



**HAL**  
open science

# Évolution à long terme de la spéciation et de la mobilité de l'uranium dans les sédiments et les sols : processus naturels d'enrichissement en uranium dans le bassin versant du Lac Nègre

Pierre Lefebvre

## ► To cite this version:

Pierre Lefebvre. Évolution à long terme de la spéciation et de la mobilité de l'uranium dans les sédiments et les sols : processus naturels d'enrichissement en uranium dans le bassin versant du Lac Nègre. Géochimie. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT : 2021SORUS292 . tel-03680086

**HAL Id: tel-03680086**

**<https://theses.hal.science/tel-03680086v1>**

Submitted on 27 May 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.



**SORBONNE  
UNIVERSITÉ**

**IRSN**  
INSTITUT  
DE RADIOPROTECTION  
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE



## **Sorbonne Université**

Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC)

UMR 7590 CNRS – Sorbonne Université – MNHN – IRD

Ecole Doctorale 398 – Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

Thèse en vue de l'obtention du titre de  
DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ  
Spécialités : Géochimie et Minéralogie

# **Évolution à long terme de la spéciation et de la mobilité de l'uranium dans les sédiments et les sols**

*Processus naturels d'enrichissement en uranium dans le bassin versant du  
lac Nègre*

Présentée et soutenue publiquement par

**Pierre LEFEBVRE**

Le 14 décembre 2021

### Composition du jury :

<b>Laurent Charlet</b> , Professeur, Université Grenoble-Alpes	Rapporteur
<b>Gaël Le Roux</b> , Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
<b>Sophie Ayrault</b> , Directrice de recherche, CEA	Examinatrice
<b>Etienne Balan</b> , Professeur, Sorbonne Université	Examinateur
<b>Guillaume Morin</b> , Directeur de recherche, CNRS	Directeur de thèse
<b>Arnaud Mangeret</b> , Ingénieur-chercheur, IRSN	Co-encadrant
<b>Alkiviadis Gourgiotis</b> , Ingénieur-chercheur, IRSN	Co-encadrant, invité
<b>Pierre Sabatier</b> , Maître de conférences, Univ. Savoie Mont-Blanc	Co-encadrant, invité
<b>Pascale Louvat</b> , Ingénieur de recherche, CNRS	Co-encadrante, invitée





## Résumé

La connaissance du comportement géochimique de l'uranium (U) dans l'environnement est essentielle pour en limiter la propagation dans les milieux contaminés, mais également d'un point de vue fondamental, cet élément étant un marqueur de conditions anoxiques. Ce travail de thèse visait avant tout à déterminer l'évolution potentielle sur plusieurs milliers d'années des phases non-cristallines de U dans les sédiments lacustres naturellement enrichis en U (jusqu'à plus de 1000 µg/g) du lac Nègre, dans le massif du Mercantour (Alpes-Maritimes, France). Dans ces sédiments, l'observation de rapports isotopiques de U ( $\delta^{238}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) constants indique que les sources et modes d'accumulation sont restés similaires pendant 3300 ans, permettant d'évaluer l'impact du vieillissement diagénétique des phases porteuses de U. Grâce à la spectroscopie d'absorption X (XAS) au seuil  $L_3$  de U, il est montré que U est déposé initialement sous forme d'espèces mononucléaires liées à la matière organique, et est rapidement réduit en U(IV). En moins de 700 ans, ces phases sont transformées en polymères de U(IV)-silice, potentiellement jusqu'à former des phases nanocristallines avec une structure locale proche de la coffinite ( $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Cette découverte souligne l'impact de l'abondance de ligands (Si) qui limitent la précipitation de phases cristallines de U. Néanmoins, la transformation décrite ne réduit que faiblement la labilité de l'uranium, dont la mobilité potentielle reste importante même après plusieurs milliers d'années.

Les teneurs considérables en uranium dans les sédiments du lac Nègre ont soulevé de nombreuses questions sur la provenance de U et sur les mécanismes conduisant à de telles accumulations. Une étude paléo-environnementale a permis de déterminer que les flux de U au lac pendant l'Holocène, dépendants des conditions climatiques, sont corrélés aux apports de matière organique terrigène, ce qui suggère que U serait d'abord piégé dans les sols du bassin versant puis transporté vers le lac par érosion. L'investigation des compartiments du bassin (roches, sols, eaux de ruisseaux et du lac) a permis de découvrir que l'uranium provient initialement de fractures dans la roche-mère granitique, d'où U est lessivé sous forme dissoute par les eaux météoriques et transporté vers l'aval. De grandes quantités sont alors piégées dans les sols, en particulier ceux de la zone humide en amont du lac Nègre qui contiennent jusqu'à plus de 5000 µg/g de U. Dans cette zone humide, une étude détaillée couplant de nombreuses techniques démontre que U(VI) y est fixé par complexation sur la matière organique, puis partiellement réduit en U(IV). On trouve ainsi essentiellement des formes mononucléaires de U, mais également des phases polymériques de U(VI), qui résultent potentiellement d'un vieillissement de U après des milliers d'années d'accumulation. Dans ces sols, une accumulation préférentielle de U sur certaines structures biologiques est également mise en évidence. De façon générale, il apparaît que les processus de transport et de dépôt de U dans le bassin versant du lac Nègre sont peu impactés par le redox. Ces travaux de thèse soulignent une nouvelle fois l'importance de la matière organique dans le cycle de l'uranium et montrent l'existence de mécanismes de vieillissement des phases porteuses de U à basse température.



## Abstract

Understanding the geochemical behavior of uranium (U) in the environment is crucial for the limitation of U dissemination in contaminated systems, but also from a fundamental perspective as this element is a proxy of anoxic conditions. The primary objective of this thesis was to determine the potential evolution of noncrystalline U phases over thousand years in naturally U-rich lacustrine sediments (up to more than 1000  $\mu\text{g/g}$ ) from Lake Nègre, in the Mercantour-Argentera Massif (South-East France). Constant U isotopic ratios ( $\delta^{238}\text{U}$  and  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ) were observed in these sediments, indicating that U sources and accumulation processes remained similar for 3300 years, allowing us to assess the sole impact of diagenetic aging on U-bearing phases. Using U  $L_3$ -edge X-ray absorption spectroscopy (XAS), we showed that U was first deposited as organic-bound mononuclear species and was readily reduced to U(IV). In less than 700 years, these species transformed into U(IV)-silica polymers that might have partially converted to nanocrystalline phases with a local structure close to that of coffinite ( $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). This finding highlights the role of ligand (Si) abundance in limiting the precipitation of U crystalline phases. However, the described transformation only slightly reduces the lability of uranium which potential mobility remains significant even after several thousand years.

The exceptional uranium content of Lake Nègre sediments raised numerous questions about the origin of U and the mechanisms responsible for such U accumulation. In a paleo-environmental study, we showed that U fluxes to the lake over the Holocene are correlated to terrigenous organic matter inputs, suggesting that U is first scavenged in soils of the watershed and then transported to the lake through erosion. We analyzed a series of rocks, soils, creek and lake water samples to show that U originates from fractures in the granitic bedrock, from which U is leached and transported downstream in dissolved forms by meteoric waters. High amounts of U are subsequently scavenged in the soils, especially in the wetland upstream of Lake Nègre where U concentrations can reach more than 5000  $\mu\text{g/g}$ . This wetland was investigated in detail by means of numerous techniques, allowing us to demonstrate that U(VI) is trapped through complexation by organic matter, then partially reduced to U(IV). U is thus mainly present in mononuclear species but also in polymeric U(VI) phases which may potentially result from U aging after thousand years of accumulation. In these wetland soils, we also identified preferential U accumulation in biological structures. Overall, it appears that redox processes only have a minor impact on U transport and deposition processes in the Lake Nègre watershed. The results of this thesis emphasize the importance of organic matter in the uranium cycle and unveil low-temperature aging mechanisms of U-bearing phases.



# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre I - État de l'art</b> .....	5
<b>I - A. Uranium et déchets radioactifs</b> .....	7
<b>I - B. Spéciation environnementale de l'uranium</b> .....	8
I - B.1. Généralités.....	8
I - B.2. Formes de l'uranium dans les sédiments et dans les zones humides.....	10
I - B.2.i) <i>Accumulation et spéciation de l'uranium dans les sédiments</i> .....	10
I - B.2.ii) <i>Spéciation de l'uranium dans les zones humides</i> .....	12
I - B.2.iii) <i>Spéciation de l'uranium dans des sédiments alluviaux contaminés</i> .....	13
I - B.3. Bioremédiation des sites contaminés.....	14
I - B.4. Stabilité des phases non-cristallines de U(IV).....	15
<b>I - C. Les systèmes isotopiques comme traceurs des sources et des conditions de dépôt de l'uranium</b> .....	18
I - C.1. Le rapport U/Th, traceur de l'uranium détritique .....	18
I - C.2. Le rapport d'activité ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ), marqueur de l'érosion chimique des minéraux uranifères .....	19
I - C.3. Le système isotopique $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ , témoin des réactions chimiques impliquant l'uranium .....	20
<b>Chapitre II - Site d'étude et méthodes analytiques</b> .....	27
<b>II - A. Site d'étude et échantillonnages</b> .....	29
II - A.1. Le bassin versant du lac Nègre .....	29
II - A.2. Missions de prélèvement .....	32
II - A.2.i) <i>Mission de septembre 2018</i> .....	32
II - A.2.ii) <i>Mission de septembre 2019</i> .....	41
II - A.2.iii) <i>Mission de septembre 2020</i> .....	45
II - A.2.iv) <i>Mission de septembre 2021</i> .....	50
<b>II - B. Méthodes analytiques</b> .....	53
II - B.1. Caractérisation des sédiments .....	53
II - B.1.i) <i>Mesures physiques</i> .....	53
II - B.1.ii) <i>Datation</i> .....	54
II - B.1.iii) <i>Diffraction des Rayons X (DRX)</i> .....	56
II - B.1.iv) <i>Microscopie Electronique à Balayage (MEB)</i> .....	56
II - B.1.v) <i>Microscopie Electronique en Transmission (MET)</i> .....	57

II - B.2. Analyses chimiques .....	58
II - B.2.i) Mesures chimiques à haute résolution spatiale.....	58
II - B.2.ii) Mesure des radionucléides par spectrométrie gamma.....	58
II - B.2.iii) Analyse des anions par chromatographie ionique .....	59
II - B.2.iv) Caractérisation de la matière organique .....	59
II - B.2.v) Minéralisation d'échantillons solides.....	60
II - B.2.vi) Analyses des concentrations par spectrométrie optique et de masse .....	60
II - B.3. Analyses isotopiques .....	61
II - B.3.i) Spiking et séparation sur colonne .....	61
II - B.3.ii) Mesure des rapports isotopiques.....	62
II - B.3.iii) Traitement des données isotopiques.....	64
II - B.4. Extractions de l'uranium non-cristallin au bicarbonate 1 M .....	67
II - B.5. Spectroscopie d'absorption des rayons X.....	69
II - B.5.i) Temps de faisceau et choix des échantillons .....	69
II - B.5.ii) Acquisition des données XAS .....	71
II - B.5.iii) Extraction des données XAS.....	71
II - B.5.iv) Traitement des spectres XANES .....	72
II - B.5.v) Traitement des spectres EXAFS.....	74
II - B.5.vi) Effet de la vitesse de séchage sur l'état d'oxydation de U .....	77
II - B.6. Traitement statistique des données .....	78
II - B.6.i) Calcul des incertitudes .....	78
II - B.6.ii) Evaluation des corrélations .....	79

