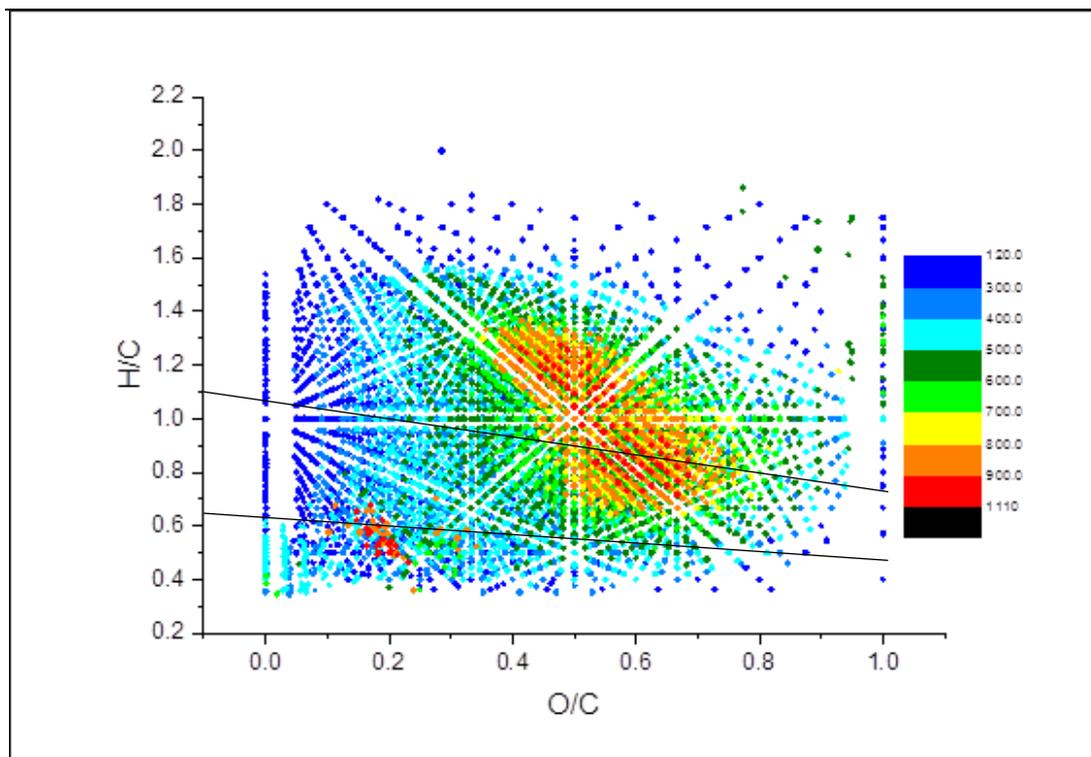


Figure 45 : Diagramme de VK de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E3 de juin 2018

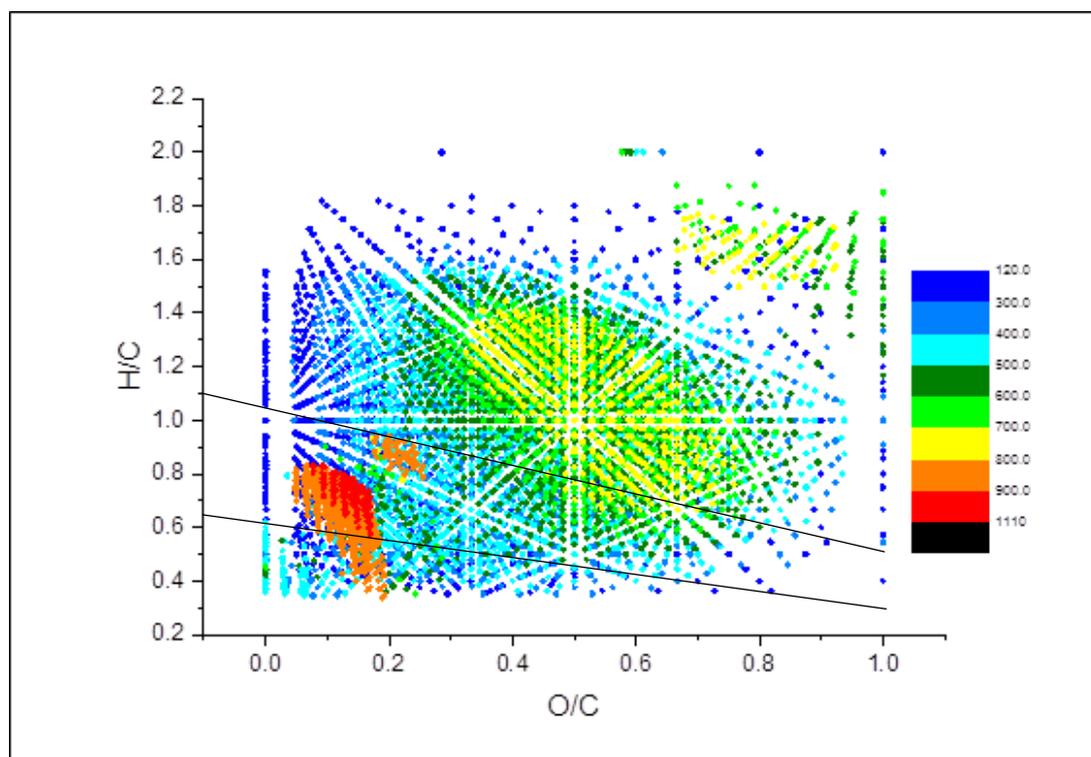


Figure 46 : Diagramme de VK de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E3 de juin 2018

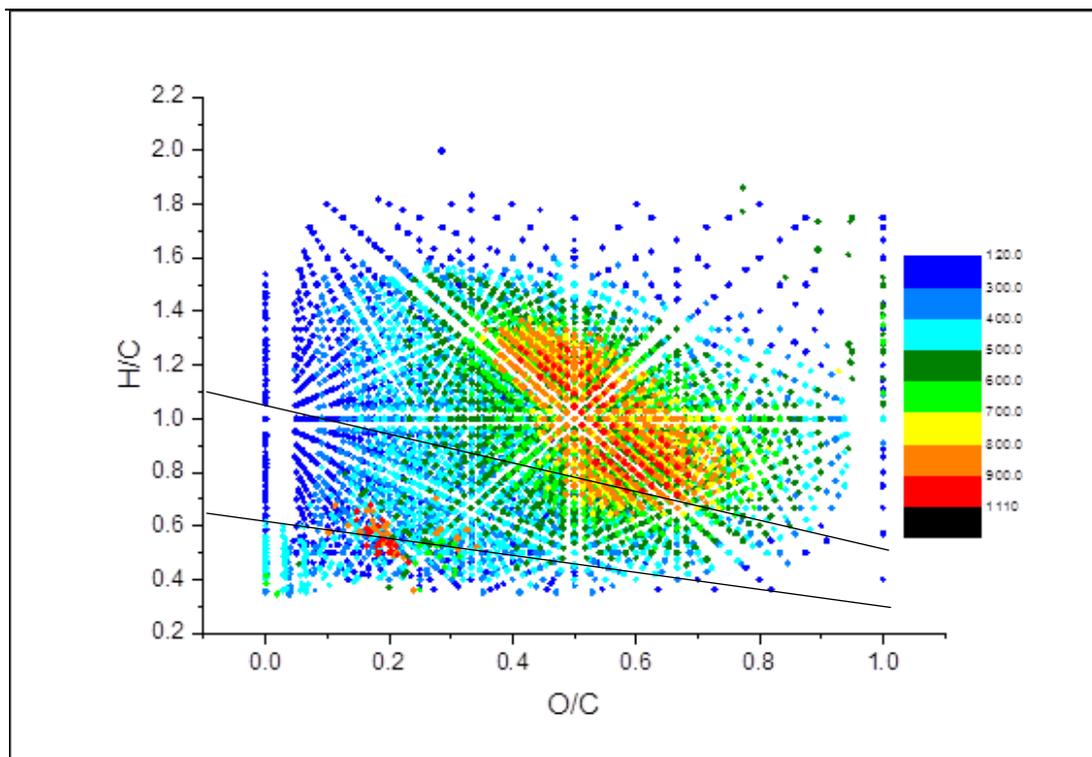


Figure 47 : Diagramme de VK de l'analyse ESI(-)FTMS de de la solution de MO extraite de l'échantillon E4 de juin 2018

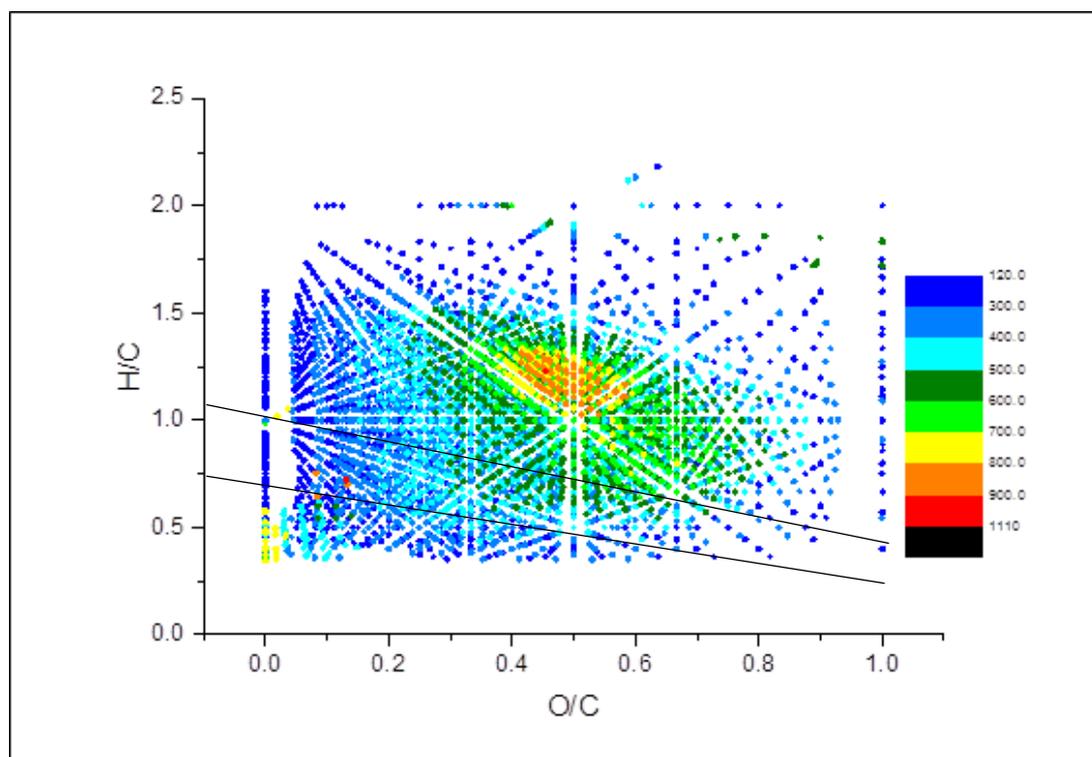


Figure 48 : Diagramme de VK de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E5 de février 2018

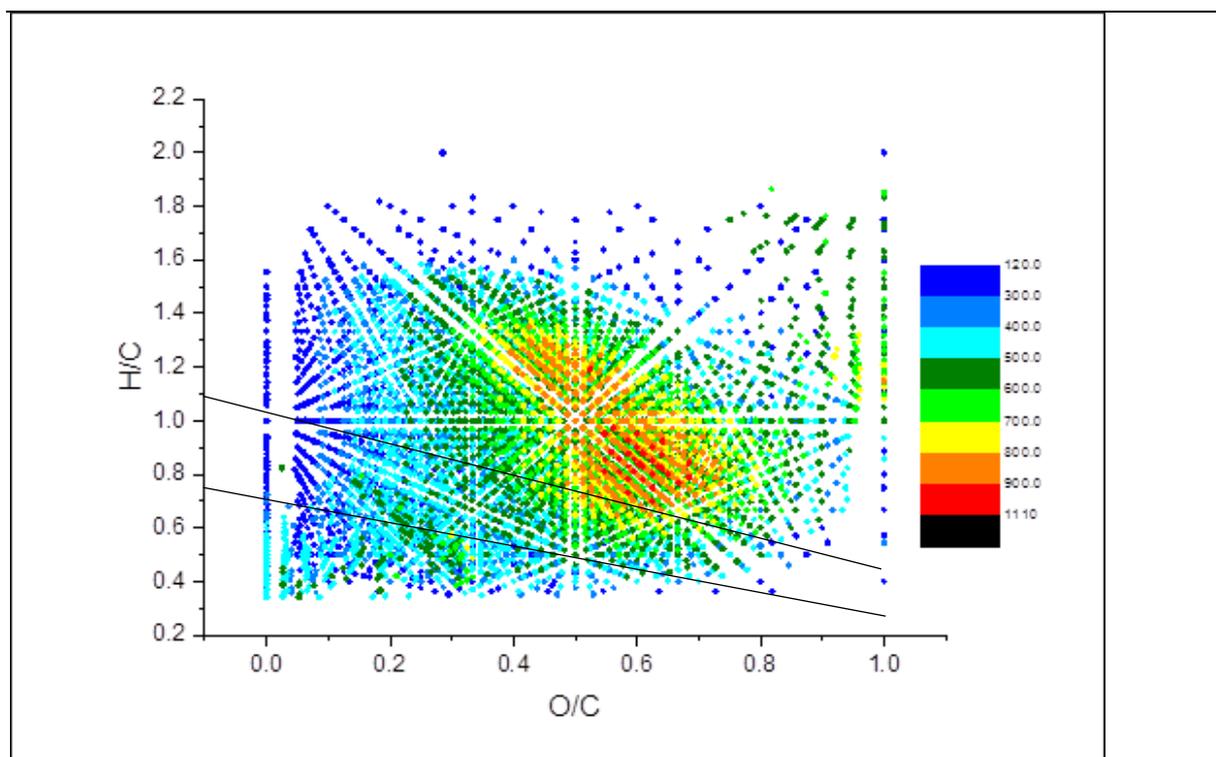
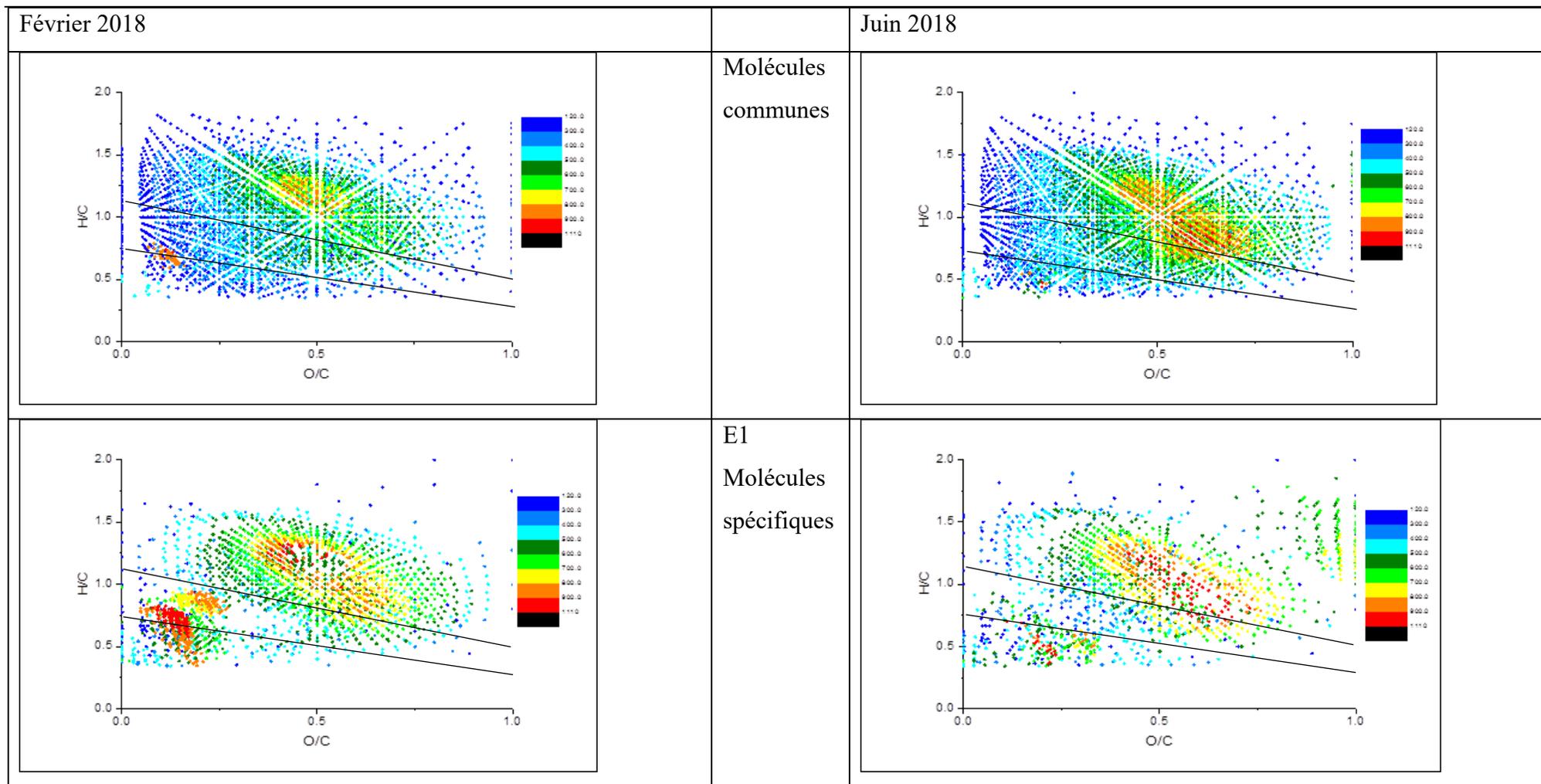
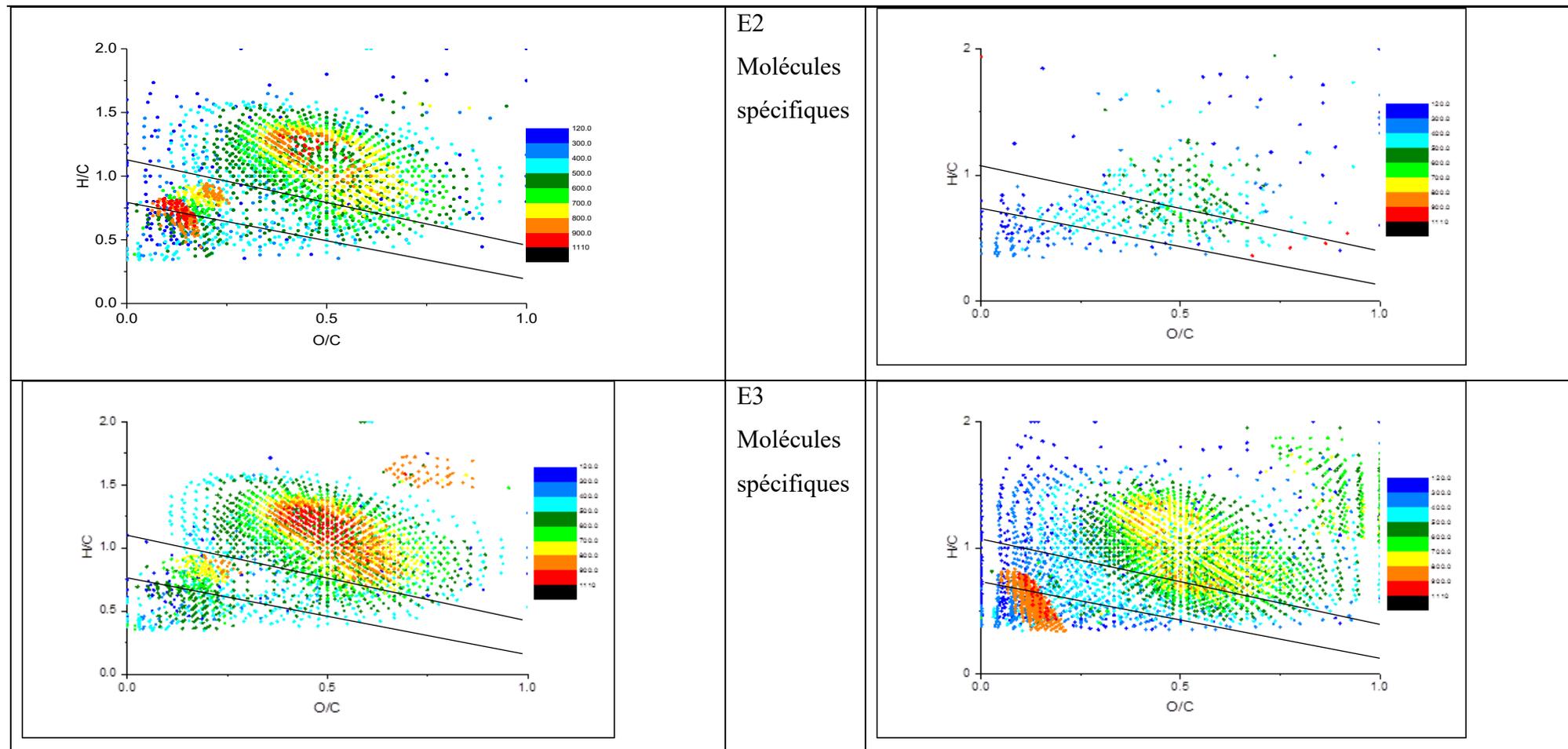


Figure 49 : Diagramme de VK de l'analyse ESI(-)FTMS de la solution de MO extraite de l'échantillon E5 de juin 2018

### 3.2.5 Variation Spatiale de la composition moléculaire de la MON

Pour mieux comprendre l'évolution spatiale de la composition moléculaire de la MON présente dans les eaux de Rophin, un travail de comparaison des spectres de masse obtenus pour les échantillons E1-E5 a été effectué, pour les mois de février et juin 2018, respectivement. Cette comparaison a permis de repérer et d'identifier par leur formule chimique brute les molécules constitutives de la MON qui sont communes à l'ensemble des échantillons d'eaux (E1-E5) en février ou en juin, respectivement. Ensuite, les molécules additionnelles et spécifiques à chaque point d'échantillonnage ont été identifiées. Ces molécules « spécifiques » sont différentes d'un échantillon à l'autre. La figure 50 reporte des diagrammes VK dans lesquels sont représentées (i) les compositions des « molécules communes » aux eaux E1-E5, pour la collecte de février et juin, respectivement (ii) et, pour chaque point d'échantillonnage (E1 à E5), les compositions des « molécules spécifiques ». Ainsi, les molécules identifiées dans la MON extraite d'un échantillon E(n) correspond à la somme des molécules présentes dans le diagramme VK des « molécules communes » et le diagramme VK des « molécules spécifiques E(n) ».





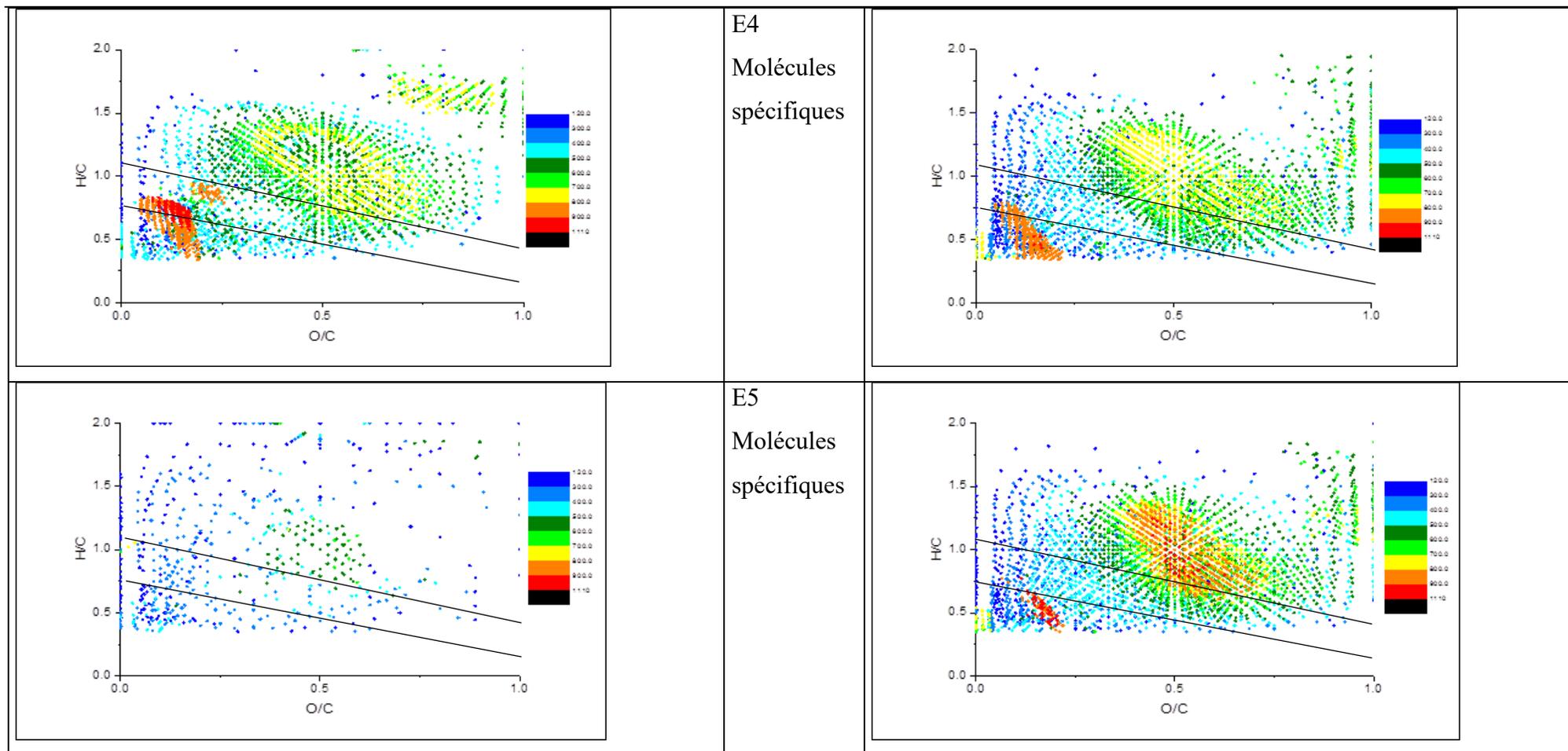


Figure 50 : Diagrammes Van Krevelen montrant (de haut en bas) les compositions chimiques des molécules organiques constitutives de la MON qui sont identifiées et présentes dans les eaux E1 à E5 (molécules communes), et celles des molécules organiques identifiées qui sont spécifiques aux échantillons E1, E2, E3, E4 et E5, respectivement, pour février (à gauche) et juin (à droite) 2018. L'échelle de couleur donne les gammes des valeurs m/z des molécules identifiées.

Les molécules communes identifiées des extraits de MO des échantillons E1-E5 prélevées en février (4143 molécules) sont réparties sur l'ensemble du diagramme de VK. Les molécules ayant un caractère aliphatique prédominant en nombre (distribution en nombre : AL = 67%, ANC = 24%, AC = 10%). Les molécules ayant les valeurs de m/z les plus élevées (> 500 m/z) se situent, d'une part, dans la région VK des AC et ANC faiblement oxygénés (avec :  $0 < O/C < 0.2$  et  $0.5 < H/C < 0.8$ ), et d'autre part, dans la région AL correspondant à la lignine et à ses produits de décomposition (avec:  $0,3 < O/C < 0,6$  et  $1 < H/C < 1,5$ ). Les molécules spécifiques aux échantillons E1 à E4 de février présentent des m/z élevés et sont regroupées en deux nuages de points correspondant à :

- des AC faiblement oxygénés présents en amont du bassin versant de la zone de Rophin (E2 et E1) et surtout dans les eaux prélevées en milieu de zone humide (E4)
- des AL moyennement à très oxygénées ayant des formules brutes compatibles avec celles des produits de dégradation de la lignine et des CCAM ( $0,2 < O/C < 0,5$ ) et des CRAM ( $O/C > 0,5$ ), et des ANC fortement oxygénées. Il est à noter que ces dernières sont surtout présentes en E3 (en début de zone humide) où elles ont des valeurs m/z élevées ( $600 < m/z < 800$ ).

En Février, on relève donc que les eaux aux points de prélèvement E3 et E4 (début et milieu de la zone humide) s'enrichissent en molécules spécifiques de type AL moyennement oxygénés (lignine) et très oxygénés (CRAM), et en AC peu oxygénés, respectivement. Ces molécules ne sont plus présentes dans l'échantillon E5, ce qui suggère qu'elles sont « retenues » dans la partie aval de la zone humide.

Les molécules communes identifiées dans les eaux E1-E5 prélevées en juin (5364 composés) ont une distribution entre AC, ANC et AL qui est proche de celle de Février (Tableau 11). Comme souligné dans les paragraphes 3.2.3 et 3.2.4, les molécules ayant des m/z les plus élevés (> 500) sont du type lignine et produits de décomposition/(de)carboxylation de la lignine mais elles s'étendent sur une gamme de composition plus étendue qu'en février ( $0,3 < O/C < 0,8$  et  $0,5 < H/C < 1,5$ ). On note ainsi plus de molécules très oxygénées type CRAM (carboxyl-rich acyclic molecules, DiDonato, 2016) en juin qu'en février. Les molécules spécifiques identifiées dans chaque échantillon (tableau 11) sont décrites comme suit.

- Des AC et ANC de m/z faible (< 500) répartis sur une grande gamme de compositions ( $0 < O/C < 0,7$  et  $0,3 < H/C < 1$ ) sont présents à l'amont du Gourgeat (E2).
- L'échantillon en sortie de zone ICPE (E1) est celui qui présente le plus grand nombre de molécules spécifiques de type AL, en accord avec les données obtenues par

spectroscopie UV-vis et par spectroscopie de fluorescence. Ces molécules spécifiques sont principalement de  $m/z$  élevés ( $> 500$ ) et ont des formules brutes compatibles avec celles de la lignine et ses produits de décomposition et des CCAM ( $0,3 < O/C < 0,6$  et  $1 < H/C < 1,5$ ) ainsi que des AL très oxygénés et hydrogénés (de  $O/C > 0,7$  et  $H/C > 1,5$ ) dont les formules sont compatibles avec celles de molécules dérivées de la cellulose.

- Les diagrammes VK des molécules spécifiques aux eaux de la zone humide montrent des similitudes. Les molécules spécifiques sont : (i) des AC et ANC faiblement oxygénés ( $0 < O/C < 0,25$  et  $0,3 < H/C < 0,8$ ) avec des valeurs  $m/z$  très élevées ( $> 800$ ), (ii) des ANC oxygénés et des AL moyennement oxygénés correspondant à la lignine et ses produits de décomposition / (de)carboxylation et aux CRAM ( $0,25 < O/C < 0,8$  et  $0,5 < H/C < 1,5$ ), avec des valeurs de  $m/z$  élevées ( $> 500$ ), et, (iii) des AL fortement oxygénés correspondant à des composants de type cellulosiques ( $0,75 < O/C < 1$  et  $1 < H/C < 2$ ) avec des  $m/z$  élevées ( $> 500$ ).

Tableau 11 : Nombre de molécules communes et de molécules spécifiques dont les formules brutes sont compatibles avec celles de composés aromatiques condensés, aromatiques non condensés et aliphatiques pour les MO extraites des eaux E1 à E5.

Echantillon	Molécules communes	AC	ANC	Al
E1-E5	5364	10%	26%	64%
Echantillon	Molécules spécifiques	AC	ANC	Al
E1	1521	19%	17%	64%
E2	1280	29%	33%	38%
E3	902	25%	27%	48%
E4	2103	24%	25%	51%
E5	1424	27%	30%	43%

En juin, nous pouvons donc constater un enrichissement de la MO des eaux, de l'amont à l'aval, par l'apport de molécules venant d'eaux drainant la zone ICPE puis la zone humide. En particulier, les eaux s'enrichissent, d'une part, en molécules de type AC lourds et peu oxygénés et ANC, et d'autre part, en molécules aliphatiques oxygénés de type lignine et CRAM, et en AL fortement oxygénés, tout au long de la zone humide (E3-E5). Ces résultats suggèrent que la zone humide agit comme une zone d'échange, avec, au printemps, des apports conséquents à la rivière en molécules caractéristiques des AH/AF.

### 3.2.6 Etudes de la variation des composés oxygénés de la MO : séries -CO<sub>2</sub>

L'étude de la composition moléculaire de la MON montre, d'une part, une variation saisonnière de la distribution des molécules constitutives de la MON, et d'autre part, une forte variation

spatiale le long du cours d'eau du Gourgeat (amont, zone ICPE et zone humide). Il semble que les composés de type AL moyennement à très oxygénés aient un rôle prépondérant dans ces variations, d'où l'importance de mieux caractériser ces molécules riches en oxygène, et en particulier les relations qui existent entre elles.

### 3.2.6.1 Analyse du défaut de masse de Kendrick

Kendrick (1963) a proposé pour l'analyse des produits pétroliers une méthode qui permet de regrouper des molécules homologues, c'est-à-dire des molécules dont les structures ne diffèrent que par la présence d'un groupe  $-CH_2$ . Dans notre étude, le groupe  $-CH_2$  a été remplacé par un groupe  $-CO_2$ , afin d'identifier les molécules potentiellement liées entre elles par des réactions de carboxylation / décarboxylation. La masse d'un groupe  $-CO_2$  étant considérée comme étant de 44,00000 Da au lieu de 43.98982 Da, la masse de Kendrick (KM) est définie par :

$$KM = Masse_{mesurée} * \frac{masse\ nominale\ -CO_2}{masse\ exacte\ -CO_2} \quad \text{Eq. 15}$$

Et le Défaut de Masse de Kendrick (KMD) par

$$KMD = Masse_{nominale\ mesurée} - KM \quad \text{Eq. 16}$$

L'analyse du défaut de masse de Kendrick (Hughey et al., 2001; Kendrick, 1963) présenté sous forme de diagramme (KMD en fonction de la masse nominale des molécules) permet d'identifier chaque famille ou série homologue, avec tous les composés de la même famille étant disposés sur une même ligne horizontale avec une seule valeur de KMD (figure 51).

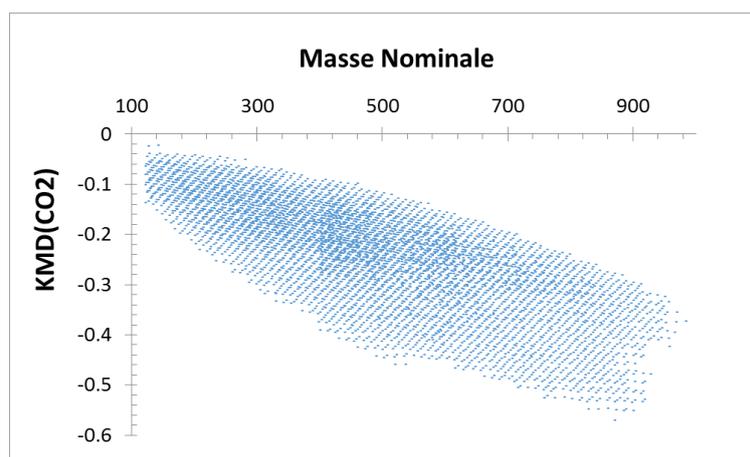


Figure 51 : Diagramme du KMD  $-CO_2$  des MO extraites de l'échantillon E1 (zone ICPE) de Juin 2018

Une première analyse des données des spectres de masse ESI(-)FTMS a rapidement montré les limites de cette technique, liées au grand nombre de composés à traiter et au défaut d'arrondi du KMD. En effet, si l'on considère le KMD au millième (trois chiffres après la virgule), pour la même valeur de KMD, il existe plusieurs familles différentes (figure 52). Si par ailleurs on le considère au dix-millième, il manque deux à trois termes à chaque famille de composés homologues.

### 3.2.6.2 Règle des pentes Van Krevelen

Une observation détaillée des séries  $-CO_2$  (figure 52) positionnées sur le spectre de VK relève que les composés sont alignés et que les droites ainsi formées pour les séries  $-CO_2$  coupent l'axe des abscisses en (2 ;0). Pour chaque couple de points (H/C ; O/C) nous pouvons calculer  $\alpha$ , la valeur de la pente de la droite formée par ces deux points :

$$\alpha = \frac{H/C - 0}{O/C - 2} = \frac{H/C}{O/C - 2} \quad \text{Eq.16}$$

Tous les couples de points (H/C ; O/C) et (2 ;0) ayant la même valeur de  $\alpha$  sont situés sur la même droite et sont de la même famille d'homologue  $-CO_2$ .

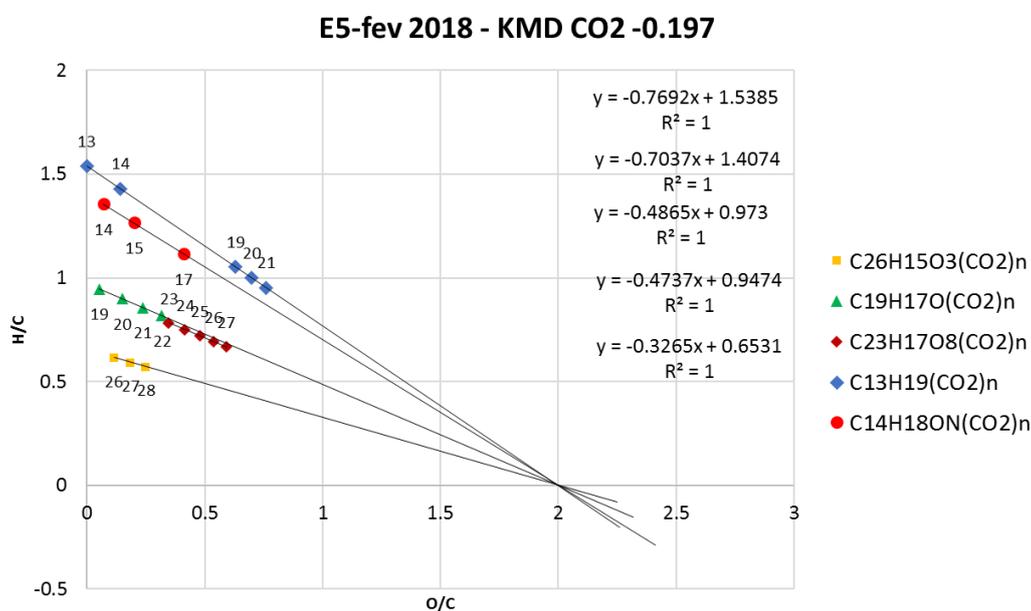


Figure 52 : Représentation VK d'un ensemble de molécules organiques identifiées dans la MO extraite de l'échantillon E5 de février 2018, avec une valeur de KMD  $-CO_2$  égale à -0,197.

3.2.7 Evolution saisonnière des séries  $-CO_2$ 

L'exploitation des données des spectres de masse ESI(-)FTMS selon le protocole décrit précédemment a permis d'établir et de définir pour chaque molécule constitutive de la MON identifiée son appartenance ou non à une série  $-CO_2$ , et le nombre de molécules constituant sa série  $-CO_2$ .

3.2.7.1 Les séries  $-CO_2$  en février (E2, 2018)

Les molécules identifiées dans la MO extraite de l'échantillon E2 (6372) prélevé **en février** sont réparties en séries  $-CO_2$  de 2 à 11 membres (Tableau 12). Les 305 molécules identifiées qui n'appartiennent pas à des séries  $-CO_2$  (Fig. 53) sont majoritairement des aromatiques (AC et ANC) faiblement oxygénés ( $O/C < 0,25$ ) et de  $m/z$  élevé ( $> 400$ ).

Tableau 12 : Distribution dans des familles  $-CO_2$  des molécules constitutives de la MO extraite de l'échantillon E2 prélevé en février 2018.

Membres (n) dans la série $-CO_2$	Nb molécules dans les séries – $CO_2$ à n membres	Nombre de familles $-CO_2$ à n membres	Gamme de $m/z$ des molécules			Caractère		
			$120 < m/z < 400$	$400 < m/z < 800$	$800 < m/z < 1200$	AC	ANC	AL
1	305	305	36	160	109	120	113	72
2	348	174	90	171	87	126	122	100
3	357	119	144	148	65	99	60	198
4	464	116	241	188	35	176	52	236
5	625	125	322	272	31	176	56	393
6	708	118	370	316	22	156	138	414
7	756	108	382	368	6	84	238	434
8	696	87	255	430	11	32	200	464
9	927	103	293	625	9	0	270	657
10	900	90	264	632	4	0	130	770
11	286	26	83	202	1	0	0	286

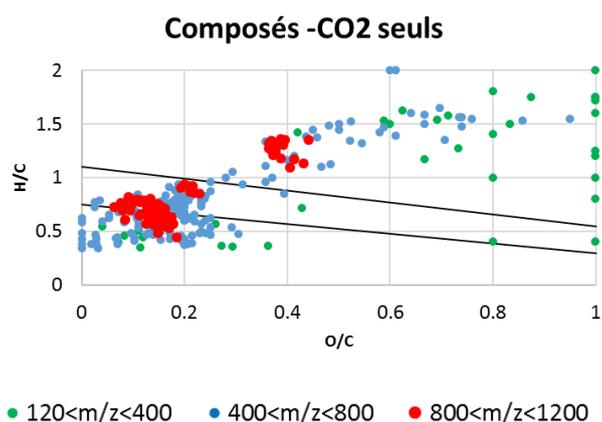


Figure 53 : Diagramme VK des molécules identifiées n'appartenant pas à des séries  $-CO_2$ , pour la MO extraite de E2 (février 2018).

Plus une série  $-CO_2$  a un nombre élevé de membres (Tableau 12), plus sa proportion en molécules de  $m/z$  très élevés ( $800 < m/z < 1200$ ) diminue, sa proportion en molécules de  $m/z$  élevé ( $400 < m/z < 800$ ) augmente, et plus elle est constituée de molécules aliphatiques. Cette évolution est décrite ci-dessous.

**Les molécules homologues dans des séries  $-CO_2$  de deux à trois membres** représentent 11% des molécules identifiées dans la MO extraite (et 21% des familles d'homologue  $-CO_2$ ). Ce sont d'une part des AC et ANC faiblement oxygénés et d'autre part des AL de type lignine et CRAM à  $m/z$  élevés ( $>400$ ). Pour les familles à 3 membres, on observe également la présence de CCAM (carboxyl-containing alicyclic molecules, DiDonato, 2016), -c'est-à-dire des molécules aliphatiques avec des ratios atomiques O/C faibles, avec des valeurs  $m/z$  élevées. Les molécules de  $m/z < 400$  sont surtout des AC et ANC oxygénés et des AL moyennement à très oxygénés.

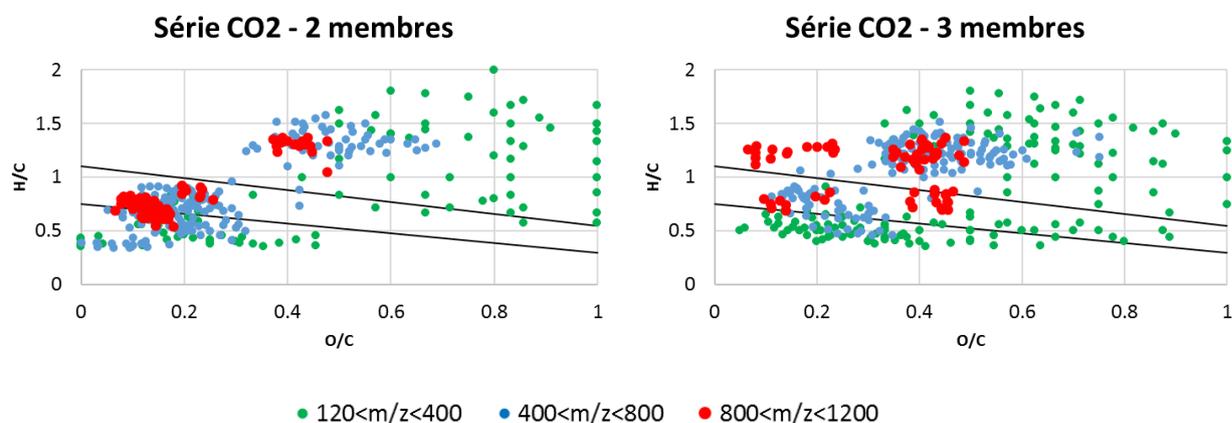


Figure 54a : Diagrammes VK des molécules appartenant à des séries  $-CO_2$  à 2 membres (à gauche) et 3 membres (à droite), issus des spectres ESI(-)MS de la MO extraite de E2 (février 2018).

**Les molécules homologues dans des séries  $-CO_2$  de quatre à sept membres** représentent 40% des molécules identifiées dans la MO extraite (et 34% des familles d'homologue  $-CO_2$ ). Dans les séries à 4-5 membres, on trouve majoritairement deux « spots » de molécules avec des m/z dans la gamme 120-400, à savoir des AC ( $0,1 < O/C < 0,5$ ) et AL (lignines et CRAM), et un « spot » de molécules de m/z élevés (400-1200) dans la région des lignines (figure 54b). En comparaison, les séries à 6 ou 7 membres s'enrichissent d'ANC peu à moyennement oxygénés et de CCAM pour les molécules à  $m/z < 400$ , et d'ANC plus oxygénés pour les  $m/z > 400$  (figure 54c).

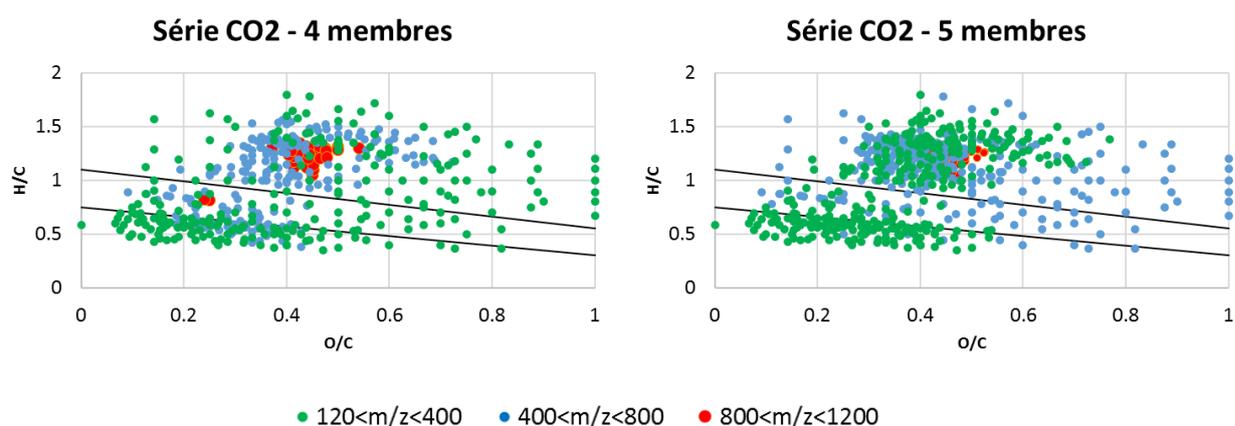


Figure 54b : Diagrammes VK des molécules appartenant à des séries  $-CO_2$  à 4 membres (à gauche) et 5 membres (à droite), issus des spectres ESI(-)MS de la MO extraite de E2 (février 2018).

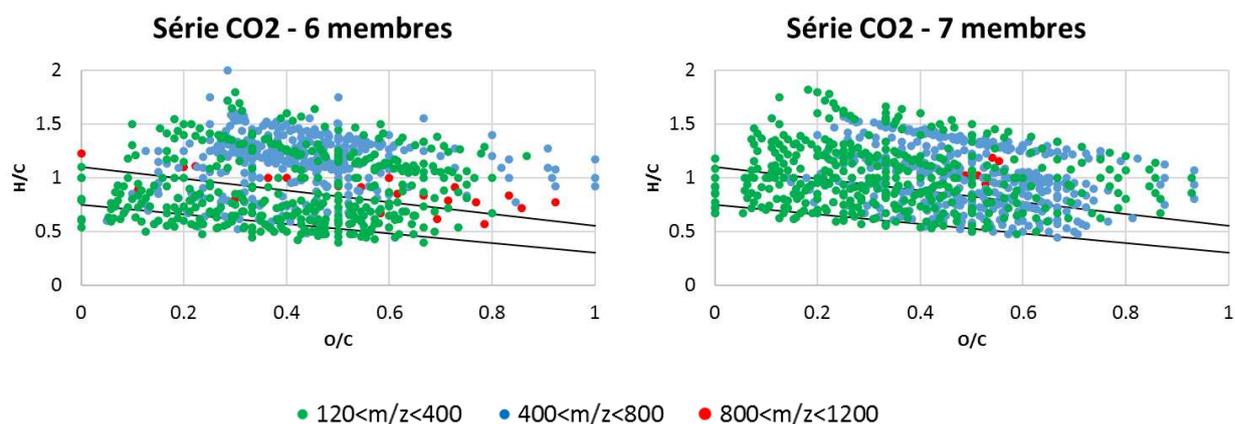


Figure 54c : Diagrammes VK des molécules appartenant à des séries  $-CO_2$  à 6 membres (à gauche) et 7 membres (à droite), issus des spectres ESI(-)MS de la MO extraite de E2 (février 2018).

**Les molécules homologues dans les séries  $-CO_2$  de huit à onze membres** représentent 44% des molécules constitutives de la MO extraite (et 22% des familles d'homologue  $-CO_2$ ). Un fait frappant est que l'on n'observe plus d'AC dans ces séries composées uniquement d'ANC et d'AL (figure 54d). Les molécules à  $m/z < 400$  ont des ratios atomiques O/C allant de 0,05 à

0,6 (ANC, CCAM, lignines); les molécules à  $m/z > 400$  ont des ratios atomiques allant de 0,2 à 0,9 (ANC, lignines, CRAM). Une évolution observable quand le nombre de membres des séries CO<sub>2</sub> augmente est que les ANC présents deviennent plus hydrogénés et sont moins représentés ; les séries à 11 membres étant constituées exclusivement d'AL (figure 54e).

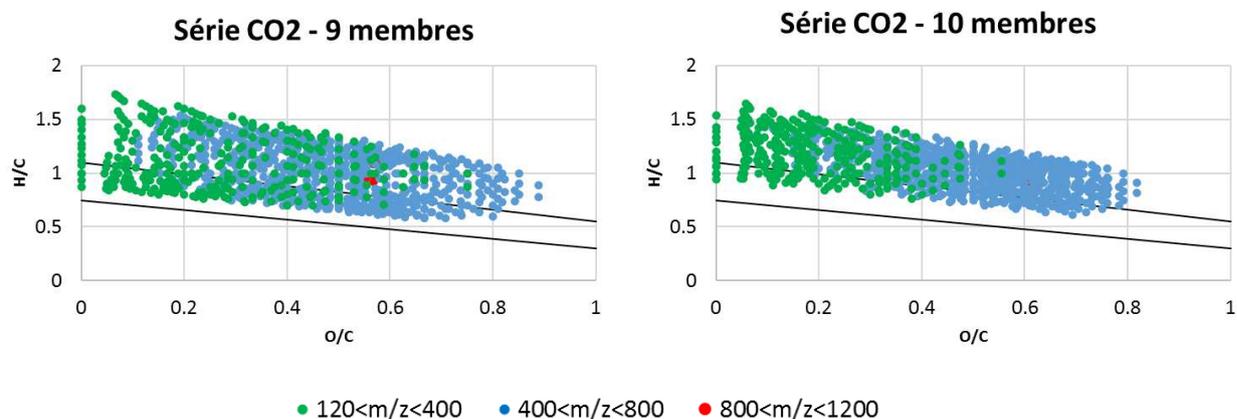


Figure 54d : Diagrammes VK des molécules appartenant à des séries CO<sub>2</sub> à 9 membres, identifiées dans la gamme 120-400m/z (à gauche) et 400-1200m/z (à droite) des spectres ESI(-)MS de la MO extraite de E2 (février 2018).

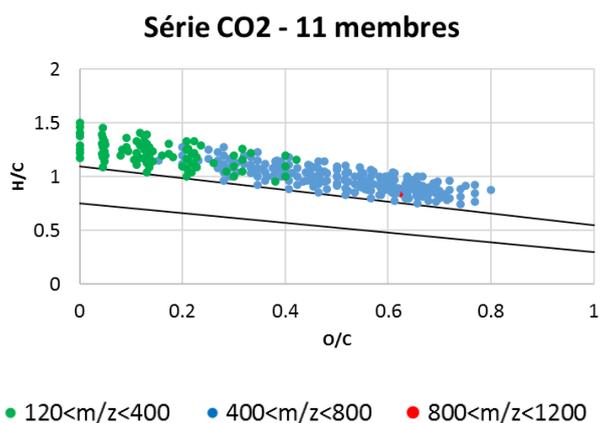


Figure 54e : Diagrammes VK des molécules appartenant à des séries CO<sub>2</sub> à 11 membres, identifiées dans la gamme 120-400m/z (bleu) et 400-1200m/z (vert) des spectres ESI(-)MS de la MO extraite de E2 (février 2018).

3.2.7.2 Les séries –CO<sub>2</sub> en juin (E2, 2018)

Pour l'échantillon E2 prélevé au mois de juin, la répartition des molécules dans les séries CO<sub>2</sub> suit globalement le même schéma que celui décrit ci-dessus pour le mois de février (cf. Annexe). L'une des différences marquantes (Tableau 13) est que l'on observe des séries CO<sub>2</sub> comprenant jusqu'à 12 ou 13 membres (alors que les séries les plus longues comprennent 11 membres en février). Les molécules identifiées dans ces séries CO<sub>2</sub> très longues (avec 10 à 13 membres) –et qui sont majoritairement des AL de 400 à 800 m/z- représentent même 32% des molécules constitutives de la MO (et 15% des séries –CO<sub>2</sub>). On note comme pour le mois de février une diminution progressive de la contribution des AC, puis des ANC, quand les séries s'allongent de 6 à 11 membres. Mais, si l'on compare les séries CO<sub>2</sub> de juin et février pour un même nombre n de membres, on observe que celles de juin contiennent plus de composés aromatiques que celles de février. La disparition des AC et des ANC des séries CO<sub>2</sub> s'opère ainsi pour des séries ayant un nombre de membres plus élevé en juin qu'en février (Annexe 5). Seules les séries CO<sub>2</sub> à 12 et 13 membres identifiées en juin ne comprennent que des AL.

Tableau 13 : Distribution des composés constituant les MON prélevés en juin 2018 pour l'échantillon E2.

Membres (n) dans la série -CO <sub>2</sub>	Nb molécules dans les séries – CO <sub>2</sub> à n membres	Nombre de familles –CO <sub>2</sub> à n membres	Gamme de m/z des molécules			Caractère		
			120<m/z<400	400<m/z<800	800<m/z<1200	AC	ANC	AL
1	226	226	34	134	58	138	22	66
2	272	136	59	161	52	116	14	142
3	462	154	139	183	140	162	66	234
4	440	110	219	140	81	172	52	216
5	480	96	248	198	34	180	65	235
6	648	108	289	323	36	180	180	288
7	672	96	309	335	28	189	182	301
8	712	89	322	375	15	128	164	320
9	594	66	225	343	26	36	207	351
10	870	87	245	591	34	0	310	560
11	869	79	170	636	63	0	154	715
12	360	30	63	262	35	0	36	324
13	26	2	5	18	3	0	0	26

### 3.2.7.3 Lien entre les séries $-CO_2$ en février et juin (E2, 2018)

Une comparaison globale des données ESI(-)MS de la MON des eaux prélevées à l'amont dans le Gourgeat (E2) en hiver et au printemps 2018) a permis de déterminer l'évolution de la composition de la MO en terme de familles de molécules homologues. La MO extraite de E2 en juin montre 77% de molécules communes avec celle extraite en février qui se répartissent dans des séries  $-CO_2$  différentes de celles de février (voir tableau 14). Une première constatation à tirer de ce tableau est que les molécules présentes en juin dans les séries  $-CO_2$  avec 8 membres ou plus ont été trouvées majoritairement dans des séries  $-CO_2$  plus courtes de février, ce qui suggère un « allongement » des familles de molécules homologues  $-CO_2$  en juin. La tendance est inversée pour les molécules présentes en juin dans les séries  $-CO_2$  avec moins de 8 membres, qui ont été trouvées majoritairement dans des séries  $-CO_2$  de février plus courtes. Cette tendance est décrite plus avant dans la suite.

### Chapitre III : Les matières organiques naturelles des eaux de Rophin

Tableau 14 : Comparaison des répartitions des molécules dans les séries CO<sub>2</sub> de juin et de février, pour les MON extraites de E2. \* Molécules communes à la série CO<sub>2</sub> (n) de février et de toutes séries CO<sub>2</sub> de juin confondues, \*\* \* Molécules communes à la série CO<sub>2</sub> (n) de juin et de toutes les séries CO<sub>2</sub> de février confondues

	Nombre de membres (n) dans la Série CO <sub>2</sub>	Série CO <sub>2</sub> de juin 2018													Molécules communes*	Nombre total de Molécules dans la série CO <sub>2</sub> de juin	Pourcentage : (NC/NT)*100
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13			
Série CO <sub>2</sub> de février 2018	1	31	20	22	8	5	8	3	1	2	8	2	1	0	111	303	37%
	2	13	42	57	15	14	5	6	0	4	2	0	0	0	158	348	45%
	3	5	22	93	35	18	11	1	0	0	0	0	0	0	185	357	52%
	4	7	20	40	130	62	28	20	8	4	0	4	0	0	323	464	70%
	5	5	16	28	64	173	115	42	15	5	8	0	0	0	471	625	75%
	6	3	6	24	33	103	175	139	72	10	0	6	0	0	571	708	81%
	7	1	0	6	16	28	99	222	221	42	13	21	0	0	669	756	88%
	8	1	0	0	0	0	71	93	173	189	55	55	0	0	637	696	92%
	9	0	0	0	0	5	6	14	80	180	391	139	72	0	887	927	96%
	10	0	0	0	0	0	0	0	37	69	255	380	97	10	848	900	94%
	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	108	126	11	265	286	93%
														5125	6370	80%	
Nombre de molécules communes, NC**		66	126	270	301	408	518	540	607	505	752	715	296	21	5125		
Nombre total de molécules dans la série CO <sub>2</sub> février, NT		226	272	462	440	480	648	672	712	594	870	869	360	26	6631		
Pourcentage : (NC/NT)*100		29%	46%	58%	68%	85%	80%	80%	85%	85%	86%	82%	82%	81%	77%		

La seconde comparaison a été réalisée sur les séries  $-CO_2$  de deux, quatre, six et huit membres pour suivre le devenir et l'évolution des AC, ANC et AI au fil des saisons. Sur les diagrammes VK de la figure 55 qui rapportent la composition des molécules identifiées en juin dans des séries  $CO_2$  de 2, 4, 6 et 8 membres, respectivement, sont indiquées par un code de couleur la longueur des séries  $CO_2$  dans lesquelles chaque molécule a été identifiée dans l'échantillon prélevé en février.

***Pour les molécules homologues identifiées dans des séries  $-CO_2$  courtes (jusqu'à 4 membres) en juin***, on observe que (i) les molécules à caractère aliphatique ont été identifiées dans des séries  $CO_2$  plus longues en février (ce qui tend à indiquer que ces séries perdent un ou plusieurs membres en juin), (ii) les ANC sont présents dans des séries de même taille en février et juin, et (iii) les AC sont présents dans des séries plus courtes en février (ce qui tend à indiquer un allongement de ces familles  $CO_2$  d'AC en juin). L'allongement de ces dernières se fait par le gain de composés de  $m/z$  plus élevés.

***Pour les molécules homologues identifiées dans des séries  $-CO_2$  longues (6 et 8 membres) en juin***, on observe que les aliphatiques sont trouvés dans des séries  $-CO_2$  de même longueur ou plus longues en février. Par contre, les AC et ANC sont présents dans des séries  $-CO_2$  plus courtes en février, ce qui indique un allongement de ces familles  $-CO_2$  de février à juin.

De façon générale, l'accroissement du nombre de termes d'une famille  $-CO_2$  de février à juin (cas des AC et ANC) se fait par le gain de molécules carboxylées de  $m/z$  plus élevé en juin. Pour les séries de longueur équivalentes en février et juin (cas des AL et des ANC), on observe un shift de la série vers les composés les plus carboxylés en gagnant des membres à  $m/z$  plus élevés au détriment des molécules les plus légères avec des chaînes carbonées moins longues.

Ces variations saisonnières de compositions moléculaires sont en accord avec les données précédentes (augmentation globale de COT, du degré d'aromaticité et de l'indice de poids moléculaire au printemps). De plus cette étude à l'échelle moléculaire indique une carboxylation des molécules (aussi bien aromatiques qu'aliphatiques) au printemps, ce qui a des effets sur les propriétés de complexation de la MO.

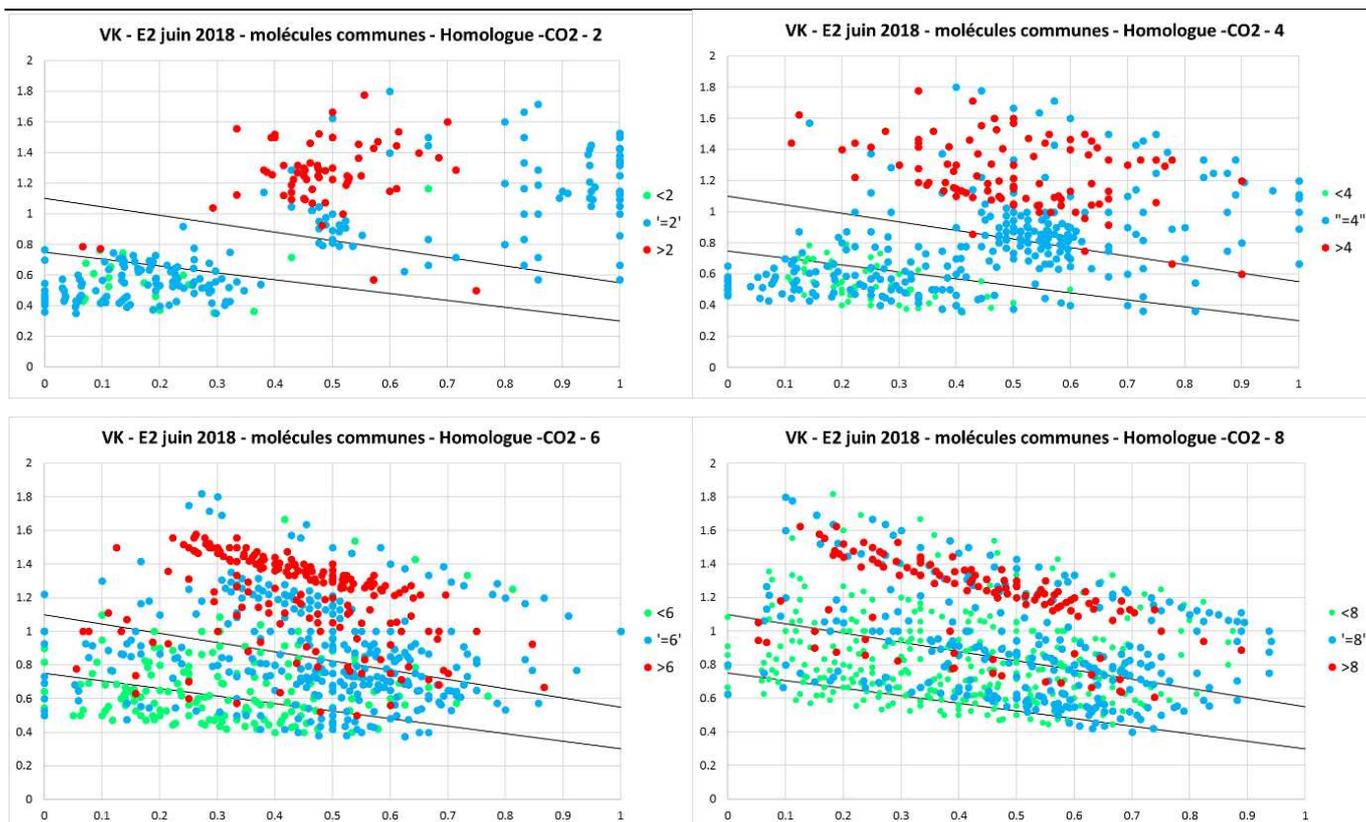


Figure 55 : Diagrammes VK représentant les molécules constitutives des séries -CO<sub>2</sub> identifiées dans la MO de E2 en juin, et leur évolution saisonnière. Sont indiquées, en vert, les molécules identifiées dans des séries -CO<sub>2</sub> plus courtes en février, en bleu, des molécules identifiées dans des séries -CO<sub>2</sub> de même taille en février, et en rouge molécules identifiées dans des séries -CO<sub>2</sub> plus longues en février.

### 3.2.8 Evolution spatiale des séries -CO<sub>2</sub>

De la même manière que pour les échantillons d'eau à l'amont du Gourgeat (E2), des analyses des séries -CO<sub>2</sub> ont été réalisées sur des échantillons prélevés en aval de la zone humide (E5).

Le tableau 15 présente une comparaison du nombre de séries -CO<sub>2</sub> des échantillons E2 et E5 des campagnes de prélèvement de février et juin 2018. Au mois de février, il apparaît un nombre de séries -CO<sub>2</sub> moins élevé en E5 qu'en E2, excepté pour les séries de 4 à 6 membres. En juin, la distribution est plus homogène (avec un nombre de séries -CO<sub>2</sub> de plus de 6 membres légèrement plus important pour E5).

Tableau 15 : Comparaison de la répartition du nombre de séries -CO<sub>2</sub> pour les échantillons E2 et E5 de février et juin 2018

Série CO <sub>2</sub>	Février 2018		Juin 2018	
Echantillon	E2	E5	E2	E5
1(composés seuls)	303	190	226	203
2	174	88	136	167
3	119	94	154	121
4	116	122	110	99
5	125	118	96	109
6	118	115	108	87
7	108	66	96	103
8	87	80	89	95
9	103	91	66	78
10	90	37	87	77
11	26	1	79	97
12	-	-	30	33
13	-	-	2	1

Le tableau 16 compare la répartition des molécules constitutives de la MO dans les séries -CO<sub>2</sub> pour les échantillons E2 (en amont) et E5 (en aval). Les variations spatiales sont plus marquées au mois de février, avec une forte augmentation en E5 de la proportion de molécules présentes dans les séries -CO<sub>2</sub> de 4 à 6 (riches en AC de  $m/z < 400$  et ratio O/C de 0,05 à 0,5, et en ANC de  $m/z > 400$  et de ratio O/C allant de 0,05 à 0,8 et des AL de  $m/z > 400$  et ratio O/C de 0,1 à 0,9 incluant lignines et celluloses). On observe par contre une nette diminution en E5 des molécules dans les séries >10 membres (incluant des AL de  $m/z < 800$  et ratio O/C de 0,05 à 0,8 dont les lignines et produits de (dé)carboxylation), suggérant un « piégeage » de ces molécules en fin de zone humide.

 Tableau 16 : Répartition en % de composés dans les groupes de familles homologue -CO<sub>2</sub> Pour les échantillons E2 et E5 prélevés en février et juin 2018

Série -CO <sub>2</sub>	Février 2018		Juin 2018	
Echantillon	E2	E5	E2	E5
1 – 3	16	14	14	13
4 – 6	28	37	24	21
7 – 9	37	40	30	32
> 10	19	8	32	33

Enfin, la figure 56 montre, pour les molécules de chaque série -CO<sub>2</sub> identifiée en E5 en février, leur répartition qui avait été observée dans les séries -CO<sub>2</sub> du point E2 (Gourgeat). Les molécules présentes dans les séries -CO<sub>2</sub> de 3 membres ou moins en E5 sont trouvées dans des séries plus longues en E2, ce qui suggère que les molécules plus carboxylés présentes en E2 sont « piégées » au droit de la zone humide. À partir des séries -CO<sub>2</sub> de 4 membres, on observe le phénomène inverse : il y a en E5 un allongement des familles -CO<sub>2</sub> présentes dans E2 par le gain de composés plus carboxylés et de m/z plus élevés.

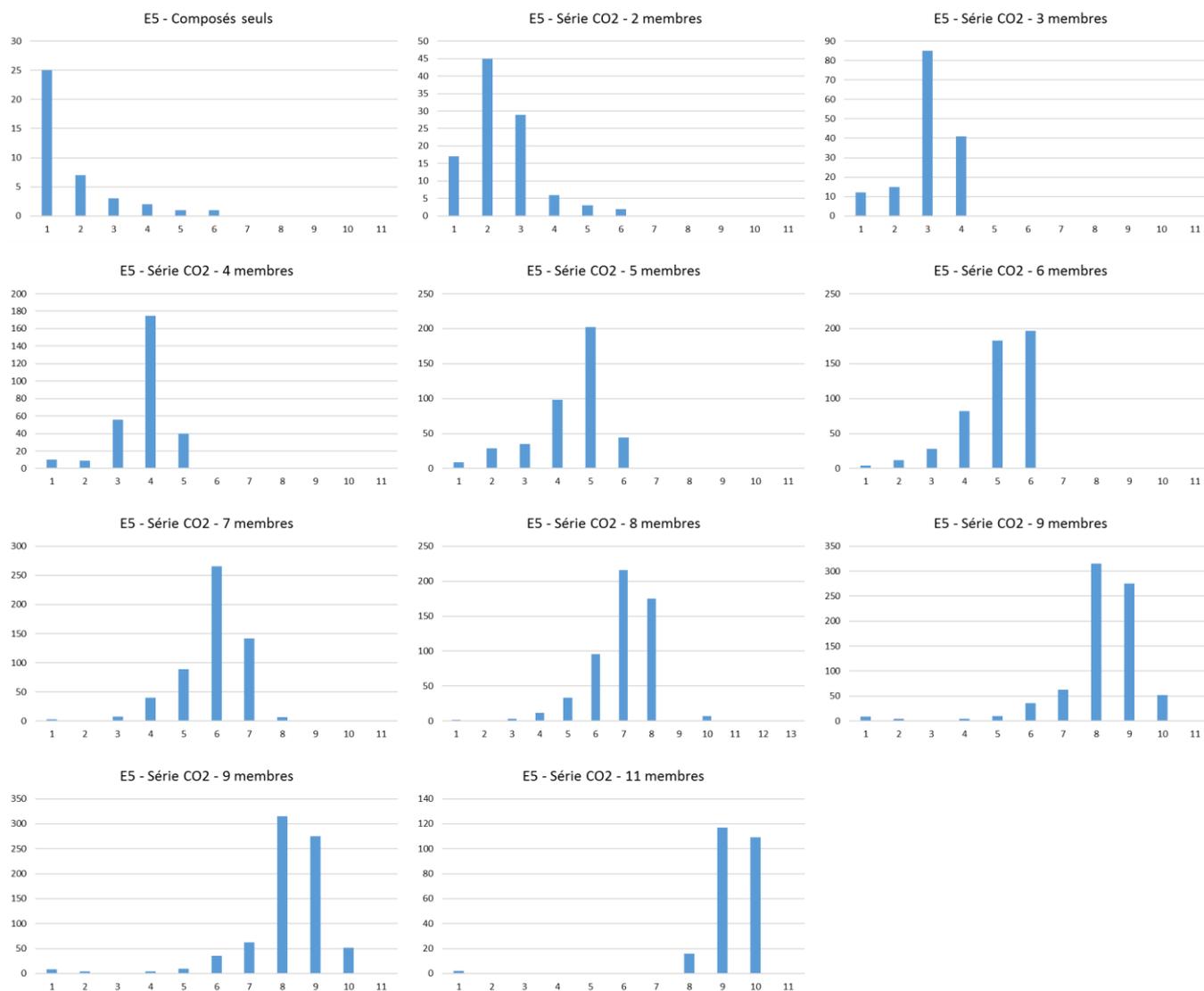


Figure 56 : Répartitions dans les séries -CO<sub>2</sub> de l'échantillon E5 (de 2 à 11 membres) des molécules organiques extraites de E5, par rapport aux série -CO<sub>2</sub> de l'échantillon E2 dans lesquelles était ces molécules organiques en février 2018.

## 4 Discussion – Conclusion

### Nature de la MO des eaux de Rophin

Les analyses ESI-FTMS des solutions de MO extraites des eaux de Rophin, les attributions de formules brutes aux molécules constitutives de la MO, et les diagrammes VK qui en dérivent, montrent que les molécules présentes dans les MO présentent une grande variété dans leur composition, leur degré d'aromaticité et d'hydrophobicité, et dans leur nombre de fonctionnalités oxygénées telles que les groupes carboxyle (ratio atomique O/C). Tous les échantillons analysés pendant l'hiver et le printemps montrent notamment la présence de molécules de  $m/z$  élevé ( $>400m/z$ ) qui se regroupent dans la région du diagramme VK caractéristique des molécules dérivées des lignines (ratios H/C de 1 à 1,5 et O/C de 0,1 à 0,6 ; incluant des molécules aliphatiques et aromatiques non condensés), ce qui indique une origine terrestre importante pour la MO des eaux de Rophin. Les diagrammes VK montrent aussi la présence de molécules avec des formules chimiques compatibles avec celles des composés aromatiques condensés et des aromatiques non condensés ayant des ratios atomiques variant dans une large gamme (jusqu'à O/C = 0,7). Ceci est cohérent avec les mesures de fluorescence montrant la présence d'une forte composante "humic-like" et "fulvic-like" de la MO des eaux de Rophin.

Toutes les eaux, en hiver ou au printemps, montrent également la présence de molécules de type « CCAM » (carboxyl containing alicyclic molecules, avec  $O/C < 0.4$  and  $1 < H/C < 2$ , incluant en partie le domaine des dérivés des lignines) et « CRAM » (carboxyl-rich alicyclic molecules, avec  $0.5 < O/C < 0.8$  and  $H/C < 1.4$ ). L'étude des familles d'homologue  $-CO_2$  de février et juin 2018 indiquent que les composés de  $m/z > 400$  de type lignine et produit d'oxydation de la lignine sont fortement présents dans les séries comptant jusqu'à six termes. Les séries  $CO_2$  longues (de 7 à 13 membres) présentent quant à elles des composés aliphatiques de type lignine mais aussi des CRAM ( $m/z > 400$ ) et des aromatiques non condensés oxygénés (avec  $m/z > 400$ ), suggérant que ces molécules sont liées par des réactions de carboxylation-décarboxylation. Il a déjà été rapporté que l'oxydation initiale de la lignine aboutit à des produits qui se situeraient dans des plages de O/C plus élevées telles que la région des molécules de « type lignine » ou de type CRAM du diagramme de VK (Waggoner et al., 2015).

Les séries  $CO_2$  longues (de 7 à 11 membres) présentent aussi des produits de O/C faible ( $< 0,4$ ) et  $m/z$  faibles (120 -400 $m/z$ ) qui sont issus de la décarboxylation des lignines ou CCAM (carboxyl containing aliphatic molecules) (DiDonato et al., 2016; Hertkorn et al., 2006). La décarboxylation peut se produire par la perte de  $CO_2$  pendant la propagation des radicaux des molécules de type acide muconique (figure 57) et

ces molécules se situeraient dans la région de type CCAM avec un O/C inférieur et un H/C supérieur. La décarboxylation peut également se produire au cours des réactions de cyclisation intermoléculaire et de condensation radicalaire ; les molécules issues de ces réactions se situant alors dans la région aromatique condensée ou éventuellement dans la région de type CCAM. Selon l'ampleur des réactions et des intermédiaires formés, la présence de la série  $-CO_2$  dans les molécules de type CCAM pourrait être la preuve du premier processus de formation d'acide carboxylique ainsi que du second processus de décarboxylation, ou des deux. La présence de molécules ne différant que par le nombre de groupes carboxyle implique que ces molécules ont la même formule moléculaire de base et pourraient être des réactifs ou des produits de ces processus. Cependant, la direction du processus (carboxylation ou décarboxylation) ne peut être discernée à partir de cette seule information (Chen et al., 2014; DiDonato et al., 2016).

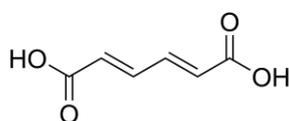


Figure 57 : Acide muconique

En résumé, les résultats sont compatibles avec une forte contribution des produits de dégradation des lignines qui représentent les premières étapes de l'humification (DiDonato et al., 2016) et de sous-produits éventuels représentés par les CRAM / ANC très oxydés, certains CCAM, et les aromatiques condensés dont certaines études récentes ont montré qu'ils peuvent également être issus des dernières étapes de la condensation et carboxylation / décarboxylation de molécules « lignin-like » (Chen et al., 2014; DiDonato et al., 2016).

#### **Variations saisonnières de la composition de la MO des eaux de Rophin**

En plus des variations saisonnières des valeurs de COT, on a observé une variation saisonnière de la composition de la MON qui suggère une évolution de ses propriétés de complexation vis-à-vis des ETM et de l'uranium. De toute évidence, les teneurs en U de l'eau peuvent être liées aux différences observées dans le poids moléculaire et le degré d'aromaticité de la MON, ainsi que dans les proportions relatives des composants de la MON (protéique / fulvique / humique). Les mesures optiques sur la MO ont indiqué des contributions relatives plus élevées de composantes de la MON de type fulvique et humique (qui sont constituées de molécules organiques aromatiques et de molécules de poids moléculaire élevé) au printemps qu'en hiver. Il est largement reconnu que les acides humiques et fulviques peuvent présenter de fortes propriétés complexantes envers les métaux traces, incluant l'uranium, qui sont attribuées aux fonctionnalités oxygénées telles que les groupes carboxyle et les phénols (Boggs et al., 1985, Lenhart et al., 2000, Fleury et al. 2017). Cela peut contribuer à augmenter la mobilité de l'U dans les eaux du bassin

versant au printemps (notamment dans les eaux des zones humides). De plus, les analyses ESI-FTMS et les études des séries CO<sub>2</sub> suggèrent des variations dans les propriétés de complexation des différents groupes de molécules. Elles ont montré l'existence au printemps d'un groupe de molécules aliphatique fortement oxygénées (CRAM, avec  $m/z > 400$ ) issues de la carboxylation des molécules « lignin-like » qui contiennent de multiples groupe carboxyle - (ce qui influence leur acidité) - et qui sont donc susceptibles d'avoir de fortes propriétés de complexation vis-à-vis de l'uranium(VI). Enfin, l'étude des séries CO<sub>2</sub> montrent que les ANC et AC forment des séries CO<sub>2</sub> plus longues au printemps qu'en hiver, et que les séries CO<sub>2</sub> des lignines sont déplacées vers des compositions chimiques avec des ratios atomiques O/C plus élevées, ce qui suggère potentiellement des capacités de complexation plus élevées de ce type de molécules au printemps qu'en hiver. Toutes ces constatations sont donc en bon accord avec des teneurs en U(VI) des eaux plus élevées au printemps qu'en hiver.

#### **Variations spatiales de la composition de la MO des eaux de Rophin**

L'eau drainant la zone de stockage des stériles et résidus miniers (E1) montre de plus grandes proportions de molécules aliphatiques type « lignine-like » et CCAM, particulièrement au printemps, ainsi qu'une composante protéique plus élevée que les autres échantillons d'eaux prélevées. Or, une étude récente ESI-MS des composés UO<sub>2</sub>-MOD des eaux dans un sédiment d'un lac contaminé en U (Novotnik et al. 2018) a suggéré que les molécules organiques impliquées étaient des molécules alicycliques de type CCAM. Ceci suggère que ces molécules pourraient contribuer à la plus forte mobilité en U observée dans les eaux à la sortie de la zone ICPE. En contraste, les eaux qui drainent la zone humide montrent une composante « humic-like » et / ou « fulvic-like » plus importante que les eaux à l'amont, surtout au printemps où on note une contribution plus importante dans ces eaux que dans celles à l'amont d'aromatiques condensés et non condensés très oxygénés ainsi que des « CRAM ». En ce sens, les données spectrométriques complètent les données optiques qui suggèrent que la zone humide fournit au ruisseau des apports de MO avec un degré d'humification élevé (au printemps).

Dans le détail, les variations spatiales des compositions de la MO dépendent fortement de la saison.

En Février, on relève que les eaux des points de prélèvement E3 et E4 (début et milieu de la zone humide) s'enrichissent en molécules spécifiques de type composés aliphatiques moyennement oxygénés et en aromatiques condensés peu oxygénés, qui ne sont plus présents dans l'échantillon E5. En d'autres termes, ces molécules pourraient être « piégées » dans les sols / sédiments de la zone humide. Dans le détail, la zone humide se comporte comme une zone de rétention et recueille essentiellement des AC et des ANC ( $m/z > 800$ ) peu oxygénés, une fraction d'AL ( $m/z > 800$ ) moyennement oxygénés ainsi que des AL ( $500 < m/z < 800$ ) fortement oxygénés. En juin, nous pouvons constater un enrichissement de la MO des eaux du ruisseau, de l'amont à l'aval, par l'apport de molécules venant d'eaux drainant la zone ICPE puis la zone humide. En particulier, les eaux s'enrichissent tout au long de la zone humide en molécules de type

AC peu oxygénés et en ANC, mais aussi en molécules aliphatiques oxygénées de type lignine et ses produits de carboxylation, les CRAM, et en AL fortement oxygénés correspondant à des molécules cellulosiques. Toutes ces caractéristiques suggèrent que la zone humide agit comme une zone d'échange pour des molécules organiques constitutives de la MON avec des processus de rétention ou relargage selon la saison, voire même de rétention / modification ou humification/relargage.

## Conclusion de la partie II

**Paramètres physico-chimiques.** Un premier résultat d'importance montré dans cette partie est l'existence de variations saisonnières et spatiales des paramètres physico-chimiques des eaux collectées dans la rivière « Gourgeat » drainant le petit bassin versant de Rophin. Les valeurs de CIT et COT sont plus faibles en hiver qu'au printemps. On observe une variation saisonnière des concentrations en anions (plus faibles dans les eaux de printemps) en particulier les ions nitrates. Les eaux en sortie de zone ICPE (E1) ont des concentrations en anions et cations majeurs plus faibles que les autres eaux, excepté pour le  $\text{Na}^+$ . Les éléments majeurs (Si et Al) ne présentent pas de variations spatiales significatives mais des variations saisonnières importantes avec des concentrations élevées en Si et Al en hiver, montrant un système lixiviant faible avec des concentrations en éléments dissous proches de celles des équilibres de formation de minéraux. Le Fe et le Mn présentent de nettes variations saisonnières, les concentrations étant plus élevées au printemps qu'en hiver en revanche, les valeurs de  $[\text{Fe}]_T$  varient peu entre les échantillons d'une même campagne. Les variations saisonnières et spatiales de paramètres chimiques clés tel que COT, CIT, pH, T, ou  $[\text{Fe}]_T$  peuvent affecter directement et/ou indirectement la chimie des ETM, des lanthanides et de l'uranium et induire des modifications dans leur spéciation et donc leur mobilité.