## **Chapitre III - Evolution de la spéciation de l'uranium dans les sédiments du lac Nègre sur 3300 ans..... 81**

<b>III - A. Intérêt et résumé de l'étude.....</b>	<b>83</b>
<b>III - B. Article "Diagenetic formation of uranium-silica polymers in lake sediments over 3,300 years" .....</b>	<b>85</b>
Abstract .....	86
<b>Introduction.....</b>	<b>88</b>
<b>Results and Discussion.....</b>	<b>89</b>
A unique naturally U-enriched system.....	89
Assessing U sources and depositional processes .....	91
Evolution of uranium speciation in the sediments .....	92
<b>Materials and Methods.....</b>	<b>99</b>
<b>Supplementary Information Appendix.....</b>	<b>105</b>
Extended Materials and Methods.....	108
Study site and sampling.....	108
Geochronology.....	110
X-Ray Diffraction.....	113
SEM-EDXS data acquisition and analysis .....	113

<i>STEM data acquisition and analysis</i> .....	113
<i>Chemical analyses</i> .....	113
<i>Isotopic analyses</i> .....	114
<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i> .....	116
<i>Bicarbonate extractions</i> .....	118
<b>Additional Information</b> .....	120
<i>Mineralogical composition of the sediments</i> .....	120
<i>Relationship between sedimentary U and Total Organic Carbon (TOC)</i> .....	123
<i>Size repartition of U species in Lake Nègre inlet water</i> .....	123
<i>Estimation of the detrital U fraction</i> .....	124
<i>Repartition of U in sediments investigated by STEM</i> .....	125
<i>XAS U L<sub>3</sub>-edge data for all NEG18-07 samples</i> .....	131
<i>U and Si concentrations in pore waters</i> .....	141
<i>Determining non-crystalline and crystalline U fractions</i> .....	143
<b>Dataset S1</b> .....	146
<b>III - C. Données additionnelles de spectroscopie d'absorption des rayons X</b> .....	149
III - C.1. Sédiment ancien oxydé à l'air libre .....	149
III - C.2. Résidu d'extraction au bicarbonate d'un échantillon de sédiment .....	151
III - C.3. État d'oxydation et spéciation du fer dans les sédiments du lac .....	153

## **Chapitre IV - Variations des flux d'uranium vers le lac Nègre au cours de l'Holocène**..... 157

<b>IV - A. Intérêt et résumé de l'étude</b> .....	159
<b>IV - B. Article "Climate-driven fluxes of organic-bound uranium to an alpine lake over the Holocene"</b> .....	161
Abstract.....	163
<b>1 Introduction</b> .....	164
<b>2 Materials and Methods</b> .....	167
2.1 Study site .....	167
2.2 Sampling and lithology.....	168
2.3 Geochronology .....	168
2.4 Chemical characterization .....	169
2.5 Isotopic measurements.....	171
<b>3 Results and Discussion</b> .....	172
3.1 Geochronology .....	172
3.2 Weathering and erosion fluctuations over the Holocene .....	173
3.2.1 <i>Physical erosion fluxes indicated by terrigenous inputs</i> .....	173
3.2.2 <i>Characterization of the terrigenous inputs</i> .....	174
3.3 Reconstructing past contributions of land-derived and autochthonous organic matter ..	176
3.3.1 <i>Variations of bulk sedimentary OM inputs</i> .....	177
3.3.2 <i>Contributions of autochthonous and terrigenous OM sources</i> .....	178



3.3.3 Responses of the lake watershed to climate changes over the Holocene .....	182
3.4 Fluctuations of OM-bound uranium inputs to Lake Nègre over the Holocene .....	183
3.4.1 Assessment of U sources, transport and deposition in the sediments .....	183
3.4.2 Variations in U fluxes to the sediments .....	185
3.4.3 Organic matter controls on U supply and deposition in the sediments .....	187
3.4.4 A transitory period in U association to OM before 7 kyr BP .....	189
<b>4 Environmental implications</b> .....	190
<b>Supporting Information</b> .....	193
Depth correction for core NEG18-05 following accidental drying .....	196
Mixing model to determine contributions of OM sources .....	201
<b>Supplementary Dataset</b> .....	210
<b>IV - C. Données additionnelles de caractérisation de la matière organique</b> .....	214

## **Chapitre V - Mécanismes d'accumulation de l'uranium dans les sols de la zone humide en amont du lac Nègre**..... 215

<b>V - A. Intérêt et résumé de l'étude</b> .....	217
<b>V - B. Article "Uranium(VI) sorption and long-term evolution in a pristine alpine wetland"</b> .....	219
Abstract .....	220
<b>1. Introduction</b> .....	221
<b>2. Materials and Methods</b> .....	223
2.1. Study site and sampling .....	223
2.1.1. Soil cores sampling .....	223
2.1.2. Stream waters sampling .....	223
2.2. Chemical and mineralogical analyses .....	225
2.2.1. Chemical and radiochemical analyses .....	225
2.2.2. Mineralogical observations and analyses .....	226
2.3. Isotopic analyses .....	226
2.4. Bicarbonate extractions .....	227
2.5. X-Ray Absorption Spectroscopy .....	227
2.5.1. Bulk U L <sub>3</sub> -edge XANES and EXAFS analysis .....	227
2.5.2. Micro-XRF and U L <sub>3</sub> -edge micro-XANES analysis .....	229
2.5.3. Bulk U M <sub>4</sub> -edge XANES analysis .....	230
2.5.4. Bulk Fe K-edge XANES and EXAFS analysis .....	231
<b>3. Results</b> .....	233
3.1. Bulk mineralogical and chemical content of the soil cores .....	233
3.1.1. General geochemical and mineralogical description .....	233
3.1.2. Fe oxidation state and speciation .....	234
3.1.3. Uranium content .....	235
3.2. Radioactive disequilibria in the <sup>238</sup> U decay chain .....	235
3.3. Uranium isotopic ratios δ <sup>238</sup> U in soil cores .....	238
3.4. Chemical and isotopic composition of the stream waters .....	238
3.4.1. Physicochemical parameters .....	238

3.4.2. Uranium partition in particulate, colloidal and dissolved fractions .....	238
3.4.3. Uranium isotopic composition of the water samples .....	239
3.5. Uranium distribution, redox and speciation in the soil samples .....	240
3.5.1. Identification of U-bearing phases by SEM, EPMA and micro-XRF mapping ....	240
3.5.2. Bulk and micro-scale U redox state determined by ( $\mu$ -)XANES.....	243
3.5.3. Bulk U speciation determined by EXAFS .....	244
3.6. Bicarbonate extraction of noncrystalline U.....	247
<b>4. Discussion</b> .....	249
4.1. Biogeochemical characterization of the wetland soils .....	249
4.1.1. Environmental and redox conditions of the wetland soils.....	249
4.1.2. Characterization of the soil organic matter .....	249
4.2. Uranium supply to the wetland .....	250
4.3. Modes of authigenic U accumulation .....	251
4.3.1. Sorption on organic matter governs U accumulation .....	251
4.3.2. Implications for U redox processes .....	252
4.4. Uranium mobility in the wetland soils .....	253
4.4.1. Mechanisms of U mobility.....	253
4.4.2. Age constraints on U accumulation .....	254
<b>5. Conclusions</b> .....	257
<b>Supplementary Material</b> .....	261
Soil cores sampling.....	262
Beam-damage kinetics .....	263
Measurements of physico-chemical parameters in waters at the cores sampling locations .....	265
X-ray diffraction patterns .....	266
Organic matter characterization .....	266
Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy .....	267
Uranium isotopic ratios of the soil samples .....	269
EPMA micro-analysis of soil particles .....	269
Fitting of micro-XANES spectra.....	270
Fitting of bulk XANES spectra.....	272
Comparison of bulk and merged micro-XANES spectra of sample C1 18-20 cm .....	273
Shell-by-shell fitting of bulk EXAFS spectra of soil samples.....	274
Bicarbonate extractions.....	280
Uranium decay chain disequilibria .....	281
<b>Supplementary Dataset</b> .....	283
<b>V - C. Experimental bias during 1 M bicarbonate extractions</b> .....	290
V - C.1. Results.....	290
V - C.1.i) Uranium isotopic compositions .....	290
V - C.1.ii) Microscopic investigation of the residual U fraction .....	291
V - C.1.iii) Oxidation state of the residual U fraction .....	292
V - C.2. Discussion.....	293
V - C.2.i) Bicarbonate extraction biased by the precipitation of calcium carbonate? ....	293
V - C.2.ii) Mechanism of U incorporation into Ca-carbonates.....	293

## Chapitre VI - Cycle de l'uranium dans le bassin versant du lac Nègre 297

<b>VI - A. Intérêt et résumé de l'étude</b> .....	299
<b>VI - B. Article "The uranium cycle in a mountainous lake watershed (Lake Nègre, Southern Alps, France)"</b> .....	301
Abstract .....	302
<b>1. Introduction</b> .....	303
<b>2. Materials and Methods</b> .....	304
2.1. Study site and sampling.....	304
2.1.1. <i>The Lake Nègre watershed</i> .....	304
2.1.2. <i>Sampling</i> .....	305
2.2. Chemical analyses .....	308
2.2.1. <i>Organic matter characterization</i> .....	308
2.2.2. <i>Gamma spectrometry</i> .....	308
2.2.3. <i>Analysis of elemental concentrations</i> .....	309
2.2.4. <i>Isotopic measurements</i> .....	309
2.2.5. <i>Electron microscopy</i> .....	310
<b>3. Results and Discussion</b> .....	311
3.1. Uranium sources and preferential pathways.....	311
3.1.1. <i>Uranium source rock</i> .....	311
3.1.2. <i>Geographical distribution of U accumulation in the watershed</i> .....	314
3.2. Uranium transport and accumulation in soils of the watershed.....	315
3.2.1. <i>Uranium transport in stream waters</i> .....	315
3.2.2. <i>Uranium scavenging through complexation by soil organic matter</i> .....	316
3.2.3. <i>Organic matter in soils and sediments</i> .....	316
3.3. Uranium transport to the lake .....	318
3.4. Uranium export from the lake water.....	320
<b>4. Conclusions</b> .....	321
<b>Supporting Information</b> .....	323
<b>Supplementary Dataset</b> .....	330

## Chapitre VII - Perspectives – Caractérisation de structures biologiques accumulatrices d'uranium..... 337

<b>VII - A. Observations microscopiques pour l'identification des structures</b> .....	339
<b>VII - B. Composition chimique des capsules</b> .....	345
<b>VII - C. Etat d'oxydation et mobilité de l'uranium dans les parois des capsules d'oocytes</b> .....	346
VII - C.1. Etat d'oxydation de l'uranium dans les parois.....	347
VII - C.2. Effet de l'extraction au bicarbonate 1 M .....	351
VII - C.3. Capsules pauvres en uranium dans les sédiments lacustres.....	351
<b>VII - D. Modes potentiels d'accumulation de l'uranium, implications et expériences envisagées</b> .....	352

<b>Chapitre VIII - Conclusions générales et perspectives.....</b>	<b>355</b>
<b>VIII - A. Conclusions générales.....</b>	<b>357</b>
<b>VIII - B. Perspectives .....</b>	<b>362</b>
VIII - B.1. Spéciation de l'uranium dans les sédiments .....	362
<i>VIII - B.1.i) Vieillessement des phases porteuses d'uranium .....</i>	<i>362</i>
<i>VIII - B.1.ii) Mobilité de l'uranium avant et après vieillissement.....</i>	<i>363</i>
VIII - B.2. Mécanismes moléculaires de mobilité de l'uranium dans les sols de la zone humide .....	365
VIII - B.3. Limitations de l'extraction au bicarbonate 1 M de l'uranium non-cristallin .....	365
VIII - B.4. Approfondissement du cycle de l'uranium dans le bassin versant .....	366
<i>VIII - B.4.i) Identification de la source d'uranium originelle .....</i>	<i>366</i>
<i>VIII - B.4.ii) Quantification des flux et réservoirs d'uranium .....</i>	<i>367</i>
<i>VIII - B.4.iii) Comportement de l'uranium dans la colonne d'eau du lac.....</i>	<i>367</i>
<i>VIII - B.4.iv) Mécanismes potentiels de bio-accumulation de l'uranium .....</i>	<i>368</i>
<i>VIII - B.4.v) Sources de matière organique .....</i>	<i>368</i>
 <b>Références bibliographiques .....</b>	 <b>369</b>



# Liste des publications et communications relatives à cette thèse

## Publications

**Lefebvre, P.**; Gourgiotis, A.; Mangeret, A.; Sabatier, P.; Le Pape, P.; Diez, O.; Louvat, P.; Menguy, N.; Merrot, P.; Baya, C.; Zebracki, M.; Blanchart, P.; Malet, E.; Jézéquel, D.; Reyss, J.-L.; Bargar, J. R.; Gaillardet, J.; Cazala, C.; Morin, G. Diagenetic Formation of Uranium-Silica Polymers in Lake Sediments over 3,300 Years. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2021**, *118* (4). <https://doi.org/10.1073/pnas.2021844118>

**Lefebvre, P.**; Sabatier, P.; Mangeret, A.; Gourgiotis, A.; Le Pape, P.; Develle, A.-L.; Louvat, P.; Diez, O.; Reyss, J.-L.; Gaillardet, J.; Cazala, C.; Morin, G. Climate-Driven Fluxes of Organic-Bound Uranium to an Alpine Lake over the Holocene. *Sci. Total Environ.* **2021**, *783*, 146878. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146878>

## Présentations en congrès

**Lefebvre, P.**; Gourgiotis, A.; Mangeret, A.; Le Pape, P.; Diez, O.; Sabatier, P.; Louvat, P.; Merrot, P.; Baya, C.; Zebracki, M.; Malet, E.; Jézéquel, D.; Reyss, J.-L.; Bargar, J.; Gaillardet, J.; Cazala, C.; Morin, G. Pluri-Millennial Evolution of Uranium Speciation in Lacustrine Sediments. *EGU General Assembly 2020, Online, 4–8 May 2020*, EGU2020-19811, <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu2020-19811>, 2020.

**Lefebvre, P.**; Gourgiotis, A.; Mangeret, A.; Sabatier, P.; Le Pape, P.; Diez, O.; Louvat, P.; Menguy, N.; Merrot, P.; Baya, C.; Zebracki, M.; Blanchart, P.; Malet, E.; Jézéquel, D.; Reyss, J.-L.; Bargar, J. R.; Gaillardet, J.; Cazala, C.; Morin, G. Evolution of noncrystalline uranium in lake sediments over 3,300 years. *Goldschmidt 2021 Conference*.

**Lefebvre, P.**; Sabatier, P.; Mangeret, A.; Gourgiotis, A.; Le Pape, P.; Develle, A.-L.; Louvat, P.; Diez, O.; Reyss, J.-L.; Gaillardet, J.; Cazala, C.; Morin, G. Controls of climate and organic matter on uranium fluxes to lake sediments over the Holocene. *Goldschmidt 2021 Conference*.

## Autres communications

**SSRL Science Highlights**: “Long-term Evolution of Noncrystalline Uranium in Lake Sediments”, June 30, 2021. <https://www-ssrl.slac.stanford.edu/content/science/highlight/2021-06-30/long-term-evolution-noncrystalline-uranium-lake-sediments>

**Actualités scientifiques de l'IRSN**: « Comprendre le comportement de l'uranium sédimentaire naturel pour mieux évaluer la gestion des rejets d'origines humaines », 4 mai 2021. [https://www.irsn.fr/FR/Larecherche/Actualites\\_Agenda/Actualites/Pages/2021-04-29-comportement-uranium-sedimentaire-gestion-rejets-origines-humaines.aspx](https://www.irsn.fr/FR/Larecherche/Actualites_Agenda/Actualites/Pages/2021-04-29-comportement-uranium-sedimentaire-gestion-rejets-origines-humaines.aspx)



## Introduction

Découvert à la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle, l'uranium (U) est l'élément chimique naturel le plus lourd de la classification périodique. Il est présent à l'état de traces dans la croûte terrestre, à une concentration moyenne estimée à 2,7 µg/g (Rudnick and Gao, 2003), et possède trois isotopes à l'état naturel : l'isotope majoritaire <sup>238</sup>U (99,27 %) et en plus faibles proportions <sup>235</sup>U (0,72 %) et <sup>234</sup>U (0,0055 %). En raison du grand nombre de nucléons qui rendent leurs noyaux instables, ces isotopes sont tous radioactifs. L'isotope 235 présente la particularité d'être fissile, c'est-à-dire d'être capable de se scinder en deux (fission nucléaire), processus qui libère de grandes quantités d'énergie et en fait un combustible de choix pour la production d'énergie nucléaire.

Le cycle du combustible nucléaire français, de l'amont (extraction minière) à l'aval (gestion des combustibles usés), conduit à la production de déchets radioactifs dont le volume est dominé par les déchets de faible (FA) et très faible activité (TFA) dont l'activité à long terme sera largement liée à l'uranium et ses descendants, du fait de la longue demi-vie de ce radionucléide (IAEA, 2004; ASN, 2016). La saturation du centre de stockage de TFA est attendue pour 2030, ce qui conduit à s'interroger sur les alternatives aux modes de stockage actuels et à leur gestion à long terme. La présence de couvertures sur les déchets radioactifs (lames d'eau, sols revégétalisés), peut conduire à limiter la diffusion de l'oxygène dans les stockages et ainsi favoriser la création de conditions anoxiques (Papanicolaou et al., 2010), communément considérées comme favorables à l'immobilisation de l'uranium. L'uranium possède en effet deux états d'oxydation principaux dans les environnements de surface : U(VI) qui forme des espèces solubles et donc mobiles, et U(IV) qui forme des espèces moins solubles souvent incorporées dans des phases solides (Langmuir, 1978; Maher et al., 2013). Cette propriété est également exploitée à travers une technique de décontamination des aquifères souterrains : la bio-remédiation *in situ*, qui consiste à stimuler l'activité microbienne réductrice d'uranium pour l'immobiliser en phase solide (Newsome et al., 2014). Cependant, la mobilité à long terme de l'uranium en milieu réducteur reste très difficile à prédire, du fait de la diversité des formes chimiques de U(IV) et du manque de données thermodynamiques afférentes, notamment concernant les formes non cristallines (par exemple Cerrato et al., 2013).

Par ailleurs, la solubilité de l'uranium étant fortement dépendante de son état d'oxydation, l'accumulation d'uranium dans les sédiments est souvent utilisée comme un marqueur d'épisodes de paléo-anoxie dans les milieux marins (e.g. Barnes and Cochran, 1991; Brennecka et al., 2011a) et lacustres (Whitlock et al., 2012). En outre, la réduction de l'uranium suivie de sa précipitation à basse température conduit à un fractionnement isotopique (système <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U) qui est utilisé pour reconstruire plus précisément les variations de l'oxygénation du milieu (Lau et al., 2019). Néanmoins, les conditions physico-chimiques (redox, présence de ligands carbonatés ou



phosphatés par exemple) et biologiques (bactéries réduisant l'uranium) lors du dépôt font varier la nature des minéraux formés (spéciation) et leur signature isotopique (Stylo et al., 2015a; Brown et al., 2018). On peut alors questionner le fait que les phases porteuses d'uranium d'origine microbienne, qui sont souvent non cristallines (Bernier-Latmani et al., 2010; Chakraborty et al., 2010; Boyanov et al., 2011; Alessi et al., 2014a; Brookshaw et al., 2015; Stylo et al., 2015b), pourraient recristalliser lors de la diagenèse et conduire à une modification de la signature isotopique initiale.

Jusqu'à récemment, les formes chimiques réduites de l'uranium U(IV), comme l'uraninite  $UO_2$ , étaient considérées comme bien moins mobiles que les formes oxydées, comme l'ion uranyle  $UO_2^{2+}$ . Cependant, de récents travaux ont mis en évidence l'existence de formes chimiques de U(IV) mobiles (sous forme colloïdale) en conditions réductrices, dans des sols hydromorphes et des tourbes (Wang et al., 2013). Plus généralement, alors qu'il était admis que U(IV) formait des minéraux peu solubles comme  $UO_2$ , de nombreux travaux de cette dernière décennie ont documenté l'importance environnementale des phases de U(IV) non-cristallines, associées à la matière organique ou aux surfaces minérales dans des sols ou des sédiments alluviaux contaminés (Regenspurg et al., 2010; Wang et al., 2013, 2014; Mikutta et al., 2016; Noël et al., 2017a, 2019; Bone et al., 2017a, 2020; Stetten et al., 2018a; Fuller et al., 2020). Ces phases ont également été identifiées dans les sédiments du lac de Saint-Clément (Allier, France), situé en aval d'un ancien site minier (Morin et al., 2016; Stetten et al., 2018b). Ces espèces chimiques de U(IV) sont dites monomériques ou mononucléaires, car les ions  $U^{4+}$  sont complexés par des ligands carboxylates, silicates ou phosphates. Enfin, les phases de U(IV) non-cristallines sont considérées comme fortement sensibles à la réoxydation en U(VI) par des oxydants naturels comme l'oxygène ou les nitrates (Gu et al., 2005; Moon et al., 2007, 2009). Des travaux menés sur les sédiments du lac de Saint-Clément montrent que, même en conditions anoxiques et en absence de nitrates, ces formes mononucléaires de U(IV) peuvent être oxydées en complexes tri-carbonatés d'uranyle en présence d'un excès de carbonates (Seder-Colomina et al., 2018).