**ETM.** Le  $[\text{Ba}]_T$ , le  $[\text{Cd}]_T$ , ainsi que le  $[\text{Cr}]_T$  et le  $[\text{Ni}]_T$  ne montrent aucune tendance particulière, alors que le  $[\text{Pb}]_T$  ne présente pas de variations saisonnières mais des valeurs plus élevées dans les eaux collectées à la sortie de la zone de stockage des résidus de l'ancienne mine d'U (E1) et le long de la zone humide (E3, E4 et E5) en aval que dans le Gourgeat en amont (E2), ce qui suggère que les premières zones sont des sources secondaires de Pb pour les eaux.

**Lanthanides.** Les concentrations en lanthanides les plus élevées ont été trouvées pour les eaux E1, quelle que soit la saison, suggérant que la zone de stockage des résidus de l'ancienne mine d'U (E1) est également une source secondaire et limitée de Ln pour l'eau du cours d'eau. Les eaux E1 présentent des concentrations normalisées de Ln plus élevées que celles des eaux E2 à E5, ainsi que des profils de Ln distincts suggérant une différence dans la chimie de l'eau entre les échantillons prélevés en sortie de zone ICPE au point E1 par rapport aux échantillons prélevés sur le ruisseau du Gourgeat E2 et dans la zone humide de E3 à E5. Les principaux mécanismes régulant les variations spatiales de  $[\text{Ln}]_T$  (à l'exception de Eu et Ho) dans la zone humide impliquent probablement la formation de complexes de lanthanides avec des ligands organiques (présents dans les phases dissoutes et/ou colloïdales) et la formation de complexes carbonatés aqueux en particulier pour lanthanides lourds (LnL).

**L'uranium.** Un des principaux résultats est que l'uranyle montre une dynamique de mobilisation / rétention à l'échelle du petit bassin versant étudié. Bien que les concentrations en  $[U]_T$  restent inférieures à  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  sur l'ensemble de la période étudiée, on observe des variations saisonnières et spatiales des teneurs en uranium.

*Variations saisonnières.* Les valeurs de  $[U]_T$  sont plus élevées au printemps qu'en hiver. La tendance est plus marquée pour les eaux en sortie de la zone ICPE (E1) que pour les eaux du Gourgeat en amont (E2), ainsi que pour les eaux prélevées dans la zone humide (E3 à E5). L'augmentation de la mobilité de l'uranium observable à l'échelle du bassin versant au printemps est peut-être liée à l'augmentation des valeurs de COT et de CIT.

*Variations spatiales.* Les concentrations en  $[U]_T$  les plus élevées ( $2$  à  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) ont été mesurées pour les eaux en sortie de la zone ICPE (E1). Cela suggère que la zone ICPE qui accueille l'aire de stockage des résidus et des stériles de l'ancienne exploitation minière d'uranium de Rophin, agit comme une source potentielle d'uranium pour les eaux du Gourgeat. A l'exception du mois de mai 2019, une légère augmentation de  $[U]_T$  est observable le long du cours d'eau. Cette augmentation peut être due à l'apport des eaux E1 dans le cours d'eau et/ou à des conditions physico-chimiques spécifiques prévalant dans la zone humide. L'augmentation de la valeur de  $[U]_T$  est observable dans les eaux de la zone humide en aval (E5), en fonction de la campagne de prélèvement considérée, suggérant que la zone humide peut également agir comme une seconde source limitée d'Uranium.

*Variations avec les paramètres clés.* Il n'est pas établi de relations générales claires entre  $[U]_T$  et les valeurs des paramètres chimiques clés relevées sur l'ensemble du petit bassin versant du site. Toutefois des tendances positives peuvent raisonnablement être représentées entre les valeurs de  $[U]_T$  et  $[Fe]_T$  pour les eaux E1, E3 et E4, suggérant des augmentations concomitantes de la complexation aqueuse organique et inorganique des deux métaux et/ou l'influence de formes colloïdales de  $[Fe]$  sur la mobilité de l'uranium dans les eaux en sortie de la zone ICPE et le début de la zone humide. Des évolutions positives peuvent aussi être observées entre  $[U]_T$  et le COT pour les eaux E3, et entre  $[U]_T$  et le TIC pour les eaux E3 et E4 (début de la zone humide). Cela montre que la distribution de l'uranium est probablement multifactorielle à l'échelle du bassin versant et soulève la question des mécanismes précis impliqués dans les variations spatiales et saisonnières de  $[U]_T$ .

**Matière organique naturelle.** Les analyses ESI-FTMS des solutions de MO extraites des eaux de Rophin, les attributions de formules brutes aux molécules constitutives de la MO, et les diagrammes VK qui en dérivent, montrent que les molécules présentes dans les MO présentent une grande variété dans leur composition, leur degré d'aromaticité et d'hydrophobicité, et dans leur nombre de fonctionnalités oxygénées telles que les groupes carboxyle (ratio atomique O/C).

*Nature de la MO des eaux de Rophin.* Tous les échantillons analysés en hiver et au printemps montrent une présence de molécules à  $m/z$  élevé ( $>400m/z$ ) qui se regroupent dans la région du diagramme VK caractéristique des molécules dérivées de la lignine révélant une origine terrestre évidente de la MO des eaux de Rophin. De plus, les diagrammes VK mettent en évidence la présence de molécules dont les formules chimiques sont compatibles avec celles des aromatiques condensés et des aromatiques non condensés, avec des rapports atomiques O/C variant dans une large gamme (jusqu'à  $O/C = 0,7$ ). Ces résultats sont cohérents avec les mesures de fluorescence qui montrent la présence d'une forte composante de type humique et fulvique de la MO dans les eaux de Rophin.

L'ensemble des eaux, que ce soit en hiver ou au printemps, montre également la présence de « CCAM » (carboxyl containing alicyclic molecules, avec  $O/C < 0,4$  et  $1 < H/C < 2$ , comprenant en partie le domaine des dérivés de la lignine) et de « CRAM » (carboxyl-rich alicyclic molecules, avec  $0,5 < O/C < 0,8$  et  $H/C < 1,4$ ). L'étude sur les familles d'homologues  $-CO_2$  de février et juin 2018 indique que les composés de type lignine et les produits d'oxydation de la lignine de  $m/z > 400$  apparaissent fortement dans des séries comportant jusqu'à six termes. Les séries de  $-CO_2$  plus longues (7-13 membres) montrent des aliphatiques de type lignine mais aussi des CRAM ( $m/z > 400$ ) et des aromatiques oxygénés non condensés (avec  $m/z > 400$ ), suggérant que ces molécules sont liées par des réactions de carboxylation-décarboxylation, comme rapporté par Waggoner et al. (2015). Les séries  $-CO_2$  longues (de 7 à 11 membres) présentent aussi des produits de  $O/C$  faible ( $< 0,4$ ) et  $m/z$  faibles (120 -400 $m/z$ ) qui sont issus de la décarboxylation des lignines ou CCAM (carboxyl containing aliphatic molecules) (DiDonato et al., 2016; Hertkorn et al., 2006) selon des processus impliquant des réactions de cyclisation intermoléculaire et de condensation radicalaire.

*Variations saisonnières de la composition de la MO des eaux de Rophin.* Outre les variations saisonnières des valeurs de COT, les mesures optiques sur la MO ont permis d'observer des différences dans le poids moléculaire et le degré d'aromaticité de la MO. Il a également été relevé une évolution dans les proportions relatives des composants de la MON (protéique / fulvique / humique) indiquant des contributions relatives plus élevées en molécules de type fulvique et humique (molécules organiques aromatiques et molécules de poids moléculaire élevé) au printemps qu'en hiver. De plus, les analyses ESI-FTMS et les études des séries  $-CO_2$  montrent l'existence au printemps d'un groupe de molécules aliphatique fortement oxygénées (CRAM, avec  $m/z > 400$ ) issues de la carboxylation des molécules « lignin-like » qui contiennent de multiples groupe carboxyle influençant leur acidité suggérant des variations dans les propriétés de complexation de ces groupes de molécules.

*Variations spatiales de la composition de la MO des eaux de Rophin.* L'eau drainant la zone de stockage des stériles et résidus miniers montre de plus grandes proportions de molécules aliphatiques type « lignin-like » et CCAM, particulièrement au printemps, ainsi qu'une composante protéique plus élevée que les autres échantillons d'eaux prélevées. En contraste, les eaux qui drainent la zone humide montrent une composante « humic-like » et / ou « fulvic-like » plus importante que les eaux à l'amont, surtout au

printemps où on note une contribution plus importante dans ces eaux que dans celles à l'amont d'aromatiques condensés et non condensés très oxygénés ainsi que des « CRAM ». Les variations spatiales des compositions de la MO dépendent fortement de la saison. En effet, en hiver, on relève que les eaux des points de prélèvement du début et milieu de la zone humide (E3 et E4) s'enrichissent en molécules spécifiques de type composés aliphatiques moyennement oxygénés et en aromatiques condensés peu oxygénés, qui ne sont plus présents dans l'échantillon aval (E5). Au printemps, les eaux s'enrichissent de l'amont (E2) à l'aval (E5), par l'apport de molécules venant d'eaux drainant la zone ICPE (E1) puis tout au long de la zone humide (E3 – E4 – E5) en molécules de type AC peu oxygénés et en ANC, mais aussi en molécules aliphatiques oxygénées de type lignine et ses produits de carboxylation, les CRAM, et en AL fortement oxygénés correspondant à des molécules cellulosiques. Toutes ces caractéristiques suggèrent que la zone humide agit comme une zone d'échange pour des molécules organiques constitutives de la MON avec des processus de rétention (hiver) ou relargage (printemps) selon la saison, voire même de rétention / modification ou humification/relargage.

**L'uranium en lien avec la matière organique naturelle.** En plus des variations saisonnières des valeurs de COT, on a observé une variation saisonnière de la composition de la MON qui suggère une évolution de ses propriétés de complexation vis-à-vis des ETM et de l'uranium.

*Variations saisonnières.* De toute évidence, les teneurs en U de l'eau peuvent être liées aux différences observées dans le poids moléculaire et le degré d'aromaticité de la MON, ainsi que dans les proportions relatives des composants de la MON (protéique / fulvique / humique). Il est largement reconnu que les acides humiques et fulviques présentent de fortes propriétés complexantes envers les métaux traces, incluant l'uranium, qui sont attribuées aux fonctionnalités oxygénées telles que les groupes carboxyles et les phénols contribuant la mobilité de l'U dans les eaux du bassin versant au printemps. Les séries -CO<sub>2</sub>, plus longues au printemps qu'en hiver, et déplacées vers des compositions chimiques avec des ratios atomiques O/C plus élevées, suggèrent potentiellement des capacités de complexation plus élevées au printemps qu'en hiver. Toutes ces constatations sont donc en bon accord avec des teneurs en U(VI) des eaux plus élevées au printemps qu'en hiver.

*Variations spatiales.* La présence de composante protéique plus élevée observée dans les eaux à la sortie de la zone ICPE ainsi que de plus grandes proportions de molécules aliphatiques type « lignine-like » et CCAM, particulièrement au printemps suggère que ces molécules pourraient contribuer à la plus forte mobilité en U au point de prélèvement E1. Ces constatations sont en accord avec une étude récente ESI-MS visant à caractériser la MOD liée à l'uranium dans l'eau porale des sédiments d'un lac contaminé en U (Novotnik et al. 2018). L'augmentation de la valeur de [U]<sub>T</sub> observable dans les eaux de la zone humide en aval (E5), est concomitante avec l'enrichissement tout au long de la zone humide en molécules de type AC peu oxygénés et en ANC, mais aussi en molécules aliphatiques oxygénées de type lignine et ses produits

de carboxylation, les CRAM, et en AL fortement oxygénés correspondant à des molécules cellulosiques. Ces caractéristiques suggèrent que la zone humide agit comme une zone d'échange non seulement pour des molécules organiques constitutives de la MON mais également comme une seconde source limitée d'uranium qui serait potentiellement en lien avec la MO.

Ces résultats soulignent la nécessité d'études supplémentaires sur l'occurrence de colloïdes (Fe) et/ou de MO comme porteurs d'U possibles. Lier la dynamique saisonnière et spatiale de l'uranium à sa spéciation nécessite donc une identification complète des (pseudo)colloïdes potentiels impliquant de la matière organique et/ou du fer, qui sont susceptibles de favoriser la libération de l'uranium dans les eaux de la zone de stockage et de la zone humide au printemps, et sa mobilité dans le cours d'eau.

## Partie III : Etude du transport colloïdal de l'uranium dans les eaux de Rophin

## Introduction

La troisième partie est présentée sous la forme d'un article soumis, et porte sur l'identification des contributions relatives de la matière organique dissoute et des colloïdes minéraux et/ou organiques (matières organiques sorbées, MOS, et ou colloïdes organiques, CO) qui contrôlent potentiellement le transport de l'U(VI) dans les eaux de Rophin (cf. partie de l'article allant du paragraphe 3.2.4 à la section 4). L'objectif était de relever un défi scientifique majeur lié à la migration de l'uranium dans un environnement aquatique, à savoir le lien existant entre la spéciation de l'uranyle aux interfaces matière organique naturelle / (nano)minéral / solution dans des eaux de surface et la mobilité/le transport de l'uranyle. À cette fin, nous avons étudié l'identité chimique des espèces (métallo-)organiques qui contrôlent la mobilité de l'uranyle dans les eaux de Rophin, en utilisant une approche multi-échelle et des analyses multivariées, incluant des analyses en U, des observations et des analyses microscopiques couplées par TEM-EDS (microscopie électronique à transmission-spectroscopie dispersive en énergie) des colloïdes, des analyses spectroscopiques (spectroscopie de fluorescence) et moléculaires (par ESI(-)FTMS) des fractions MOD, CO et MOS aux surfaces des colloïdes minéraux. Les analyses des teneurs en U réalisées sur les eaux de Rophin filtrées à différents seuils (0.45 $\mu$ m, 10kDa et 3kDa) ont été réalisées pour cerner l'impact de colloïdes sur la mobilité de l'U(VI) dans les eaux de Rophin. Les observations MET et les analyses EDS ont été réalisées afin de déterminer la composition, la taille, la cristallinité des différents colloïdes présents dans les eaux de Rophin et d'identifier une association potentielle avec les MON. Les analyses spectroscopiques et spectrométriques réalisées sur les eaux de Rophin filtrées aux différents seuils a fourni des informations complémentaires sur la distribution des composantes de la MO et son fractionnement moléculaire entre les différentes populations de taille des colloïdes. Les différences dans les propriétés des molécules de la MO associées aux différentes fractions colloïdales ont été approfondies (aromaticité des molécules : aromatiques condensés (AC), aromatique non condensés (ANC) ou aliphatiques, ratio m/z, type de molécules : lignine, cellulose, CCAM, CRAM, etc). Cette étude révèle des différences significatives dans la composition et la réactivité des MO existant entre les différentes fractions colloïdales (MOS sur des colloïdes minéraux, CO) qui existent dans les eaux de Rophin –allant jusqu'à des colloïdes de quelques nanomètres) et la fraction dissoute MOD, et confirme toute l'importance de ces colloïdes organo-minéraux sur la spéciation et la mobilité de l'U dans les eaux de Rophin.

# **Migration of U in waters near a former uranium mine: the role of mineral-organic colloids**

S. Meyer-Georg, M. Del Nero, O. Courson, A. Boos, R. Scheffler, P. Ronot, I. Elmasoudi, R. Barillon, P. Chardon, V. Breton and S. Massemin

# 1. Introduction

Evaluating environmental and eco-toxicological impacts due to transfers of cocktails of radionuclides (RN) existing at (infra)trace levels in soil-water systems of uraniferous territories (NORM : Naturally Occurring Radioactive Materials) and uraniferous territories impacted by human activities like uranium (U) ore mining (Technologically Enhanced NORM: TE-NORM) is a societal and scientific challenge and a main issue of ecosystem health. Past activities of U ore mining and presence of U-mill tailings submitted to weathering may result in local or diffuse pollutions of soil profiles or wetlands in the close environment (Stetten et al., 2018; Martin et al., 2020). Moreover, humic soils (e.g., Regenspurg et al., 2010; Del Nero and Montavon, 2021) and wetlands (e.g., Li et al., 2014; Kaplan et al., 2016; Schumann et al., 2017; Stetten et al., 2018) of (TE)NORM have the ability to trap aqueous RN transported by surface and ground waters and to accumulate them via a variety of secondary sorption processes. RN levels in some wetland soil profiles may then largely exceed those of surrounding geochemical background and some hotspots with U-concentrations up to several thousand ppm were reported (e.g., Regenspurg et al., 2010; Martin et al., 2020; Stetten et al., 2018). A main risk associated to the presence of such hotspots in soil profiles is an increased and chronic transfer of potentially toxic cocktails of RN at (infra)trace levels to waters and living organisms. Soils actually provide both the long-term storage and the supply of nutrients, metals and organic matter to food chains, surface waters and ground waters. Wetlands can moreover either mitigate transport of U in ground waters or favor the release of U in the aquatic environment, depending on seasonal water table and redox fluctuations (Stetten et al., 2018). Understanding the mechanisms controlling the mobility of RN in soil - water continuum is thus mandatory to better evaluate the long-term impacts of (TE-)NORM on the aquatic biotopes.

Amongst naturally-occurring radionuclides, uranium (U) is of particular interest due to its high concentrations in organic soils and wetlands, its complex environmental chemistry, and its potentially high mobility in oxic geochemical systems where it occurs in the hexavalent oxidation state as the uranyl bare ion,  $\text{UO}_2^{2+}$ . When released in waters, uranyl is subsequently involved in a variety of biotic and abiotic processes. It is redistributed between the aqueous, mineral and colloidal phases according to its ability to form stable species with the (in)organic and bio-ligands distributed in/on these phases of the terrestrial and aquatic biotopes. The retention / lability of U(VI) in soil, its mobility in surface waters and, partly, its bioavailability for plants and living organisms depends on physicochemical parameters such as pH, Eh, ligand concentrations, and on the nature, stability and structure of uranyl species formed, i.e., on its speciation. Laboratory studies have long assessed that hydroxide ions, carbonate ions, and natural organic matter (NOM) control the behavior of uranyl in aquatic systems. Uranyl has been shown to form a series

of hydrolysis products in solution (Choppin, 1989; Fuger, 1992) and its solubility is expected to be high if controlled by uranyl hydroxide minerals like (meta)schoepite (Jang et al., 2006; Gorman et al., 2008). In aqueous solutions equilibrated with atmospheric CO<sub>2</sub>, uranyl exists at near-neutral and basic pH as stable uranyl carbonate complexes (Choppin 1989; Sergeyeva et al., 1994; Fuger, 1992) which increase its solubility. Uranyl also forms stable complexes with other inorganic anions like phosphate and silicate (Choppin 1989; Sergeyeva et al., 1994), which tend to lower its solubility owing to formation of U(VI)-phosphate minerals like (meta)autunite (Gorman et al., 2009) and U(VI)-silicates like coffinite (Goldhaber et al., 1987), respectively. Finally, uranyl is expected to form very stable complexes with a variety of dissolved organic ligands, from simple di- or tri-carboxylic acids (Bartusek, 1967; Bhat et Krishnamurthy, 1964; Khairy et al., 1996) to complex organic components of NOM like humic acids, HA, and fulvic acids, FA (Kribek and Podlaha, 1980; Shanbhag and Choppin, 1981; Pompe et al., 2000; Lenhart et al., 2000; Schmeide et al., 2003; Warwick et al., 2005; Sachs et Bernhard, 2011; Steudtner et al., 2011; Kumar et al., 2015; review of Maher et al., 2013; review of Cumberland et al., 2016), which are ubiquitous in forested environments. Several field studies have also reported that mobility of U(VI) in stream and ground waters is enhanced by formation of carbonate and humate/fulvate complexes of uranyl (Zielinsky and Mayer, 2008; Mikutta et al., 2016; Stetten et al., 2018). Strong binding of uranyl by dissolved organic matter (DOM) has been attributed to its high affinity for carboxyl groups and phenolic groups of DOM, but the precise mechanisms are still poorly understood as DOM are very complex mixtures of organic molecules. Recently, Novotnik et al. (2018) reported a molecular identification of UO<sub>2</sub>-bearing DOM in pore waters of lake sediments and pointed to the relevance of carboxyl-containing aliphatic molecules in U complexation and mobility.

The ubiquity of NOM, fulvic acids (FA) and humic acids (HA) in forest geochemical systems adds a considerable degree of complexity to the speciation and fate of uranyl. NOM does not only occur as dissolved organic matter (DOM), but also as sorbed organic matter (SOM) onto minerals of soils/sediments and onto mineral colloids suspended in waters, and as organic colloids (OC) in waters. Laboratory works have long shown the key role of surfaces of clays (e.g., Catalano et al., 2006; Schindler et al., 2015) and Fe-oxihydroxides (Waite et al., 1994; Payne et al., 1996; Bargar et al., 2000; Zuyi et al., 2000) for sorption of uranyl, and a variety of sorption mechanisms were described including formation of uranyl surface complexes with hydroxyl groups on mineral surfaces. Some authors have reported that formation of U(VI)-humate in solution can hinder the adsorption of U(VI) onto clays (Krepelova et al., 2006) and that SOM can compete successfully with U for binding at sorption sites onto minerals (Bednar, 2007). In contrast, several studies have highlighted that humic substances enhances the uptake of uranyl at surfaces of Fe-oxihydroxides (e.g. Payne et al, 1996; Bostick et al., 2002; Zhao et al, 2012, Dang et al., 2016; review of Maher et al., 2013; review of Cumberland et al, 2016) owing to formation of U-ternary surface complexes with SOM. Field studies have also revealed an intimate association existing between U, OM, and / or Fe-

oxihydroxides. For example, Li et al. (2014) and Kaplan et al (2016) showed that adsorption of NOM with a high affinity for U onto Fe-minerals finally led to accumulation in wetland of uranium transported by groundwater. Schumann et al. (2017) investigated U post-deposition mechanisms in wetlands and reported the influence of humic substances in the retention of U in its oxidized form from U-rich groundwater that has circulated in gneissic granites. It has also been shown that, on the reverse, SOM-bearing Fe-oxihydroxide colloids or OC are able to control uranyl speciation and mobility in soil-water continuum (Claveranne-Lamolère et al., 2009; Salbu et al., 2013; Wang et al., 2013; Husson et al., 2019).

From the literature cited above, it appears that the behavior of U in forest aquatic systems largely depends on the distribution, composition and chemical reactivity of NOM occurring as DOM, as SOM (on soils/sediments and mineral colloids) and as OC, respectively. Complex organic acids like HA and FA are described as supramolecular assemblies of thousands of polycarboxylates, which are linked together by weak interactions and present a great variety in their composition, properties (hydrophobicity, acidity, aromaticity...), and chemical reactivity (type and number of functionalities...) (Plancque et al., 2001; Piccolo et al., 2001). Composition and reactivity of such assemblages is expected to vary within a given biotope between DOM, OC and SOM on sediments and/or colloidal-sized minerals suspended in water. It is actually well established by spectroscopic and spectrometric investigations that FA/HA undergo a fractionation at the molecular scale during their interactions with mineral surfaces (Reiller et al., 2006; Bolea et al. 2006; Galindo and Del Nero 2014, 2015; Fleury et al., 2017a,b; Wang et al. 2019), i.e., there is a preferential retention ("sorption") of some of the organic molecules constitutive of HA/FA at (nano)mineral-solution interfaces. This probably strongly influences the complexation properties of the (nano)mineral surfaces present in the aquatic environment, as well as the complexation properties of DOM and OC with regards to uranyl. Recently, several papers have reported a molecular characterization of DOM by advanced mass spectrometry techniques ( ) and a first molecular description of UO<sub>2</sub>-DOM in pore-waters of lake sediments (Novotnik et al., 2018). However, the uranyl-organic speciation involving the DOM, SOM and OC fractions, respectively, of an aquatic system remains to be explored and its effect on the mobility of uranium (VI) has to be clarified.

The aim of the present study is to take up a main scientific challenge related to uranium migration in an aquatic environment, that is to say, the link existing between uranyl speciation at natural organic matter / (nano)mineral / solution interfaces in surface waters and the mobility/transport of uranyl. To this end, we addressed the chemical identity of the (metallo-)organic species that control U mobility in a stream water, by using a multiscale approach and multivariate analyses, including traditional chemical analyses of waters, coupled microscopic observations and analyses by TEM-EDS (Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy) of colloids, and fluorescence spectroscopy and molecular scale analyses of DOM, OC and SOM at mineral colloid surfaces. The approach was applied to water samples collected in winter and spring (2017-2019) along a stream draining a small watershed where a former uranium mine was

operating in the 1950s and where a U-mill tailings storage area is currently installed (Rophin, Puy-de-Dôme, France). Moreover, the vegetation has been let to grow and cover for 60 years the past U mining area and a wetland -impacted by past mining activities (Martin et al., 2020)- occurs downstream of storage area. The wealth of data acquired provided valuable insights into the mechanisms and the metallo-organic speciation of uranyl controlling its migration in surface waters of wetland / forested areas of (TE)NORM.

## 2. Materials and methods

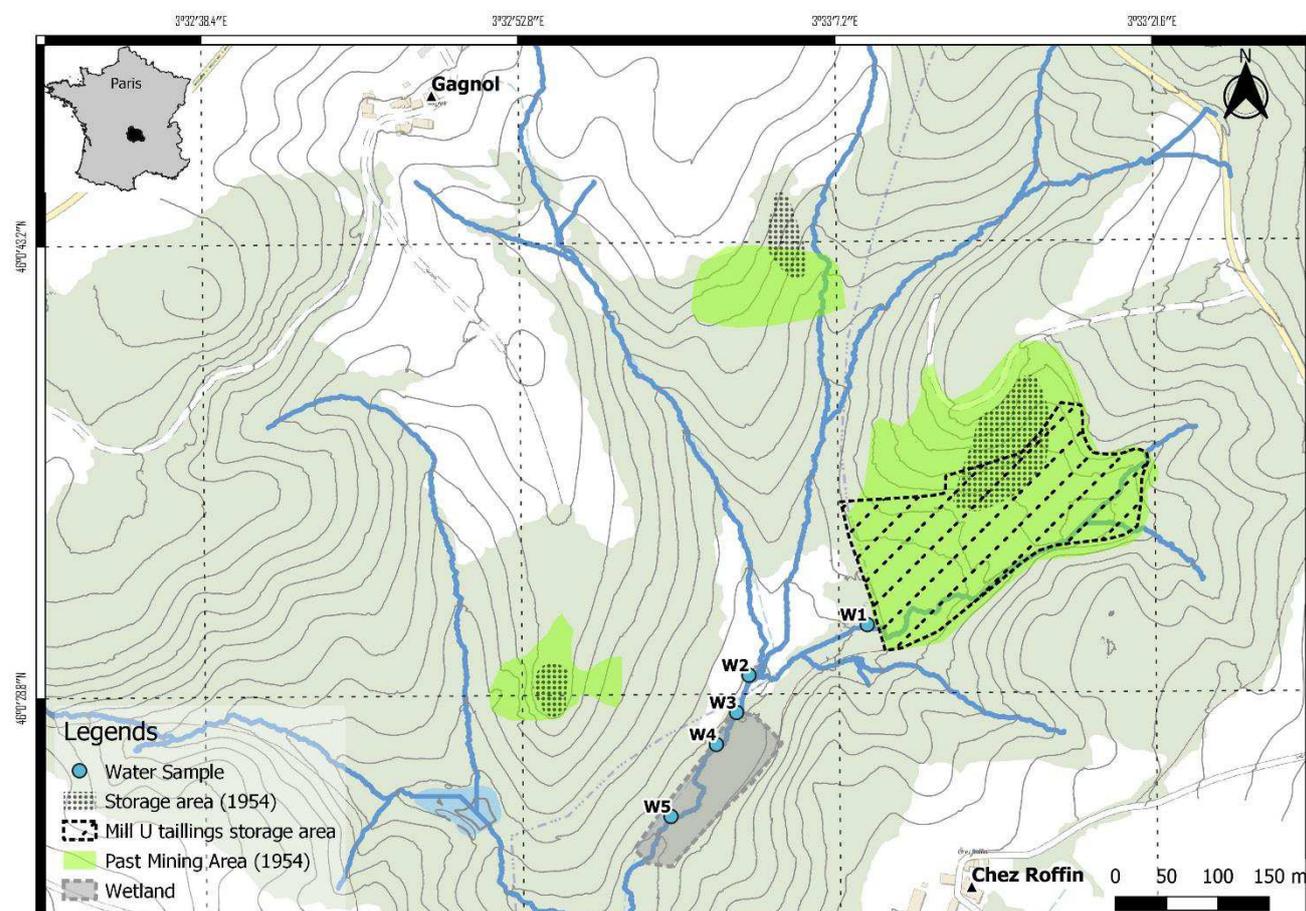


Fig.1: IGN map of the former Rophin uranium mine study site at scale 1:5000. The grey shaded area represents the wetland area downstream of the watershed..

### 2.1 Study site description

In the 1950s, the search for uranium territories containing U ores potentially exploitable by mining was common in France and several U ores were found in the French Hercynian Mountains in Central and Est of France. Hercynian massifs are mainly composed of granites of Carboniferous age and metamorphic rocks (gneiss and micaschists), locally of quartz lodes. Richest deposits contain 1 to 5 kg/ton of U but they were difficult to exploit by underground mining. The “Rophin site” considered in the present study is located in a small watershed (of ca. 1.4 km<sup>2</sup>, at an altitude of ca. 535 m.) belonging to the hydrological basin of Allier, within the Forez Massif in Puy-de-Dôme department of Limousin region in Central France, close to the Lachaux city. The bedrock is a clear (leucocratic), coarse-grained, quartz-rich, two-mica granite of Viséan age (337 Ma) that

metamorphosed the Low-Viséan formations and underwent recrystallizations in contact to post-viséan granites. Lachaux U ore bodies were emplaced at the end of Hercynian orogeny as lodes. Rophin lodes are oxidized and consist of quartz / silica with U-phosphate minerals like autunite, tobernite and parsonsite  $[Pb_2(UO_2)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O]$ , which the latter being specific to the U-mineralization at Rophin. The stream “Le Gourgeat” studied (Fig. 1) drains the Rophin site and joins the Terrasson river at an altitude of 440 m. Alterites (A) or granite arenas with locally thick blocks dot the upper parts of the reliefs. The upstream part of the watershed is oriented west-southwest and is widely open to oceanic precipitation from the west. Lachaux has average temperature of 11.5 ° C and annual rainfall averages 644.1 mm.

The Rophin site includes a zone where a former underground U-mine (Roffin mine, 1948-52), then a mechanical ore washing plant (1948-1957) and a chemical processing plant (1950) were operating. A U-mill tailings storage area (50,000 tons) is now installed at the areas of the former mining plants. No surface disturbance due to the past underground mining is observable. The U-mill tailings storage area is covered by an embankment and dewatering and surface water flows originated from this zone form a rivulet that joins “le Gourgeat”. The whole site is now covered by a relatively dense vegetation composed of hardwoods and softwoods. A wetland is located downstream of the storage area. A previous study focusing on a soil profile collected in the wetland area of Rophin has revealed the existence of a clayey subsurface horizon enriched in U (a “hotspot” with a U concentration higher than 1000 ppm) that is inherited from the past mining activities. This clayey horizon was formed by sedimentation of U-rich clay particles, which were transported in suspended forms in waters discharged from mine settling tanks into the stream during flooding events (Martin et al., 2020). A recent study has moreover shown that the uppermost soils in the Rophin watershed are richer in U downstream than upstream (Del Nero and Montavon, 2021). The authors indicated a migration of U at the watershed scale. U was mobilized by solutions percolating in the well-drained and organic-rich upstream soils and was transported -likely in the form of metallo-organic species- to poorly drained downstream soils in which it was further trapped via sorption onto Fe-smectites and small-sized Fe-oxihydroxides.

## 2.2 Sample collection and field parameters

Water samples were collected (Fig.1) in winter 2017, 2018, and in spring 2017, 2018 and 2019, at the outlet of the storage area SA (sample W1) and along the stream Le Gourgeat, that is to say, upstream of SA (W2 sample) and across the wetland area (WA) located downstream of SA (samples W3, W4 and W5). Water samples were collected into 2 and/or 10 L Teflon flasks which were previously soaked in 10% v/v TDF4 decontaminating agent solution (Franklab) in deionized water

(Purelab – option – DV25 – ELGA system) for 24h and then in 10% v/v hydrochloric acid (TraceMetal grade, Fischer Scientific) solution in deionized water for 24h. The flasks were then rinsed three times with deionized water and dried at the room temperature before use. In the field, each flask was rinsed three times with a small volume of the sample water to be collected. The water samples were collected using a peristaltic pump sampler (Vampire, Buerkle). The sample strainer was positioned on the halfway between the surface and the stream's bed. Values of dissolved oxygen, pH, temperature and conductivity of each water sample were measured just after sample collection using an Orion 5 Star (Thermo Scientific) instrument. The samples were then immediately transported to the laboratory and pretreated within 24 hours.

## 2.3 Analytical methods

### 2.3.1 Filtration procedure

All the water samples collected were filtered at first through a 0.45  $\mu\text{m}$  polypropylene filter (Whatman) negative pressure system. Filtrates are commonly considered as being composed by a “dissolved” fraction of waters although colloidal material of size lower than 0.45 $\mu\text{m}$  may be present. In order to avoid confusing terms, we refer elemental concentrations determined for 0.45 $\mu\text{m}$  filtered samples to “total solution concentrations”. Before sample filtration, each filter used was rinsed three times with 20ml of ultrapure water. Blanks for the filtration procedure were also made and subsequently analyzed in the same way as water samples. The filtered water volumes were divided in several aliquots: 0.6 L was acidified with nitric acid 67% (Normatom, VWR) to pH<2 for mass spectrometry chemical analysis (U and trace metal elements); 50mL water was aliquoted for analysis of TOC (total solution concentration of organic carbon) and TIC (total solution concentration of inorganic carbon); 0.1 L was used for analysis of iron and phosphate ions and 0.1 L was used for analysis of other anions and cations. 1 L was also taken for extraction and analyses of natural organic matter. A second series of filtration was then carried out using Pall ® 10kDa, 3kDa and 1kDa threshold centrifuge filtration units on the water samples collected in spring 2019. Filters show no uranium uptake. Aliquots of each filtrate were taken for analyses of TME and for extraction and analyses of NOM.

### 2.3.2 Chemical analyses of waters

Total solution concentrations of organic carbon (TOC), inorganic carbon (TIC), and nitrogen (TN) were analysed using a Shimazu TOC - Vcph analyzer. Elemental analyses of cations and anions were performed (on 0.2 $\mu\text{m}$  filtered subsamples) by Ion Chromatography (IC) at room temperature

using a Metrohm ECO-IC equipment with a MSM chemical suppressor, a conductivity detector and an eluent degasser. Instrumental specificities for anions are as follows: a column Metrosep A Supp 4 250/4.0 with guard 4.0, a 10 $\mu$ L injection loop, MSM regenerated with 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Eluent was a 1.7 mMol.L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> and 1.8 mMol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution. Measurement time was 20 min (Fluoride / Chloride / Nitrite / Bromide / Nitrate / Phosphate / sulfate: 14 min). Calibration was carried out at 8 points from 0.1 to 10 L<sup>-1</sup> and quantification limit (LQ) is determined for each measurement (LQ = 10 \* Signal / Noise). Specificities for cation analysis are as follows: a column Metrosep C4 150/4.0 with guard 4.0, a 10 $\mu$ L injection loop, a 3 mMol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> eluent. Measurement time is 20 min (Li / Na / K / Ca / Mg : 16 min). Calibration is carried out at 6 points (0.1 to 5 mg.L<sup>-1</sup>) and LQ was determined for each measurement (LQ = 10. Signal / Noise). Analyses of phosphate ions of 0.45 $\mu$ m filtered waters were performed by UV-vis spectroscopy using a Carry-100 scans spectrophotometer (Varian) and a phosphomolybdic complex method (AFNOR NF EN 1189 norm, 1997, Murphy and Riley, 1962; wavelength: 700nm,  $\epsilon$ : 0.16.10<sup>5</sup> L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). For Trace Metal Elements (TME) analyses, a 500 ml aliquot of each filtered sample (0.45 $\mu$ m, 10kDa, 3kDa, 1kDa) was introduced into a 1 L Erlenmeyer flask with 10 ml of nitric acid (67% w/w, Normatom®, VWR), which was placed to evaporate on a sand bath. The residue was taken up with 5 ml of concentrated nitric acid and supplemented with 25 ml of deionized water in a volumetric flask. A blank test (500 ml of deionized water) was carried out with the same conditions. Analyses were carried out by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (Iris2 Thermo Scientific equipment). Calibration range was 0-10  $\mu$ g.L<sup>-1</sup>. No addition of internal standards was made but a 7.5  $\mu$ g.L<sup>-1</sup> quality control (QC) solution was recorded for 4 hours for a deviation of less than 5%. Analyses for iron were performed on each filtered sample (0.45 $\mu$ m, 10kDa, 3kDa, 1kDa) by UV-vis spectroscopy using a 1.10-phenantroline method (Merck Iron powder packs; NF T90-017 norm, Fortune and Mellon, 1938;  $\lambda$  :510nm,  $\epsilon$ =1.15 10<sup>6</sup> L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

### 2.3.3 Spectroscopic analyses of waters

UV-vis absorption spectra of NOM extracted from samples filtrated at 0.45 $\mu$ m were recorded at room temperature from 190 to 600nm with a Cary 100 spectrometer (Varian) using a quartz cell (optical path length 1 cm). The UV-Vis spectral absorbance at 204, 250, 254 and 365 nm was determined for each native NOM solution. The ratio E2: E3 of absorbance measured at wavelengths 250nm and 365nm, respectively, is an indicator of molecular weight / size (MW) of NOM. When MW increases the ratio E2:E3 decreases. The ratio E254: E204 of absorbance measured at 254nm and 204nm is an aromaticity factor reported to vary proportionally to the aromaticity of NOM (i.e., it is a humification tracer).

Synchronous fluorescence spectra of all water samples filtrated at 0.45 $\mu$ m, and on spring 2019 samples filtered at 10kDa, 3kDa and 1kDa, were recorded with a luminescence spectrometer (Hitachi F-2500 Fluorescence Spectrophotometer on 2017 and 2018 samples – Horiba Fluoromax-4 on 2019 samples). Excitation and emission slits have been adjusted to 10nm, and excitation wavelengths ranging from 230 to 600 nm have been used with a constant offset of 50 nm. The fluorescence response of an ultrapure water solution was subtracted from sample spectra. Fluorescence spectra were de-convoluted using the OriginPro 9.1 processing software.

#### 2.3.4 MET-EDS analyses of colloids

Transmission electron microscopy (TEM) observations and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analysis were performed at the platform ISO 9001 certified of IPCMS (Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg) in France. For sample preparation, 20ml of each 0.45 $\mu$ m filtrated samples were introduced in a 1kDa threshold centrifuge filtration units and centrifuged (during 20 minutes at 9000 rpm). Supernatant (1ml) was sonicated a few second and transferred into a 2ml PP vial. TEM analyses were carried out on JEOL 2100F LaB6 S/TEM microscope operated at 200 kV with a resolution at 0.21 nm. A few drops of sample were deposited on a holey carbon membrane of a copper grid and dried. Images were acquired using the Digital Micrograph software. TEM images with a size of 2048\*2048 were recorded by a CCD camera with a several pixel size. For chemical analysis, we used the Silicon Drift Detector (SDD) EDS which collects X-rays from TEM samples at a solid angle of 0.26 steradians (detection area of 60 mm<sup>2</sup>).

#### 2.3.5 Extraction and ESI-MS analysis of organic matter

Extractions of NOM were carried out on samples W1-W5 filtered at 0.45  $\mu$ m and on spring 2019 samples (W1, W2 and W5) filtered at 10kDa, 3kDa and 1 kDa. The extracts were analyzed for molecular-scale characterization of NOM by high-resolution electrospray ionization (ESI) mass spectrometry (Thermo scientific LTQ Orbitrap XL hybrid mass spectrometer, resolution: 100,000 at 400m/z, mass accuracy better than 3ppm with external calibration) using negative ionization mode (ESI (-) - MS).

*2.3.5.1 Extraction procedure-* Extraction of NOM was performed using Solid Phase Extraction cartridges OASIS, HBL (Waters). Cartridges were conditioned with 5 ml of methanol (MS grade) and then rinsed 3 times with 5 ml of deionized water (18.2 Mohm) in a natural flow. Filtered samples were brought to pH=2 with HCl (37% w/w, TraceMetal). Then, 1 liter of acidified sample was passed through the OASIS HBL cartridge (8-10 ml.min<sup>-1</sup> at a pressure of -5 mm Hg). After rinsing with 2ml of ultrapure water, the cartridge was eluted with a 2ml methanol-deionized water mixture (90% -10% volume) three times (Mosher et al. 2015). The extracts thus obtained are dried under a

primary vacuum of 0.5 mbar on an Edwards pallet pump (EDM12A) and then taken up in 6 ml of a nitric acid solution at pH = 3.5 (69% w / w, TraceMetal).