Malgré l'intérêt récent porté à la réactivité de ces espèces, la connaissance de la stabilité de ces phases de U(IV) monomérique reste très limitée, en particulier sur le long terme. Seules quelques études montrent que, d'une part, ces espèces seraient stables à des échelles d'un an dans des sédiments incubés en laboratoire (Bargar et al., 2013; Loreggian et al., 2020a), de quelques dizaines d'années dans des sols contaminés par l'activité minière (Wang et al., 2014; Stetten et al., 2018a) ou même des temps géologiques dans un gisement d'uranium de type *roll-front* (Bhattacharyya et al., 2017). Dans ces derniers cas, il est néanmoins impossible de déterminer l'âge exact de ces phases et les potentielles transformations les ayant affectées. D'autre part, une expérience de laboratoire a montré que des formes de U(IV) monomérique se transformaient partiellement en uraninite après 15 mois de vieillissement (Newsome et al., 2015). Ces résultats contradictoires ne

permettent donc pas de trancher sur le comportement et la stabilité à long terme de ces espèces. Ainsi, l'étude de la solubilité de l'uranium à très long terme en conditions réductrices dans les milieux naturels revêt un intérêt majeur.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont pour objectif d'évaluer l'évolution à long terme du comportement géochimique de l'uranium, en particulier le vieillissement des phases porteuses d'uranium lors de leur enfouissement en conditions réductrices. Se pose ainsi la question d'éventuelles transformations de la spéciation de l'uranium au cours du temps, dont la cinétique serait à déterminer, et de leur impact sur la mobilité de U. À cette fin, le lac Nègre, dans le massif du Mercantour (Alpes-Maritimes), a été choisi en raison des fortes teneurs en uranium d'origine naturelle détectées dans ses sédiments lors d'une précédente étude sur plusieurs lacs alpins (AERMC, 2008). La continuité d'un enregistrement sédimentaire sur plusieurs milliers d'années, combinée à de fortes concentrations en U qui en facilitent l'analyse, fait de ce lac et de son bassin versant un cas d'étude idéal pour répondre aux problématiques de cette thèse. Du reste, l'originalité de ce site et les nombreuses questions que soulèvent de telles accumulations naturelles d'uranium ont permis d'élargir le champ de recherches vers une étude approfondie du cycle actuel de l'uranium dans l'ensemble du bassin versant (de la roche aux sédiments via les ruisseaux et la colonne d'eau du lac, en passant par les sols de la zone humide en amont) et de son évolution depuis la dernière déglaciation.

Ce projet de recherche a fédéré les compétences de quatre laboratoires : l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC) à Paris, en particulier pour le volet spéciation, l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN) de Fontenay-aux-Roses pour la partie chimie, radiochimie et isotopie, le laboratoire Environnements, Dynamiques et Territoires de la Montagne (EDYTEM) de Chambéry pour la sédimentologie et l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) pour les analyses isotopiques de l'uranium.

En complément de l'allocation doctorale de Pierre Lefebvre sur un financement du Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, au titre d'élève de l'Ecole Normale Supérieure de Paris et porté par l'Ecole Doctorale 398 de Sorbonne Université, le fonctionnement de la thèse a bénéficié d'un financement de l'IRSN au travers de l'accord spécifique de collaboration de recherche IRSN LS20942 (2018 – 2021) qui associe les partenaires IRSN, IMPMC, EDYTEM et IPGP, ainsi que les tutelles CNRS et Sorbonne Université (responsables scientifiques : A. Mangeret, G. Morin, P. Sabatier, J. Gaillardet, P. Louvat). La thèse a également bénéficié d'un financement du programme national CNRS EC2CO au travers du projet PUMA 2019-2020 « Paléo-spéciation de l'Uranium dans des sédiments lacustres » (resp. sci. G. Morin), ainsi que du projet de collaboration France – Stanford « International collaboration for mitigating mine wastes for improved groundwater resource sustainability » (PIs J.R. Bargar, G. Morin).

Le présent manuscrit est écrit sous la forme d'une compilation d'articles publiés ou en cours de rédaction, et alterne donc passages en langues française et anglaise. Après une synthèse bibliographique (Chapitre I) détaillant l'état des connaissances actuelles sur les thèmes développés dans la thèse, puis une description du site d'étude et des méthodes analytiques déployées (Chapitre II), les principaux résultats sont présentés en cinq chapitres suivis de conclusions générales et perspectives.

Le Chapitre III est constitué d'un article publié en janvier 2021 dans la revue *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* et décrit l'évolution de la spéciation de l'uranium sur une période de 3300 ans dans les sédiments du lac Nègre, en couplant des analyses isotopiques pour tracer l'évolution des sources et conditions de dépôt de U avec l'étude de la spéciation de U par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS).

Dans le Chapitre IV, l'évolution des flux d'uranium vers le lac sur plus de 9000 ans est étudiée à travers un second article publié en avril 2021 dans la revue *Science of the Total Environment*. L'évolution au cours de l'Holocène de la nature des apports sédimentaires détritiques et organiques y est interprétée à la lumière des variations climatiques des derniers millénaires, dans le but de déterminer les facteurs contrôlant l'accumulation de U dans la colonne sédimentaire.

Le Chapitre V, présenté sous la forme d'une publication en préparation pour la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta*, détaille les mécanismes d'accumulation de l'uranium dans les sols très enrichis de la zone humide en amont du lac. En particulier, il y est montré que cet enrichissement en U, sous des formes non cristallines, résulte majoritairement de la complexation de U(VI) par la matière organique, avant sa réduction partielle en U(IV). Cette observation est appuyée par une série d'analyses radiochimiques, isotopiques, microscopiques et spectroscopiques.

Le quatrième chapitre de résultats (Chapitre VI), également sous forme de manuscrit en préparation, correspond à l'étude du cycle de U dans le bassin versant du lac Nègre, à travers une synthèse des trois études précédentes enrichie d'analyses supplémentaires regroupant sols et roches du bassin ainsi que la colonne d'eau du lac.

Enfin, un chapitre de perspectives (Chapitre VII) présente les observations préliminaires de structures biologiques ayant accumulé de très fortes teneurs en U dans les sols de la zone humide. Ces structures, mesurant quelques dizaines à centaines de microns et constituées d'une paroi organique semi-rigide, sont attribuées *a priori* à des capsules d'oocytes de vers plats. Cette découverte tardive est en cours d'investigation afin de comprendre les mécanismes d'accumulation d'uranium en jeu.

# Chapitre I

## Etat de l'art





## Chapitre I - État de l'art







### I - A. Uranium et déchets radioactifs

Depuis le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle, l'uranium revêt une importance majeure, tant économique que stratégique, à cause du caractère fissile de l'isotope  $^{235}\text{U}$  qui constitue une source considérable d'énergie. Les besoins mondiaux (militaires et civils) n'ont ainsi cessé d'augmenter depuis 1950, alimentés par la production minière. En France, 250 sites (tous fermés depuis 2001) ont été exploités ou explorés pour l'extraction minière et le traitement des minerais d'uranium (IRSN, 2019). Ces exploitations ont conduit à l'accumulation significative de déchets miniers (stériles et résidus) (ANDRA, 2018), provoquant parfois une contamination locale des sols voire des aquifères (GEP, 2010; IRSN, 2019). Le caractère toxique et radioactif de l'uranium (et de ses radionucléides fils souvent associés) (Brugge et al., 2005) fait de ces contaminations un enjeu pour l'environnement et la société. Par ailleurs, l'utilisation de l'uranium et d'autres radionucléides comme combustible nucléaire, mais aussi à des fins médicales, de recherche ou de défense, a pour conséquence la production de déchets radioactifs d'activité et de durée de vie variées. Ces déchets font l'objet d'une classification permettant de déterminer leur mode de traitement et de stockage (ANDRA, 2018). En France, l'ANDRA (Agence Nationale de gestion des Déchets Radioactifs) distingue les déchets à vie très courte (VTC), les déchets de très faible activité (TFA) stockés en surface sur le site de Morvilliers (Aube), à faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC), tous stockés en surface sur les centres de stockage de la Manche et de l'Aube, les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL) à stocker en sub-surface, et enfin les déchets de moyenne et de haute activité à vie longue (MA- et HA-VL) issus des combustibles nucléaires usés et qui ont vocation à être isolés dans des stockages géologiques profonds permettant de limiter autant que possible leur dispersion dans l'environnement pendant des dizaines voire des centaines de milliers d'années (Tableau I-1) (ASN, 2016). Le site de stockage des TFA devrait arriver à saturation vers 2030. Au niveau international, la classification établie par l'AIEA (Agence Internationale de l'Energie Atomique, IAEA en anglais) se rapproche de celle de l'ANDRA, en distinguant les déchets de très faible activité (*Very Low Level Waste – VLLW*), stockés en surface, ceux de faible activité (*LLW*) stockés en surface sous couverture, ceux d'activité intermédiaire à durée de vie moyenne (*Intermediate Level Waste – ILW*) stockés en faible profondeur et ceux de forte activité à vie longue (*High Level Waste – HLW*) destinés à être stockés en profondeur dans des formations géologiques (IAEA, 2009).

Compte-tenu de la très longue demi-vie radioactive des isotopes naturels de l'uranium (pour l'isotope majeur  $^{238}\text{U}$  (99.27 % d'abondance naturelle) : 4,47 milliards d'années (Ga) et pour  $^{235}\text{U}$  (0.72 %) : 704 millions d'années (Ma) (Jaffey et al., 1971) ; 245 620 ans pour  $^{234}\text{U}$  (0.0055 %), issu de la désintégration de  $^{238}\text{U}$  (Cheng et al., 2013)), la radioactivité issue de leur chaîne de désintégration persistera sur de longues échelles de temps dans les déchets radioactifs stockés en

surface (TFA et FA). Ce stockage soulève des problématiques majeures, liées notamment au confinement à long terme et donc à la mobilité des radionucléides qui les composent. Or, la stabilité à long terme des phases porteuses de l'uranium reste très difficile à estimer, à cause du manque de connaissances sur leur répartition et sur les données thermodynamiques et cinétiques associées. Cette problématique rejoint celle des sites miniers (extraction et traitement de minerai) contaminés par l'uranium, dont l'exposition aux perturbations environnementales est importante à surveiller. Une connaissance approfondie de la spéciation de l'uranium dans les milieux naturels de (sub-)surface apparaît donc nécessaire, ainsi qu'une évaluation des transformations pouvant affecter les phases porteuses de U sur de longues échelles de temps (plusieurs milliers d'années), au-delà des expérimentations possibles en laboratoire.

Tableau I-1 – Classification et modes de stockage des déchets radioactifs en France. Source : ANDRA (<https://www.andra.fr/les-dechets-radioactifs/tout-comprendre-sur-la-radioactivite/classification>).

Catégorie	Déchets dits à vie très courte	Déchets dits à vie courte	Déchets dits à vie longue
Très faible activité (TFA)	 Gestion par décroissance radioactive	 Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage)	
Faible activité (FA)		 Stockage de surface (centres de stockage de l'Aube et de la Manche)	 Stockage à faible profondeur à l'étude
Moyenne activité (MA)			 Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)
Haute activité (HA)	Non applicable		

## I - B. Spéciation environnementale de l'uranium

### I - B.1. Généralités

L'uranium est un élément sensible aux conditions d'oxydo-réduction (redox) qui possède deux états d'oxydation principaux dans la nature, U(VI) et U(IV). Ces états d'oxydation et la spéciation associée – en particulier dans la phase solide – peuvent être quantifiés à l'aide de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) aux seuils  $L_3$  et  $M_4$  de U utilisant le rayonnement synchrotron (Rehr et al., 2017), qui permet de déterminer les proportions relatives U(VI)-U(IV) et de reconstituer la structure locale autour des atomes d'uranium, et donc sa spéciation (p. ex. Kelly, 2010a). Cette technique et les conditions expérimentales que nous avons utilisées pour analyser en détail la spéciation de l'uranium dans les échantillons naturels sont décrites dans la section II-B.5.

La forme oxydée U(VI) est essentiellement soluble dans la plupart des conditions environnementales de surface, sous la forme de l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  généralement complexé par des ligands inorganiques – en particulier hydroxyles ou carbonate selon le pH – ou organiques, ou adsorbé sur des surfaces minérales ou organiques (Langmuir, 1978; Maher et al., 2013). Dans les milieux supergènes, on trouve aussi l'ion uranyle dans quelques minéraux uranifères de type phosphates, silicates et carbonates plus ou moins solubles, fréquemment associés à des zones d'oxydation des minéralisations primaires (Maher et al., 2013; Stetten et al., 2018a). A contrario, la forme réduite U(IV) est communément associée à des phases minérales très peu solubles à pH neutre et plus ou moins résistantes à l'oxydation. L'uraninite  $\text{UO}_2$ , particulièrement résistante à l'oxydation (Ulrich et al., 2009) en l'absence de carbonates dissous, a longtemps été considérée comme la phase de U(IV) prédominante dans les environnements de sub-surface. La découverte de la réduction bactérienne de l'uranium par Lovley et al. (1991) suivie de l'accentuation des efforts de recherche sur la réduction de l'uranium, à des fins de bio-remédiation notamment, a permis de découvrir l'existence de nanoparticules d'uraninite biogénique ( $\text{UO}_{2+x}$ ,  $x < 0.25$ ) (Suzuki et al., 2002; Burgos et al., 2008; Schofield et al., 2008; Stylo et al., 2013) moins résistantes à l'oxydation (Ulrich et al., 2009; Latta et al., 2016), et plus récemment encore de formes non-cristallines de U(IV) dites monomériques ou mononucléaires (Bernier-Latmani et al., 2010; Chakraborty et al., 2010; Boyanov et al., 2011; Alessi et al., 2014a; Stylo et al., 2015b; Brookshaw et al., 2015). Ces espèces particulièrement labiles (Wang et al., 2013; Latta et al., 2016; Stetten et al., 2020) sont composées d'atomes isolés de U(IV) répartis à la surface de la matière organique (sur des groupes fonctionnels phosphoryle et carboxyle notamment) ou des minéraux (oxyhydroxydes de Fe, Mn en particulier). Elles s'avèrent être les produits dominants de la réduction de U dans les environnements de sub-surface (p. ex. Campbell et al., 2012; Wang et al., 2013; Stetten et al., 2018b), et revêtent ainsi une grande importance environnementale. Or, de leur diversité et de leur nouveauté résulte un manque de connaissances sur les données thermodynamiques et cinétiques associées à ces phases non-cristallines (solubilité, constantes de sorption, résistance à l'oxydation...) (p. ex. Cerrato et al., 2013). Par exemple, des études réalisées ces dernières années dans des zones humides uranifères ont montré que ces formes de U(IV) non-cristallines pouvaient être mobiles sous formes de colloïdes riches en matière organique et en fer (Wang et al., 2013; Dublet et al., 2019). Dans un registre similaire, des concentrations très élevées de U dissous ont été relevées dans des eaux porales réduites de sédiments lacustres (Wang et al., 2019). Ces découvertes récentes remettent en cause le paradigme d'une dualité nette « U(VI) soluble et mobile » *versus* « U(IV) piégé dans des phases minérales insolubles », sans toutefois contredire le principe général selon lequel l'uranium s'accumule plus en milieu réducteur et est plus mobile dans les environnements oxiques de surface.

Une conséquence directe du comportement géochimique de l'uranium décrit ci-dessus est que la dissémination dans l'environnement de quantités de U issues par exemple de déchets miniers



(stériles ou résidus) peut conduire au piégeage de ce radionucléide dans des environnements réducteurs situés en aval. Or, alors que la diversité des phases porteuses solides de U issues des différentes réactions de fixation (réduction, adsorption ou coprécipitation) a déjà été assez largement explorée en laboratoire, donc dans des milieux modèles plus ou moins éloignés des conditions naturelles, peu d'études jusqu'à maintenant ont cherché à déterminer la spéciation de U dans les environnements de (sub-)surface. Cela tient à plusieurs raisons, en particulier à la complexité inhérente aux milieux naturels, qui limite la solidité des interprétations, ainsi qu'à la difficulté à trouver des sites d'étude uranifères faciles d'accès et/ou suffisamment enrichis en U pour permettre des analyses par XAS. Les quelques sites étudiés sous cet angle dans la littérature sont en majorité des zones humides (sols hydromorphes ou tourbières) naturelles ou contaminées, connues pour leur capacité à filtrer efficacement U, mais également des sédiments alluviaux et plus rarement des sédiments lacustres. Tous ces environnements ont en commun l'établissement permanent ou saisonnier de conditions réductrices et de fortes teneurs en matière organique, favorables à l'accumulation d'uranium.

## **I - B.2. Formes de l'uranium dans les sédiments et dans les zones humides**

### *I - B.2.i) Accumulation et spéciation de l'uranium dans les sédiments*

L'accumulation d'uranium dans les sédiments océaniques ou lacustres est contrôlée par la combinaison entre les flux détritiques, prédominants dans des eaux oxygénées, et la précipitation authigène (Barnes et Cochran, 1990; Klinkhammer et Palmer, 1991; Chappaz et al., 2010). En milieu suboxique à anoxique, l'accumulation authigène d'uranium est dominée par sa précipitation au sein même des sédiments plutôt que dans la colonne d'eau (Anderson et al., 1989; McManus et al., 2005). L'uranium dissous dans la colonne d'eau pénètre dans les pores du sédiment, où l'éventuel oxygène dissous est généralement vite consommé (après quelques millimètres/centimètres) par la respiration microbienne. S'établissent alors des conditions anoxiques, d'abord ferri-réductrices avec dissolution réductive partielle ou totale des oxydes de fer et manganèse, puis sulfato-réductrices dans certains cas, encore plus favorables à la réduction des éléments traces sensibles au redox tels que l'uranium (Klinkhammer et Palmer, 1991; Morford et Emerson, 1999). Les espèces réduites formées (Fe(II) puis H<sub>2</sub>S) peuvent alors à leur tour réduire U(VI) (Figure I-1), dont une partie est également réduite par l'activité enzymatique microbienne (en tant qu'accepteur d'électrons en fin de chaîne). La dégradation oxydative de la matière organique constitue la source d'électrons principale utilisée par les bactéries (Dang et al., 2018a). Cette réduction de l'uranium couplée à celle du fer ferrique et d'autres accepteurs métalliques a été bien caractérisée dans des sédiments lacustres (Och et al., 2016; Stetten et al., 2018b), ainsi que l'impact prédominant de la réduction microbienne (Dang et al., 2018a). Le rôle des minéraux

porteurs de fer dans la réduction microbienne de l'uranium est complexe et fait l'objet de recherches actives (Zhang et al., 2009, 2011; Latta et al., 2014; Brookshaw et al., 2015; Boyanov et al., 2017; Stetten et al., 2018b; Zhang et al., 2021). Dans certains cas, l'accumulation de U peut également être dominée par des apports détritiques (grains porteurs de U issus de la roche-mère) ou particuliers non-détritiques (par exemple particules organiques de sols enrichies en U) (Chappaz et al., 2010).

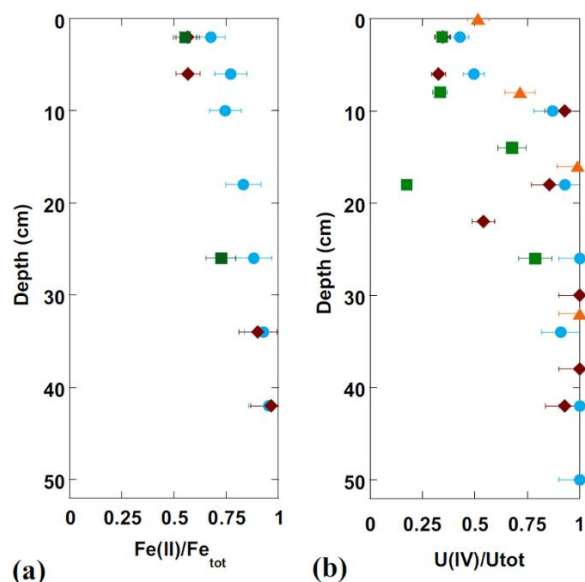


Figure I-1 - Profils des proportions de (a) Fe(II) par rapport au Fe total et (b) U(IV) par rapport à U total dans des carottes de sédiments du lac de Saint-Clément (modifié d'après Stetten et al. (2018b)), montrant une corrélation entre production de Fe(II) et réduction de U(VI) lors de la diagenèse précoce. Les couleurs désignent les différentes carottes.

Les produits de cette réduction de U(VI) en U(IV) en milieu lacustre ont été assez peu caractérisés en termes de spéciation, avec la mise en évidence de U(IV) monomérique majoritaire et de phases cristallines minoritaires dans les sédiments du lac de Saint-Clément en Auvergne, en aval d'une ancienne mine d'uranium (Morin et al., 2016; Stetten et al., 2018b). Dans ce dernier cas, U(VI) est progressivement réduit dans les eaux porales des premiers décimètres de la colonne sédimentaire pour former des phases non-cristallines de U(IV), qui s'ajoutent à quelques zircons (ZrSiO<sub>4</sub>) uranifères détritiques (Stetten et al., 2018b). En profondeur, en sus de U(IV) mononucléaire majoritaire, on trouve quelques phases cristallines porteuses de U(IV) autres que le zircon, telles que la ningyoïte (phosphate de U(IV) : CaU(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). Celle-ci est probablement issue de la réduction de minéraux hérités de la mine en amont, mais aussi potentiellement issue d'un processus différent de réduction de U(VI) ou encore d'une recristallisation de U(IV) mononucléaire (Morin et al., 2016).