*2.3.5.2 NOM analysis procedure-* Details can be found in Fleury et al. (2017a,b). The NOM extracts were sprayed directly into the ESI source (B position, spray voltage of 3.5 kV, flow rate of 10 L.min<sup>-1</sup>). Optimized instrumental parameters to ensure a maximal transmission of higher m/z ions were as follows: capillary source: - 50 V and 275 °C, fixed tube lens voltage: - 240 V. Acquisition spectra parameters were as follows: acquisition time: 1000 s; 500 scan co-added using Xcalibur software (Thermo Fisher Scientific Inc.). ESI (-) mass spectra were recorded in the 120-400m/z, 400-798m/z and 798-1200 m/z ranges, which was necessary to ensure good mass accuracy (< 3ppm) at low m/z and a low signal-to-noise (S/N) ratio at high m/z.

*2.3.5.3 Rough chemical formula assignment-* Mass spectra were treated with the Excalibur software to assign rough chemical formula (CHON) for each detected peak on ESI(-) mass spectra. Following parameters were applied for formula assignment: signal-to-noise ratio of peak >4, mass accuracy better than 3 ppm, element ranges: <sup>14</sup>N ≤ 1; <sup>16</sup>O ≤ 50; <sup>12</sup>C ≤ 200; <sup>1</sup>H ≤ 600 (with N, O, C and H being numbers of Nitrogen, Oxygen, Carbon and Hydrogen atoms, respectively). Peaks corresponding to species including one <sup>13</sup>C isotope were rejected. Formulas were assigned if following equations were found to be true:  $0.2C \leq H \leq 2C + 3$ ; Double Bond Equivalent  $(2+2C-H+N)/2 \geq 0$ . Data on identified organic molecules are presented using a Van Krevelen (VK) diagram which is a useful tool to visualize the chemical compositions of all constitutive molecules identified in NOM (Kim et al., 2003). The VK diagram plots the H / C ratio versus the O / C ratio of a molecule. For each molecule identified, we have determined its aromaticity index (AI) value using following formula given by Koch and Dittmar (2006):  $AI = (1 + CO / 2 - H / 2) / (CO / 2 - N)$ . Three types of molecules were distinguished from AI values: condensed aromatic structures ( $0.67 > AI$ ), non-condensed aromatic structures ( $0.5 < AI < 0.67$ ), and molecules having a pronounced aliphatic character ( $AI < 0.5$ ).

## 3 Results

### 3.1 Chemical characteristics of Rophin waters

#### 3.1.1 Main chemical parameters

Water samples collected in 2017-2019 at the outlet of U-mill tailings storage area (W1) and along a portion of the Le Gourgeat stream draining the Rophin catchment, i.e., from upstream of SA (W2) to downstream near WA (W3-W5), have values of oxygen saturation lying in a small range (60-83%). Conductivity and temperature values show seasonal variation and are in the ranges  $150\text{-}40\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  and  $4\text{-}20^\circ\text{C}$ , respectively, from winter to spring (Table 1A, Appendix 1). Water samples also display small seasonal variations in their values of pH and total solution concentrations of inorganic carbon (TIC, in  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) and organic carbon (TOC, in  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), which are key parameters influencing the aqueous chemistry and mobility of major elements and trace metals. Fig. 2a and Fig. 1A in Annex 1 report values of TOC and TIC, respectively, vs pH of samples collected. The pH is close to neutral for all winter samples, while it increases slightly along the stream in the spring (except for W1) from slightly acidic to neutral. Some water samples are rich in organic C ( $2 < \text{TOC} < 10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) but all samples studied are poorly carbonated ( $\text{TIC} < 5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Values of TIC and TOC are slightly lower in winter than in spring while they show no significant spatial variation. In contrast, other main anions like sulfate, nitrate and chloride ( $2\text{-}8\ \text{mg/L}$ ) have slightly higher concentrations in winter than in spring season.

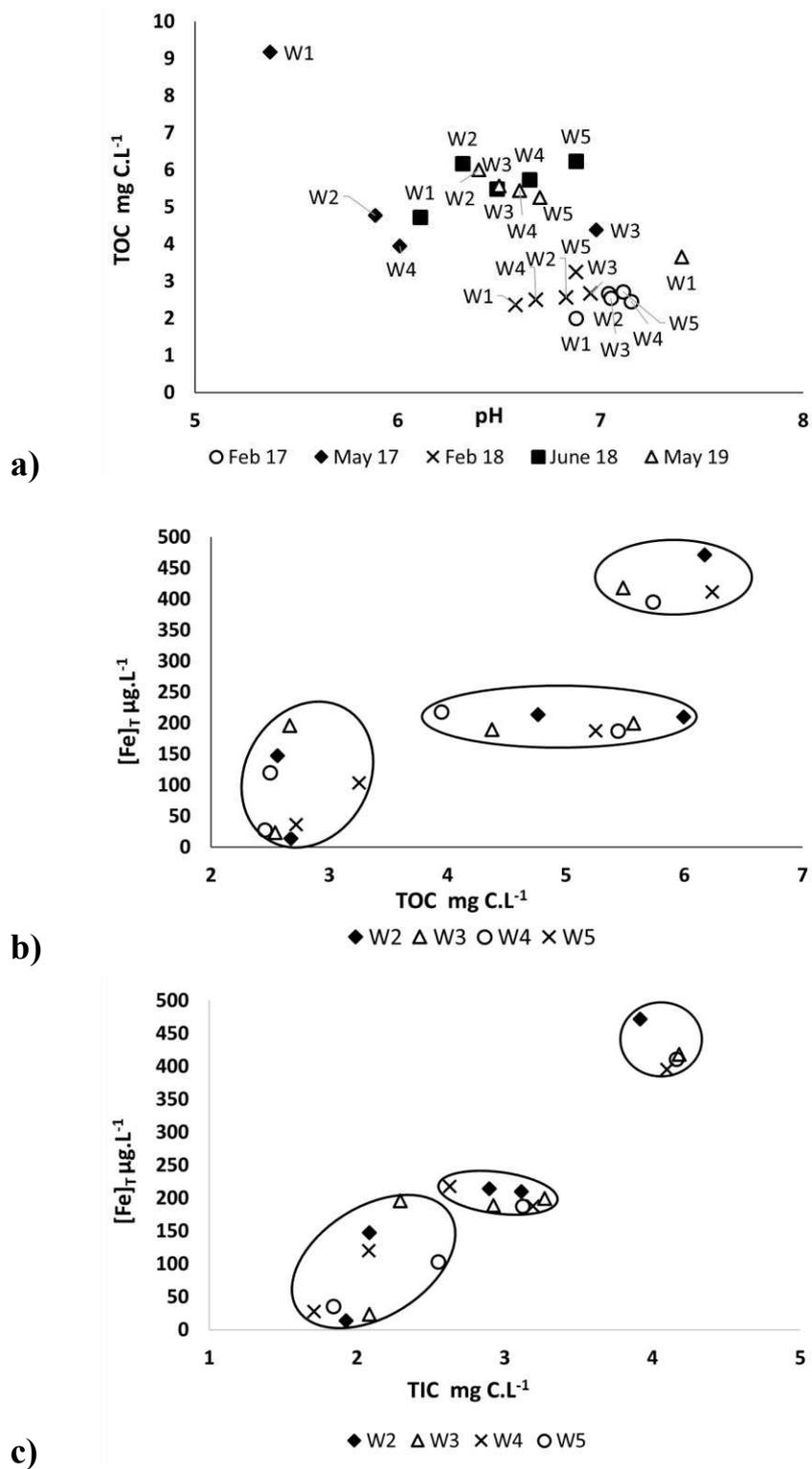


Fig. 2: Chemical parameters and iron concentration ([Fe]<sub>T</sub> in ppm) of 2017-2019 Rophin waters collected in spring and winter and filtered at 0.45μm : (a) Total organic carbon (TOC, in %) vs. pH and (b,c) [Fe]<sub>T</sub> vs. TOC and total inorganic carbon (TIC, in %), respectively. W2, W1 and W3-W5 denote water upstream, water at the outlet and wetland water downstream of the U mill storage area, respectively.

### 3.1.2 Major and minor elements

Chemical composition of collected water samples filtered at 0.45  $\mu\text{m}$  is given in Annex 1 (Table 2A and Fig. 2A). Total solution concentrations (noted  $[\ ]_{\text{T}}$ ) of major elements like Si, Ca and Na are in the range of the ppm and show no significant spatial variations along the stream course studied. A change in  $[\text{Si}]_{\text{T}}$  is observable between February-2018 waters and those collected during the other sampling campaigns, with values falling from 80 to 10 ppm. Total solution concentrations of Al (10-200 ppb) vary depending on a sampling campaign.  $[\text{Fe}]_{\text{T}}$  and  $[\text{Mn}]_{\text{T}}$  show clear seasonal variations, with concentrations -in the ppb range- being higher in spring than in winter. Fig. 2b and Fig. 1A in Annex 1 illustrate a global trend of an increase of Fe content with TOC and TIC, respectively. This is consistent with published studies reporting strong complexing properties for iron(III or II) of carbonate ions and/or organic ligands, including humic/fulvic acids (Boggs et al., 1985; Bargar et al., 2005). Alternately, these results may suggest the presence of colloidal forms of iron in spring waters.

### 3.1.3 Trace metal elements

U contents of Rophin waters are given and discussed in the section 3.2. Total solution concentrations of other trace metal elements as arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu), nickel (Ni), lead (Pb) and zinc (Zn) (noted  $[\text{TME}]_{\text{T}}$ ) in collected samples filtered at 0.45 $\mu\text{m}$  are given in Annex 1 (Table 2). It is noted that all of the  $[\text{TME}]_{\text{T}}$  values measured are lower than the values defining the quality limits for drinking water according to the WHO recommendations. TME showing the highest concentrations are the soluble TME like barium (Ba, 20-130 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), Zn (3-82 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), strontium (Sr, 15-40  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), which are followed by As (1.5-9  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) and rubidium (Rb, 3-7 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), then Pb and Cu (0.4-2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).  $[\text{Ba}]_{\text{T}}$  values show no particular trend while  $[\text{Rb}]_{\text{T}}$  and  $[\text{Sr}]_{\text{T}}$  values are slightly lower in W1 than in other samples, and  $[\text{Rb}]_{\text{T}}$  is higher in the winter than spring season.  $[\text{As}]_{\text{T}}$  and  $[\text{Zn}]_{\text{T}}$  present a strong seasonal variation with higher concentrations in the spring season than in winter but they show no significant spatial variations along the stream. In contrast,  $[\text{Pb}]_{\text{T}}$  shows no seasonal variations but the values are higher in waters collected at outlet of the U-mill tailings storage area and along the downstream wetland (except for May 2019) than E2, suggesting that the former areas are secondary sources of Pb for waters.  $[\text{Cd}]_{\text{T}}$  does not exceed 0.3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ , as well as  $[\text{Cr}]_{\text{T}}$  and  $[\text{Ni}]_{\text{T}}$  which are in the order of ppb. Total solution concentrations of lanthanides (Ln) are low (<0.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$  for light Ln and <<0.1 $\mu\text{g.L}^{-1}$  for heavy Ln) but  $[\text{Ln}]_{\text{T}}$  of samples W3-W5 show a global trend of increasing with TIC and TOC values of waters. This is consistent with literature data reporting the high ability of fulvate/humate and carbonate ions to participate in formation of Ln-organic complexes and stable carbonate complexes of heavy Ln (ref.), respectively. Slightly higher  $[\text{Ln}]_{\text{T}}$  values were found for W1 than for other samples whatever the season (except for W4 in February 2017), suggesting that SA is a secondary and limited source of Ln for stream water.

## 3.2 Migration behavior of U in waters

### 3.2.1 Seasonal and spatial dynamics of U

A main finding is that U shows a dynamic of mobilization / retention at the scale of the small watershed studied. Fig. 3a reports the total solution concentrations of U for water sampling campaigns conducted in winter and spring. Although lower than  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{U}]_{\text{T}}$  values show significant seasonal and spatial variations.

Values of  $[\text{U}]_{\text{T}}$  are higher in spring than in winter season, for 2017 and 2018. This trend is more marked for W1 than for the other samples. Data indicate thus a seasonal change of U mobility at the scale of the study area. Second, for each sampling campaign, the highest U concentration was found for W1, i.e., for the sample collected at the outlet of the U mill tailings storage. This area is therefore a (limited) source of U for stream water. The  $[\text{U}]_{\text{T}}$  values in the downstream samples near wetland (W5) are generally higher than in the most upstream sample (W2), except in May 2019. The wetland may therefore also act as a sporadic (secondary and limited) source of U for the stream.

The higher U concentrations observed in spring than winter, and in water near storage area and wetland than in upstream water, are likely related to specific physicochemical conditions that promote the formation of mobile forms of U. Water in the spring season is richer in carbonate ions and in organic carbon than in winter, and positive trends are moreover observable between values of  $[\text{U}]_{\text{T}}$  and TOC for W3, and values of  $[\text{U}]_{\text{T}}$  and TIC for W3 and W4. This suggests that formation of uranyl-carbonate complexes, and of uranyl-organic complexes and/or U-carriers organic colloids transported by water, may enhance the mobility of U during the spring season.

Moreover, positive trends are observable between  $[\text{U}]_{\text{T}}$  and  $[\text{Fe}]_{\text{T}}$  values for water draining U-mill tailings storage area (W1) and for downstream water near wetland (W3 and W4), respectively (Fig. 3, insert). Hypotheses are the concomitant formation in solution of iron complexes and uranyl complexes, or the presence of colloidal forms of iron that carry uranium. Linking the seasonal and spatial dynamics of the U to its speciation requires therefore a full identification of potential (pseudo)colloids involving organic matter and/or iron, which are likely to enhance the release of U into the waters of the storage area and the wetland during the spring, and its mobility in the stream.

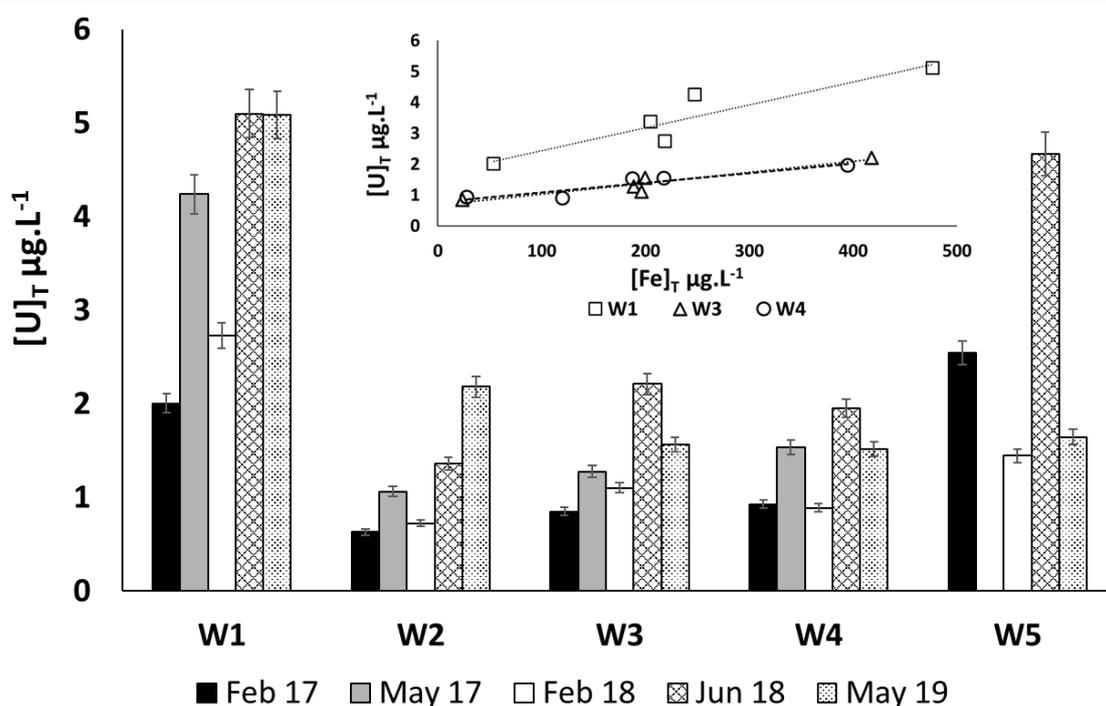


Fig. 3: Seasonal and spatial variation of total solution concentration of uranium ( $[U]_T$ , in ppm) of Rophin waters collected in February (Feb) or May-June (Jun) 2017-2019 and (insert) relation with total iron concentration ( $[Fe]_T$ , in ppm). W2, W1 and W3-W5 denote water upstream, water at the outlet and wetland water downstream of the U mill storage area, respectively.

### 3.2.2 Characteristics of organic matter

It is widely known that natural organic matter, present in water in dissolved and/or in colloidal form, has a strong ability to bind uranyl via its multiple (oxygenated-, sulfur-, nitrogen-) functional groups. The degree of organic complexation of a TME depends on both the TOC and the intrinsic complexing properties of the dissolved and/or the colloidal organic matter. As underlined in previous section, the dynamics of U (and Fe) observable in Rophin waters is possibly related to natural organic matter. Comparing the U-contents of filtered water at  $0.45\mu\text{m}$  and variations in the key characteristics of the NOM can therefore help to identify the effect of organic matter on the seasonal and spatial dynamics of the U.

*3.2.2.1 Degree of aromaticity of NOM.* Ratio of absorbance measured at wavelengths of 254nm and 204nm (noted E254:E204) is an indicator of degree of aromaticity of NOM (humification tracer), with this ratio increasing proportionally to the degree of aromaticity (condensation) (Kim and Yu, 2007; Korshin et al., 1997; Li and Hur, 2017b). Fig. 3A in Appendix 2 shows that the values of E254:E204 are lower for W1 than for W2-W5, which indicates that water draining U-mill tailing storage area has a lower content of aromatic compounds than upstream and wetland waters. An important feature is that E254:E204 ratios of Rophin waters are lower in the winter than spring, suggesting a seasonal variation in degree of aromaticity of NOM.

*3.2.2.2 Molecular size of NOM.* Several studies have reported that the ratio of absorbance measured at wavelengths of 250nm and 365nm (noted E2:E3) is an indicator of molecular size / weight (noted M hereafter) of NOM constituents (De Haan and De Boer, 1987; Helms et al., 2008; Li and Hur, 2017), with M being inversely related to E2:E3 ratio. Fig. 4A in Appendix 2 shows that E2:E3 ratio is significantly lower for W1 than for the 0.45-filtered samples collected upstream (W2) and along wetland (W3 - W5) in the spring, which suggests a spatial variation in M values of NOM constituents. NOM in waters that drain the U-mill tailing storage area (W1) in the spring season has therefore a higher proportion of organic molecules of large size than upstream and wetland waters. An important feature is the seasonal variation in E2:E3 values of Rophin samples, too, with NOM showing a higher proportion of organic molecules of large molecular size in the spring than winter season.

*3.2.2.3 Constituents of NOM.* Synchronous fluorescence spectra of 0.45 filtered water samples show two large bands in the range of excitation wavelengths 250-500 nm. Although fluorescence is not a quantitative method, making a comparison between spectra of the intensity, maxima positions and relative contributions of NOM constituents is possible, since all spectra were analyzed under same conditions. There are significant differences in intensity and maxima positions of spectra, depending on the season and on the collecting point under consideration. This is a strong evidence that the amounts and the composition of organic matter vary seasonally and spatially. Fig. 5A in Appendix 2 reports, as an example, the fluorescence spectra and peak parameters for the W1-W5 samples collected in 2018. First of all, fluorescence spectra show a higher intensity for samples collected in the spring than winter, consistently with the higher TOC values measured for the former than the latter. Moreover, while all wetland water samples (W3-W5) collected during a sampling campaign display similar spectral features, the W1 spectrum has systematically a lower intensity than the W2-W5 spectra. It is to note that the W1 spectra show moreover huge variations in band intensity (in the 250-300nm wavelength range) from a sampling campaign to another. Deconvolution of all spectra recorded for the 2017-2019 samples made it possible to identify four fluorescence peaks centered at 280, 320, 355 and 370 nm. The two former values were described in the literature (Barker et al., 2009; Wu et al., 2006) as peak maxima positions of protein-like (PL) components of NOM and the two latter values as positions of fulvic-like (FL) and humic-like (HL) components of NOM, respectively. Main results of the present study are that: (a) water samples generally show a much higher

relative contribution of HL plus FL components of NOM in the spring than winter season and (b) the HL and FL components of NOM are often slightly higher in the wetland samples than in W1 and W2 (Fig. 4).

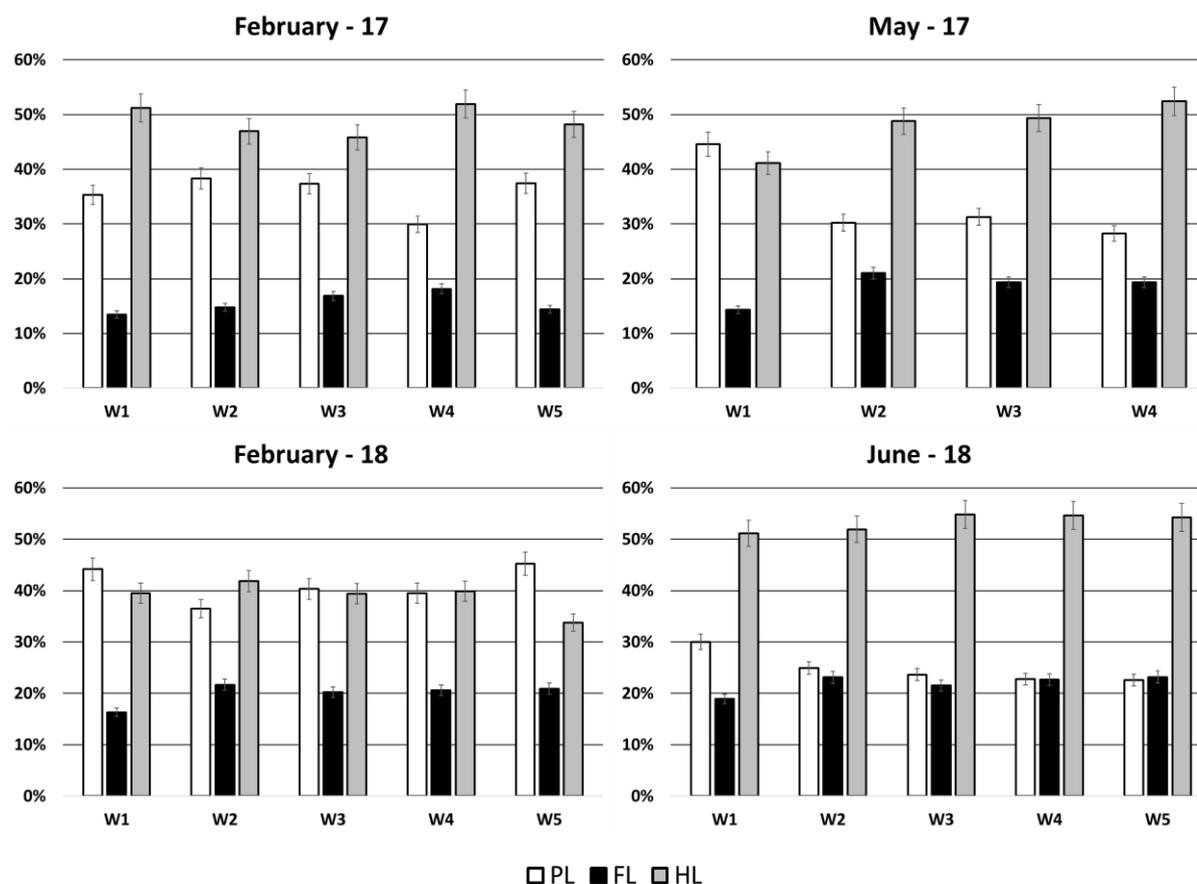


Fig. 4: Relative contributions of humic (HL)-, fulvic (FL)- and protein (PL)-like components of NOM in Rophin waters collected in February and May-June 2017-2018, obtained after fluorescence spectra deconvolution (2019 data in Fig. 6). W2, W1 and W3-W5 denote water upstream, water at the outlet and wetland water downstream of the U mill storage area, respectively.

### 3.2.3 Chemical and spectroscopic evidence of colloids in Rophin waters

As underlined in the section 3.2.1, the seasonal dynamics of U in Rophin water is possibly related to that of organic matter and of iron. Assessing the effect of colloids on uranyl content, Fe content and NOM components of Rophin water is thus of major interest. Fig. 5-6 show the results of the filtration study conducted for water samples collected at Rophin in May 2019. A main finding is the existence of colloidal forms of U in Rophin waters during the spring. A striking feature is that colloids carrying U, Fe and/or organic matter are ubiquitous at the watershed scale.

**3.2.3.1 Uranium.** Dissolved forms of metals have a molecular weight lower than 1kDa (Durin, 2006). For all Rophin samples collected in May 2019 (Fig. 5), the filtrates obtained after filtration at 3kDa and at 1kDa, respectively, display similar U-concentrations that reveal very low contents of dissolved U in Rophin waters ( $[U]_{Diss} < 1$  ppb). There was actually observed a huge decrease in U concentration between waters filtered at  $0.45\mu m$  and at 1-3kDa, which is a strong evidence that uranyl in these spring waters is mainly associated

to suspended (pseudo)colloids. More precisely, U is mainly associated to (pseudo)colloids in the size range 10kDa-3kDa for all samples studied. Establishing a relation between molecular weight (in kDa) and diameter (in nm) of a potential U-bearing (mineral-organic) nanoparticle is not straightforward, though. It has been reported that TME-bearing colloids of molecular weight lower than 10 kDa and 3kDa correspond to iron oxi-hydroxides of 5 nm (or less) in size and to aggregates of 3 nm (or less) in size of organic matter (Durin, 2006). Therefore, it appears that (pseudo)colloids of very small sizes (< 5nm) exert a huge control on the speciation and on the mobility of uranyl in Rophin waters during the spring. Colloids of bigger sizes (450-5 nm) contribute highly to  $[U]_T$  of W1 (outlet of storage area), and to a lesser extent, to  $[U]_T$  of waters crossing wetland, unlike for upstream waters (W2). Different sizes of U-bearing colloids are thus operative at the watershed scale and they likely correspond to colloids of distinct identity.

*3.2.3.2 Iron.* It is to note that iron is associated to various colloidal fractions in samples collected during the spring (Fig. 5, insert), too. The results suggest that colloids of type of Fe-oxihydroxydes and / or Fe-bearing particles in the size range 450 nm - 5 nm are present in all of the samples analyzed. Contribution of such colloids is more marked for W2-W5 than for W1 sample, where they represent ca. 70% and 45% of  $[Fe]_T$ , respectively. Additional Fe-containing colloids of very small size (<5nm) are moreover likely to contribute to Fe speciation in W1 water sample –and to a much lesser extent- in upstream water (W2), while they do not exist in downstream samples (W3-W5).

*3.2.3.3 NOM components.* In order to evaluate the extent to which NOM contributes to the composition of the above-mentioned U-/Fe-containing colloids, the water filtrates were analyzed by fluorimetry (Fig. 6). All samples studied show a decrease in fluorescence spectrum intensity with filtration –except for W2 after a 10kDa filtration-, which highlights the contribution of NOM to almost all colloidal fractions of water, moreover at the watershed scale. Fig. 6 illustrates the spatial evolution of the 0.45 $\mu$ m-filtered waters collected in May 2019. There is an increasing contribution of HL component of NOM along the stream, while W1 has the most important contribution of PL component. A striking result is that all 10kDa-filtrates of W2-W5 water samples have a similar fluorescence pattern, suggesting an increasing contribution of the humic-like component of NOM to the 450-5 nm colloidal fraction from upstream to downstream. Similarly, both HL and FL components contribute increasingly to colloids of very small sizes lower than 5 nm (10-3kDa fraction) from W2 to W5. As a consequence, 3kDa-filtered water samples show a higher contribution of protein-like components of NOM than waters filtered at higher cut-offs. W1 is a particular case as it shows a continuous decrease in the HL component only with increasing filtration.

In summary, iron is mainly associated to the 0.45 $\mu$ m-10kDa size fraction in Rophin waters, which suggests the occurrence of Fe-bearing colloids / Fe-oxyhydroxides of size in the range 450-5 nm throughout the

watershed. In the main water course (from W2 to W5), uranium is mostly associated to the 10 kDa-3kDa colloidal fraction. Results point that Fe-free colloids of very small size (< 5nm), which are increasingly enriched in HL+FL components of NOM from upstream to wetland, act as vectors of the migration of U in Rophin waters. As water crosses wetland, however, a fraction of U becomes associated to the Fe-rich colloids of 450-5nm in size, which are also progressively enriched in humic-like component of NOM. Waters at the outlet of the U-mill tailing storage area are peculiar because Fe, U and NOM distribute between the two colloidal size fractions (0.45µm-10kDa and 10-3kDa, respectively) and NOM shows compositional changes between the fractions. Therefore, the speciation, release and migration of uranium and iron, as well as the fractionation of NOM, are related to a variety of colloidal phases existing throughout the watershed.

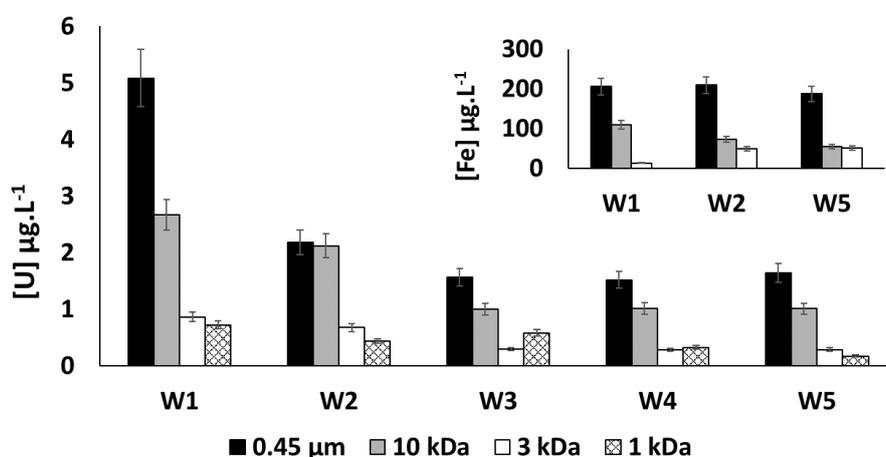


Fig. 5: Distribution of uranyl and iron (insert) in different colloidal size fractions of May-2019 Rophin water samples obtained after water filtration at cut-offs 0.45µm, 10kDa, 3kDa and 1kDa. W2, W1 and W3-W5 denote water upstream, water at the outlet and wetland water downstream of the U mill storage area, respectively.

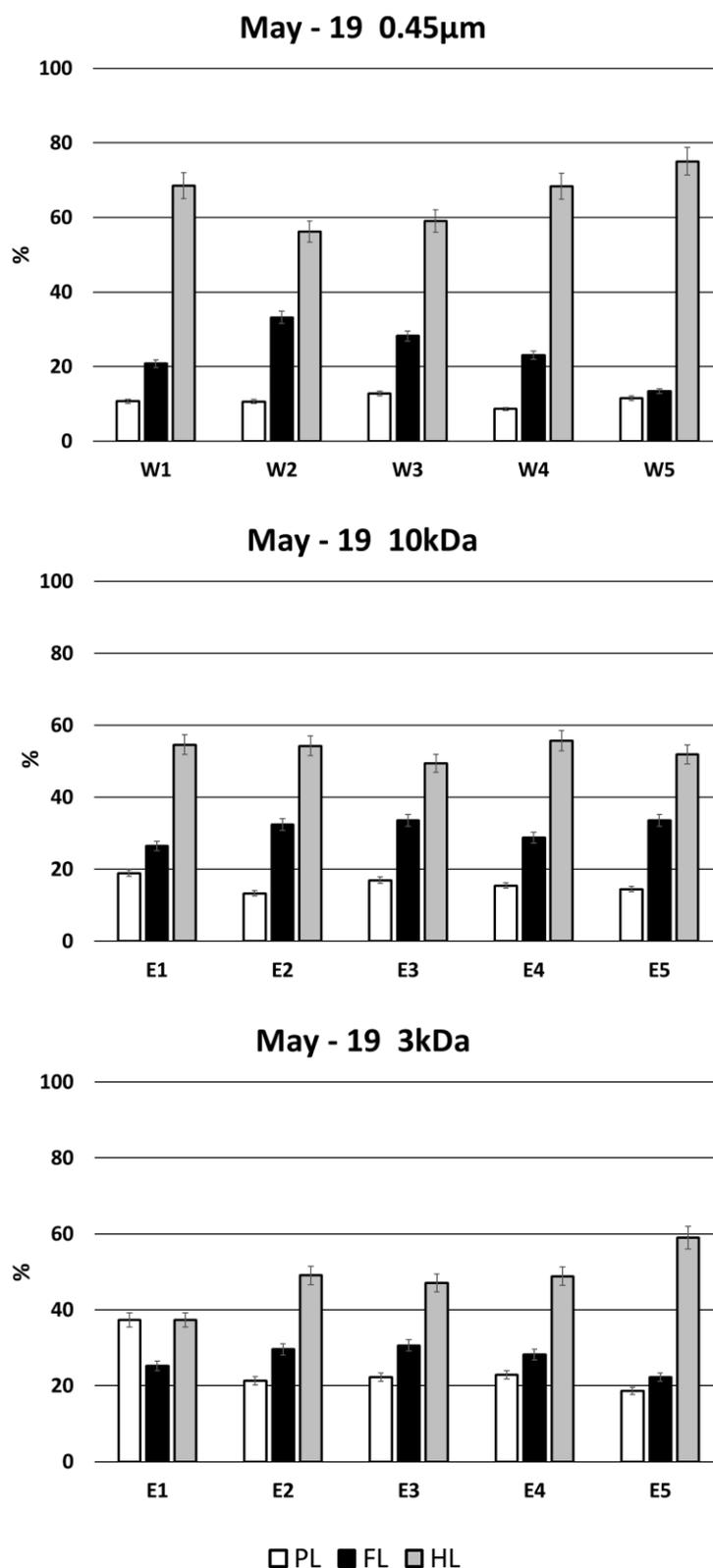


Fig. 6: Distribution in different colloidal size fractions of the humic (HL) -, fulvic (FL) - and protein (PL) -like components of NOM in May-2019 Rophin samples obtained by water filtration at cut-offs 0.45µm, 10kDa, 3kDa and fluorescence analysis of filtrates. W2, W1 and W3-W5 denote water upstream, water at the outlet and wetland water downstream of the U mill storage area, respectively.

### 3.3 Identity of U-bearing colloids in Rophin waters

TEM observations and EDS analyses were performed in order to further explore composition, size, crystallinity of the various colloids expected to co-exist in Rophin waters, and to identify their possible association with NOM. A striking feature is that huge differences exist in the nature and composition of the colloidal fractions between water collected upstream and water draining the storage area or crossing the wetland. Results are reported in Fig. 7 for the May-2019 samples.

Water collected in the main stream course (W2) appears to be relatively poor in colloidal phases. There were however observed two types of colloids, i.e., clays and Fe-oxides. Clay minerals are present in the form of large colloids of ca. 100 nm (Image 1) which are well crystallized. Layers are visible when focusing on particle (Focus1, Image 1). Aggregates of clay particles coated with an OM gangue were also observable. Well-crystallized iron oxides of size 20-50 nm were also found, in association with the large clays (Focus 2 and EDS analysis, Image 1). In contrast, water draining the U mill tailing storage area shows a great variety of colloids, in terms of both compositions and size. A striking observation is the ubiquitous presence of 50-100 nm balled-shaped amorphous silica (Image 2). Large-sized clays recognizable by their typical (veil) morphology are also observable. Moreover, W1 sample presents many aggregates of clays (Image 3), which are rich in Fe (EDS analysis, Image 3). Focusing on the aggregates reveal the presence of aggregates (ca. 10 nm) of very small-sized amorphous iron oxi-hydroxides embedded in an OM gangue (Focus of Image 3). Unlike W2, water draining storage area is thus rich in small Fe-oxihydroxides that are associated intimately to organic matter.

Water draining wetland is extremely rich in colloids, which are mostly composed by populations of iron oxi-hydroxides of different sizes and degree of crystallinity. A few well-crystallized and large Fe-oxides (100 nm) co-exist with huge amounts of Fe-oxides crystallites of 10-20 nm (Image 4). When focusing, the crystal planes with Fe atom arrays are visible (Focus, Image 4). Moreover, very small aggregates (5-10 nm) of amorphous iron phases embedded in an OM gangue are also present, like for W1 (Image 5). Hence, a typical feature of water draining wetland is its richness in Fe oxide– organic nanoparticles, which are ubiquitous in all its colloidal size fractions.

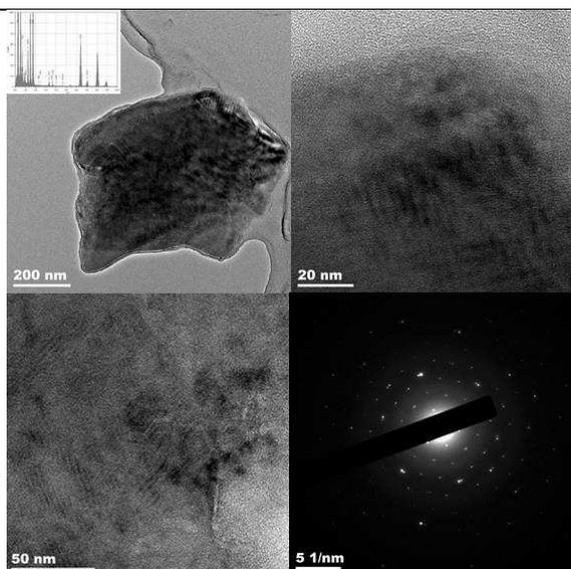


Image 1 : Clay particle

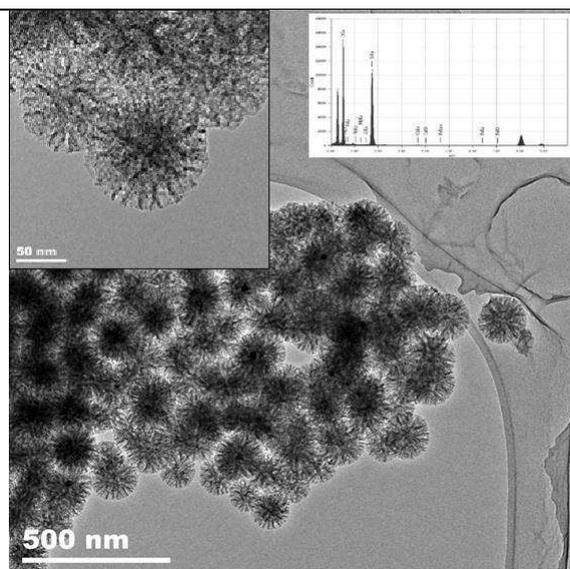


Image 2 : 50-100 nm balled-shaped amorphous silica

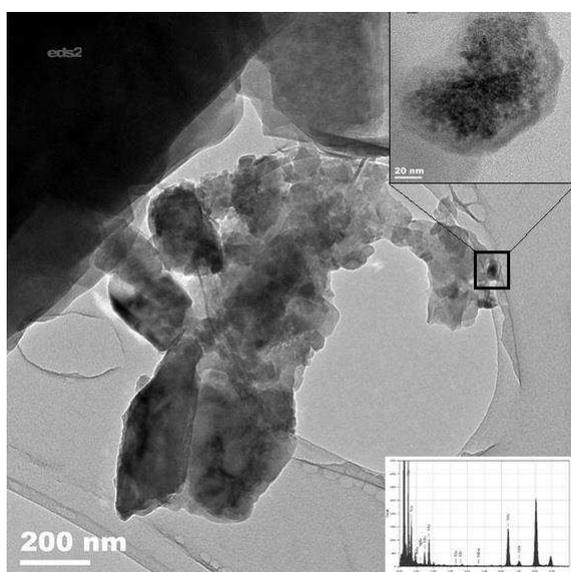


Image 3 : Aggregates of clays are rich in Fe

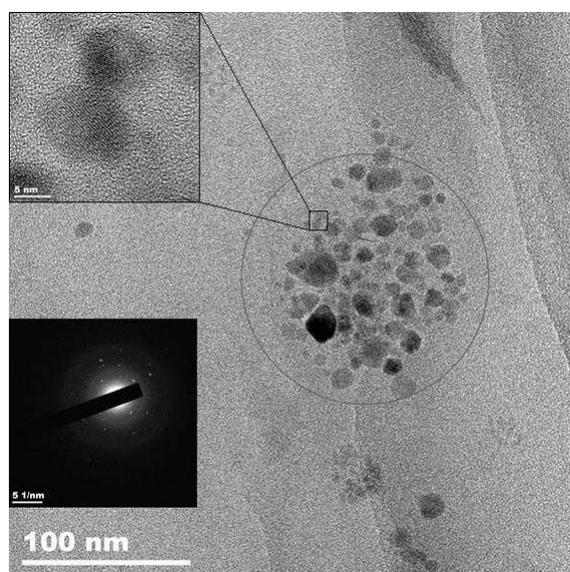


Image 4 : Fe-oxides crystallites of 10-20 nm

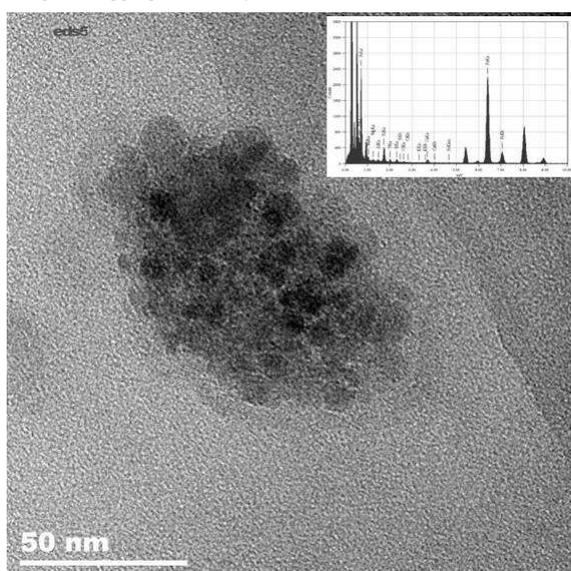


Image 5 : Amorphous iron phases embedded in an OM gangue

Fig. 7: TEM observations and EDS analyses for the May-2019 samples.