### *I - B.2.ii) Spéciation de l'uranium dans les zones humides*

La définition d'une zone humide peut être variable selon le contexte (hydrogéologique, botanique, juridique...) dans lequel cette notion est utilisée, mais l'on peut en retenir une caractéristique principale évidente : la forte teneur en eau permanente ou temporaire. Cette caractéristique induit l'établissement de gradients dans les conditions d'oxydo-réduction, l'engorgement d'un sol conduisant à la consommation de l'oxygène puis des autres accepteurs d'électrons selon une séquence déterminée par les potentiels redox, alors que l'assèchement saisonnier peut à son tour provoquer un rétablissement des conditions oxydantes (Reddy et DeLaune, 2008). Compte-tenu du comportement géochimique de l'uranium décrit plus haut, ces zones peuvent donc être favorables à l'accumulation de U sous sa forme réduite, U(IV). De plus, les sols hydromorphes et autres tourbières contiennent de grandes quantités de matière organique, dont les nombreux groupements fonctionnels présentent une forte affinité pour l'uranium, ce qui explique les fortes teneurs en U observées dans les zones humides quelles qu'en soient les conditions redox (p. ex. Owen et Otton, 1995).

Quelques études se sont attelées durant la dernière décennie à analyser la spéciation de l'uranium dans des sols de zone humide naturellement uranifères ou contaminés par des rejets issus de l'extraction minière de U. Toutes montrent la prédominance de formes non-cristallines mononucléaires de U avec des proportions variables de U(IV) et de U(VI) selon les conditions physico-chimiques de la zone étudiée. Dès 2010, Regenspurg et al. ont décrit l'accumulation exceptionnelle d'uranium (jusqu'à 4000 µg/g) dans les sols de la vallée de Dischma dans les Alpes Suisses (Canton des Grisons), où U est essentiellement oxydé (U(VI)) et lié à des voisins atomiques légers (C, P ou Si) (Regenspurg et al., 2010). Ces formes d'uranium adsorbé peuvent être facilement remobilisées en présence de bicarbonate (Straub et al., 2022), dont la forte affinité pour U permet d'extraire U adsorbé mais aussi les phases de U non-cristallines à haute concentration (Alessi et al., 2012). En revanche, il a par la suite été montré que l'exposition de ces sols à d'importantes quantités de nitrates ou sulfates (agent oxydant) ne conduisait pas à un relargage significatif de U (Peña et al., 2020; Straub et al., 2022). Ce résultat surprenant est expliqué par la forte capacité de ce type de sols organiques à compenser les événements d'oxydation par une réduction rapide des agents oxydants, et par la force des liaisons de U avec la matière organique. Les sols naturellement enrichis (jusqu'à 335 µg/g) de la zone humide de Gola di Lago (Canton du Tessin, Suisse) montrent aussi la complexation de U(IV) et U(VI) par la matière organique en proportions similaires, sous des formes mononucléaires associées de façon bidentate à des groupes carboxyliques (Mikutta et al., 2016). Une petite partie de cet uranium peut se retrouver sous forme mobile dans les eaux porales, associée à des colloïdes organiques ou à la matière organique dissoute (Dublet et al., 2019; Stetten et al., 2020). Ce type d'association de U à la matière organique a également été observée dans les

sols de Needle's Eye au Royaume-Uni, où il a été montré que U(VI) mononucléaire peut rester stable même en conditions ferri-réductrices (Fuller et al., 2020).

Ces observations sur des zones humides naturellement enrichies en U sont corroborées par d'autres études sur des sites contaminés par l'activité minière, dans lesquels U est également présent majoritairement sous forme mononucléaire de U(IV) ou de U(VI) selon les conditions d'oxydo-réduction, associé à la matière organique (Wang et al., 2014; Li et al., 2015; Stetten et al., 2018a) ou des agrégats organo-minéraux (Wang et al., 2013). Dans de telles zones, on peut également trouver des phases minérales de U issues de la mine tels que des phosphates de U(IV) (Stetten et al., 2018a) qui, soumis à des cycles d'oxydation-réduction saisonniers, peuvent se dissoudre et conduire à la redistribution de U sous forme mononucléaire (Figure I-2) (Stetten et al., 2018a, 2020).

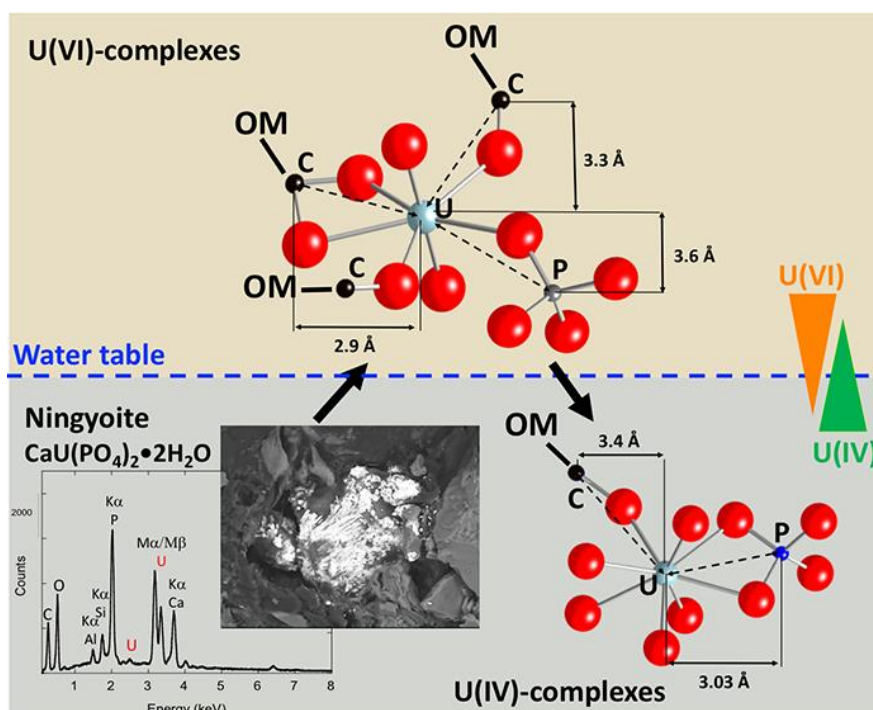


Figure I-2 – Modèles moléculaires de phases mononucléaires de U(VI) et de U(IV) issues de la redistribution d'uranium depuis des phases minérales de U(IV) de type ningyosite dans les sols hydromorphes d'une zone humide contaminée par l'activité minière à Ty Gallen en Bretagne. Figure issue de Stetten et al. (2018a).

### I - B.2.iii) Spéciation de l'uranium dans des sédiments alluviaux contaminés

Des environnements comparables aux zones humides décrites ci-dessus ont fait l'objet d'un programme de recherche important au cours de la dernière décennie. Il s'agit de sédiments alluviaux du bassin supérieur du Fleuve Colorado aux Etats-Unis, dans lesquels des lentilles enrichies en matière organique, appelées *Naturally Reduced Zones (NRZ)*, ont accumulé plusieurs centaines de

$\mu\text{g/g}$  d'uranium issu de sites de traitement de minerais uranifères (Campbell et al., 2012; Zachara et al., 2013; Janot et al., 2016; Noël et al., 2017b; Yabusaki et al., 2017). Ces NRZs peuvent contenir des proportions variables de U(IV) et U(VI) monomériques (Bargar et al., 2013; Qafoku et al., 2014; Bone et al., 2017a, 2020; Noël et al., 2017a, 2019), mais également une certaine quantité de phases cristallines de U(IV) telles que l'uraninite biogénique (Bargar et al., 2013; Qafoku et al., 2014; Noël et al., 2017a, 2019) voire même de U(VI) lorsque les cycles redox saisonniers sont très prononcés (Noël et al., 2019). Cette diversité de phases résulte d'une interaction complexe entre de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la teneur en carbone organique ou en sulfures de fer, la perméabilité (taille des grains) vis-à-vis des oxydants comme l'oxygène dissous ou encore la saturation en eau et sa variabilité saisonnière (Noël et al., 2017a, 2019). En conséquence, ces zones d'accumulation (qui sont ou ont été des puits de U) ont une capacité de relargage de U (source secondaire) au cours du temps également très variable (Bone et al., 2017b; Lefebvre et al., 2019).

### I - B.3. Bioremédiation des sites contaminés

La problématique de mobilité de l'uranium associée à la diversité des phases uranifères prend toute son importance dans l'élaboration de stratégies de bioremédiation *in situ* des sols contaminés. Cette technique consiste à injecter dans le sol des nutriments donneurs d'électrons (acétate, éthanol, lactate) destinés à stimuler l'activité microbienne (Figure I-3), en particulier celle des bactéries métallo-réductrices (*dissimilatory metal-reducing bacteria*, DMRB) et sulfato-réductrices (SRB) qui catalysent la réduction de U(VI) et conduisent ainsi à l'immobilisation de U(IV) dans des phases solides (Anderson et al., 2003; Istok et al., 2004; Williams et al., 2011, 2013; Newsome et al., 2014).

La découverte récente de formes de U(IV) bien plus sensibles à l'oxydation que l'uraninite, qui était seule prise en compte dans les premiers modèles remet donc en cause la pérennité à long terme de ces méthodes de biostimulation (Alessi et al., 2014b). En effet, les sols contaminés peuvent être soumis à de fortes variations des conditions redox, notamment à cause des fluctuations saisonnières des niveaux de nappe d'eau qui conduisent à l'oxydation partielle ou totale de l'uranium auparavant accumulé en conditions réductrices (Yabusaki et al., 2017; Noël et al., 2019). Il est à noter cependant que de telles fluctuations redox peuvent conduire à l'augmentation graduelle de la résistance des phases porteuses de U par une recristallisation légèrement plus poussée à chaque cycle de réduction (Fu et al., 2018). Par ailleurs, l'arrêt de l'injection de donneurs d'électrons peut conduire à un rétablissement de conditions oxydantes qui peuvent ainsi atténuer les effets de la remédiation en remobilisant l'uranium (Williams et al., 2013). Le rôle des carbonates est également à prendre en compte car il limite la réduction de l'uranium du fait de la stabilité des complexes carbonatés de U(VI) (Campbell et al., 2015, et références incluses). Cette problématique rejoint celle du stockage de déchets radioactifs de faible activité en conditions réductrices proches de la

surface. Si une perturbation oxydante telle qu'une inondation ou un dragage ou encore une augmentation de l'alcalinité peuvent facilement remobiliser l'uranium, cela doit être considéré dans les évaluations de sûreté.

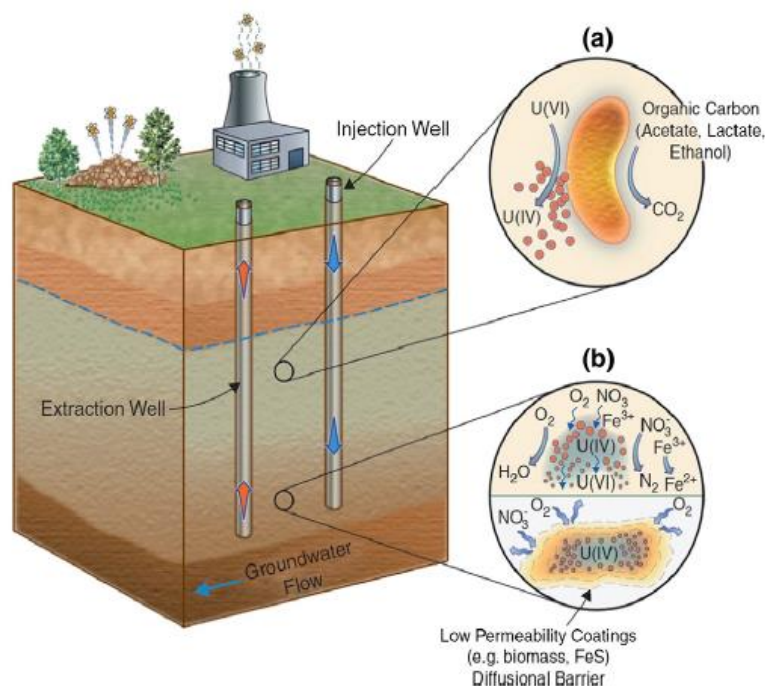


Figure I-3 - Schéma illustrant la technique de bioremédiation. (a) Injection de nutriments stimulant la communauté microbienne indigène qui réduit l'uranium (VI) dissous ; (b) ré-oxydation potentielle de U(IV) après cessation de l'injection de nutriments, dépendante des conditions de perméabilité du système. Figure issue de Williams et al. (2013).

#### I - B.4. Stabilité des phases non-cristallines de U(IV)

L'existence de phases non cristallisées de U(IV) conduit à se poser la question de leur stabilité dans le temps en milieu réducteur, en particulier de leur évolution potentielle vers des phases cristallines qui pourrait leur conférer une résistance accrue. Comme évoqué plus haut (section I - B.2.i), il ne peut être exclu ni confirmé que les phases cristallines de type ningyoïte observées dans les sédiments profonds du lac de Saint-Clément (datés de moins d'un siècle) soient issues de la recristallisation de U(IV) mononucléaire lors de la diagenèse (Morin et al., 2016; Stetten et al., 2018b).

En outre, une étude de laboratoire utilisant la spectroscopie d'absorption des rayons X menée par Newsome et al. (2015) a observé une transformation partielle de U(IV) mononucléaire en nano-uraninite. Après 15 mois de vieillissement en milieu anoxique d'un sédiment de Sellafield (Royaume-Uni) préalablement bio-réduit et qui contenait 100 % de U(IV) monomérique, environ 20-30 % de ces phases amorphes avaient recristallisé pour former des nanoparticules d'UO<sub>2</sub>



(Figure I-4A). Ces particules montrent cependant la même sensibilité à l'oxydation que U(IV) non-cristallin. Le gain de cristallinité n'augmente donc pas nécessairement la résistance de U à l'oxydation du sédiment.

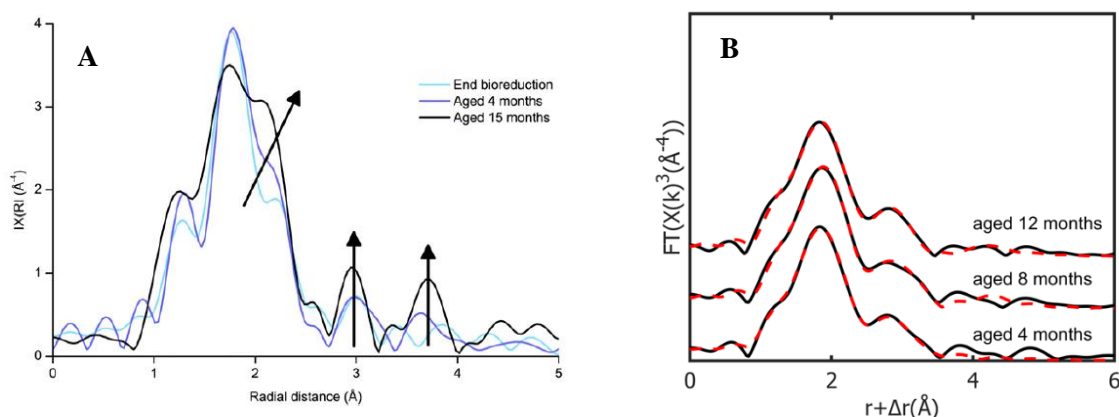


Figure I-4 – (A) Evolution de la transformée de Fourier (TF) de spectres EXAFS au seuil  $L_3$  de U d'espèces de U(IV) monomérique bio-réduit (bleu clair) en milieu anoxique après 4 mois (bleu foncé) et 15 mois (noir). On observe un élargissement du pic U-O vers 2.2 Å, une augmentation du pic à 2.95 Å témoin de voisins C ou P liés à la biomasse, et du pic à 3.75 Å témoin de liaisons U-U typiques de nano-uraninites. Cette évolution témoigne d'un changement partiel de la structure de U(IV) monomérique vers 20-30 % de nano-uraninite. Figure issue de Newsome et al. (2015). (B) Evolution de la TF de spectres EXAFS de U(IV) monomérique après 4, 8 et 12 mois de vieillissement en laboratoire, en conditions anoxiques en présence de 10 mM  $\text{HCO}_3^-$ . On n'observe aucune évolution significative de la coordination de l'uranium. Figure issue de Loreggian et al. (2020a).

Kelly et al. (2010b) ont réalisé des expériences de bio-réduction de U(VI) dans des sédiments contaminés d'Oak Ridge (Tennessee) pendant 5 mois, suivies de 6 mois de vieillissement. L'uranium(VI) initial était essentiellement complexé à des ligands organiques (liaisons à des atomes de P ou C). Après 11 mois, les auteurs observent la présence d'uraninite et de U(IV) monomérique (lié à des atomes de fer), sans pour autant être capables de déterminer si l'uraninite provient du vieillissement de U(IV) non-cristallin ou si celle-ci a été formée initialement par la réduction microbienne, à cause de l'absence de mesure à 5 mois.

A contrario, plusieurs études ont montré une certaine stabilité à différentes échelles de temps des espèces de U(IV) non-cristallines. Des expériences d'incubation de sédiments bio-réduits riches en U(IV) monomérique en laboratoire (Loreggian et al., 2020a) ou en milieu naturel (Bargar et al., 2013) n'ont montré aucune évolution de la spéciation après un an de vieillissement en milieu réducteur (Figure I-4B). De plus, il est fait état de la persistance de phases monomériques de U(IV) dans des environnements naturels réducteurs après des décennies, dans le cas de sols et tourbières contaminés par l'activité minière (Wang et al., 2013, 2014; Stetten et al., 2018a), voire même après 3 millions d'années dans le cas d'un gisement d'uranium de type roll-front (Bhattacharyya et al., 2017). Il n'est cependant pas possible de retracer l'âge exact ni les potentielles transformations dans le temps de ces phases non-cristallines : celles-ci pourraient être récentes et/ou reformées

continuellement par les cycles et gradients redox affectant typiquement les milieux concernés, tels que les sols ou les minerais roll-front.

Dans un registre similaire, Madden et al. (2012) ont observé le vieillissement sur quatre ans de nano-uraninites bio-réduites. Après 3 mois comme après quatre ans, aucune augmentation de la taille des nano-uraninites ni aucun changement significatif dans leur organisation n'ont été observés, montrant l'absence de recristallisation de ces phases de U(IV).

Ces études montrent l'absence de consensus clair sur le vieillissement des formes non-cristallines de U(IV) en milieu réducteur. Il est important de noter que ces expériences de vieillissement ne concernent que des échelles de temps courtes bien contrôlées en laboratoire, ou des échelles de temps longues en milieu naturel avec échantillonnage ponctuel, sans suivi possible de l'évolution temporelle des phases porteuses d'uranium. Il semble donc opportun de chercher à réaliser un suivi continu à long terme de la spéciation de l'uranium, pour déceler de possibles étapes intermédiaires et comprendre les mécanismes de conservation ou d'évolution en milieu réducteur des phases non-cristallines de U(IV). Des enregistrements sédimentaires lacustres ou océaniques, qui peuvent être facilement datés par différentes techniques (voir la section II-B.1.ii) constituent un système de choix pour un tel suivi s'ils contiennent des teneurs suffisantes en U pour déterminer sa spéciation à l'échelle moléculaire. En effet, si les sources et conditions de dépôts de l'uranium sont restées similaires sur une longue période de temps, les effets du vieillissement des phases porteuses de U lors de la diagenèse pourraient alors être directement mesurés le long d'une carotte sédimentaire.

Cela fait néanmoins apparaître le besoin de tracer l'évolution potentielle des sources et des processus d'accumulation de U dans les sédiments (précipitation réductrice ou non, adsorption), afin de garantir l'origine de potentiels changements de spéciation de U. Dans le cas de l'uranium mais aussi de nombreux autres éléments chimiques, différents outils isotopiques adaptés à cette problématique entrent en jeu.



## I - C. Les systèmes isotopiques comme traceurs des sources et des conditions de dépôt de l'uranium

De nombreux systèmes isotopiques stables sont considérés en géochimie comme traceurs de processus géochimiques (réactions redox, sorption, complexation, précipitation, dissolution, diffusion, évaporation, cycles biologiques) ou de sources et flux élémentaires (Wiederhold, 2015). L'amélioration récente des mesures isotopiques a permis d'appliquer à l'uranium les méthodes et raisonnements appliqués aux autres isotopes stables. L'uranium possède quatre isotopes en quantité mesurable dans l'environnement. L'isotope  $^{238}\text{U}$  est largement majoritaire, avec une abondance isotopique à 99,27 % ; le reste est dominé par l'isotope  $^{235}\text{U}$  à 0,72 %. On trouve aussi des traces de l'isotope  $^{234}\text{U}$  (0,0055 %) qui est un produit de la chaîne de désintégration radioactive de  $^{238}\text{U}$ . Enfin, il est à noter que l'on peut trouver dans la nature des traces infimes de l'isotope  $^{236}\text{U}$ , d'origine naturelle ou issu des essais nucléaires atmosphériques. Le rapport  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  non influencé par les activités anthropiques est généralement  $< 10^{-9}$  (Steier et al., 2008). Tous ces isotopes sont radioactifs, mais leurs très longues demi-vies radioactives permettent de les considérer comme stables aux échelles de temps considérées dans les processus environnementaux (quelques milliers d'années au maximum). Ce raisonnement s'applique également au thorium (Th) dont l'isotope principal  $^{232}\text{Th}$  (100 %) a une demi-vie de 14.05 Ga.