### 3.4 Composition of organic matter in colloids: molecular scale evidences

Characterizing NOM present in filtered samples at a molecular level provided valuable information on the chemical properties of organic molecules constitutive of NOM that are associated with the various size fractions of clay and Fe-oxyhydroxyde colloids (SOM) identified in May 2019 Rophin waters, or that are incorporated in the small-size (<5nm) organic-born colloids (OC).

#### 3.4.1 Composition of NOM in Rophin water samples

Figs. 5A-7A in Annex 3 provide so-called Van Krevelen (VK) diagrams, which report the composition (H/C vs O/C atomic ratio) of each organic molecule constitutive of NOM that was identified in the mass ranges 120-400 m/z, 400-798 m/z and 798-1200 m/z of the ESI(-)MS spectra recorded for W1, W2 and W5 samples, respectively, collected in May 2019 and filtered at 0.45 $\mu$ m. Molecules in 120-398m/z mass range occupy almost all area of VK diagrams and display a great variety in composition. In contrast, 400-798 m/z molecules are gathered in a more restricted VK region, and display O/C and H/C atomic ratios of 0.2-0.8 and 0.4-1.5, respectively. These molecules fall in a V.K. region characteristic of lignine-like molecules (DiDonato et al., 2016; Santschi et al., 2017), and for the most oxygenated ones, in the VK region of carboxylic-rich alicyclic molecules (CRAM) defined as a mixture of polycarboxylates and fused alicyclic structures (Hertkorn et al., 2006; DiDonato et al., 2006; Novotnik et al., 2018). For all samples, highest m/z molecules (of 798-1200m/z) fall in the VK region characteristic of lignine-like molecules, too. W1 shows significant differences from other samples, i.e., it exhibits a lower number of oxygenated condensed aromatics and a higher number of 400-798m/z aliphatic-like molecules which are poorly oxygenated (O/C and H/C atomic ratios lower than 0.5 and in the range 1-1.5, respectively) and fall in VK region of lignine-like compounds (Xu et al., 2015; DiDonato et al., 2016; Santschi et al., 2017). In contrast, molecular compositions in W2-W5 samples are quite similar and display higher amounts of oxygenated CA and NCA (O/C atomic ratios > 0.5) than W1. There was however observed in ESI(-)MS spectra an increasing amount of 798-1200m/z lignine-like molecules from upstream (W2) to wetland (W5). These spectrometry data are in agreement with our fluorimetry data showing that index of aromaticity and contribution of HL component are lower for NOM in W1 than in other samples, and that the HL component contribution increases along the stream from W2 to W5 (cf. 3.2.3.3).

#### 3.4.2 Composition of NOM in the 0.45 $\mu$ m-10kDa colloidal fraction.

Figs. 8 reports VK diagrams for W2, W5 and W1 respectively, in which organic molecules identified from ESI(-)MS spectra in the mass ranges 120-398 and 400-798 m/z are sorted as a function of their  $F_{0.45-10}$  value, which is the ratio of the normalized intensity of an ion in spectra of 10kDa-filtered water divided by its normalized intensity in spectra of 0.45 $\mu$ m-filtered water. Molecules with a value of  $F_{0.45-10}$  equal to zero are therefore present in the size fraction lower than 0.45 $\mu$ m and higher than 10kDa only (>5nm), which

contains clays and Fe-oxihydroxide colloids of size 450-5 nm, too. Molecules with  $F_{0.45-10}$  values higher than zero are partitioned between both filtrates, with an increasing of  $F_{0.45-10}$  of molecules indicating an increasing of their relative contribution to the 10 kDa-filtered water.

*3.4.2.1. Upstream water.* For W2, organic molecules that have a  $F_{0.45-10}$  value lower than 0.5 are found in a restricted VK region corresponding to the most highly oxygenated molecules, whatever their degree of aromaticity. These molecules correspond to condensed aromatics with an O/C atomic ratio higher than 0.4, not-condensed aromatics of O/C higher than 0.6, and aliphatic-like molecules with high O/C ( $> 0.6$ ) and low H/C ( $0.8 < H/C < 1.2$ ) falling in a VK region characteristic of tannin-like and/or carboxyl-rich alicyclic molecules, called CRAM (DiDonato et al., 2016; Santschi et al., 2017). These molecules belong thus mainly or totally ( $F_{0.45-10} = 0$ ) to a colloidal fraction higher than 10kDa ( $> 5\text{nm}$ ).

*3.4.2.2. U-mill tailing storage and wetland waters.* A striking feature is that the percentage of molecules with  $F_{0.45-10} < 0.5$  is much higher for W5 than for W2, indicating a strong chemical fractionation of NOM between water samples filtered at  $0.45\mu\text{m}$  and 10kDa. For aliphatic-like (AL) and not-condensed aromatic (NCA) molecules, the VK diagram clearly shows a gradient in their degree of retention in the  $0.45\mu\text{m}$ -10kDa size fraction. A decreasing of the  $F_{0.45-10}$  value of a molecule is observable from left to right part of diagram, that is to say, the retention degree in the  $0.45\mu\text{m}$ -10kDa fraction of an AL / NCA molecule increases with an increase of its O/C atomic ratio (from 0.4 to 0.8). These AL molecules fall in the VK region of oxygenated lignin-like molecules and tannin-like molecules or CRAM. It is to be noticed that these AL and NCA molecules are expected to bear multiple oxygenated functionalities due to their high O/C atomic ratio. Condensed aromatics (CA) are preferentially retained in this size fraction, too ( $0.2 < F_{0.45-10} < 0.5$ ), whatever their O/C atomic ratio (from 0.3 to 0.5). W1 sample shows a quite similar partitioning of NOM molecules. Unlike W1, sample W5 has however a spot of CA molecules of high  $m/z$  and low O/C (0.1-0.2) which are totally retained in the  $0.45\mu\text{m}$ -10kDa fraction ( $F_{0.45-10} = 0$ ), too.

All data presented in Fig. 8 provide thus strong evidence of a chemical fractionation of NOM observable between the  $0.45\mu\text{m}$ - and the 10kDa-filtrated waters samples. The fractionation process is relevant for water draining the U mill tailing storage area and crossing the wetland. Hence, the 10kDa-filtered waters of latter samples are richer in poorly oxygenated NCA (of O/C ratios lower than 0.5) as compared to the  $0.45\mu\text{m}$ -filtered waters, and contains almost all AL molecules of O/C lower than 0.5, which are defined as carboxyl-containing aliphatic molecules, CCAM (DiDonato et al., 2016; Santschi et al., 2017). All the molecules that are preferentially left in the 10kDa-filtered waters include poorly-oxygenated lignin-like molecules, unsaturated hydrocarbons, and a few molecules having chemical formulas consistent with lipid-like and protein-like molecules.

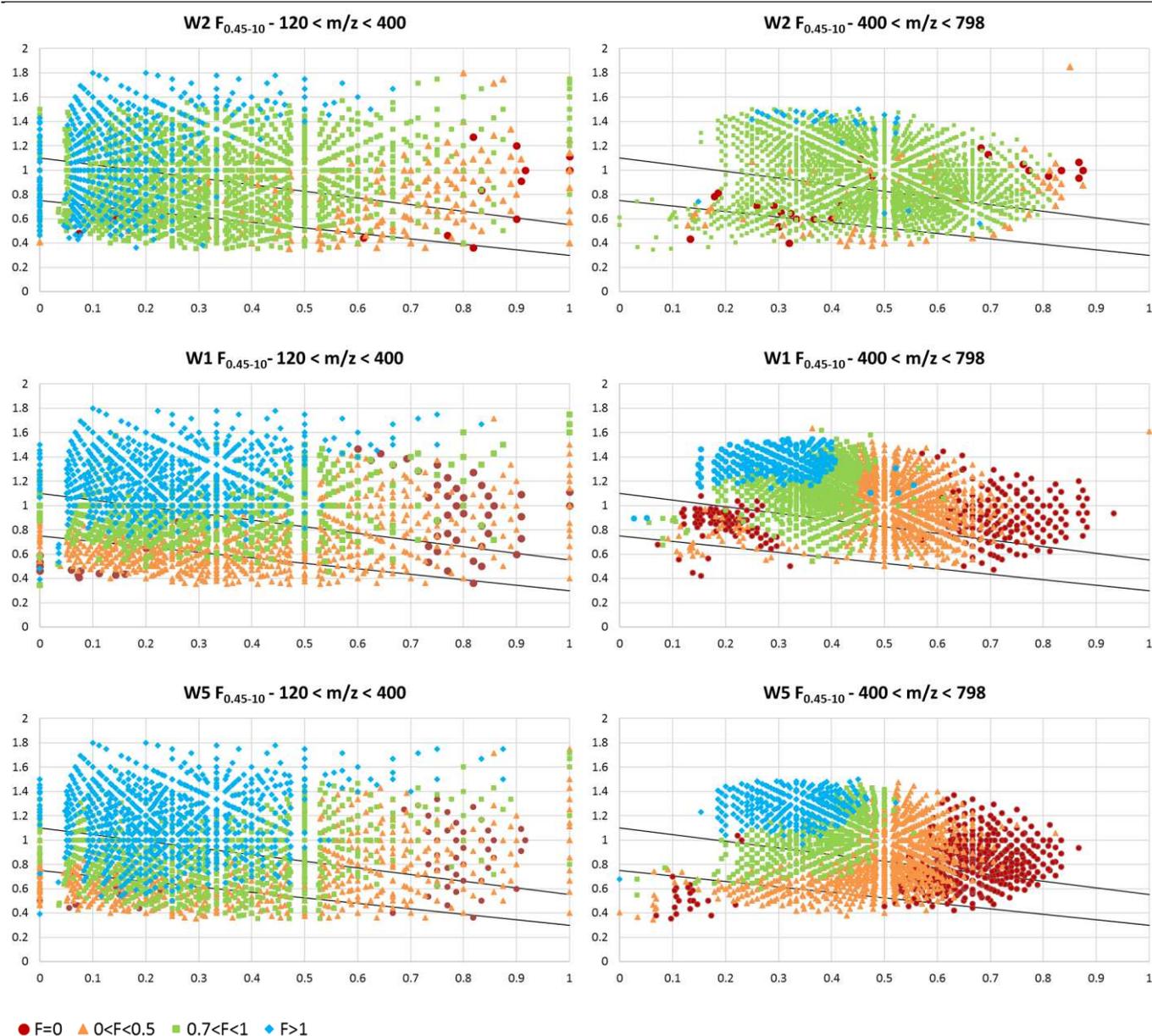


Figure 8: VK diagrams of organic molecules constitutive of NOM identified on ESI(-)MS spectra recorded in mass ranges (a) 120-400m/z and (b) 400-798 m/z for May-2019 W2-W1-W5 Rophin waters (cf. main text) and sorted as a function of their relative distribution on colloids of size in the range 0.45 $\mu$ m-10 kDa or lower than 10 kDa ( $F_{0.45-10}$ ). Increasing  $F_{0.45-10}$  indicates an increasing relative contribution to the latter.

### 3.4.3 Composition of OC and DOM.

Figs. 9 reports VK diagrams for W2, W5 and W1, respectively, in which organic molecules identified from ESI(-)MS spectra in the mass ranges 120-398 and 400-798 m/z, respectively, are sorted as a function of their  $F_{10-3}$  value, which is the ratio of the normalized intensity of an ion in ESI(-)MS spectra of 3kDa-filtered water divided by its normalized intensity in ESI(-)MS spectra of 10kDa-filtered water. Molecules with a value of  $F_{10-3}$  equal to zero are therefore present only in the size fraction lower than 10kDa (<5nm) and higher than 3kDa (>3nm), which is also composed by Fe-free organic colloids (OC) except for W1 where Fe-oxihydroxides of very small sizes (<3nm) are present (cf. 3.2.3). Molecules with  $F_{10-3}$  values

higher than zero are partitioned between both filtrates, with an increasing of  $F_{10-3}$  indicating an increasing relative contribution of a molecule to the 3kDa-filtered water. Latter filtrate is almost similar in NOM composition (and in U content) to the 1kDa-filtered water and is thus taken as representative for dissolved NOM (DOM) and U.

A striking result is that NOM is strongly fractionated between the 10kDa-3kDa size fraction and the dissolved fraction for W1. Almost only the AL molecules with a H/C atomic ratio higher than 1 (and  $0.3 < O/C < 0.8$ ) and those whose rough formula are consistent with protein-like molecules ( $120-400m/z$ ;  $0.4 < O/C < 0.8$ ,  $1.2 < H/C < 1.8$ ) and lignin-like molecules ( $400-798m/z$ ,  $0.2 < O/C < 0.6$ ;  $1 < H/C < 1.5$ ) remain preferentially in DOM, together with some poorly-oxygenated AL and NCA molecules. In main water course (from W2 to W5), a chemical fractionation of NOM occurs to a much lower extent than in W1, and implies preferentially either highly oxygenated AL and NCA molecules of O/C atomic ratio higher than 0.4 (W2) or moderately oxygenated (O/C atomic ratio in the range 0.2-0.4) condensed aromatics or NCA (W5), depending on the initial composition of NOM in the 10kDa-3kDa fraction (cf. previous section). It is to be noted however that all of organic molecules of the type CA or NCA contribute to a certain extent to the 10kDa-3kDa fraction in W5 (wetland waters). This is in good agreement with our fluorimetry data indicating an increasing contribution of HL+FL component of NOM to the colloidal fraction of 10kDa-3kDa in size when water flows from upstream to wetland (cf. 3.2.3.3). As a consequence, DOM in 3kDa-filtered waters shows a higher contribution than waters filtered at higher cut-offs of CCAM, hydrogenated lignine-like and protein-like molecules, with the latter result being in accordance with results of the optical measurements, too (cf. 3.2.3.3).

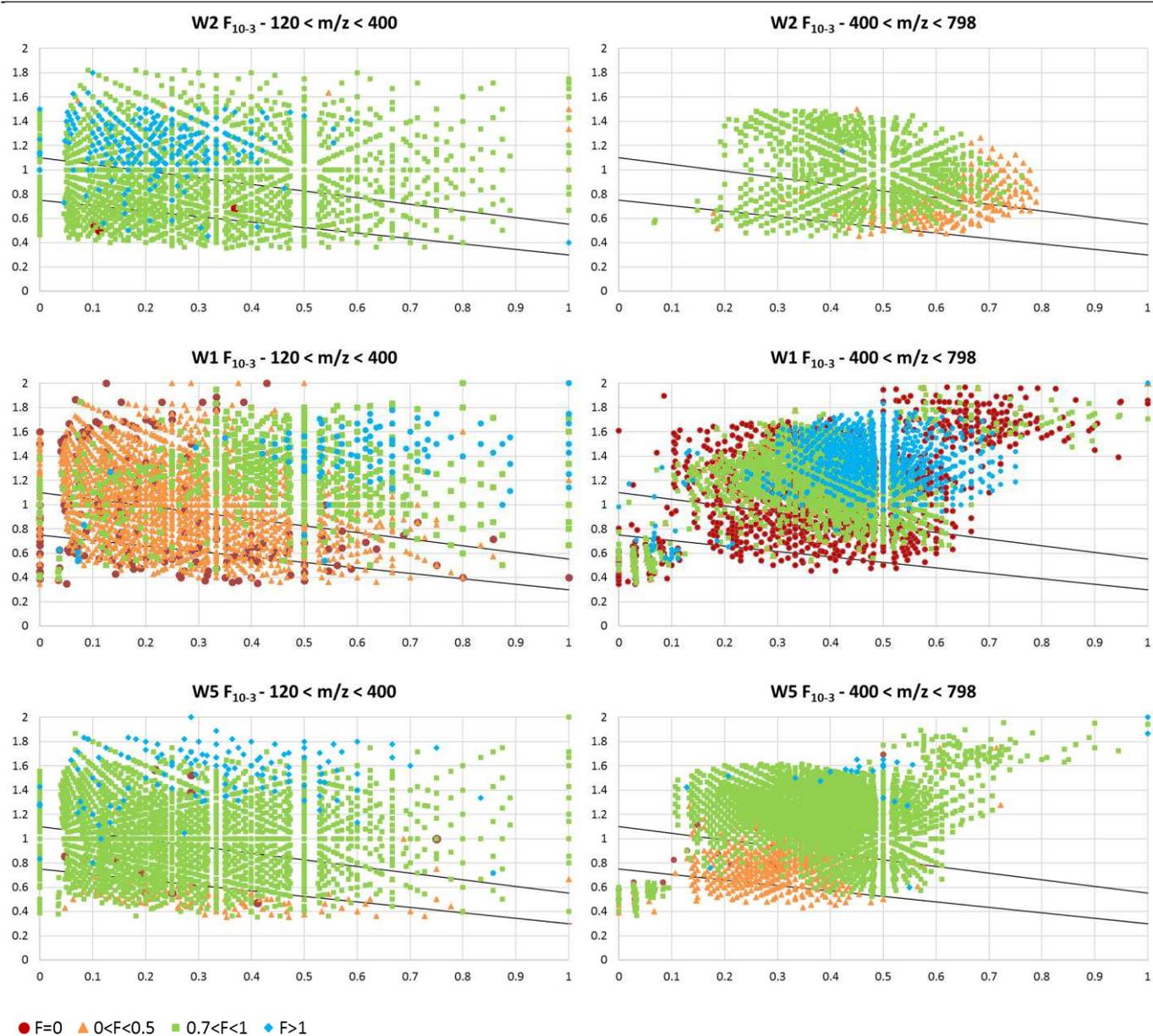


Figure 9: VK diagrams of organic molecules constitutive of NOM identified on ESI(-)MS spectra recorded in mass ranges (a) 120-398m/z and (b) 400-798 m/z for May-2019 W2-W1-W5 Rophin waters (cf. main text) and sorted as a function of their relative distribution on colloids of size in the range 10kDa $\mu$ m-3kDa or lower than 3kDa ( $F_{10-3}$ ). Increasing  $F_{10-3}$  indicates an increasing relative contribution to the latter.

## 4 Discussion

### 4.1 Sources of U in Rophin waters

This study shows that uranium concentrations in 2017-2019 in the stream draining the small Rophin watershed exhibited seasonal and spatial variations. From upstream to downstream, the segment of stream studied has recorded the additional inputs of U coming from waters draining the U mill tailing storage area and from wetland, respectively, especially during the spring season. The U-mill tailing storage area acts therefore as a seasonal and secondary source of U for aquatic medium. Although we have no detailed information on the composition of materials stored in this area, it is well known that waste rock and tailings contain crushed and grinded minerals. Such minerals are thus expected to have a large specific surface area and to be highly reactive. It has indeed long been reported that high specific surface areas of minerals induce high dissolution rates (Berner, 1978; Lasaga, 1984; Lasaga and Kirkpatrick, 2018). Moreover, W1 waters often have slightly acidic pH and high carbon organic contents, which may enhance mineral dissolution rates too (Bennett, 1991; Brantley et al., 2008; Welch and Ullman, 1993). Presence of silicate minerals with a high dissolution rate in the U-mill tailings storage area at Rophin is consistent with our MET observations showing the existence in May-2019 W1 waters of a variety of secondary silica colloids, whose formation would require high aqueous  $[Si]_T$  of percolating solutions and (local) oversaturation with respect to amorphous silica phases. Moreover, the present study confirms that wetlands and/or soils in post-mining environments are not only a trap for U but are also secondary and (limited) sources releasing uranium seasonally in the aquatic medium, which is in agreement with recent literature data (Stetten et al., 2018). Previous studies have shown that the Rophin wetland hosts a “hotspot” rich in U ( $> 100\text{ppm}$ ), which is a clayey horizon that was formed by sedimentation of U-rich clay particles that were transported in suspended forms in waters discharged from mine settling tanks into the stream during flooding events (Martin et al., 2020). Moreover, uppermost humic horizons in wetland are richer in U than in upstream soil profiles, owing to the specific formation in the poorly-drained downstream soils of Fe-smectites and small-sized iron oxyhydroxides (20-5nm) able to scavenge U transported by interstitial waters percolating from upstream soils (Del Nero and Montavon, 2021). Release of U from wetland to the aquatic medium is in accordance with a recent study providing evidence for resupply of U from the mine-deposit clayey horizon of Rophin wetland (Martin et al., 2021). Moreover, the coincidence of presence of U-bearing Fe-oxyhydroxide colloids in uppermost wetland soils (Del Nero and Montavon, 2021) and of huge amounts of nanometer-sized Fe-oxihydroxides in W3-W5 stream waters crossing wetland, as evidenced here by our MET study, suggest that supply of U to stream waters may partly originate from the re-suspension of soil colloids by

interstitial pore solutions and their subsequent transport to the stream, during the spring season. Nevertheless, our MET results also show the occurrence of well-crystallized iron-oxihydroxide particles of a wide range of size (from hundreds to few nanometers) in W3-W5 waters, which support that iron colloids are directly formed in stream water crossing the wetland, too, under physicochemical conditions prevailing in the spring season.

## 4.2 Mineral and organic colloidal transport of U in stream water

Whatever the modalities of release of U in stream water from the two sources identified, i.e., the U-mill tailing storage area and the wetland, the main issues addressed here are the vectors favoring U mobility in the aquatic medium and their link with the speciation of U.

### 4.2.1 Organic matter

The concomitant increase observed in concentrations of U and total organic carbon of Rophin waters in the spring season provides a valuable hint for considering natural organic matter as a main vector of U mobility. Moreover, our thorough spectroscopic and spectrometric studies revealed a seasonal change in NOM composition, too. A main finding provided by use of optical techniques is a marked seasonal variation of molecular size, degree of aromaticity, and relative contribution of type of component of NOM, which is expected to have an effect on the NOM complexing properties. NOM appears to be richer in molecules of high size / weight, in aromatic molecules and in HL/FL components in the spring season than in winter. Amongst all water samples studied, near-wetland samples are composed of NOM exhibiting a higher contribution of HL/FL components and a higher degree of aromaticity than in upstream samples. These results suggest a higher contribution to NOM of degradation products of plants/woods during the spring, with possibly higher inputs of HL/FL coming from the wetland soils than the upstream soils. This is in accordance with several previously-published optical studies reporting a predominance of the contribution of the fulvic / humic components for NOM of forested or wetlands waters (Lu et al., 2003; Jaffé et al., 2004; Bu et al., 2010). ESI-FTMS analyses, molecular formula assignments and derived VK diagrams presented herein for Rophin waters during the spring show that the identified organic molecules constitutive of NOM exhibit a great variety in composition, degree of aromaticity and hydrophobicity, as well as in number of oxygenated functionalities like carboxylic groups (O/C ratios). All samples collected during the spring season however show the presence of high m/z organic molecules gathering in VK region characteristic for lignine-like molecules, -which further supports a mostly terrestrial origin of NOM in water consistently with optical measurements-. VK diagrams also highlight data-points clouds in regions of molecular formulas consistent with those of condensed aromatics and not condensed aromatics (with O/C ratios varying from 0.2 to 0.6), as well as with those of aliphatic-like molecules as CCAM (carboxyl containing alicyclic molecules, with O/C <0.4 and 1<H/C<1.5) and CRAM (carboxyl-rich alicyclic molecules, with

0.5<O/C<0.8 and H/C<1.4). All these results are consistent with a high contribution to NOM of degradation products of woods / plants producing lignin-like molecules that represent the first stage of humification (DiDonato et al, 2016), and their potential byproducts of humification represented by condensed aromatics, as well as CCAM and CRAM (of  $m/z > 400$ ) formed by condensation and carboxylation / decarboxylation of the lignin-like molecules (Chen et al., 2014; Didonato et al., 2016). Water draining the U-mill tailings storage area show higher amounts of lignin-like molecules than the others. In contrast, a higher number of CRAM and oxygenated condensed aromatics, and a lower number of lignin-like molecules, are present in waters crossing the wetland than in upstream waters. In this sense, the spectrometry data support the optical results which suggest that wetland provides inputs to stream waters of NOM with a higher degree of humification than U-mill tailing storage area. Then, fulvic and humic acids have long been known to display strong complexing properties towards uranyl (Boggs et al., 1985; Lenhart et al., 2000), which have been attributed to oxygenated functionalities such as carboxyl groups and phenols. NOM of wetland waters are particularly rich in CRAM with high O/C values bearing multiple carboxyl groups. Additionally, a recent molecular-level study (Novotnik et al., 2018) has provided strong evidence that  $UO_2$ -DOM compounds in porewaters of a U-contaminated lake sediment is composed by alkyl-rich organic molecules. All these findings point to a major role of NOM on the complexation of uranyl in Rophin waters, -particularly for water near wetland exhibiting high amounts of aromatics and aliphatics bearing multiple oxygenated functionalities-, and thus on the mobility of uranyl.

#### 4.2.2 Organic - mineral colloids transport of uranyl

A main challenge was to clarify whether the influence of NOM on speciation and transport of uranyl in an aquatic system either involves the DOM, the SOM and/or the OC fractions, respectively. The thorough study presented here on the colloidal water fractions provides clear evidence that U is mainly transported in colloidal forms during the spring, at the watershed scale, and that colloid-facilitated transport of U is primarily linked to organic colloids in main stream, with iron mineral-organic colloids contributing to and / or enhancing the mobility of uranyl in specific environments.

In main stream water, uranyl solution concentration is found to be mostly associated to the 10-3kDa fraction of waters, with a small part of U being included in the 0.45 $\mu$ m-10kDa fraction when water crosses wetland downstream. This finding highlights the primary role exerted by very small-sized colloids of a few nanometers (<5nm) on mobility of uranyl in main stream, while colloids of bigger sizes contribute to  $[U]_T$  near wetland, only. Concomitant increase in solution concentrations of U and Fe for the samples collected near wetland, from the winter to the spring season, suggests a potential involvement of colloidal iron minerals in transport of  $[U]_T$  during the spring. However, iron solution concentration is found to be associated only with the bigger-size colloidal fraction (0.45 $\mu$ m-10kDa) in main stream, suggesting that cycling of U and Fe are rather decoupled. In contrast, spectroscopy fluorescence results indicate a small

change in contribution of NOM components between the 10kDa and 3kDa of the main stream samples, with a lower relative contribution of the FL+HL components and a higher relative contribution of the PL component in the latter. All these features evidence that uranyl in main stream is mainly associated to the OC fraction of waters, which presents a major contribution of humic-like and fulvic components of NOM. This finding clearly shows that modalities of uranyl transport, i.e., OC vs DOM, strongly relates to the compositional –even if slight- differences existing between the various organic fractions of water (cf. 4.2.3). Our results are in agreement with a study of Claveranne-Lamolère et al. (2009) that revealed by the use of a methodology including size fractionation and characterization by field-flow-fractionation-multi-detection the role of a population of humic-like colloids of a small hydrodynamic diameter (ca. 2 nm) in the transport of U in soil.

Our TEM investigations further point out that wetland is an environment with very specific physico-chemical conditions because the water passing through it loads with an impressive quantity of iron oxihydroxide colloids having very varied sizes and degrees of crystallinity. Wetland iron colloids have from hundred to five nanometers in size, which represent thus the main part of their 0.45-10kDa colloidal fraction, whereas that of upstream water is composed by few clays and Fe oxihydroxides of a few hundred of nanometers in size. Interestingly, smallest mineral colloids in wetland waters are embedded in an OM gangue, highlighting an intimate association existing between Fe oxihydroxides and NOM. Moreover, increase in iron colloids loads of water coincides with an increasing contribution in the 0.45-10kDa colloidal fraction of waters, from upstream to downstream, of both  $[U]_T$  and humic-like component of NOM, as shown by fluorimetry data. Therefore, all these results figure out that uranyl is mainly associated to OC of small sizes in main stream and additional U is transported as U pseudo-colloids of the type iron oxihydroxides bearing humic acids. It appears that such mineral-organic colloids are U carriers and are responsible for enhanced mobility of U recorded in waters crossing wetland during the spring, likely due to their high surface specific area. Their surface affinity for uranyl is likely to be enhanced by SOM occurring as humic acids (cf. 4.2.3). Several experimental studies that sorption humic substances enhances the uptake of uranyl at surfaces of Fe-oxyhydroxides and is involved in formation of ternary U-SOM-surface complexes (e.g. Payne et al, 1996; Bostick et al., 2002; Zhao et al, 2012, Dang et al., 2016). The present results further point to the importance of compositional differences existing between the SOM, OC and DOM fractions of natural waters for uranyl mobility.

In water draining the U-mill tailing storage area, uranyl solution concentration exhibits a partitioning pattern similar to iron, that is to say, it is equally distributed between two colloidal size fractions (0.45 $\mu$ m-10kDa and 10-3kDa, respectively), whereas U dissolved represents a concentration of less than 1 ppb. TEM studies provides evidences for the existence of a huge variety of silica(te) colloids in the 200-20nm range, with some of them being Fe-clays, and of small Fe-oxihydroxides in the size range 20nm-3nm. Therefore, it can be concluded that a main mechanisms leading to the rather high mobility of U observable in water

draining the U-mill storage area is likely the formation of uranyl surface species onto the wealth of the clay and iron oxihydroxides nano-minerals that are formed into water draining the storage area and / or that are transported in suspension from the storage area. This is in accordance with studies highlighting the huge role of clays and Fe-oxihydroxides in the strong sorption of dissolved uranyl (e.g., Waite et al., 1994; Payne et al., 1996; Bargar et al., 2000; Zuyi et al., 2000; Catalano et al., 2006; Schindler et al., 2015). Moreover, TEM observations revealed the presence of 10-nm small aggregates of Fe-oxihydroxides of a few nanometers (<5nm) within a gangue of NOM, which is identified by optical measurements as humic-like component of NOM. Fluorimetry data indicated also that another part of humic-like component of NOM is preferentially retained in the <5nm colloidal fraction, unlike for the other samples showing preferential retention of part of both HL and FL fractions. The colloidal fraction of 450-5nm in size of water draining the U-mill tailing storage area is enriched in humic-like component of NOM, too, like for wetland waters. Therefore, there appears that clays and iron oxihydroxides act as sinks for U and humic acids, possibly preventing the formation of OC whose presence is difficult to assess for this water sample. Sorption mechanisms onto clays and Fe-oxihydroxide are found to compete successfully against formation of aqueous uranyl-organic complexes, as well as uranyl-carbonate complexes, as concentration level of dissolved U is very low. Possibly, like for wetland waters, mineral colloid surfaces and SOM act in synergy for uranyl coordination in water draining the storage area.

#### 4.2.3 Mineral – organic speciation of U implying SOM, OC and/or DOM

The ESI-FTMS results presented here revealed that significant differences in composition and reactivity of NOM exist between the colloidal fractions and the dissolved fraction of NOM in water. It is found that presence of NOM and colloids add a considerable degree of complexity in uranyl speciation but is a key to better understand the migration behavior of U in surface waters.

First of all, evidence is given of a preferential association of certain molecules of NOM with clay and/or Fe-oxihydroxide colloids. A limited but preferential retention of the most oxygenated molecules of NOM, whether aliphatics or aromatics, are found to be retained in the 450-5 nm colloidal fraction of main stream water. In addition, a strong molecular-level chemical fractionation of NOM was observed for waters draining the wetland and the storage area. This fractionation implied the preferential retention in the 450 nm – 5nm colloidal fraction of a great part of the oxygenated AL and NCA molecules and extended to all (from poorly-oxygenated to highly oxygenated) condensed aromatics. For SA and wetland waters, our mass spectrometry data allow thus to identify – by their rough formula and chemical properties- the molecules constitutive of the HL component of NOM, i.e., condensed aromatics and oxygenated NCA and CRAM, whose contribution was found from our fluorimetry measurements to decrease with a 10kDa-filtration of samples. Such a partitioning scheme of NOM molecules is in perfect agreement with the identity of organic molecules constitutive of HA and FA that were reported to be preferentially sorbed at surfaces of aluminium

oxides or hematite from laboratory experiments and ESI(-)MS analyses (Reiller et al., 2006; Galindo and Del Nero, 2014; 2015; Fleury et al., 2017a,b). These authors invoked the preferential sorption of the most acidic molecules identified in HA / FA via surface ligand exchange with the hydroxyl functionalities present at mineral surfaces. Formation of a secondary layer of sorbed organic matter was proposed to be formed upon a preferential retention of the poorly-oxygenated CA on the first sorbed organic layer, via hydrophobe – hydrophobe interactions. On the basis of the strong similarities existing between the molecular-level colloidal fractionation of NOM reported here and the sorptive fractionation of NOM detailed in previously-published experimental studies, we believe that NOM undergoes a strong chemical fractionation upon sorption within natural waters, too, provided sufficient amounts of clays and Fe-oxihydroxides of small sizes are present. Such a strong molecular-level fractionation of NOM, with leads to formation onto minerals colloids of SOM enriched in polycyclic molecules, and in NCA and AL bearing multiple oxygenated functionalities, is expected to have huge consequences on the surface reactivity of mineral colloids and favor U binding at colloid surfaces. Moreover, an additional and strong molecular fractionation of NOM is observed for SA water, which implies CA, poorly oxygenated NA and CCAM that are preferentially retained in 10kDa-3kDa colloidal fraction. This is attributed to further sorptive fraction of NOM present in 10kDa-filtered water after sorption onto <3nm iron oxihydroxide colloids identified there. CCAM-enriched surfaces are expected to have a strong affinity for uranyl, as a great part of  $[U]_T$  is associated to this colloidal size fraction in SA waters. This is in accordance with the work by Novotnik et al. (2018) reporting high affinity of alkyl-rich organic molecules as CCAM for uranyl binding in natural waters.

Therefore, it can be concluded that humic-like SOM on clays and oxides colloids and / or CCAM-like onto Fe-oxihydroxides highly influences the speciation of uranyl. The result is a change in the modalities of uranyl transport in waters and also an enhancement of its mobility due to preferential binding of U at surfaces of SOM-bearing colloids. This is well exemplified here by waters draining U-mill storage area and wetland at Rophin, with the former showing a huge diversity in nature and size (450-3nm) of mineral colloids, and the latter, high amounts of >5nm Fe-oxihydroxides.

A new information provided by the present study is that formation of true organic colloids may induce a chemical fractionation of NOM, too, but to a much lesser extent than sorption onto the nano-minerals. OC formation implies preferentially remnant oxygenated AL and NCA molecules of O/C atomic ratio higher than 0.4 and / or moderately oxygenated (O/C atomic ratios in the range 0.2-0.4) condensed aromatics, NCA and CCAM of low H/C ratio. From the results obtained from our study at the Rophin site, it is likely that complexation of uranyl by such OC colloids represent a main control of U mobility and transport in forested waters that are not affected by TE-NORM.

## 5 References

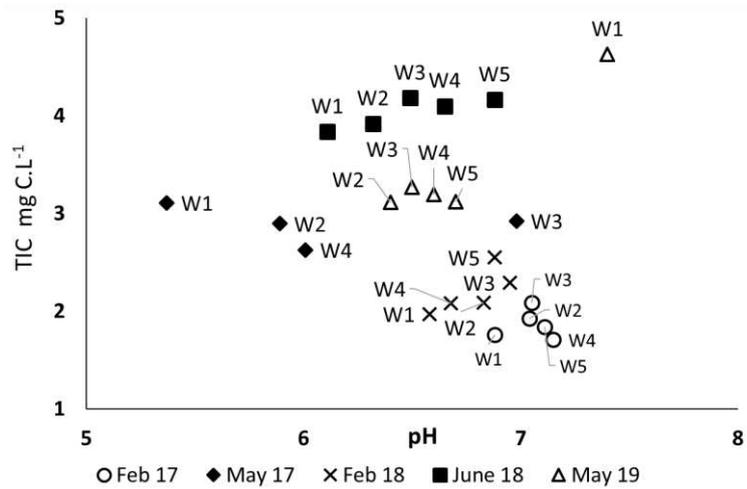
(La partie bibliographie de cet article a été retirée, les références étant communes à l'ensemble de cette étude)

Partie III : Etude du transport colloïdal de l'uranium dans les eaux de Rophin

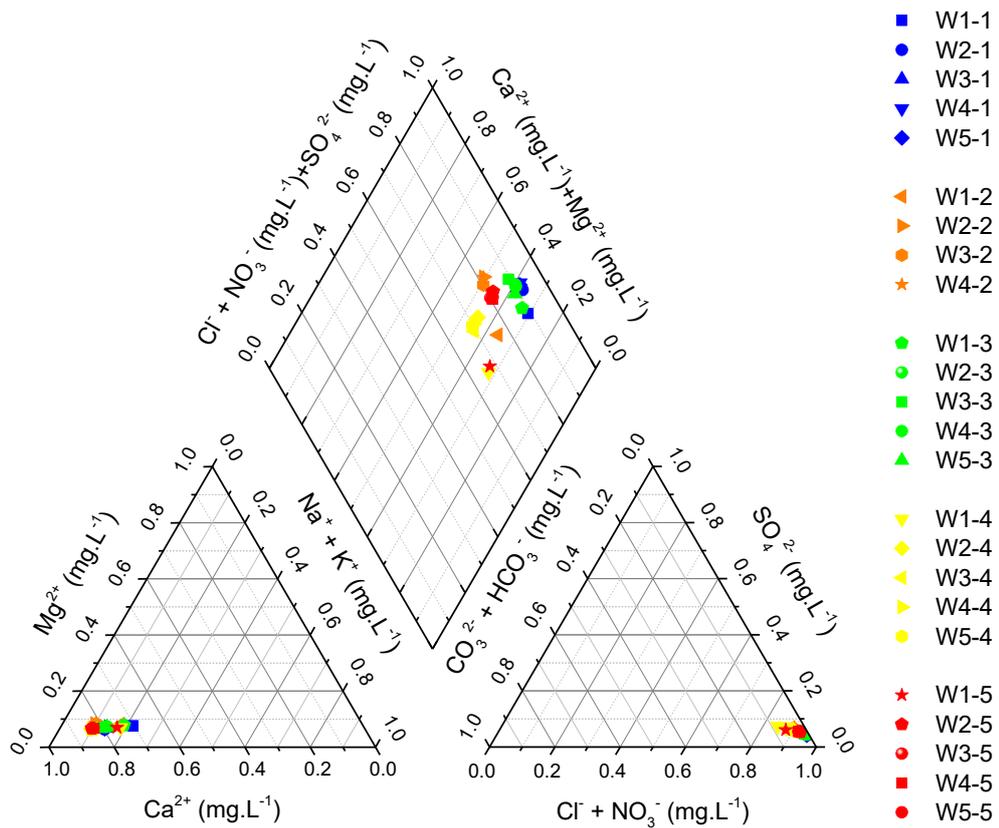
Appendix 1

Sample	Season	Year	T °C	pH	X μS.cm <sup>-1</sup>	O2 % sat	TOC mg.L <sup>-1</sup>	TIC mg.L <sup>-1</sup>	NO3 <sup>-</sup> mg.L <sup>-1</sup>	SO4 <sup>2-</sup> mg.L <sup>-1</sup>	Cl <sup>-</sup> mg.L <sup>-1</sup>	PO4 <sup>3-</sup> mg.L <sup>-1</sup>	K <sup>+</sup> mg.L <sup>-1</sup>	Mg <sup>2+</sup> mg.L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup> mg.L <sup>-1</sup>	Na <sup>+</sup> mg.L <sup>-1</sup>	Si mg.L <sup>-1</sup>	Al μg.L <sup>-1</sup>	Fe μg.L <sup>-1</sup>	Mn μg.L <sup>-1</sup>	U μg.L <sup>-1</sup>
W1	Winter	2017	4.4	6.9	113	72	2.01	1.76	4.41	6.85	2.96	0.04	1.04	0.58	2.24	5.39	9.5	12.4	54.1	0.40	2.00
W2	Winter	2017	4.6	7.0	145	71	2.68	1.93	7.24	8.68	4.75	0.02	2.86	0.90	3.65	5.07	8.5	8.44	13.4	0.26	0.63
W3	Winter	2017	4.5	7.1	143	73	2.54	2.09	6.79	8.54	4.03	0.04	2.20	0.87	3.56	4.97	8.6	13.0	23.4	0.35	0.85
W4	Winter	2017	4.7	7.2	127	81	2.45	1.71	6.88	8.71	4.03	0.02	2.29	0.88	3.57	4.84	8.6	13.9	28.1	0.18	0.93
W5	Winter	2017	4.7	7.1	136	71	2.72	1.84	7.01	8.63	4.11	0.08	2.27	0.89	3.60	5.00	8.7	14.4	35.9	0.35	2.55
W1	Spring	2017	19.8	5.4	42.6	76	9.17	3.11	1.51	4.99	3.34	0.02	0.11	0.59	2.67	5.71	10.7	43.5	248	11.8	4.24
W2	Spring	2017	18.4	5.9	49.3	83	4.76	2.90	2.52	6.66	3.92	0.02	0.17	0.89	4.07	4.67	9.2	55.8	214	16.1	1.06
W3	Spring	2017	18.7	7.0	48.6	73	4.38	2.92	2.29	6.32	3.39	0.02	0.15	0.91	3.95	4.85	9.5	44.9	189	20.1	1.28
W4	Spring	2017	18.6	6.0	48.3	84	3.95	2.63	2.24	6.34	3.23	0.02	0.17	0.89	3.99	4.60	9.4	54.7	218	15.7	1.53
W1	Winter	2018	4.5	6.6	55.1	69	2.36	1.97	4.53	6.53	3.61	0.52	1.04	0.56	2.56	5.21	83	71.0	219	4.34	2.73
W2	Winter	2018	4.6	6.8	68.7	66	2.56	2.09	6.33	7.59	5.45	0.02	1.90	0.80	3.50	4.67	76	54.4	147	10.2	0.72
W3	Winter	2018	4.9	7.0	68.0	63	2.67	2.29	6.11	7.57	5.06	0.91	1.94	0.91	4.01	4.68	77	76.4	196	7.55	1.10
W4	Winter	2018	4.5	6.7	67.2	65	2.50	2.08	6.16	7.59	5.06	0.05	1.85	0.79	3.39	4.66	77	52.5	120	6.50	0.89
W5	Winter	2018	5.1	6.9	76.5	67	3.25	2.55	6.27	7.62	5.65	0.06	1.76	0.80	3.43	5.12	77	41.2	103	3.17	1.45
W1	Spring	2018	15.9	6.1	46.0	61	4.72	3.84	0.70	4.09	2.81	0.08	1.06	0.71	2.74	6.23	10.9	52.4	477	48.3	5.10
W2	Spring	2018	17.0	6.3	53.5	70	6.18	3.92	2.03	4.58	3.93	0.09	1.61	1.15	4.72	5.50	10.0	65.3	471	46.2	1.36
W3	Spring	2018	15.6	6.5	51.3	68	5.48	4.18	1.79	4.24	3.44	0.08	1.42	1.15	4.52	5.83	10.2	53.6	418	52.3	2.21
W4	Spring	2018	16.9	6.7	52.9	63	5.74	4.10	2.02	4.35	3.41	0.06	1.56	1.17	4.70	5.52	10.2	64.6	395	41.5	1.95
W5	Spring	2018	17.6	6.9	53.0	75	6.24	4.16	1.98	4.32	3.35	0.08	1.53	1.15	4.62	5.41	10.2	57.2	411	30.1	4.67
W1	Spring	2019	11.3	7.4	40.5	68	3.65	4.63	1.77	5.33	2.69	0.12	1.34	0.61	2.93	5.92	12.5	167	205	23.5	5.09
W2	Spring	2019	11.6	6.4	48.8	60	5.99	3.11	3.53	6.62	4.16	0.05	1.72	0.95	4.67	5.11	11.3	209	209	15.7	2.18
W3	Spring	2019	11.3	6.5	49.0	56	5.57	3.27	3.10	6.50	3.78	0.07	1.69	0.95	4.63	5.19	11.4	213	199	23.6	1.56
W4	Spring	2019	11.3	6.6	49.8	77	5.44	3.19	3.10	6.50	3.72	0.06	1.63	0.96	4.47	5.26	11.5	118	188	22.6	1.52
W5	Spring	2019	11.6	6.7	50.6	66	5.25	3.12	3.10	6.46	3.76	0.08	1.68	0.96	4.51	5.21	11.5	152	187	16.4	1.64

Appendix 1 - Table 1A: Chemistry of water sampled from Le Gourgeat watershed, sample points W1 to W5, in winter 2017, 2018 and spring 2017, 2018, 2019. Samples filtered at 0.45 μm

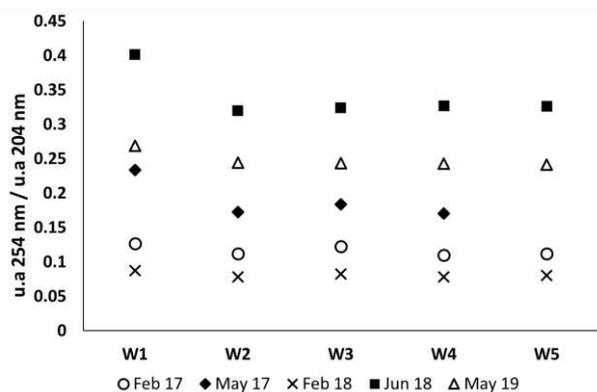


Appendix 1 - Fig. 1A. Total inorganic carbon (TIC, in %) vs. pH of Rophin waters collected in spring and winter and filtered at 0.45  $\mu\text{m}$ . W2, W1 and W3-W5 denote water upstream, water at the outlet and wetland water downstream of the U mill storage area, respectively.

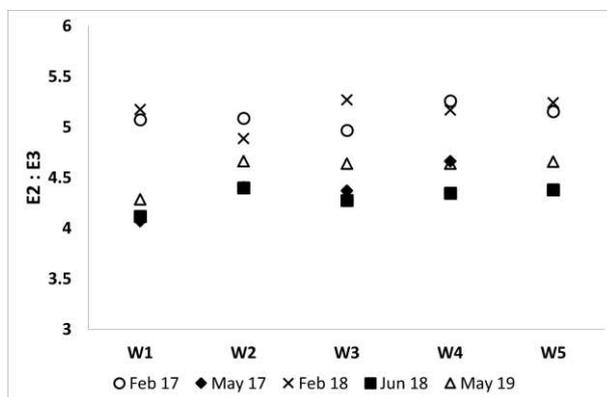


Appendix 1 - Fig. 2A. Chemical composition of collected water samples filtered at 0.45  $\mu\text{m}$

Appendix 2

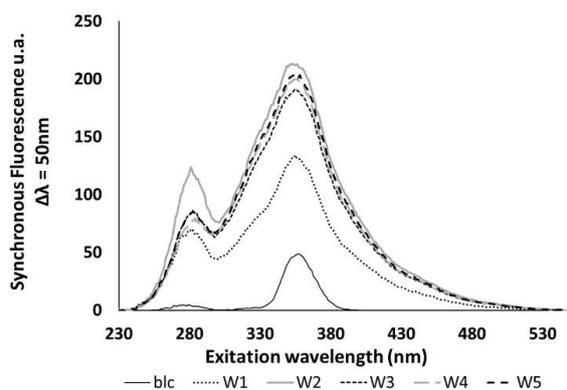


Appendix 2 - Fig. 3A: aromaticity index. Ratio of light absorbance measured at 254 and 204 nm of spring and winter Rophin waters (2017-2019) filtered at 0.45 $\mu$ m. W2, W1 and W3-W5 denote water upstream, and water draining U mill storage area and wetland downstream, respectively.



Appendix 2 - Fig. 4A: Mass weight index. Ratio of light absorbance measured at 254 and 365 nm of spring and winter Rophin waters (2017-2019) filtered at 0.45 $\mu$ m. W2, W1 and W3-W5 denote water upstream, and water draining U mill storage area and wetland downstream, respectively.

a)



b)

WL(nm) Component Sample	February 2018				June 2018			
	280	320	355	370	280	320	355	370
	PL	PL	FL	HL	PL	PL	FL	HL
W1	28%	17%	16%	40%	17%	13%	19%	51%
W2	18%	18%	22%	42%	15%	10%	23%	52%
W3	23%	18%	20%	39%	12%	11%	22%	55%
W4	22%	18%	21%	40%	11%	12%	23%	55%
W5	27%	18%	21%	34%	11%	11%	23%	54%

PL : Protein-like, FL : Fulvic-like and HL : Humic-like

Appendix 2 - Fig 5A : Results of synchronous fluorescence analysis of Rophin water samples collected in 2018: (a) spectra of June 2018 waters ( $\Delta\lambda=50$ nm) and (b) data on relative contributions of humic-, fulvic- and protein-like components of NOM obtained after spectra deconvolution for winter and spring water.

## Conclusion de la partie III

**L'uranium.** Une découverte principale issue des analyses sur les eaux filtrées à 10 et 3 kDa, et collectées au printemps, est l'existence de colloïdes porteurs d'uranium, -ainsi que de fer et / ou de matières organiques naturelles- qui sont omniprésents à l'échelle du bassin versant. Pour tous les échantillons d'eau collectés en 2019, il a été observé une diminution drastique de la concentration en uranium après filtration à 0,45  $\mu\text{m}$  et 3 kDa ; le dernier filtrat d'eau présentant des teneurs en U inférieures à 1  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Une diminution moins marquée de [U] est observable entre l'eau filtrée à 0,45  $\mu\text{m}$  et à 10 kDa. Tous les résultats analytiques montrent que l'uranium présent dans les eaux de Rophin est principalement associé à des colloïdes organiques de très petites tailles (<5nm), qui sont constitués majoritairement d'une composantes humiques et fulviques de la MO. L'uranium est dans une moindre mesure associé à des (pseudo) colloïdes riches en Fe et de tailles comprises entre 0,45 $\mu\text{m}$ -5nm (sauf pour l'amont), qui sont enrichis en une fraction humique de la MO. Des colloïdes porteurs de l'U de différentes tailles sont donc présents à l'échelle du bassin versant, ce qui correspond potentiellement à des colloïdes ayant des identités distinctes. Ces résultats montrent clairement que les modalités de transport de U(VI) dépendent de différences compositionnelles existant entre les différentes fractions organiques (CO, MOS, MOD).

**Identité des colloïdes.** Les observations MET et les analyses EDS associées ont permis d'explorer la composition, la taille, la cristallinité des divers colloïdes en présence dans les eaux, et d'identifier leur association possible avec la MON. Une caractéristique frappante est l'existence d'énormes différences dans la nature et la composition des fractions colloïdales entre l'eau du cours d'eau principal, de la zone ICPE et de la zone humide en aval. L'eau collectée dans le Gourgeat à l'amont semble être relativement pauvre en phases colloïdales. On observe cependant deux types de colloïdes, des argiles d'environ 100 nm et des oxydes de fer de 20-50 nm associés avec des amas argileux (agrégats de particules d'argiles). En revanche, l'eau drainant la zone ICPE montre une grande variété de colloïdes, à la fois en termes de composition et de taille, par exemple, de la silice amorphe en forme de billes regroupées en « framboises » de 500nm mais aussi des argiles ferriques et des agrégats d'oxyhydroxydes de fer amorphes de très petites tailles (environ 10 nm) incorporés dans une gangue organique. La zone humide en aval est quant à elle extrêmement riche en colloïdes, qui sont principalement composés de

populations d'oxyhydroxyde de fer de tailles et cristallinité différentes. Quelques oxyhydroxydes de Fe bien cristallisés et de grande taille (100 nm) coexistent avec d'énormes quantités d'oxydes de fer de 10 à 20 nm. De plus, de très petits agrégats (5-10 nm) de phases de fer amorphes noyées dans une gangue de matière organique sont également présents. Par conséquent, les analyses MET-EDS ont montré que la caractéristique principale des colloïdes présents dans les eaux de la zone ICPE et les eaux de la zone humide en aval est leur richesse en nanoparticules d'oxyhydroxyde de fer enrobés de matière organique, omniprésents dans toutes les fractions de taille étudiées.

**Les colloïdes et la matière organique.** La caractérisation au niveau moléculaire des MO présentes dans les échantillons filtrés a fourni des informations précieuses sur les propriétés chimiques des molécules organiques constitutives des MO qui sont associées aux différentes fractions de taille des colloïdes d'argile ferrique et d'oxyhydroxyde de fer identifiés dans les eaux de Rophin au printemps, ou qui sont incorporées dans des colloïdes organiques de très petite taille qui sont principaux porteurs de l'U dans l'ensemble du petit bassin versant (<3nm). Nos résultats spectroscopiques et spectrométriques (ESI(-)FTMS) révèlent que des différences significatives dans la composition et la réactivité de la MON existent entre les fractions colloïdales et dissoutes.

D'abord, les données mettent en évidence que certaines molécules constituantes de la MO sont préférentiellement associées à la fraction contenant les colloïdes d'oxyhydroxyde de fer et/ou d'argile ferrique. Toutes les données spectroscopiques et spectrométriques fournissent des preuves solides d'un fractionnement chimique de la MO observable entre les échantillons d'eau filtrés à 0,45µm et à 10KDa, c'est-à-dire d'une différence dans la composition des MO à l'échelle moléculaire, qui est liée à la sorption préférentielle de molécules aliphatiques très oxygénées, de molécules de type aromatiques non condensés oxygénés ainsi que d'aromatiques condensés (avec des ratio atomiques O/C variables) à la surface des colloïdes d'oxyhydroxyde de fer / d'argile ferrique. Le processus de fractionnement est particulièrement marqué pour les eaux drainant la zone humide en aval et la zone ICPE.

Ensuite, pour tous les échantillons d'eau étudiés, incluant ceux prélevés à l'amont du Gourgeat, on a également observé un fractionnement (moins marqué) de la MO entre la fraction colloïdale de petite taille (<3nm) et la MO dissoute (<1nm). La formation de colloïdes organiques de très petite taille (<3nm) induit donc un fractionnement chimique des MO, mais dans une mesure bien moindre que la sorption de la MO sur les nano-minéraux de fer. La fraction dissoute de la MON est enrichie en molécules de type protéine, ce qui est confirmé par des mesures de

fluorescence synchrone. La formation des colloïdes organiques, par contre, implique préférentiellement les molécules de type aliphatiques et aromatiques condensés avec un ratio O/C supérieur à 0,4, ainsi que des AC modérément oxygénés ( $0,2 < O/C < 0,4$ ), des ANC et des CCAM de faible ratio H/C. Au vu des résultats obtenus sur le site de Rophin, il apparait que la complexation de l'uranyle par de tels colloïdes organiques représente un contrôle majeur de la mobilité et du transport de l'U dans les territoires TENORM.

## Conclusion et perspectives

Le projet doctoral s'inscrit dans le cadre général d'études visant à évaluer les impacts environnementaux et éco-toxicologiques liés au rejet anthropique d'éléments traces métalliques dans des systèmes naturels. Dans les zones d'anciennes exploitations minières d'uranium, par exemple, cette pression caractérise par un niveau de pollution diffuse des sols (par exemple, en uranium, U, en Plomb, Pb et en Lanthanides, Ln) due à la présence de stériles ou de résidus miniers, et par un changement dans la répartition, la distribution et la spéciation des ETM dans les compartiments des biotopes terrestres et aquatiques. Pour comprendre / prévoir la mobilité de l'Uranium(VI) dans les eaux naturelles de surface il est nécessaire d'acquérir une connaissance approfondie des espèces uranyle susceptibles de se former en solution ou aux interfaces entre solution et colloïdes en suspension; ces derniers étant des vecteurs potentiels du transport de U(VI) dans les eaux. Dans ce contexte, les études ont visé à obtenir des données multi-échelles (microscopiques, spectroscopiques et moléculaires) sur les compositions, structures et réactivités des acides organiques naturels et des espèces métallo-organiques de l'Uranium(VI) présents dans les eaux naturelles, et d'établir un lien entre la spéciation métallo-organique et la mobilité / le transport de l'Uranium(VI) dans les eaux afin d'identifier le rôle des matières organiques naturelles sur la spéciation et la mobilité / le transport de l'uranium(VI) dans les biotopes aquatiques des territoires à radioactivité naturelle ou à radioactivité naturelle renforcée.

Dans un premier temps, cette étude montre que les concentrations en uranium en 2017-2019 dans le ruisseau drainant le petit bassin versant du Rophin présentent des variations saisonnières et spatiales. D'amont en aval, le segment de cours d'eau étudié a enregistré les apports supplémentaires d'U provenant respectivement des eaux drainant la zone de stockage des résidus de l'usine U et de la zone humide, notamment pendant la saison printanière. La zone de stockage des résidus de l'ancienne mine d'uranium agit donc comme une source saisonnière et secondaire d'U pour le milieu aquatique. Bien que nous ne disposions pas d'informations détaillées sur la composition des matériaux stockés dans cette zone, il est bien connu que les stériles et les résidus contiennent des minéraux concassés et broyés. On s'attend donc à ce que ces minéraux aient une grande surface spécifique et soient très réactifs. Par ailleurs, la présente étude confirme que les zones humides et/ou les sols en milieu post-minier ne constituent pas seulement un piège pour l'U mais sont également des sources secondaires (et limitées) libérant de l'uranium de manière saisonnière dans le milieu aquatique, ce qui est en accord avec les données récentes de la littérature (Stetten et al., 2018). Des études antérieures ont montré que la zone humide de Rophin héberge un " hotspot " riche en U (> 100ppm), qui est un horizon

argileux formé par la sédimentation de particules argileuses riches en U qui ont été transportées sous forme de suspension dans les eaux rejetées par les bassins de décantation des mines dans le cours d'eau lors d'événements de crue (Martin et al., 2020). En outre, les horizons humiques les plus élevés de la zone humide sont plus riches en U que les profils pédologiques en amont, en raison de la formation spécifique, dans les sols mal drainés en aval, de Fe-smectites et d'oxyhydroxydes de fer de petite taille (20-5nm) capables de piéger l'U transporté par les eaux interstitielles percolant depuis les sols en amont (Del Nero and Montavon, 2021). La libération de l'U de la zone humide vers le milieu aquatique est en accord avec une étude récente fournissant des preuves de réapprovisionnement en U à partir de l'horizon argileux des dépôts miniers de la zone humide de Rophin (Martin et al., 2021).

Ensuite, les nombreuses données présentées dans cette étude permettent de conclure que les MO naturelles peuvent subir un fort fractionnement à l'échelle moléculaire dans les eaux naturelles, à condition que des quantités suffisantes de nano-minéraux de petite taille soient présentes. Il est démontré qu'un fort fractionnement des MO se produit dans les eaux de Rophin, à l'interface entre la solution et les argiles contenant du Fe ou les oxyhydroxydes de fer de taille comprise entre 0.45µm et 5nm. Les molécules organiques de la MO de type aliphatiques oxygénées et aromatiques non condensés oxygénés, ainsi que les aromatiques condensées, qui sont également les plus riches en groupement oxygénés -CO<sub>2</sub>, sont préférentiellement sorbées sur ces colloïdes minéraux. Cette sorption préférentielle augmente considérablement la réactivité de surface des colloïdes minéraux vis-à-vis des éléments traces métalliques, car ces molécules sont porteuses de multiples fonctionnalités oxygénées. L'uranium transporté dans les eaux de Rophin est en fait en partie associé à cette fraction colloïdale au printemps, en particulier dans les eaux de la zone humide en aval, probablement sous la forme de complexes de surface d'uranium(VI) associé avec ces molécules organiques sorbées à la surface des colloïdes.

Enfin, une fraction majeure de l'uranium transporté dans le bassin versant étudié est associée à des colloïdes de nature strictement organique, qui implique préférentiellement des molécules de type aliphatiques et aromatiques condensés oxygénés ( $O/C > 0,4$ ) mais aussi des aromatiques condensés modérément oxygénés ( $0,2 < O/C < 0,4$ ), des aromatiques non condensés et des CCAM de faible ratio H/C.

Par conséquent, cette étude révèle que les deux processus, qui sont i) le fractionnement de la matière organique naturelle à l'interface entre l'eau et les colloïdes contenant du fer (argiles et

oxydes de fer) et ii) la formation de colloïdes de MO, sont d'une grande importance dans le contrôle de la mobilité et des modalités de transport de l'uranium dans les eaux naturelles des territoires uranifères.

Les résultats de ce travail montrent que l'obtention de données environnementales sur la distribution des composés organiques naturels dans les systèmes eaux-sols à l'échelle moléculaire en présence de colloïdes est nécessaire à une meilleure compréhension globale des dynamiques couplées des métaux et de la matière organique. Il est donc important d'investiguer de manière systématique les mécanismes et les paramètres moléculaires qui déterminent le contrôle de la mobilité et des modalités de transport de l'uranium dans les eaux naturelles. Il paraît à présent intéressant de réaliser davantage d'études de terrain combinant des informations chimiques, minéralogiques et microscopiques détaillées avec des descriptions à l'échelle moléculaire de la distribution de la MON dans les systèmes eaux-sols, et notamment pour des sols des zones NORM et TE-NORM, afin de fournir des descriptions à la fois quantitatives et qualitatives des comportements entre éléments traces métalliques, l'uranium et les lanthanides et matière organique dans ces environnements.

Le regard novateur posé ici a permis d'obtenir des informations cruciales sur les mécanismes et les paramètres moléculaires qui régissent la mobilité et les modalités de transport de l'uranium et le fractionnement de la MON sur/dans les colloïdes des eaux naturelles. Toutefois, cette méthode a aussi ses limites. En particulier, elle n'a pas permis l'étude directe de la spéciation des métaux à la surface des minéraux/colloïdes organiques. De plus, cette étude s'est essentiellement concentré sur l'uranium. Il semble donc intéressant de compléter cette approche avec des techniques de spéciation de surface telles que l'infrarouge à réflexion totale atténuée (IRTF-RTA) dans le but d'obtenir des informations précises sur la spéciation de l'uranium aux interfaces minéral-solution dans des systèmes complexes (en présence de MON extraites des différents sites expérimentaux et de minéraux modèles tel que l'hématite ou des Fe-smectites) et d'élargir aux lanthanides et autres ETM. L'identification in-situ des paramètres qui contrôlent la mobilité et les modalités de transport de l'uranium, des lanthanides et des ETM, ainsi que le fractionnement de la MON aux interfaces (nano)minéral-solution représente aujourd'hui un défi majeur dans le domaine de la spéciation des métaux dans les zones NORM et TE-NORM.

## Bibliographie

- AL Nabhani, K., Khan, F., Yang, M., 2016. Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials in oil and gas production: A silent killer. *Process Safety and Environmental Protection* 99, 237–247. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.09.014>
- Alekseeva, T.V., Zolotareva, B.N., 2013. Fractionation of humic acids upon adsorption on montmorillonite and palygorskite. *Eurasian Soil Sc.* 46, 622–634. <https://doi.org/10.1134/S106422931306001X>
- Ali, M.M.M., Zhao, H., Li, Z., Ayoub, A.A.T., 2020. A review about radioactivity in TENORMs of produced water waste from petroleum industry and its environmental and health effects. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 467, 012120. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/467/1/012120>
- Al-Juboori, R.A., Yusaf, T., Aravinthan, V., Bowtell, L., 2016. Tracking ultrasonically structural changes of natural aquatic organic carbon: Chemical fractionation and spectroscopic approaches. *Chemosphere* 145, 231–248. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.079>
- Allard, B., Moulin, V., Basso, L., Tran, M.T., Stammose, D., 1989. Americium adsorption on alumina in the presence of humic materials. *Geoderma* 44, 181–187. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(89\)90027-X](https://doi.org/10.1016/0016-7061(89)90027-X)
- Alloway, B.J., 2013. Heavy Metals and Metalloids as Micronutrients for Plants and Animals, in: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability, Environmental Pollution*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 195–209. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7\\_7](https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_7)
- Artinger, R., Buckau, G., Geyer, S., Fritz, P., Wolf, M., Kim, J.I., 2000. Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Applied Geochemistry* 20.
- Bachmaf, S., Merkel, B.J., 2011. Sorption of uranium(VI) at the clay mineral–water interface. *Environ Earth Sci* 63, 925–934. <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0761-6>
- Baes, C.F., Mesmer, R.S., 1976. *The Hydrolysis of Cations*. John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto.
- Bargar, J.R., Kubicki, J.D., Reitmeyer, R., Davis, J.A., 2005. ATR-FTIR spectroscopic characterization of coexisting carbonate surface complexes on hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 1527–1542. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.08.002>
- Bargar, J.R., Reitmeyer, R., Lenhart, J.J., Davis, J.A., 2000. Characterization of U(VI)-carbonate ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2737–2749. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00398-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00398-7)
- Barker, J.D., Sharp, M.J., Turner, R.J., 2009. Using synchronous fluorescence spectroscopy and principal components analysis to monitor dissolved organic matter dynamics in a glacier system. *Hydrological Processes* 23, 1487–1500. <https://doi.org/10.1002/hyp.7274>

- Bartusek, M., 1967. On the complexation of uranyl with phenolic ligands. *J. inorg. nucl. Chem* 29, 1089–1095.
- Bartušek, M., Sommer, L., 1965. On the complex forming tendency of phenolic hydroxyl with  $\text{UO}_2^{2+}$ . *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 27, 2397–2412. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80132-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80132-4)
- Bednar, A.J., Medina, V.F., Ulmer-Scholle, D.S., Frey, B.A., Johnson, B.L., Brostoff, W.N., Larson, S.L., 2007. Effects of organic matter on the distribution of uranium in soil and plant matrices. *Chemosphere* 70, 237–247. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.06.032>
- Bennett, P.C., 1991. Quartz dissolution in organic-rich aqueous systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1781–1797. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90023-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90023-X)
- Berner, R.A., 1978. Rate control of mineral dissolution under Earth surface conditions. *American Journal of Science* 278, 1235–1252. <https://doi.org/10.2475/ajs.278.9.1235>
- Berto, S., Crea, F., Daniele, P.G., Gianguzza, A., Pettignano, A., Sammartano, S., 2012. Advances in the investigation of dioxouranium(VI) complexes of interest for natural fluids. *Coordination Chemistry Reviews* 256, 63–81. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.08.015>
- Bhat, T.R., Krishnamurthy, M., 1964. Studies on EDTA complexes—II uranyl-EDTA system. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 26, 587–594. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80292-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80292-X)
- Bitea, C., Müller, R., Neck, V., Walther, C., Kim, J.I., 2003. Study of the generation and stability of thorium(IV) colloids by LIBD combined with ultrafiltration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 217, 63–70. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00559-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00559-9)
- Boggs, S., Jr, Livermore, D., Seltz, M., G., 1985. Humic substances in natural waters and their complexation with trace metals and radionuclides : a review (Contract 31-109-38-7052 No. ANL-84-78). Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, USA.
- Bolea, E., Gorriz, M.P., Bouby, M., Laborda, F., Castillo, J.R., Geckeis, H., 2006. Multielement characterization of metal-humic substances complexation by size exclusion chromatography, asymmetrical flow field-flow fractionation, ultrafiltration and inductively coupled plasma-mass spectrometry detection: A comparative approach. *Journal of Chromatography A* 1129, 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.06.097>
- Bostick, B.C., Vairavamurthy, M.A., Karthikeyan, K.G., Chorover, J., 2002. Cesium Adsorption on Clay Minerals: An EXAFS Spectroscopic Investigation. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2670–2676. <https://doi.org/10.1021/es0156892>
- Bowell, R.J., Grogan, J., Hutton-Ashkenny, M., Brough, C., Penman, K., Sapsford, D.J., 2011. Geometallurgy of uranium deposits. *Minerals Engineering, Special Issue : Process Mineralogy* 24, 1305–1313. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.05.005>
- Brantley, S.L., Kubicki, J.D., White, A.F., 2008. Kinetics of water-rock interaction. Springer Verlag, New York.
- Brown, T.L., Rice, J.A., 2000. Effect of Experimental Parameters on the ESI FT-ICR Mass Spectrum of Fulvic Acid. *Anal. Chem.* 72, 384–390. <https://doi.org/10.1021/ac9902087>

- Bu, X., Wang, L., Ma, W., Yu, X., McDowell, W.H., Ruan, H., 2010. Spectroscopic characterization of hot-water extractable organic matter from soils under four different vegetation types along an elevation gradient in the Wuyi Mountains. *Geoderma* 159, 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.07.005>
- Buffle, J., Wilkinson, K.J., Stoll, S., Filella, M., Zhang, J., 1998. A Generalized Description of Aquatic Colloidal Interactions: The Three-colloidal Component Approach. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2887–2899. <https://doi.org/10.1021/es980217h>
- Carte géologique simplifiée du Puy [WWW Document], n.d.
- Catalano, J.G., Brown, G.E., 2005. Uranyl adsorption onto montmorillonite: Evaluation of binding sites and carbonate complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 2995–3005. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.025>
- Catalano, J.G., Park, C., Zhang, Z., Fenter, P., 2006. Termination and Water Adsorption at the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (012)–Aqueous Solution Interface. *Langmuir* 22, 4668–4673. <https://doi.org/10.1021/la060177s>
- Chandesris, A., Canal, J., Coquery, M., Bougon, N., 2012. Détermination du fond géochimique pour les métaux dissous dans les eaux continentales 296.
- Chau, N.D., Chruściel, E., 2007. Leaching of technologically enhanced naturally occurring radioactive materials. *Applied Radiation and Isotopes* 65, 968–974. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2007.03.009>
- Chen, H., Abdulla, H.A.N., Sanders, R.L., Myneni, S.C.B., Mopper, K., Hatcher, P.G., 2014. Production of Black Carbon-like and Aliphatic Molecules from Terrestrial Dissolved Organic Matter in the Presence of Sunlight and Iron. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 1, 399–404. <https://doi.org/10.1021/ez5002598>
- Chisholm-Brause, C.J., Berg, J.M., Little, K.M., Matzner, R.A., Morris, D.E., 2004. Uranyl sorption by smectites: spectroscopic assessment of thermodynamic modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 366–382. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.047>
- Chisholm-Brause, C.J., Berg, J.M., Matzner, R.A., Morris, D.E., 2001. Uranium(VI) Sorption Complexes on Montmorillonite as a Function of Solution Chemistry. *Journal of Colloid and Interface Science* 233, 38–49. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7227>
- Choppin, G.R., 1989. Soluble rare earth and actinide species in seawater. *Marine Chemistry* 28, 19–26. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(89\)90184-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(89)90184-9)
- Choppin, G.R., 1983. Solution Chemistry of the Actinides. *Radiochimica Acta* 32, 43–54. <https://doi.org/10.1524/ract.1983.32.13.43>
- Christl, I., Kretzschmar, R., 2001. Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3435–3442. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00695-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00695-0)
- Claret, F., Schäfer, T., Brevet, J., Reiller, P.E., 2008. Fractionation of Suwannee River Fulvic Acid and Aldrich Humic Acid on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Spectroscopic Evidence. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8809–8815. <https://doi.org/10.1021/es801257g>
- Croué, J.-P., Benedetti, M.F., Violleau, D., Leenheer, J.A., 2003. Characterization and Copper Binding of Humic and Nonhumic Organic Matter Isolated from the South Platte River: Evidence for the Presence of Nitrogenous Binding Site. *Environ. Sci. Technol.* 37, 328–336. <https://doi.org/10.1021/es020676p>

- Cumberland, S.A., Douglas, G., Grice, K., Moreau, J.W., 2016. Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes. *Earth-Science Reviews* 159, 160–185. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.05.010>
- Cuney, M., 2010. Evolution of Uranium Fractionation Processes through Time: Driving the Secular Variation of Uranium Deposit Types. *Economic Geology* 105, 553–569. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.553>
- D'Andrilli, J., Foreman, C.M., Marshall, A.G., McKnight, D.M., 2013. Characterization of IHSS Pony Lake fulvic acid dissolved organic matter by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and fluorescence spectroscopy. *Organic Geochemistry* 65, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.09.013>
- Dang, Y., Lei, Y., Liu, Z., Xue, Y., Sun, D., Wang, L.-Y., Holmes, D.E., 2016. Impact of fulvic acids on bio-methanogenic treatment of municipal solid waste incineration leachate. *Water Research* 106, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.09.044>
- Davis, J.A., 1984. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 679–691. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90095-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90095-4)
- Davis, J.A., 1982. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 2381–2393. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90209-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90209-5)
- Davis, J.A., Leckie, J.O., 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *Journal of Colloid and Interface Science* 67, 90–107. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(78\)90217-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(78)90217-5)
- Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., 2004. Impact of humate complexation on the adsorption of REE onto Fe oxyhydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 271–279. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.007>
- De Haan, H., De Boer, T., 1987. Applicability of light absorbance and fluorescence as measures of concentration and molecular size of dissolved organic carbon in humic Lake Tjeukemeer. *Water Research* 21, 731–734. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(87\)90086-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(87)90086-8)
- Deffeyes, K.S., MacGregor, I.D., 1980. World Uranium Resources. *Scientific American* 242, 66–77.
- Del Nero, M., Montavon, G., 2021. Les radionucléides dans l'environnement : enjeux sociétaux et défis scientifiques. *l'actualité chimique* 460–461, 11–16.
- DiDonato, N., Chen, H., Waggoner, D., Hatcher, P.G., 2016. Potential origin and formation for molecular components of humic acids in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 178, 210–222. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.01.013>
- Dong, W., Tokunaga, T.K., Davis, J.A., Wan, J., 2012. Uranium(VI) Adsorption and Surface Complexation Modeling onto Background Sediments from the F-Area Savannah River Site. *Environ. Sci. Technol.* 46, 1565–1571. <https://doi.org/10.1021/es2036256>
- Douglas, G.B., Butt, C.R.M., Gray, D.J., 2011. Geology, geochemistry and mineralogy of the lignite-hosted Ambassador palaeochannel uranium and multi-element deposit, Gunbarrel Basin, Western Australia. *Miner Deposita* 46, 761–787. <https://doi.org/10.1007/s00126-011-0349-4>

- Durin, B., 2006. Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques Applications en assainissement routier. Université de Nantes, Bouguenais, Loire-Atlantique.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide. John Wiley & Sons.
- Ellingsen, G., Fery-Forgues, S., 1998. Application de la spectroscopie de fluorescence a l'étude du pétrole : le défi de la complexité. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 53, 201–216. <https://doi.org/10.2516/ogst:1998019>
- Evanko, C.R., Dzombak, D.A., 1998. Influence of Structural Features on Sorption of NOM-Analogue Organic Acids to Goethite. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2846–2855. <https://doi.org/10.1021/es980256t>
- Fairhurst, A.J., Warwick, P., Richardson, S., 1995. The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 99, 187–199. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03124-V](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03124-V)
- Feng, X., Simpson, A.J., Simpson, M.J., 2005. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. *Organic Geochemistry* 36, 1553–1566. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.06.008>
- Filella, M., 2009. Freshwaters: which NOM matters? *Environ Chem Lett* 7, 21–35. <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0158-x>
- Filella, M., 2008. NOM site binding heterogeneity in natural waters: Discrete approaches. *Journal of Molecular Liquids* 143, 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2008.04.018>
- Filius, J.D., Meeussen, J.C.L., Lumsdon, D.G., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., 2003. Modeling the binding of fulvic acid by goethite: the speciation of adsorbed FA molecules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1463–1474. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01042-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01042-6)
- Fleury, G., Del Nero, M., Barillon, R., 2017a. Effect of mineral surface properties (alumina, kaolinite) on the sorptive fractionation mechanisms of soil fulvic acids: Molecular-scale ESI-MS studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 196, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.029>
- Fleury, G., Nero, M.D., Barillon, R., 2017b. Molecular fractionation of a soil fulvic acid (FA) and competitive sorption of trace metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in hematite–solution systems: effect of the FA-to-mineral ratio. *RSC Advances* 7, 43090–43103. <https://doi.org/10.1039/C7RA06838G>
- Fortune, W.B., Mellon, M.G., 1938. Determination of Iron with o-Phenanthroline: A Spectrophotometric Study. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 10, 60–64. <https://doi.org/10.1021/ac50118a004>
- Froideval, A., Del Nero, M., Barillon, R., Hommet, J., Mignot, G., 2003. pH dependence of uranyl retention in a quartz/solution system: an XPS study. *Journal of Colloid and Interface Science* 266, 221–235. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00528-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00528-9)
- Fu, H., Quan, X., Chen, S., Zhao, H., Zhao, Y., 2005. Interaction of humic substances and hematite: FTIR study. *Journal of Environmental Sciences* 17, 43–47.
- Fuger, J., 1992a. Thermodynamic Properties of Actinide Aqueous Species Relevant to Geochemical Problems. *Radiochimica Acta* 58–59. <https://doi.org/10.1524/ract.1992.5859.1.81>

- Fuger, J., 1992b. Thermodynamic Properties of Actinide Aqueous Species Relevant to Geochemical Problems. *Radiochimica Acta* 58–59, 81–92. <https://doi.org/10.1524/ract.1992.5859.1.81>
- Galindo, C., Del Nero, M., 2015. Chemical fractionation of a terrestrial humic acid upon sorption on alumina by high resolution mass spectrometry. *RSC Adv.* 5, 73058–73067. <https://doi.org/10.1039/C5RA12091H>
- Galindo, C., Del Nero, M., 2014. Molecular Level Description of the Sorptive Fractionation of a Fulvic Acid on Aluminum Oxide Using Electrospray Ionization Fourier Transform Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* 48, 7401–7408. <https://doi.org/10.1021/es501465h>
- Gamble, D.S., Schnitzer, M., Hoffman, I., 1970.  $\text{Cu}^{2+}$  – fulvic acid chelation equilibrium in 0.1 *m* KCl at 25.0 °C. *Can. J. Chem.* 48, 3197–3204. <https://doi.org/10.1139/v70-538>
- Gauthier-lafaye, F., Weber, F., Ohmoto, H., 1989. Natural fission reactors of Oklo. *Econ GeoL.*
- Geffroy, J., Sarcia, J.A., 1955. Contribution à l'étude des pechblendes françaises (No. Rapport C.E.A. n° 380). Commissariat à l'Énergie Atomique.
- Ghosh, S., Wang, Z.-Y., Kang, S., Bhowmik, P.C., Xing, B.S., 2009. Sorption and Fractionation of a Peat Derived Humic Acid by Kaolinite, Montmorillonite, and Goethite\*1 \*1Project supported by the Federal Hatch Program, USA (No. MAS 8532); the Cheung Kong Scholar Program, Ministry of Education of China; and the CSREES, USDA National Research Initiative Competitive Grants Program, USA (No. 2005-35107-15278). *Pedosphere* 19, 21–30. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(08\)60080-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(08)60080-6)
- Goldhaber, M.B., Hemingway, B.S., Mohagheghi, A., Reynolds, R.L., Northrop, H.R., 1987. Origin of coffinite in sedimentary rocks by a sequential adsorption-reduction mechanism. *bulmi* 110, 131–144. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1987.7975>
- Gorman-Lewis, D., Burns, P.C., Fein, J.B., 2008. Review of uranyl mineral solubility measurements. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 40, 335–352. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.12.004>
- Gorman-Lewis, D., Shvareva, T., Kubatko, K.-A., Burns, P.C., Wellman, D.M., McNamara, B., Szymanowski, J.E.S., Navrotsky, A., Fein, J.B., 2009. Thermodynamic Properties of Autunite, Uranyl Hydrogen Phosphate, and Uranyl Orthophosphate from Solubility and Calorimetric Measurements. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7416–7422. <https://doi.org/10.1021/es9012933>
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., 2004. Chemical thermodynamics of uranium, Hans Wanner and Isabelle Forest. ed. OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, Issy-les-Moulineaux (France).
- Gueniot, B., Munier-Lamy, C., Berthelin, J., 1988a. Geochemical behavior of uranium in soils, part I. Influence of pedogenetic processes on the distribution of uranium in aerated soils. *Journal of Geochemical Exploration* 31, 21–37. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(88\)90035-0](https://doi.org/10.1016/0375-6742(88)90035-0)
- Gueniot, B., Munier-Lamy, C., Berthelin, J., 1988b. Geochemical behavior of uranium in soils, part II. Distribution of uranium in hydromorphic soils and soil sequences. Applications for surficial prospecting. *Journal of Geochemical Exploration* 31, 39–55. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(88\)90036-2](https://doi.org/10.1016/0375-6742(88)90036-2)
- Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H., 2003. Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium,

- americium and technetium, Federico J. Mompean, Myriam Illemassene, Cristina Domenech-Orti and Katy Ben Said. ed. OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, Issy-les-Moulineaux, France.
- Guiollard, P.-C., Bavoux, B., Cuney, M., Favreau, G., 2002. L'uranium du Morvan et du Forez.
- Hahn, R., Hein, C., Sander, J.M., Kautenburger, R., 2017. Complexation of europium and uranium with natural organic matter (NOM) in highly saline water matrices analysed by ultrafiltration and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Applied Geochemistry* 78, 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.008>
- Harvey, G.R., Boran, D.A., Chesal, H.A., Tokar, J.M., 1983. The structure of marine fulvic and humic acids. *Marine Chemistry* 12, 119–132. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(83\)90075-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(83)90075-0)
- Haynes, W.M., 2016. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, vol. 97th. CRC Press, Florence.
- Helms, J.R., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Minor, E.C., Kieber, D.J., Mopper, K., 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography* 53, 955–969. <https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.3.0955>
- Henderson, R.K., Baker, A., Murphy, K.R., Hambly, A., Stuetz, R.M., Khan, S.J., 2009. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. *Water Research* 43, 863–881. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.027>
- Her, N., Amy, G., Park, H.-R., Song, M., 2004. Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling. *Water Research* 38, 1427–1438. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.12.008>
- Hertkorn, N., Benner, R., Frommberger, M., Schmitt-Kopplin, P., Witt, M., Kaiser, K., Kettrup, A., Hedges, J.I., 2006. Characterization of a major refractory component of marine dissolved organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2990–3010. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.03.021>
- Hertkorn, N., Harir, M., Cawley, K.M., Schmitt-Kopplin, P., Jaffé, R., 2016. Molecular characterization of dissolved organic matter from subtropical wetlands: a comparative study through the analysis of optical properties, NMR and FTICR/MS. *Biogeosciences* 13, 2257–2277. <https://doi.org/10.5194/bg-13-2257-2016>
- Hertkorn, N., Harir, M., Cawley, K.M., Schmitt-Kopplin, P., Jaffé, R., 2015. Molecular characterization of dissolved organic matter from subtropical wetlands: a comparative study through the analysis of optical properties, NMR and FTICR/MS. *Biogeosciences Discuss.* 12, 13711–13765. <https://doi.org/10.5194/bgd-12-13711-2015>
- Himeur, N., 2010. Site de rophin bilan du suivi environnemental 2010 11.
- Himeur, N., Andres, C., 2011. Suivi environnemental du site de Rophin communes de Lachaux et Ris année 2011 11.
- Himeur, N., Andres, C., 2010. Sites miniers du Puy-de-Dôme (Bilan environnemental).
- Hockaday, W.C., Grannas, A.M., Kim, S., Hatcher, P.G., 2006. Direct molecular evidence for the degradation and mobility of black carbon in soils from ultrahigh-resolution mass spectral analysis of dissolved organic matter from a fire-impacted forest soil. *Organic Geochemistry* 37, 501–510. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.11.003>

- Hughey, C.A., Hendrickson, C.L., Rodgers, R.P., Marshall, A.G., Qian, K., 2001. Kendrick Mass Defect Spectrum: A Compact Visual Analysis for Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra. *Analytical Chemistry* 73, 4676–4681. <https://doi.org/10.1021/ac010560w>
- Hummel, W., 1997. Modelling in aquatic chemistry. Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development ; Distributor, OECD Washington Center], Paris : [Washington, D.C.
- Hummel, W., Anderegg, G., Rao, L., Puigdomènech, I., Tochiyama, O., 2005. Chemical thermodynamics of compounds and complexes of u, np, pu, am, tc, se, ni and zr with selected organic ligands, 1st Edition. ed, Chemical Thermodynamics. Elsevier Science Ltd, amstredam.
- Hur, J., Jung, K.-Y., Jung, Y.M., 2011. Characterization of spectral responses of humic substances upon UV irradiation using two-dimensional correlation spectroscopy. *Water Research* 45, 2965–2974. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.013>
- Hur, J., Schlautman, M.A., 2004. Effects of pH and phosphate on the adsorptive fractionation of purified Aldrich humic acid on kaolinite and hematite. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 264–270. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.046>
- Husson, A., Leermakers, M., Descostes, M., Lagneau, V., 2019. Environmental geochemistry and bioaccumulation/bioavailability of uranium in a post-mining context – The Bois-Noirs Limouzat mine (France). *Chemosphere* 236, 124341. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124341>
- Ikeya, K., Sleighter, R.L., Hatcher, P.G., Watanabe, A., 2013. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometric analysis of the green fraction of soil humic acids. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 27, 2559–2568. <https://doi.org/10.1002/rcm.6718>
- Jaffé, R., Boyer, J.N., Lu, X., Maie, N., Yang, C., Scully, N.M., Mock, S., 2004. Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis. *Marine Chemistry* 84, 195–210. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2003.08.001>
- Jang, J.-H., Dempsey, B.A., Burgos, W.D., 2006. Solubility of schoepite: Comparison and selection of complexation constants for U(VI). *Water Research* 40, 2738–2746. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.014>
- Janot, N., Reiller, P.E., Benedetti, M.F., 2013. Modelling Eu(III) speciation in a Eu(III)/PAHA/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ternary system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Special Issue : IAP 2012* 435, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.052>
- Juma, N.G., 1999. The pedosphere and its dynamics. A systems approach to soil science. Volume 1: introduction to soil science and soil resources. The pedosphere and its dynamics. A systems approach to soil science. Volume 1: introduction to soil science and soil resources.
- Kaplan, D.I., Bertsch, P.M., Adriano, D.C., Orlandini, K.A., 1994. Actinide Association with Groundwater Colloids in a Coastal Plain Aquifer. *Radiochimica Acta* 66–67, 181–188. <https://doi.org/10.1524/ract.1994.6667.s1.181>
- Kaplan, D.I., Xu, C., Huang, S., Lin, Y., Tolić, N., Roscioli-Johnson, K.M., Santschi, P.H., Jaffé, P.R., 2016. Unique Organic Matter and Microbial Properties in the Rhizosphere

- of a Wetland Soil. *Environ. Sci. Technol.* 50, 4169–4177. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05165>
- Kendrick, E., 1963. A Mass Scale Based on  $CH_4 = 14.0000$  for High Resolution Mass Spectrometry of Organic Compounds. *Analytical Chemistry* 35, 2146–2154.
- Khairy, E.M., Shoukry, M.M., Khalil, M.M., Mohamed, M.M., 1996. Metal complexes of salicylhydroxamic acid: equilibrium studies and synthesis. *Transition Metal Chemistry* 21, 176–180.
- Khan, A.M., Bakar, N.K.A., Bakar, A.F.A., Ashraf, M.A., 2016. Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7427-1>
- Kim, H.-C., Yu, M.-J., 2007. Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water. *Journal of Hazardous Materials* 143, 486–493. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.063>
- Kim, S., Kramer, R.W., Hatcher, P.G., 2003. Graphical Method for Analysis of Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra of Natural Organic Matter, the Van Krevelen Diagram. *Analytical Chemistry* 75, 5336–5344. <https://doi.org/10.1021/ac034415p>
- Kirishima, A., Onishi, Y., Sato, N., Tochiyama, O., 2007. Determination of the thermodynamic quantities of uranium(VI)–carboxylate complexes by microcalorimetry. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 39, 1432–1438. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.03.013>
- Kirishima, A., Sato, N., 2014. Determination and comparison of the thermodynamic quantities of U(VI) complexation with “aliphatic” and “aromatic” di-carboxylic acids by calorimetry. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 70, 227–232. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.11.011>
- Koch, B.P., Dittmar, T., 2006. From mass to structure: an aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 20, 926–932. <https://doi.org/10.1002/rcm.2386>
- Konings, R.J.M., Morss, L.R., Fuger, J., 2006. Thermodynamic properties of actinides and actinide compounds, in: *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Springer, Dordrecht, p. 112.
- Koopal, L.K., Saito, T., Pinheiro, J.P., Riemsdijk, W.H. van, 2005. Ion binding to natural organic matter: General considerations and the NICA–Donnan model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 265, 40–54. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.11.050>
- Korshin, G.V., Li, C.-W., Benjamin, M.M., 1997. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory. *Water Research* 31, 1787–1795. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00006-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00006-7)
- Kostic, D., Mitic, S., Zarubica, A., Mitic, M., Velickovic, J., Randjelovic, S., 2011. Content of trace metals in medicinal plants and their extracts. *Hem Ind* 65, 165–170. <https://doi.org/10.2298/HEMIND101005075K>
- Kramer, R.W., Kujawinski, E.B., Hatcher, P.G., 2004. Identification of Black Carbon Derived Structures in a Volcanic Ash Soil Humic Acid by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3387–3395. <https://doi.org/10.1021/es030124m>

- Kremleva, A., Krüger, S., Rösch, N., 2009. Role of aliphatic and phenolic hydroxyl groups in uranyl complexation by humic substances. *Inorganica Chimica Acta* 362, 2542–2550. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.11.021>
- Křepelová, A., Sachs, S., Bernhard, G., 2006. Uranium(VI) sorption onto kaolinite in the presence and absence of humic acid. *Radiochimica Acta* 94, 825–833. <https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.12.825>
- Kreuzer, O.P., Markwitz, V., Porwal, A.K., McCuaig, T.C., 2010. A continent-wide study of Australia's uranium potential: Part I: GIS-assisted manual prospectivity analysis. *Ore Geology Reviews* 38, 334–366. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2010.08.003>
- Krevelen, V., 1950. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. undefined.
- Kribek, B., Podlaha, J., 1980. The stability constant of the  $UO_2^{2+}$ -humic acid complex. *Organic Geochemistry* 2, 93–97. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(80\)90025-X](https://doi.org/10.1016/0146-6380(80)90025-X)
- Kujawinski, E.B., Freitas, M.A., Zang, X., Hatcher, P.G., Green-Church, K.B., Jones, R.B., 2002. The application of electrospray ionization mass spectrometry (ESI MS) to the structural characterization of natural organic matter. *Organic Geochemistry* 33, 171–180. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00149-8](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00149-8)
- Kumar, A., Rout, S., Mishra, M.K., Karpe, R., Ravi, P.M., Tripathi, R.M., 2015. Impact of particle size, temperature and humic acid on sorption of uranium in agricultural soils of Punjab. *SpringerPlus* 4. <https://doi.org/10.1186/s40064-015-1051-2>
- Kumke, M.U., Specht, C.H., Brinkmann, T., Frimmel, F.H., 2001. Alkaline hydrolysis of humic substances – spectroscopic and chromatographic investigations. *Chemosphere* 45, 1023–1031. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00006-6)
- Labanowski, J., 2004. Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. UNIVERSITE DE LIMOGES, Limoges.
- Langmuir, D., 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 547–569.
- Laperche, V., Mossmann, J.R., 2004. fond géochimique naturel ou bruit de fond : réflexions sur les applications possibles à la gestion des sites et sols pollués de France (No. BRGM/RP-53344-FR).
- Lasaga, A.C., 1984. Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 89, 4009–4025. <https://doi.org/10.1029/JB089iB06p04009>
- Lasaga, A.C., Kirkpatrick, R.J., 2018. Kinetics of Geochemical Processes, Kinetics of Geochemical Processes. De Gruyter.
- Leciejewicz, J., Alcock, N.W., Kemp, T.J., 1995. Carboxylato complexes of the uranyl ion: Effects of ligand size and coordination geometry upon molecular and crystal structure, in: *Coordination Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 43–84. <https://doi.org/10.1007/BFb0036825>
- Ledin, A., Karlsson, S., Düker, A., Allard, B., 1994. Measurements in situ of concentration and size distribution of colloidal matter in deep groundwaters by photon correlation spectroscopy. *Water Research* 28, 1539–1545. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90220-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90220-8)

- Leenheer, J.A., Croué, J.-P., 2003. characterizing aquatic dissolved organic matter. environmental science & technology, u.s. geological survey 9.
- Leenheer, J.A., Rostad, C.E., Gates, P.M., Furlong, E.T., Ferrer, I., 2001. Molecular Resolution and Fragmentation of Fulvic Acid by Electrospray Ionization/Multistage Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 73, 1461–1471. <https://doi.org/10.1021/ac0012593>
- Lenhart, J.J., Cabaniss, S.E., MacCarthy, P., Honeyman, B.D., 2000. Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids. *Radiochimica Acta* 88. <https://doi.org/10.1524/ract.2000.88.6.345>
- Lenoble, A., Gangloff, A., 1958. Etat actuel des recherches d'uranium et de thorium dans l'Union française (No. 1031). CEA - Centre d'Études Nucléaires de Saclay, Gif-sur-Yvette.
- Li, D., Kaplan, D.I., Knox, A.S., Crapse, K.P., Diprete, D.P., 2014. Aqueous <sup>99</sup>Tc, <sup>129</sup>I and <sup>137</sup>Cs removal from contaminated groundwater and sediments using highly effective low-cost sorbents. *Journal of Environmental Radioactivity* 136, 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.05.010>
- Li, P., Hur, J., 2017a. Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 47, 131–154. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1309186>
- Li, P., Hur, J., 2017b. Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 47, 131–154. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1309186>
- Li, W.C., Victor, D.M., Chakrabarti, C.L., 1980. Effect of pH and uranium concentration on interaction of uranium (VI) and uranium (IV) with organic ligands in aqueous solutions. *Analytical Chemistry* 52, 520–523.
- Lind, O.C., Strømman, G., Skipperud, L., Rosseland, B.O., Janssens, K., Nolf, W.D., Jaroszewicz, J., Burkitbayev, M., Salbu, B., 2008. Speciation and source identification of U from contaminated TENORM sites 2.
- Lloyd, J.B.F., 1971. Synchronized excitation of fluorescence emission spectra. *Nature Physical Science* 64–65.
- Logan, T.J., Goins, L.E., Lindsay, B.J., 1997. Field assessment of trace element uptake by six vegetables from N-Viro Soil. *Water Environment Research* 69, 28–33. <https://doi.org/10.2175/106143097X125155>
- Loni, Y.H., 2019. Ablation laser couplée à l'ICP-MS-HR: outil pour l'étude du comportement d'élément d'intérêt dans l'environnement. École Nationale Supérieure Mines-Telecom Atlantique Bretagne Pays de la Loire - IMT Atlantique, Nantes.
- Lu, X.Q., Maie, N., Hanna, J.V., Childers, D.L., Jaffé, R., 2003. Molecular characterization of dissolved organic matter in freshwater wetlands of the Florida Everglades. *Water Research* 37, 2599–2606. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00081-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00081-2)
- Lubal, P., Fetsch, D., Šíroký, D., Lubalová, M., Šenkýr, J., Havel, J., 2000. Potentiometric and spectroscopic study of uranyl complexation with humic acids. *Talanta* 51, 977–991. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00281-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00281-2)
- Maher, K., Bargar, J.R., Brown, G.E., 2013. Environmental Speciation of Actinides. *Inorg. Chem.* 52, 3510–3532. <https://doi.org/10.1021/ic301686d>

- Markich, S.J., 2002. Uranium Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems: An Overview. *The Scientific World JOURNAL* 2, 707–729. <https://doi.org/10.1100/tsw.2002.130>
- Marques Fernandes, M., Baeyens, B., Dähn, R., Scheinost, A.C., Bradbury, M.H., 2012. U(VI) sorption on montmorillonite in the absence and presence of carbonate: A macroscopic and microscopic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 93, 262–277. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.017>
- Martin, A., Hassan-Loni, Y., Fichtner, A., Péron, O., David, K., Chardon, P., Larrue, S., Gourgiotis, A., Sachs, S., Arnold, T., Grambow, B., Stumpf, T., Montavon, G., 2020. An integrated approach combining soil profile, records and tree ring analysis to identify the origin of environmental contamination in a former uranium mine (Rophin, France). *Science of The Total Environment* 747, 141295. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141295>
- Martin, A., Montavon, G., Landesman, C., 2021. A combined DGT - DET approach for an in situ investigation of uranium resupply from large soil profiles in a wetland impacted by former mining activities. *Chemosphere* 279, 130526. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130526>
- McCarthy, J.J., Canziani, O.F., Leary, N.A., Dokken, D.J., White, K.S., 2001. Impacts, Adaptation, and Vulnerability.
- McKinley, J.P., 1995. The Influence of Uranyl Hydrolysis and Multiple Site-Binding Reactions on Adsorption of U(VI) to Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* 43, 586–598. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430508>
- Meier, M., Namjesnik-Dejanovic, K., Maurice, P.A., Chin, Y.-P., Aiken, G.R., 1999. Fractionation of aquatic natural organic matter upon sorption to goethite and kaolinite. *Chemical Geology* 157, 275–284. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00006-6)
- Meybeck, M., 1998. Man and river interface: multiple impacts on water and particulates chemistry illustrated in the Seine river basin, in: Amiard, J.-C., Le Rouzic, B., Berthet, B., Bertru, G. (Eds.), *Oceans, Rivers and Lakes: Energy and Substance Transfers at Interfaces*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 1–20. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-5266-2\\_1](https://doi.org/10.1007/978-94-011-5266-2_1)
- Mikutta, C., Langner, P., Bargar, J.R., Kretzschmar, R., 2016. Tetra- and Hexavalent Uranium Forms Bidentate-Mononuclear Complexes with Particulate Organic Matter in a Naturally Uranium-Enriched Peatland. *Environ. Sci. Technol.* 50, 10465–10475. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03688>
- Mobed, J.J., Hemmingsen, S.L., Autry, J.L., McGown, L.B., 1996. Fluorescence Characterization of IHSS Humic Substances: Total Luminescence Spectra with Absorbance Correction. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3061–3065. <https://doi.org/10.1021/es9601321>
- Monition, L., 1966. Les graphiques à base trilinéaire représentatifs de la composition chimique des eaux souterraines - le diagramme en “losange” (No. DS.66.A61). BRGM, Paris.
- Montavon, G., Rabung, T., Geckeis, H., Grambow, B., 2004. Interaction of Eu(III)/Cm(III) with Alumina-Bound Poly(acrylic acid): Sorption, Desorption, and Spectroscopic Studies. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4312–4318. <https://doi.org/10.1021/es0301626>
- Mopper, K., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Bialk, H.M., Hatcher, P.G., 2007. Advanced Instrumental Approaches for Characterization of Marine Dissolved Organic Matter:

- Extraction Techniques, Mass Spectrometry, and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Chemical Reviews* 107, 419–442. <https://doi.org/10.1021/cr050359b>
- Moulin, V., Moulin, C., 2001. Radionuclide speciation in the environment: a review. *Radiochimica Acta* 89. <https://doi.org/10.1524/ract.2001.89.11-12.773>
- Mouret, P., Sartorius, R., 1958. Le traitement chimique des minerais d'uranium en France (No. Rapport CEA n°1020). Commissariat à l'Énergie Atomique, Gif-sur-Yvette.
- Müller, B., Sigg, L., 1992. Adsorption of Lead (II) on the Goethite surface: voltametric evaluation of surface complexation parameters. *Journal of Colloid and Interface Science* 148, 517–532.
- Murphy, J., Riley, J., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters.
- Nebbioso, A., Piccolo, A., 2013. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review. *Anal Bioanal Chem* 405, 109–124. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6363-2>
- Nelson, A.W., Eitheim, E.S., Knight, A.W., May, D., Mehrhoff, M.A., Shannon, R., Litman, R., Burnett, W.C., Forbes, T.Z., Schultz, M.K., 2015. Understanding the Radioactive Ingrowth and Decay of Naturally Occurring Radioactive Materials in the Environment: An Analysis of Produced Fluids from the Marcellus Shale. *Environmental Health Perspectives* 123, 689–696. <https://doi.org/10.1289/ehp.1408855>
- Novotnik, B., Chen, W., Evans, R.D., 2018. Uranium bearing dissolved organic matter in the porewaters of uranium contaminated lake sediments. *Applied Geochemistry* 91, 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.01.009>
- Ochs, M., Cosovic, B., Stumm, W., 1993. Coordinative and hydrophobic interaction of humic substances with hydrophilic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and hydrophobic mercury surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 639–650.
- Ohno, T., He, Z., Sleighter, R.L., Honeycutt, C.W., Hatcher, P.G., 2010. Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry and Indicator Species Analysis to Identify Marker Components of Soil- and Plant Biomass-Derived Organic Matter Fractions. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8594–8600. <https://doi.org/10.1021/es101089t>
- Pabalan, R.T., Turner, D.R., 1997. Uranium(6+) Sorption on Montmorillonite: Experimental and Surface Complexation Modeling Study 24.
- Pandey, A.K., Pandey, S.D., Misra, V., 2000. Stability Constants of Metal–Humic Acid Complexes and Its Role in Environmental Detoxification. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 47, 195–200. <https://doi.org/10.1006/eesa.2000.1947>
- Paschoa, A.S., 1998. Potential environmental and regulatory implications of naturally occurring radioactive materials (NORM). *Applied Radiation and Isotopes* 49, 189–196. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(97\)00239-X](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(97)00239-X)
- Paulin, R., Galle, P., 1997. Radionucléides naturels, in: *Toxiques Nucléaires*. Masson, pp. 3–22.
- Pautler, B.G., Simpson, A.J., Simpson, M.J., Tseng, L.-H., Spraul, M., Dubnick, A., Sharp, M.J., Fitzsimons, S.J., 2011. Detection and Structural Identification of Dissolved Organic Matter in Antarctic Glacial Ice at Natural Abundance by SPR-W5-WATERGATE <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 45, 4710–4717. <https://doi.org/10.1021/es200697c>

- Payne, T., Davis, J., Waite, T., 1996. Uranium Adsorption on Ferrihydrite - Effects of Phosphate and Humic Acid. *Radiochimica Acta* 74, 239–243. <https://doi.org/10.1524/ract.1996.74.special-issue.239>
- Piccolo, A., 2002. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science, in: *Advances in Agronomy*. Elsevier, pp. 57–134. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(02\)75003-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(02)75003-7)
- Piccolo, A., 2001. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science* 166, 810–832.
- Piccolo, A., Cozzolino, A., Conte, P., Spaccini, R., 2000. Polymerization of humic substances by an enzyme-catalyzed oxidative coupling. *Naturwissenschaften* 87, 391–394. <https://doi.org/10.1007/s001140050747>
- Plancque, G., Amekraz, B., Moulin, V., Toulhoat, P., Moulin, C., 2001. Molecular structure of fulvic acids by electrospray with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 15, 827–835. <https://doi.org/10.1002/rcm.307>
- Podgorski, D.C., Hamdan, R., McKenna, A.M., Nyadong, L., Rodgers, R.P., Marshall, A.G., Cooper, W.T., 2012. Characterization of Pyrogenic Black Carbon by Desorption Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 84, 1281–1287. <https://doi.org/10.1021/ac202166x>
- Pompe, S., Schmeide, K., Bubner, M., Geipel, G., Heise, K., Bernhard, G., Nitsche, H., 2000. Investigation of humic acid complexation behavior with uranyl ions using modified synthetic and natural humic acids. *Radiochimica Acta* 88, 553–558. <https://doi.org/10.1524/ract.2000.88.9-11.553>
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., 2007. Rare earth elements complexation with humic acid. *Chemical Geology* 243, 128–141. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.05.018>
- Rao, L., Garnov, A.Yu., Rai, D., Xia, Y., Moore, R.C., 2004. Protonation and complexation of isosaccharinic acid with U(VI) and Fe(III) in acidic solutions: potentiometric and calorimetric studies. *Radiochimica Acta* 92, 575–581. <https://doi.org/10.1524/ract.92.9.575.54970>
- Regenspurg, S., Margot-Roquier, C., Harfouche, M., Froidevaux, P., Steinmann, P., Junier, P., Bernier-Latmani, R., 2010. Speciation of naturally-accumulated uranium in an organic-rich soil of an alpine region (Switzerland). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 2082–2098. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.01.007>
- Reiller, P., Amekraz, B., Moulin, C., 2006. Sorption of Aldrich Humic Acid onto Hematite: Insights into Fractionation Phenomena by Electrospray Ionization with Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2235–2241. <https://doi.org/10.1021/es0520518>
- Rivas-Ubach, A., Liu, Y., Bianchi, T.S., Tolić, N., Jansson, C., Paša-Tolić, L., 2018. Moving beyond the van Krevelen Diagram: A New Stoichiometric Approach for Compound Classification in Organisms. *Anal. Chem.* 90, 6152–6160. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00529>
- Rothe, J., Denecke, M.A., Neck, V., Müller, R., Kim, J.I., 2002. XAFS Investigation of the Structure of Aqueous Thorium(IV) Species, Colloids, and Solid Thorium(IV) Oxide/Hydroxide. *Inorg. Chem.* 41, 249–258. <https://doi.org/10.1021/ic010579h>

- Sachs, S., Bernhard, G., 2011. Influence of humic acids on the actinide migration in the environment: suitable humic acid model substances and their application in studies with uranium—a review. *J Radioanal Nucl Chem* 290, 17–29. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1084-0>
- Saint-Martin, M., 2009. Carte géologique harmonisée du département de la Loire, notice technique. Rapport final BRGM/RP-56785-FR 301 p.
- Salbu, B., Lind, O.C., Skipperud, L., 2004. Radionuclide speciation and its relevance in environmental impact assessments. *Journal of Environmental Radioactivity* 74, 233–242. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.01.008>
- Samadfam, M., Sato, S., Ohashi, H., 1998. Effects of Humic Acid on the Sorption of Eu(III) onto Kaolinite. *Radiochimica Acta* 82, 361–366. <https://doi.org/10.1524/ract.1998.82.special-issue.361>
- Santschi, P.H., Xu, C., Zhang, S., Schwehr, K.A., Lin, P., Yeager, C.M., Kaplan, D.I., 2017. Recent advances in the detection of specific natural organic compounds as carriers for radionuclides in soil and water environments, with examples of radioiodine and plutonium. *Journal of Environmental Radioactivity* 171, 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.02.023>
- Schindler, M., Legrand, C.A., Hochella, M.F., 2015. Alteration, adsorption and nucleation processes on clay–water interfaces: Mechanisms for the retention of uranium by altered clay surfaces on the nanometer scale. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 153, 15–36. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.12.020>
- Schlautman, M.A., Morgan, J.J., 1994. Adsorption of aquatic humic substances on colloidal-size aluminum oxide particles: Influence of solution chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 4293–4303. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90334-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90334-4)
- Schmeide, K., Sachs, S., Bubner, M., Reich, T., Heise, K.H., Bernhard, G., 2003. Interaction of uranium(VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR spectroscopy. *Inorganica Chimica Acta* 351, 133–140. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(03\)00184-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(03)00184-1)
- Schnitzer, M., Khan, S.U., 1975. *Soil Organic Matter*. Elsevier.
- Schubert, J., 1947. *Treatment of Plutonium Poisoning by Metal Displacement*. U.S. Atomic Energy Commission.
- Schulten, H.-R., Schnitzer, M., 1993. Temperature-resolved in-source pyrolysis-soft ionization mass spectrometry of soil humic acids. *Organic Geochemistry* 20, 17–25. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90077-O](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90077-O)
- Schumann, R.R., Zielinski, R.A., Otton, J.K., Pantea, M.P., Orem, W.H., 2017. Uranium delivery and uptake in a montane wetland, north-central Colorado, USA. *Applied Geochemistry* 78, 363–379. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.001>
- Seaborg, G.T., Loveland, W.D., 1990. *The Elements Beyond Uranium* | Wiley.
- Seignette, O., Lafontan, M., 2001. *Uranium naturel et environnement*.
- Sergeyeva, E.I., Devina, O.A., Khodakovskiy, I.L., 1994. Thermodynamic database for actinide aqueous inorganic complexes. *Journal of Alloys and Compounds* 213–214, 125–131. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90892-3](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90892-3)
- Shanbhag, P.M., Choppin, G.R., 1981. Binding of uranyl by humic acid. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 43, 3369–3372. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(81\)80117-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(81)80117-0)

- Silva, R.J., Nitsche, H., 1995. Actinide Environmental Chemistry. *Radiochimica Acta* 70–71, 377–396. <https://doi.org/10.1524/ract.1995.7071.s1.377>
- Sleighter, R.L., Hatcher, P.G., 2007. The application of electrospray ionization coupled to ultrahigh resolution mass spectrometry for the molecular characterization of natural organic matter. *Journal of Mass Spectrometry* 42, 559–574. <https://doi.org/10.1002/jms.1221>
- Smith, R.M., Martell, A.E., Motekaitis, R.J., Standard Reference Data Program (National Institute of Standards and Technology (U.S.)) (Eds.), 2004. NIST critically selected stability constants of metal complexes database, Version 8.0. ed, NIST standard reference database. Standard Reference Data Program, National Institute of Standards and Technology, U.S. Dept. of Commerce, Gaithersburg, MD.
- Sohrabi, M., 1998. The state-of-the-art on worldwide studies in some environments with elevated naturally occurring radioactive materials (NORM). *Applied Radiation and Isotopes* 49, 169–188. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(97\)00238-8](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(97)00238-8)
- Sonke, J.E., Salters, V.J.M., 2006. Lanthanide–humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 1495–1506. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.017>
- Sposito, G., 1984. *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press.
- Stenson, A.C., Marshall, A.G., Cooper, W.T., 2003. Exact Masses and Chemical Formulas of Individual Suwannee River Fulvic Acids from Ultrahigh Resolution Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectra. *Anal. Chem.* 75, 1275–1284. <https://doi.org/10.1021/ac026106p>
- Stetten, L., Blanchart, P., Mangeret, A., Lefebvre, P., Le Pape, P., Brest, J., Merrot, P., Julien, A., Proux, O., Webb, S.M., Bargar, J.R., Cazala, C., Morin, G., 2018. Redox Fluctuations and Organic Complexation Govern Uranium Redistribution from U(IV)-Phosphate Minerals in a Mining-Polluted Wetland Soil, Brittany, France. *Environ. Sci. Technol.* 52, 13099–13109. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03031>
- Steutner, R., Sachs, S., Schmeide, K., Brendler, V., Bernhard, G., 2011. Ternary uranium(VI) carbonate humate complex studied by cryo-TRLFS. *Radiochimica Acta* 99, 687–692. <https://doi.org/10.1524/ract.2011.1861>
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons.
- Stubbins, A., Spencer, R.G.M., Chen, H., Hatcher, P.G., Mopper, K., Hernes, P.J., Mwamba, V.L., Mangangu, A.M., Wabakanghanzi, J.N., Six, J., 2010. Illuminated darkness: Molecular signatures of Congo River dissolved organic matter and its photochemical alteration as revealed by ultrahigh precision mass spectrometry. *Limnol. Oceanogr.* 55, 1467–1477. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.4.1467>
- Stumm, W., 1995. *Aquatic Chemistry: Interfacial and Interspecies Processes*, Advances in Chemistry. American Chemical Society, Washington, DC. <https://doi.org/10.1021/ba-1995-0244>
- Stumm, W., 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems* | Wiley [WWW Document]. Wiley.com. URL <https://www.wiley.com/en-us/Chemistry+of+the+Solid+Water+Interface%3A+Processes+at+the+Mineral+Water>

- +and+Particle+Water+Interface+in+Natural+Systems-p-9780471576723 (accessed 7.22.21).
- Sutton, R., Sposito, G., 2005. Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9009–9015. <https://doi.org/10.1021/es050778q>
- Sverjensky, D.A., Sahai, N., 1996. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3773–3797. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00207-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00207-4)
- Swift, R.S., 1996. Organic Matter Characterization, in: *Methods of Soil Analysis*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 1011–1069. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c35>
- Sylwester, E.R., Hudson, E.A., Allen, P.G., 2000. The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2431–2438. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00376-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00376-8)
- Thurman, E.M., 1985. *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Springer Netherlands, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-5095-5>
- Tipping, E., 2002. *Cation Binding by Humic Substances*. Cambridge University Press.
- Tipping, E., 1981. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 191–199. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90162-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90162-9)
- Town, R.M., Filella, M., 2002. Implications of natural organic matter binding heterogeneity on understanding lead(II) complexation in aquatic systems. *Science of The Total Environment* 300, 143–154. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01065-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01065-8)
- Trenfield, M.A., McDonald, S., Kovacs, K., Leshner, E.K., Pringle, J.M., Markich, S.J., Ng, J.C., Noller, B., Brown, P.L., van Dam, R.A., 2011. Dissolved Organic Carbon Reduces Uranium Bioavailability and Toxicity. 1. Characterization of an Aquatic Fulvic Acid and Its Complexation with Uranium[VI]. *Environmental Science & Technology* 45, 3075–3081. <https://doi.org/10.1021/es103330w>
- Valencia, S., Marín, J.M., Restrepo, G., Frimmel, F.H., 2013. Application of excitation–emission fluorescence matrices and UV/Vis absorption to monitoring the photocatalytic degradation of commercial humic acid. *Science of The Total Environment* 442, 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.058>
- Vodyanitskii, Yu.N., Grebenkin, N.A., Manakhov, D.V., Sashchenko, A.V., Tiuleneva, V.M., 2019. Positive Uranium Anomalies in the Peatlands of Humid Zone: A Review. *Eurasian Soil Sc.* 52, 1533–1541. <https://doi.org/10.1134/S1064229319120135>
- Waggoner, D.C., Chen, H., Willoughby, A.S., Hatcher, P.G., 2015. Formation of black carbon-like and alicyclic aliphatic compounds by hydroxyl radical initiated degradation of lignin. *Organic Geochemistry* 82, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.02.007>
- Waite, T.D., Davis, J.A., Payne, T.E., Waychunas, G.A., Xu, N., 1994. Uranium( VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5465–5478.
- Wang, K., Xing, B., 2005. Structural and Sorption Characteristics of Adsorbed Humic Acid on Clay Minerals. *Journal of Environmental Quality* 34, 342–349. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0342>
- Wang, X., Xu, D., Chen, L., Tan, X., Zhou, X., Ren, A., Chen, Ch., 2006. Sorption and complexation of Eu(III) on alumina: Effects of pH, ionic strength, humic acid and

- chelating resin on kinetic dissociation study. *Applied Radiation and Isotopes* 64, 414–421. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2005.08.010>
- Wang, Y., Zhang, Z., Han, L., Sun, K., Jin, J., Yang, Yu, Yang, Yan, Hao, Z., Liu, J., Xing, B., 2019. Preferential molecular fractionation of dissolved organic matter by iron minerals with different oxidation states. *Chemical Geology* 520, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.05.003>
- Warwick, P., Evans, N., Hall, A., Walker, G., Steigleder, E., 2005. Stability constants of U(VI) and U(IV)-humic acid complexes. *J Radioanal Nucl Chem* 266, 179–190. <https://doi.org/10.1007/s10967-005-0890-7>
- Welch, S.A., Ullman, W.J., 1993. The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2725–2736. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90386-B](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90386-B)
- What are humic substances | IHSS [WWW Document], 2007. . IHSS. URL <https://humic-substances.org/what-are-humic-substances-2/> (accessed 7.22.21).
- Wieland, E., Stumm, W., 1992. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 3339–3355. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90382-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90382-S)
- Wu, J., Pons, M.N., Potier, O., 2006. Wastewater fingerprinting by UV-visible and synchronous fluorescence spectroscopy. *Water Science and Technology* 53, 449–456. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.149>
- Xie, Y., Lu, G., Yang, C., Qu, L., Chen, M., Guo, C., Dang, Z., 2018. Mineralogical characteristics of sediments and heavy metal mobilization along a river watershed affected by acid mine drainage. *PLoS ONE* 13, e0190010. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0190010>
- Yamamoto, Y., Takahashi, Y., Shimizu, H., 2006. Interpretation of REE patterns in natural water based on the stability constants. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 18 Supplement, A717. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1587>
- Yamamoto, Y., Takahashi, Y., Shimizu, H., 2005. Systematics of Stability Constants of Fulvate Complexes with Rare Earth Ions. *Chem. Lett.* 34, 880–881. <https://doi.org/10.1246/cl.2005.880>
- Yang, R., van den Berg, C.M.G., 2009. Metal Complexation by Humic Substances in Seawater. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7192–7197. <https://doi.org/10.1021/es900173w>
- Yang, Y., Saiers, J.E., Barnett, M.O., 2013. Impact of Interactions between Natural Organic Matter and Metal Oxides on the Desorption Kinetics of Uranium from Heterogeneous Colloidal Suspensions. *Environmental Science & Technology* 47, 2661–2669. <https://doi.org/10.1021/es304013r>
- Zhao, D., Wang, X., Yang, S., Guo, Z., Sheng, G., 2012. Impact of water quality parameters on the sorption of U(VI) onto hematite. *Journal of Environmental Radioactivity* 103, 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.08.010>
- Zhou, P., Gu, B., 2005. Extraction of Oxidized and Reduced Forms of Uranium from Contaminated Soils: Effects of Carbonate Concentration and pH. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4435–4440. <https://doi.org/10.1021/es0483443>

- Zhou, Q., Maurice, P.A., Cabaniss, S.E., 2001. Size fractionation upon adsorption of fulvic acid on goethite: equilibrium and kinetic studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 803–812. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00536-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00536-6)
- Zielinski, R.A., Meier, A.L., 1988. The association of uranium with organic matter in Holocene peat: An experimental leaching study. *Applied Geochemistry* 3, 631–643. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(88\)90095-9](https://doi.org/10.1016/0883-2927(88)90095-9)
- Zuyi, T., Taiwei, C., Jinzhou, D., XiongXin, D., Yingjie, G., 2000. Effect of fulvic acids on sorption of U(VI), Zn, Yb, I and Se(IV) onto oxides of aluminum, iron and silicon. *Applied Geochemistry* 7.

# Annexes

## Annexe 1 : Fiche site N° 504

**FICHE SITE N° : 504**

MAJ : 27 / 09 / 2010

**Site (abréviation) :** ROPHIN (ROF)  
**Nombre total de chantier (numéros de fiche) :** 3 (504a, 504b et 504c)  
**Nature des chantiers miniers :** Travaux miniers souterrains  
**Période d'exploitation minière:** 1948 à 1954  
**Surface du site :** 2 ha 70 ca

**ACTIVITES ACTUELLES**

/

**SITUATION GEOGRAPHIQUE**

**Département :** Puy-de-Dôme  
**Commune :** Lachaux et Ris  
**Situation :** A 3,4 km au NW de Lachaux.

**SITUATION GEOLOGIQUE**

Granite à gros grain, riche en quartz et pauvre en biotite, tendance alcaline type Bois Noirs. Roches éruptives hercyniennes.  
 La minéralisation est présente dans des zones siliceuses sous forme de chalcopite, autunite et parsonite.

**SITUATION PAYSAGERE ENVIRONNANTE**

Relief vallonné. Paysage environnant constitué de forêts et de prairies.  
 Site localisé à flanc de coteau.

**SENSIBILITE DU SITE ET DES ENVIRONS**

- **habitations :**
- Hameau de Gagnol à 500 m au NW
  - Hameau les Murs du Temple à 700 m au NW
  - Hameau Chez Roffin à 400 m au Sud
  - Hameau de Relier à 900 m au SW

Nombre d'habitants de la commune de Lachaux :  
 296 habitants (13 hab. /km<sup>2</sup>) - (Source INSEE : recensement 2007)  
 Nombre d'habitants de la commune de Ris :  
 740 habitants (46 hab. /km<sup>2</sup>) - (Source INSEE : recensement 2007)

- **élevage, cultures :** Sylviculture

- **Flore et faune :** Sans information

- **zones protégées :** Sur le site :

- Parc Naturel Régional du Livradois-Forez

Dans un rayon de 5 km :

- ZNIEFF de type 1 n°00006226C : Environs de Ris, à 2,3 km au SW et en aval hydraulique
- ZNIEFF de type 1 n°00005108C : les Combes de Mariol, à 2,9 km au NW, hors bassin hydrographique
- Natura 2000 ZSC FR8302005 : Mine de Fluorine de Busset, à 3,7 km au NW, hors bassin hydrographique

- **ouvrages publics :** Route départementale 43 située à 300 m au Nord.

- réseau hydro. :	<i>Bassin versant du Vauziron.</i> Un ruisseau s'écoule à 150 m à l'Ouest du site, se jette dans un premier ruisseau qui se jette dans le ruisseau le Terrasson, puis dans le ruisseau de Vauziron.
<b>SITUATION ADMINISTRATIVE AU NIVEAU LOCAL</b>	
22/10/1929 : Décret octroyant la concession dite « de Lachaux » au profit de M. Thave.	
23/08/1947 : Arrêté ministériel actant la mutation de la concession dite « de Lachaux » au profit du CEA.	
06/10/1978 : Arrêté ministériel actant la renonciation par le CEA de la concession dite « de Lachaux » à compter du 05/11/1978	
30/10/1985 : Arrêté préfectoral n° 4631 prescrivant la surveillance du dépôt de résidus de traitement de minerais d'uranium de Rophin et classant le stockage à la rubrique 385 quinquièmes II 1 de la nomenclature des ICPE	
16/01/2007 : Lettre de COGEMA à la Préfecture du Puy-de-Dôme concernant la modification du classement ICPE des activités du site de Rophin (création de la rubrique 1735 par décret n° 2006-1454 du 24 novembre 2006).	
<b>ICPE (si oui voir fiche ICPE) :</b>	
Oui.	
<b>PLAN D'OCCUPATION DES SOLS (et contraintes éventuelles)</b>	
Servitudes conventionnelles de droit privé au profit de l'Etat portant sur les terrains appartenant à AREVA NC (restrictions des usages du sol) enregistrées à la conservation des Hypothèques le 27/12/1999	
<b>AUTRES ENGAGEMENTS PRIS</b>	
/	
<b>ETAT FONCIER CADASTRAL</b>	
<b>Propriété AREVA :</b>	
Commune de Lachaux, section AB, parcelles : 87, 90, 91 et 93.	
<b>Propriété non AREVA :</b>	
Commune de Lachaux, section AB, parcelles : 67, 79, 88, 92 et 94.	
Commune de Ris, section ZD, parcelles : 17a, 17d et 17e.	
<b>ETUDE D'IMPACT (date, objet)</b>	
/	
<b>REAMENAGEMENT : TRAVAUX ENTREPRIS</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Février - mars 1982 : pose de canalisations, recouvrement des résidus, mise en sécurité des anciens travaux et apports de terre végétale.</li> <li>• 1984 -1985 : nouvel apport de terre, pose de drains, comblement des fossés et plantations</li> <li>• 30/10/1985 : arrêté préfectoral classant le dépôt de résidus en tant qu'ICPE</li> <li>• 2002 : travaux de réaménagement concernant une surface de 10 000 m<sup>2</sup> : <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Démolition des anciens vestiges de l'exploitation (réserve d'eau, transformateur, dalles et différents supports en béton). Stockage des déchets de démolition sur site</li> <li>○ Décapage des zones à radioactivité résiduelle significative</li> <li>○ Installation d'une canalisation raccordée à l'exutoire existant dans le mur de fermeture de l'ancienne galerie</li> <li>○ Reprofilage des terrains</li> <li>○ Mise en place d'une couverture de terre végétale et revégétalisation</li> </ul> </li> <li>• juillet 2010 : mise en place d'une clôture autour du stockage de résidus de traitement et pose de panneaux d'affichage.</li> </ul>	

**REJETS D'EAU**

Lieu : Oui

Station de traitement : Non

- en activité (date d'arrêt) : /

- localisation : /

Produits utilisés : utilisation ; mode d'entreposage ; sécurité ; informations écotoxicologiques:

/

**RESTENT EN PLACE**

Vestige béton de l'ancien treuil transporteur aérien du minerai (téléphérique de 500 m relié au site de l'Etang de Reliez).

Vestiges de l'ancienne digue (retenue d'eau qui servait à l'alimentation de la laverie de Rophin)

**AMENAGEMENT DES PARTIES ENCORE EN ACTIVITE**

/

**MISE EN SECURITE**

2010 : Site entièrement clôturé avec panneaux de signalisation posés.

**INCIDENTS CONNUS A CE JOUR (durant l'activité ou après l'arrêt définitif)**

/

## Annexe 2 : Fiche chantier N° 504a

**FICHE CHANTIER N° : 504a**

MAJ: 27 / 09 / 2010

**Nom du chantier :** TMS ROPHIN  
**Site :** ROPHIN  
**Nature (TMS, MCO, résidus) :** TMS  
**Nombre total de chantier (autre numéro de fiche) :** 3 (504b et 504c)

**EXPLOITATION**

**Période d'exploitation :** 1948 à 1952  
**Méthode exploitation :** /  
**Stot inférieur à 50 m (localisation) :** Oui (N-5, N-10, N- 15, N- 20, N-30)  
**Nbre ouvrages fond-jour :** 9 (1 puits, 4 travers-bancs (TB0, TB0bis, TB1 et TB2), 2 descenderies (D1 et D2) et 2 montages (M1 et M2))  
**Nbre de niveaux (cotes) :** 6 (N-5, N-10, N- 15, N- 20, N-30, N-50)  
**Cote surface (localisation) :** 545,30 m à l'entrée du puits  
**Cote fond de la MCO :** /  
**Fin travaux réaménagement :** 2010  
**Produits à gérer dans le remblayage de la MCO (teneur) :** /  
**Cote eau après réaménagement :** /

**BILAN DE LA PRODUCTION****TMS**

<b>Brut extrait (t) :</b>	
<b>Métrage galeries + descenderie (m):</b>	560
<b>Minerai et pseudo-minerai (t) :</b>	2 000
<b>Teneur minerai (% U) :</b>	0,2
<b>Uranium produit (miner+pseu) (kg) :</b>	400

**OBSERVATIONS DIVERSES :****Visite du 22/07/2010 :****ETAT VISUEL DU SITE :**

Le site présente une végétation relativement dense composée de feuillus et de résineux. Aucun désordre de surface n'a été constaté à l'aplomb des travaux miniers souterrains. Les eaux d'exhaure s'écoulent périodiquement du travers-banc.

**RADIOACTIVITE :**

Secteurs	Valeurs radiométriques (mesurées en chocs/seconde SPPγ)
Milieu naturel	160 – 180
Ensemble de l'emprise des anciens travaux miniers souterrains	160 – 600

**DIVERS :**

Un barrage-réservoir avait été réalisé lors du fonctionnement de la laverie à 2 km en aval du site. Il était alimenté par le ruisseau « le Gourgeat » et le ruisseau « le Terrasson ». Il est constitué d'une digue en béton d'environ 10 m de longueur sur 6 m de hauteur. Il comporte un déversoir en béton de 2 m de large. Ce réservoir est actuellement largement envasé et envahi par une végétation aquatique et semi-aquatique dense.

**OBSERVATIONS DIVERSES (SUITE) :**

Suivi environnemental - arrêté préfectoral n°4631 du 30 octobre 1985 :

- Echantillons d'air :
  - Dosimètre thermoluminescent :
    - Sur site au centre du bassin supérieur
- Echantillon d'eau :
  - Mare en amont du site (ROF PT1)
  - Ecoulement de la zone asséchée (ROF PT2)
  - Sortie du bassin inférieur (ROF PT3)
  - Ruisseau à 300 m en aval du bassin inférieur (ROF PT4)
  - Rejet du travers-banc et du drainage (ROF PT5)
- Plan compteur de l'ensemble du site (une vingtaine de mesures réalisées à l'aide d'un scintillateur portatif)

## Annexe 3 : Fiche chantier N° 504b

**FICHE CHANTIER N° : 504b**

MAJ: 27 / 09 / 2010

**Nom du chantier :** LAVERIES DE ROPHIN  
**Site :** ROPHIN  
**Nature (TMS, MCO, résidus) :** Laveries (traitements de minerais)  
**Nombre total de chantier (autre numéro de fiche) :** 3 (504a et 504c)

**EXPLOITATION**

**Période d'exploitation :** 1948 à 1957  
**Méthode exploitation :** /  
**Stot inférieur à 50 m (localisation) :** /  
**Nbre ouvrages fond-jour :** /  
**Nbre de niveaux (cotes) :** /  
**Cote surface (localisation) :** /  
**Cote fond de la MCO :** /  
**Fin travaux réaménagement :** 2010  
**Produits à gérer dans le remblayage de la MCO (teneur) :** /  
**Cote eau après réaménagement :** /

**BILAN DE LA PRODUCTION**

	Laverie mécanique	Laverie chimique pilote
<b>Brut extrait (t) :</b>	/	
<b>Métrage galeries + descenderie (m) :</b>	/	
<b>Minerai et pseudo-minerai (t) :</b>	Environ 30 000	90
<b>Teneur minerai (% U) :</b>	Environ 0,006	
<b>Uranium produit (miner+pseu) (kg) :</b>		

**OBSERVATIONS DIVERSES :**

La laverie mécanique de Rophin a été construite en 1948 sur le carreau de la mine. Elle avait pour objectif de concentrer les minerais d'uranium issus des travaux miniers locaux avant traitement à l'usine CEA du Bouchet.

Cette laverie a évolué selon les périodes :

- De 1948 à 1949 : laverie composée d'un circuit de traitement gravimétrique du minerai et d'une table à secousses,
- De 1949 à 1951 : ajout d'appareils de concassage, broyage, classification, et de 4 tables à secousses,
- De 1952 à 1957 : ajout d'un circuit de flottation.

A partir de 1955, la laverie permet de réaliser les essais de procédés de préconcentration du minerai issus des Bois-Noirs (Loire).

L'installation, arrêtée en 1957, est démantelée puis réutilisée en partie dans l'usine des Bois-Noirs. Les résidus de traitement de la laverie, soit environ 30 000 t, ont été stockés à proximité de l'usine

La laverie chimique de Rophin a été la première de ce type en France et a fonctionné de juillet à novembre 1950. Ce pilote avait pour objectif de traiter par attaque sous pression au carbonate-bicarbonate de sodium des minerais provenant des concessions de Lachaux et Grury (environ 90 t de minerais au total). Les essais n'ayant pas donné satisfaction, l'installation a été arrêtée seulement 5 mois après sa mise en service.

Restent actuellement en place les vestiges du treuil transporteur aérien qui permettait d'acheminer le minerai du site voisin l'Étang de Relier à l'usine, et des vestiges de l'ancienne digue de la réserve d'eau des laveries, située en aval du site.

**OBSERVATIONS DIVERSES (SUITE):****Visite du 22/07/2010 :****ETAT VISUEL DU SITE :**

Le site présente une végétation relativement dense composée de feuillus et de résineux. Une piste intérieure a été créée et entoure l'ICPE.

Aucun vestige des laveries n'a été repéré.

**RADIOACTIVITE :**

Secteurs	Valeurs radiométriques (mesurées en chocs/seconde SPPy)
Milieu naturel	160 – 180
Partie Ouest (200 m <sup>2</sup> )	2000 – 4900
Reste du site	160 – 600

**DIVERS :**

Un barrage-réservoir avait été réalisé lors du fonctionnement de la laverie à 2 km en aval du site.

Il était alimenté par le ruisseau « le Gourgeat » et le ruisseau « le Terrasson ».

Il est constitué d'une digue en béton d'environ 10 m de longueur sur 6 m de hauteur. Il comporte un déversoir en béton de 2 m de large.

Ce réservoir est actuellement largement envasé et envahi par une végétation aquatique et semi-aquatique dense.

**Suivi environnemental - arrêté préfectoral n°4631 du 30 octobre 1985 :**

- Echantillons d'air :
  - Dosimètre thermoluminescent :
    - Sur site au centre du bassin supérieur
- Echantillon d'eau :
  - Mare en amont du site (ROF PT1)
  - Ecoulement de la zone asséchée (ROF PT2)
  - Sortie du bassin inférieur (ROF PT3)
  - Ruisseau à 300 m en aval du bassin inférieur (ROF PT4)
  - Rejet du travers-banc et du drainage (ROF PT5)
- Plan compteur de l'ensemble du site (une vingtaine de mesures réalisées à l'aide d'un scintillateur portatif)

## Annexe 4 : Fiche chantier N° 504c

**FICHE CHANTIER N° : 504c**

MAJ: 27 / 09 / 2010

**Nom du chantier :** STOCKAGE ROPHIN  
**Site :** ROPHIN  
**Nature (TMS, MCO, résidus) :** Stockage de résidus  
**Nombre total de chantier (autre numéro de fiche) :** 3 (504a et 504b)

**EXPLOITATION**

**Période d'exploitation :** 1947 à 1958  
**Méthode exploitation :** /  
**Stot inférieur à 50 m (localisation) :** /  
**Nbre ouvrages fond-jour :** /  
**Nbre de niveaux (cotes) :** /  
**Cote surface (localisation) :** /  
**Cote fond de la MCO :** /  
**Fin travaux réaménagement :** 2010  
**Produits à gérer dans le remblayage de la MCO (teneur) :** /  
**Cote eau après réaménagement :** /

**BILAN DE LA PRODUCTION**

**Brut extrait (t) :** /  
**Métrage galeries + descenderie (m) :** /  
**Minerai et pseudo-minerai (t) :** /  
**Teneur minerai (% U) :** /  
**Uranium produit (miner+pseu) (kg) :** /

**OBSERVATIONS DIVERSES :**

Le stockage de résidus se situe sur l'ancien carreau de la mine de Rophin. Sont stockés sur le site 30 000 tonnes de résidus de traitement de minerai locaux de la laverie mécanique de Rophin (et dans une moindre mesure de la laverie chimique)  
 → Activité : 0,31 TBq en Ra 226.

**Visite du 22/07/2010 :****ETAT VISUEL DU SITE :**

Le site présente une végétation relativement dense composée de feuillus et de résineux. Une piste intérieure a été créée et entoure l'ICPE.  
 Tout le périmètre de site est clôturé par un grillage de 2 m de hauteur.  
 Des panneaux de signalisation sont posés au niveau des zones d'accès principales.

**RADIOACTIVITE :**

Secteurs	Valeurs radiométriques (mesurées en chocs/seconde SPPy)
Milieu naturel	160 – 180
Partie Nord-Ouest (200 m <sup>2</sup> )	2000 – 4900
Reste du site	180 – 600

**OBSERVATIONS DIVERSES (SUITE):**

**DIVERS :**

Un barrage-réservoir avait été réalisé lors du fonctionnement de la laverie à 2 km en aval du site.

Il était alimenté par le ruisseau « le Gourgeat » et le ruisseau « le Terrasson ».

Il est constitué d'une digue en béton d'environ 10 m de longueur sur 6 m de hauteur. Il comporte un déversoir en béton de 2 m de large.

Le réservoir est actuellement largement envasé et envahi par une végétation aquatique et semi-aquatique dense. Il est à noter que ce réservoir n'est actuellement pas la propriété d'AREVA NC.

**Prélèvements d'échantillons :**

- BAS DEC : Prélèvement d'eau sur un écoulement semblant provenir du stockage.
- BAS DEC SD : Prélèvement de sédiments sur BAS DEC.

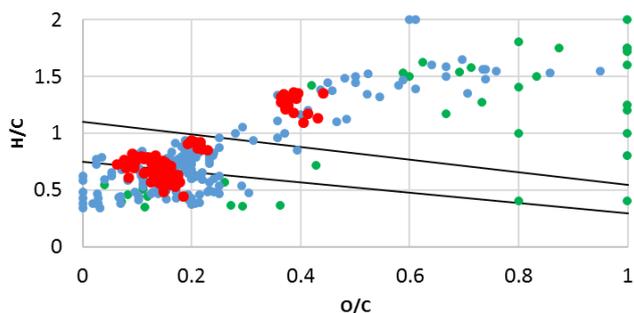
Suivi environnemental - arrêté préfectoral n°4631 du 30 octobre 1985 :

- Echantillons d'air :
  - Dosimètre thermoluminescent :
    - Sur site au centre du bassin supérieur
- Echantillon d'eau :
  - Mare en amont du site (80 ROF PT1)
  - Ecoulement de la zone asséchée (80 ROF PT2)
  - Sortie du bassin inférieur (80 ROF PT3)
  - Ruisseau à 300 m en aval du bassin inférieur (80 ROF PT4)
  - Rejet du travers-banc et du drainage (80 ROF PT5)
- Plan compteur de l'ensemble du site (une vingtaine de mesures réalisées à l'aide d'un scintillateur portatif)

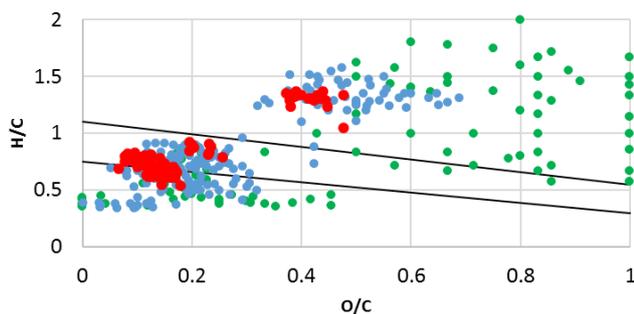
# Annexe 5 : Comparaison des séries CO2 de juin et février des MO extraites de l'échantillon E2 pour un même nombre n de membres

## E2 Février 2018

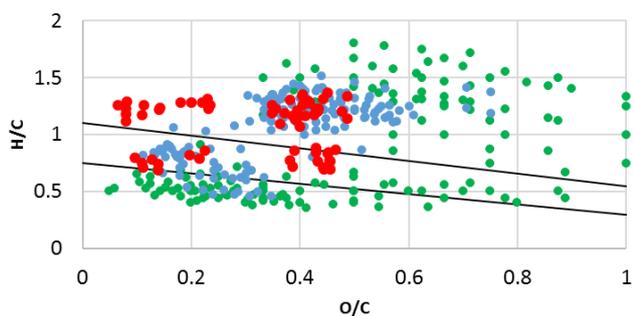
### Composés -CO2 seuls



### Série CO2 - 2 membres

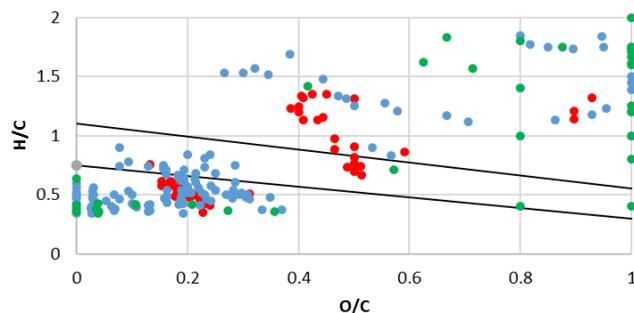


### Série CO2 - 3 membres

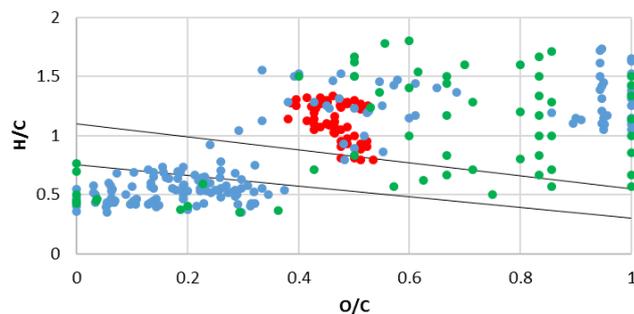


## E2 juin 2018

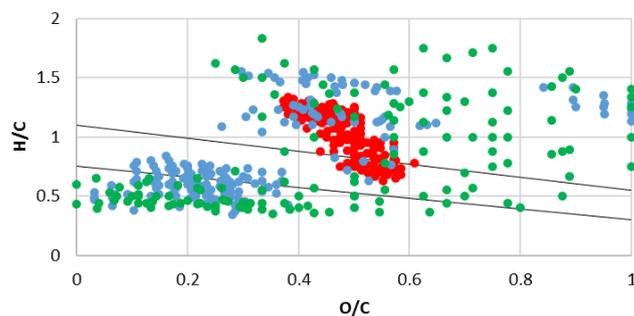
### Composés -CO2 seuls



### Série CO2 - 2 membres



### Série CO2 - 3 membres

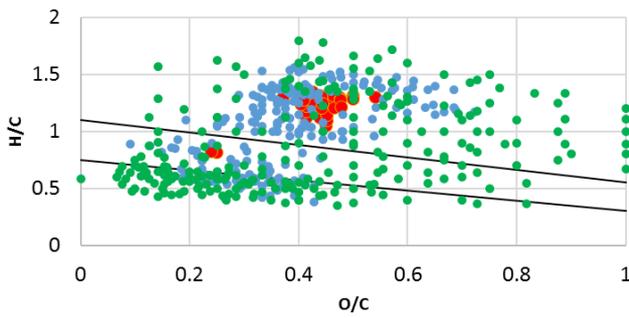


● 120 < m/z < 400    ● 400 < m/z < 800    ● 800 < m/z < 1200

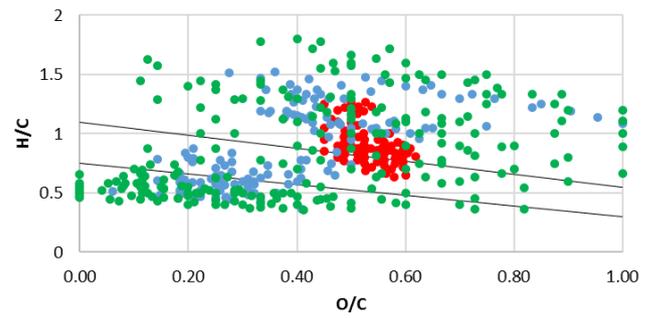
## E2 Février 2018

## E2 juin 2018

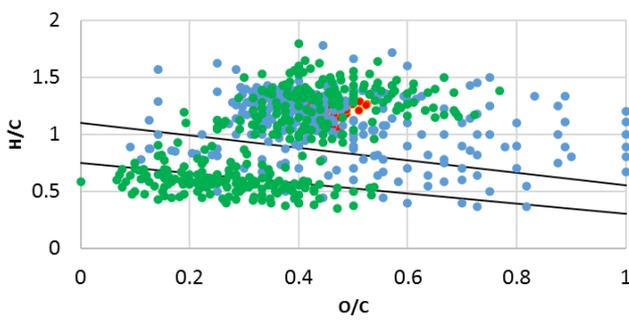
Série CO2 - 4 membres



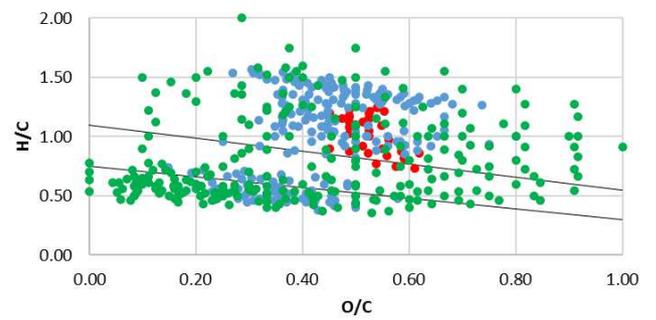
Série CO2 - 4 membres



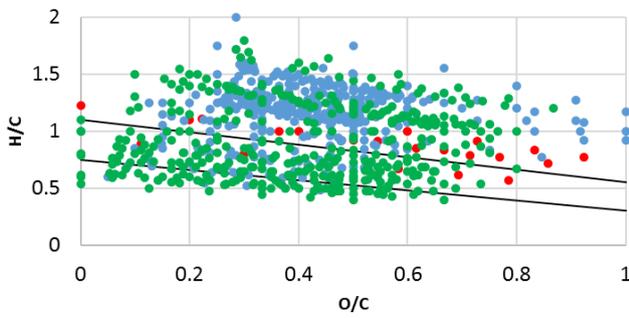
Série CO2 - 5 membres



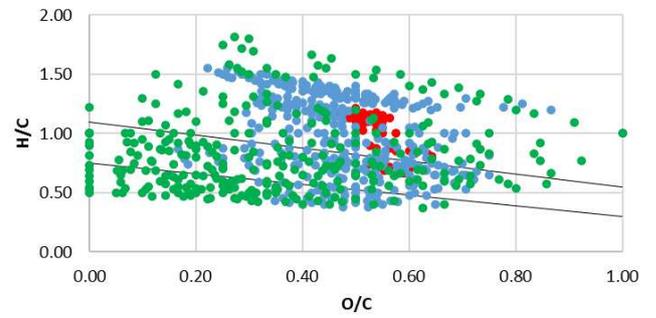
Série CO2 - 5 membres



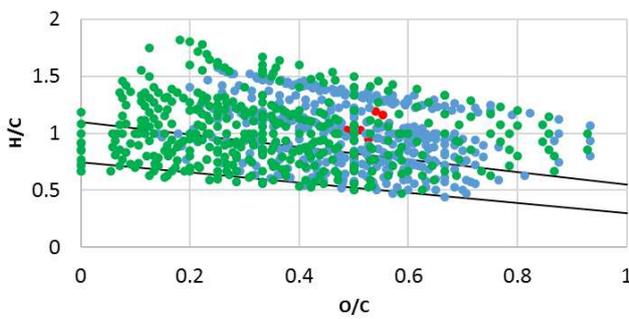
Série CO2 - 6 membres



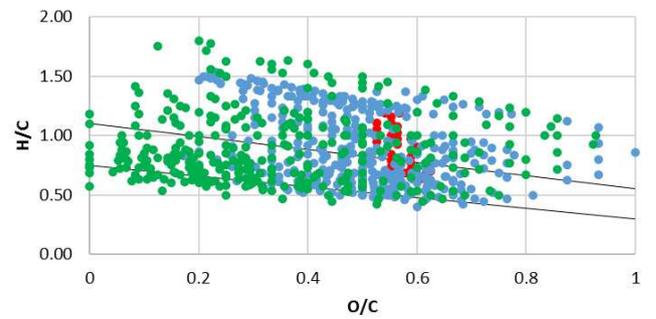
Série CO2 - 6 membres



Série CO2 - 7 membres



Série CO2 - 7 membres

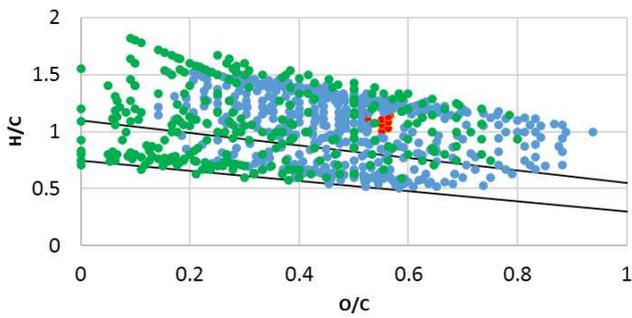


● 120 < m/z < 400    ● 400 < m/z < 800    ● 800 < m/z < 1200

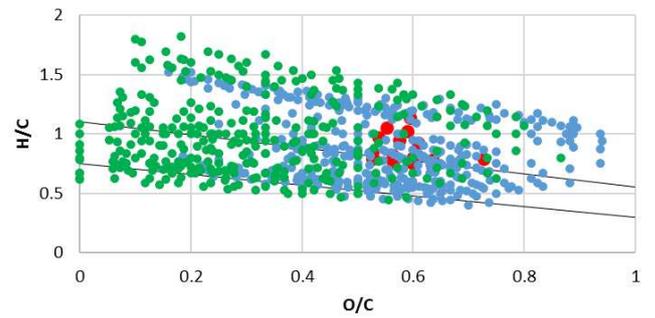
## E2 Février 2018

## E2 juin 2018

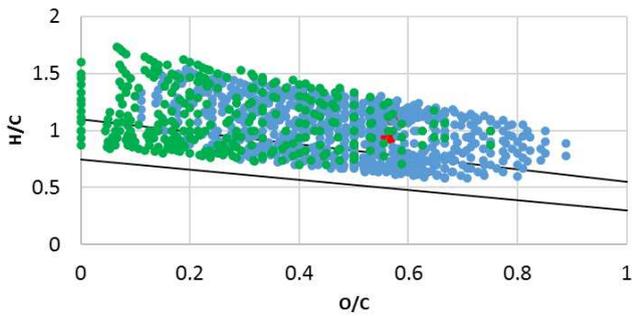
Série CO2 - 8 membres



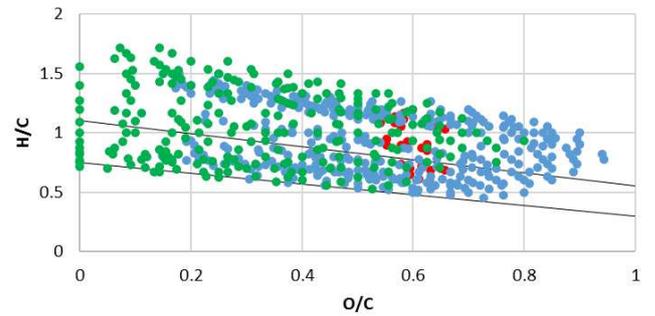
Série CO2 - 8 membres



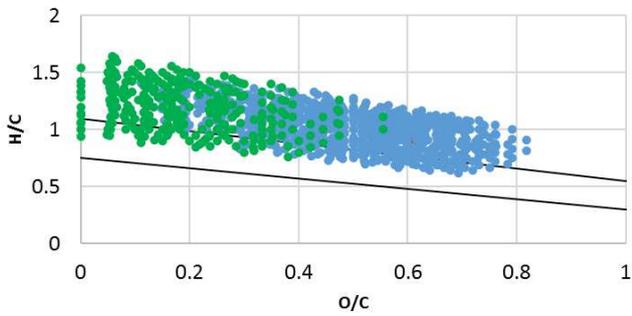
Série CO2 - 9 membres



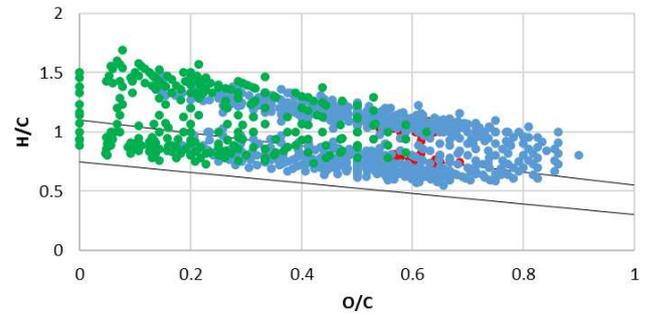
Série CO2 - 9 membres



Série CO2 - 10 membres



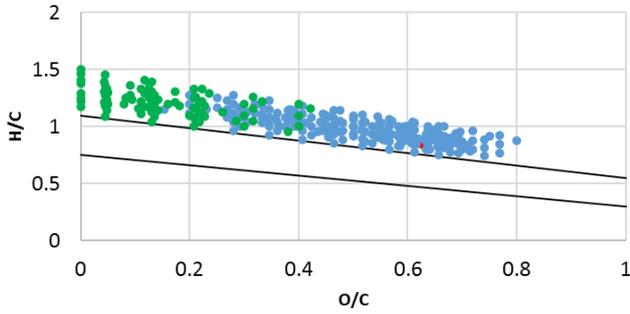
Série CO2 - 10 membres



● 120 < m/z < 400    ● 400 < m/z < 800    ● 800 < m/z < 1200

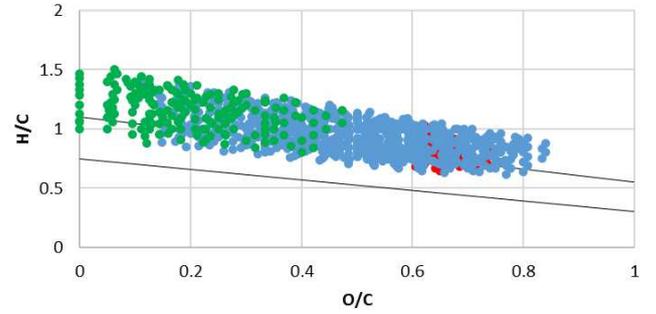
### E2 Février 2018

Série CO2 - 11 membres

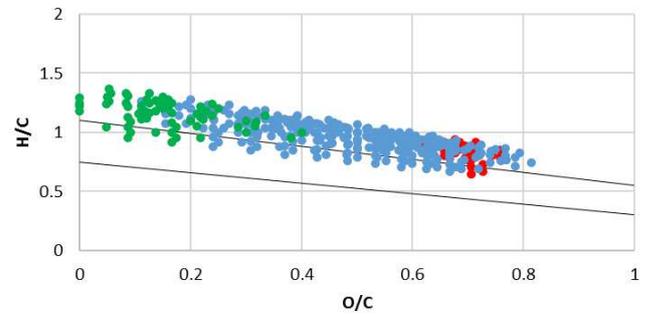


### E2 juin 2018

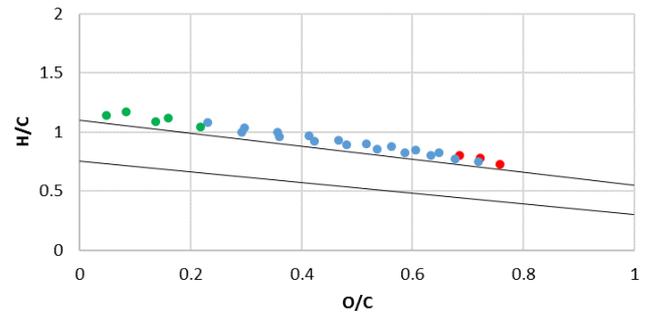
Série CO2 - 11 membres



Série CO2 - 12 membres



Série CO2 - 13 membres

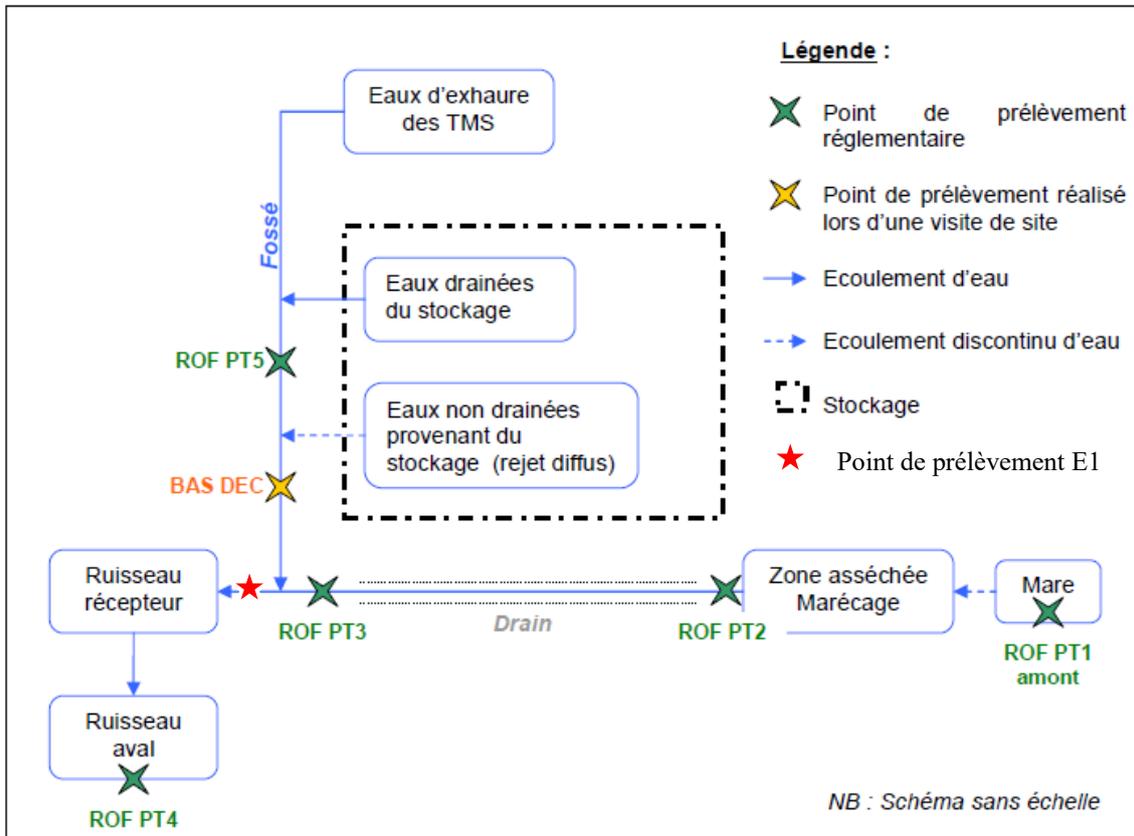


● 120 < m/z < 400    ● 400 < m/z < 800    ● 800 < m/z < 1200

## Annexe 6 : Extrait du BILAN ENVIRONNEMENTAL

### Sites miniers du Puy-de-Dôme

Areva 13/10/2010



Bilan environnemental – Sites miniers du Puy-de-Dôme	13/10/2010	Page : 87/132
Auteur : Nadine HIMEUR	Vérificateur : Christian ANDRES	Version 1.0

# Etude de la spéciation et de la mobilité de l'uranium(VI) dans les eaux naturelles : Effet des matières organiques

## Résumé

La matière organique naturelle (MON) est un des enjeux majeurs des biotopes aquatiques contenant des matières radioactives naturelles (TE-NORM) en raison de sa faculté à se lier aux RN, à ses formes complexes et variées dans les eaux et de sa tendance à favoriser le transport des RN dans l'eau sous forme de complexes aqueux et/ou de pseudo-colloïdes. Cette thèse porte sur le rôle des espèces de la NOM, soit les molécules organiques dissoutes (DOM), les colloïdes organiques (OC) et la matière organique sorbée aux interfaces colloïdales minérales (SOM), dans la spéciation et la mobilité de l'U(VI) en milieu aquatique terrestre. Les études comprennent des analyses spectroscopiques et moléculaires de la MON, ainsi que des analyses microscopiques de diverses fractions de taille colloïdale des eaux. La méthodologie a été appliquée à des eaux de ruisseau collectées au printemps et en hiver (2017-19) dans un petit bassin versant soumis à d'anciennes opérations minières d'U et caractérisé par une zone de stockage de résidus d'usine d'U et une zone humide (Rophin, France).

L'uranium(VI) a montré une dynamique spatiale et saisonnière dans les eaux de Rophin, les concentrations d'U étant plus élevées au printemps qu'en hiver et la zone humide et la zone de stockage étant des sources secondaires d'U. La MON a également montré des variations spatiales et saisonnières dans ses principales composantes (protéique, fulvique, humique) et dans l'identité, les propriétés et la réactivité de ses molécules organiques constitutives. Des analyses approfondies des colloïdes ont révélé que les CO de taille inférieure à 5nm sont les principaux vecteurs de transport de l'U(VI) par les eaux de printemps dans tout le bassin versant. Les ions uranyles forment probablement des espèces métallo-organiques avec les CO, qui impliquent principalement la composante de type humique de la NOM et qui est caractérisée par des molécules modérément oxygénées portant des groupes carboxyles. Ces molécules sont des aromatiques condensés et non condensés dont le rapport atomique O/C est de 0,2-0,5, et des molécules aliphatiques contenant des carboxyles (CCAM) dont les rapports O/C et H/C sont respectivement de 0,1-0,4 et 1-1,6. Près de la zone de stockage et de la zone humide, une fraction significative d'U(VI) est également associée à une fraction de taille colloïdale (200-5nm) caractérisée par la présence de Fe-smectites et de Fe(III)-oxyhydroxydes couverts par une gangue de MON. On s'attend à ce que l'uranium(VI) soit présent sous forme de complexes de surface d'uranyle impliquant des sites de ferrinols présents à la surface des minéraux et/ou de la MOS. La composition et la nature de la MOS est très différente de celle des CO, ce qui suggère des processus distincts de fractionnement de la MOS au niveau moléculaire pendant la formation des CO et la sorption de la MOS. La MOS était en fait constituée de composants de la MON de type humique et fulvique, les molécules sorbées étant les molécules les plus oxygénées parmi les aliphatiques et les aromatiques non condensés (O/C>0,5) et les aromatiques condensés. La sorption préférentielle de ces molécules devrait augmenter la réactivité de surface des colloïdes minéraux vis-à-vis de l'U(VI), car elles portent des fonctionnalités oxygénées multiples. En revanche, les molécules organiques dissoutes présentes dans la fraction de taille <1nm (pauvre en U) constituent principalement la composante protéique des NOM. Par conséquent, cette étude révèle que : (i) le fractionnement des NOM à l'interface entre l'eau et les colloïdes contenant du Fe (argiles et oxydes de fer) et (ii) la formation de colloïdes organiques véritables sont les principaux facteurs de contrôle de la spéciation et de la mobilité de l'uranium(VI) dans les eaux des territoires uranifères.

**Uranium, Spéciation, Complexation, Mobilité, Matière organique naturelle, Fractionnement, Colloïdes, ESI(-)FTMS.**

## Résumé en anglais

Natural organic matter (NOM) is a major issue of aquatic biotopes containing (Technologically Enhanced) Naturally Occurring Radioactive Materials (TE-NORM) owing to its ability to bind RN, its complex and various forms in waters and its tendency to promote transport of RN in water as aqueous complexes and/or pseudo-colloids of RN. We addressed the roles of NOM species, *i.e.*, dissolved organic molecules (DOM), organic colloids (OC) and sorbed organic matter at mineral colloid-interfaces (SOM), on the speciation and mobility of U(VI) in an aquatic medium, by means of complementary analyses of stream waters. Our investigations included spectroscopy and molecular analyses of NOM, and microscopic analyses, of various colloidal size fractions of the waters. The methodology was applied to stream waters collected in spring and winter (2017-19) in a small catchment that was subjected to former U mining operations and that is characterized by a U mill tailings storage area and a wetland (Rophin, France).

Uranium(VI) showed a spatial and seasonal dynamics in Rophin waters, with concentrations of U being higher in spring than winter and the wetland and storage area being secondary sources of U. NOM also showed spatial and seasonal variations in its main components (proteic, fulvic, humic) and in identity, properties, and reactivity of its constitutive organic molecules. Thorough analyses of colloids revealed that OCs of size lower than 5nm are the main vectors of transport of U(VI) by spring waters throughout the catchment. Uranyl ions likely form metalloorganic species with the OCs, which involve mainly a humic-like component of NOM composed by moderately oxygenated molecules carrying carboxyl groups. Namely, these molecules are condensed and non-condensed aromatics of O/C atomic ratio of 0.2-0.5, and carboxyl-containing aliphatic molecules (CCAM) of O/C and H/C ratios of 0.1-0.4 and 1-1.6, respectively. Near storage area and wetland, a significant fraction of U(VI) is also associated with a colloidal size fraction (200-5nm) characterized by presence of Fe-smectites and Fe(III)-oxyhydroxides covered by a gangue of NOM. Uranium(VI) is expected to occur as uranyl surface complexes involving ferrinol sites present at the mineral surfaces and/or SOM. Composition and nature of SOM is quite different to that of OCs, suggesting distinct processes of molecular-level fractionation of NOM during OC formation and NOM sorption. SOM was actually made up of both humic- and fulvic-like components of NOM, with the sorbed molecules being the most highly oxygenated molecules amongst aliphatics and non-condensed aromatics (O/C>0.5) and condensed aromatics. Preferential sorption of these molecules is expected to increase surface reactivity of mineral colloids towards U(VI), as they carry multiple oxygenated functionalities. In contrast, dissolved organic molecules present in the <1nm size fraction (poor in U) constitute mainly the protein-like component of NOM. Hence, this study reveals that: (i) fractionation of NOM at interface between water and Fe-containing colloids (clays and iron oxides) and (ii) formation of true organic colloids are main controls of speciation and mobility of uranium(VI) in waters of uraniferous territories.

**Uranium, Speciation, Complexation, Mobility, Natural organic matter, Fractionation, Colloids, ESI(-)FTMS.**