Trois systèmes isotopiques en particulier peuvent être utilisés pour caractériser les différents paramètres d'accumulation de l'uranium dans des sédiments :

- Le rapport atomique  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  ou plus simplement U/Th (ces deux isotopes étant ultra-majoritaires) permet, grâce à la grande différence de solubilité de ces éléments, d'estimer les proportions de U détritique *versus* U non-détritique/authigène ;
- Le rapport d'activité ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) renseigne sur les processus d'altération chimique ayant affecté l'uranium et donc indirectement sur les sources de U ;
- Le rapport  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  peut connaître de très faibles variations mesurables qui sont sensibles aux réactions chimiques (réduction notamment) ayant affecté U, et permet donc de tracer les processus de dépôt de U dans des sédiments.

### I - C.1. Le rapport U/Th, traceur de l'uranium détritique

En raison de la forte différence de solubilité dans les environnements de surface entre le thorium (Th), particulièrement insoluble, et l'uranium, très soluble sous sa forme oxydée (p. ex. Chabaux et al., 2003), le rapport U/Th est classiquement utilisé en géochimie pour tracer les proportions d'uranium détritique dans les sédiments ou les sols (p. ex. Yu et al., 1999; Nuttin et al., 2013; Missiaen et al., 2018). En effet, le thorium est considéré comme essentiellement détritique, dans la

mesure où il reste incorporé dans les minéraux primaires issus de l'érosion physique du substratum rocheux. L'uranium est lui partitionné entre une fraction détritique et une fraction non-détritique qui correspond à U dissous par l'érosion chimique puis fixé par des particules qui sédimentent (U particulaire non-détritique) ou directement incorporé dans les sédiments par fixation (réduction, coprécipitation ou adsorption) à l'interface eau-sédiment (U authigène). Si on considère que les grains détritiques ont un rapport  $(U/Th)_{det}$  homogène, égal à celui de la roche-mère, alors la fraction de U détritique  $F(U_{det})$  peut être directement calculée selon l'équation I-1 :

$$F(U_{det}) [\%] = \frac{U_{det}}{U_{sed}} = \frac{(U/Th)_{det}}{(U/Th)_{sed}} \times 100 \quad (I-1)$$

Où  $U_{sed}$  et  $(U/Th)_{sed}$  correspondent aux valeurs mesurées dans le sédiment total. Il suffit ainsi de mesurer les rapports U/Th dans les sédiments étudiés et de mesurer ou d'estimer ce rapport dans la roche-mère pour connaître la part de l'uranium incorporé dans les grains détritiques. Dans le cas d'un petit bassin versant à la lithologie homogène, il est possible de mesurer simplement U/Th dans quelques échantillons représentatifs. Si la lithologie est trop hétérogène ou le bassin versant trop étendu, ce rapport peut être estimé à partir de valeurs trouvées dans la littérature, comme le rapport moyen de la croûte continentale supérieure, égal à 0.26 (Rudnick et Gao, 2003). La mesure analytique des rapports U/Th peut être réalisée assez simplement, par exemple par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) après avoir minéralisé l'échantillon (voir la section II-B.2).

### I - C.2. Le rapport d'activité ( $^{234}U/^{238}U$ ), marqueur de l'érosion chimique des minéraux uranifères

L'isotope 234 de l'uranium fait partie de la chaîne de désintégration de l'isotope majoritaire  $^{238}U$  : ce dernier se désintègre d'abord vers le  $^{234}Th$  en émettant une particule  $\alpha$  (demi-vie de 4,47 Ga), puis deux désintégrations  $\beta^-$  rapides (demi-vies de 24 jours puis 1,17 minutes) mènent au  $^{234}U$  en passant par le  $^{234m}Pa$ .  $^{234}U$  se désintégrera à son tour avec une période de 245 620 ans, pour mener après plusieurs étapes jusqu'à un isotope stable du plomb,  $^{206}Pb$ . Ainsi, si le système reste fermé suffisamment longtemps après une perturbation (départ ou gain de l'un de deux isotopes), l'isotope fils (ici  $^{234}U$ ) atteindra l'équilibre séculaire avec son isotope père ( $^{238}U$ ), soit un rapport d'activité ( $^{234}U/^{238}U$ ) égal à 1. Ainsi, une roche contenant de l'uranium non altérée et suffisamment ancienne (comme la plupart des roches magmatiques affleurantes) est à l'équilibre séculaire. Or, l'émission d'une particule  $\alpha$  lors de la désintégration de  $^{238}U$  peut provoquer une rupture locale des

liaisons du réseau cristallin autour de l'emplacement du noyau désintégré et un déplacement du noyau fils, selon un effet nommé recul alpha. Cet effet a pour conséquence de faciliter la dissolution de  $^{234}\text{U}$  par rapport à  $^{238}\text{U}$  à la surface des grains soumis à l'érosion chimique, voire d'éjecter directement le  $^{234}\text{Th}$  qui deviendra  $^{234}\text{U}$  en solution (Kigoshi, 1971; Chabaux et al., 2003; Andersen et al., 2009). Ainsi, un grain altéré présente souvent un rapport d'activité ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) inférieur à 1, alors que le fluide d'altération sera quant à lui enrichi en  $^{234}\text{U}$  et aura donc un ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) plus élevé (supérieur à 1). Par exemple, l'eau de mer a une signature moyenne en ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) à 1,147 (Andersen et al., 2010), et l'essentiel des cours d'eau terrestres présente un ratio supérieur à 1 (Chabaux et al., 2003).

L'interprétation des rapports ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) dans des enregistrements sédimentaires nécessite donc de distinguer les fractions d'uranium détritique (au rapport  $\leq 1$ ) et non-détritique ( $\geq 1$ ), déterminées soit *via* le rapport U/Th, soit *via* des extractions chimiques sélectives (Francke et al., 2018). Les rapports mesurés permettent alors d'accéder au régime et au degré d'altération et donc au temps de résidence des grains détritiques dans le bassin versant avant sédimentation (voir par exemple Andersen et al., 2009; DePaolo et al., 2012; Francke et al., 2020). De façon générale, l'évolution du ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) le long d'une carotte sédimentaire peut ainsi renseigner sur de potentielles variations dans les sources et modes d'altération dans le bassin avant le dépôt de U dans les sédiments.

Le rapport d'activité ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) est obtenu en calculant le produit du rapport des constantes de désintégration des deux isotopes ( $\lambda_{234}/\lambda_{238} = 1,8192 \cdot 10^4$ ) et du rapport isotopique  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , mesuré avec précision par ICP-MS mono- ou multi-collecteur (MC-ICP-MS), d'après l'équation I-2.

$$\left( \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right) = \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \times \lambda_{234}/\lambda_{238} \quad (\text{I-2})$$

### I - C.3. Le système isotopique $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ , témoin des réactions chimiques impliquant l'uranium

A cause de la masse atomique importante de l'uranium et de la faible différence relative de masse entre les isotopes majeurs  $^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}$ , le rapport isotopique  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  a longtemps été considéré comme invariant à 137,88 (Steiger et Jäger, 1977). Les récentes avancées techniques en spectrométrie de masse, et notamment le développement des spectromètres de masse multi-collecteurs couplés à un plasma inductif (MC-ICP-MS), ont permis d'augmenter considérablement la précision des mesures isotopiques. Cette augmentation a révélé une certaine variabilité du rapport  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ , de l'ordre du pourmille (‰) dans des échantillons naturels (Stirling et al., 2007; Weyer et al., 2008), également observable dans les composés standards d'uranium (Condon et al., 2010). Le rapport isotopique terrestre moyen a ainsi été réévalué à  $137,818 \pm 0,045$  (Hiess et al., 2012).

Les variations les plus importantes ont été observées sur les échantillons dont l'uranium provenait de processus d'accumulation à basse température dépendant des conditions d'oxydo-réduction (redox). En plus des fractionnements isotopiques dépendants de la masse qui favorisent la réactivité des isotopes légers ( $^{235}\text{U}$ ), des variations isotopiques naturelles ont été vite associées à des effets de fractionnement à l'équilibre indépendants de la masse, dus aux différences de volume nucléaire (Bigeleisen, 1996; Schauble, 2007). Cet effet, qui porte le nom de « *Nuclear Field Shift* » (NFS) et s'applique essentiellement aux isotopes impairs des éléments les plus lourds (Tl, Hg, U), favorise la stabilité thermodynamique des isotopes lourds par rapport aux isotopes légers dans la forme dont la densité électronique au noyau est la plus faible, en l'occurrence U(IV) pour l'uranium. Ainsi, lors d'une réaction chimique où le NFS s'applique, telle que la réduction de l'uranium, le produit à l'équilibre isotopique sera plus riche que le réactif en  $^{238}\text{U}$  par rapport à  $^{235}\text{U}$ .

La signature isotopique  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  d'un échantillon est communément exprimée sous la notation  $\delta^{238}\text{U}$  (Équation I-3) relativement au standard international de nitrate d'uranyle CRM-145 (New Brunswick Laboratory), dont le rapport a été mesuré à  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,837 \pm 0,015$  (Richter et al., 2010).

$$\delta^{238}\text{U} = \left( \frac{^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_{\text{échantillon}}}{^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_{\text{CRM-145}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ ‰} \quad (\text{I-3})$$

Les fractionnements isotopiques associés à une réaction chimique peuvent être exprimés à l'aide d'un facteur de fractionnement  $\alpha$  (Équation I-4) qui n'est autre que le rapport entre la composition isotopique du produit ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_{\text{produit}}$ ) formé depuis un réactif de signature  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_{\text{réactif}}$ .

$$\alpha = \frac{^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_{\text{produit}}}{^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_{\text{réactif}}} \quad (\text{I-4})$$

Cette grandeur est généralement très proche de 1 et peut donc être exprimée plus lisiblement par un facteur d'enrichissement isotopique  $\varepsilon$  d'après l'équation I-5 :

$$\varepsilon = (\alpha - 1) \times 1000 \text{ ‰} \quad (\text{I-5})$$

Au cours de la dernière décennie, de nombreuses études – de laboratoire comme de terrain – se sont attelées à déterminer les fractionnements associés aux réactions chimiques communes, en particulier celles qui contrôlent la mobilité de l'uranium dans les environnements actuels et passés (voir la synthèse par Andersen et al., 2017). Il a ainsi été montré que le fractionnement isotopique

associé à la réduction enzymatique microbienne de l'uranium suit les effets du *Nuclear Field Shift*, avec une stabilisation (thermodynamique) préférentielle des isotopes lourds qui s'accumulent dans la phase réduite solide suivant des facteurs d'enrichissement  $\epsilon$  allant de +0,68 ‰ à +0,99 ‰ (Bopp et al., 2010; Basu et al., 2014; Stirling et al., 2015; Stylo et al., 2015a, b; Dang et al., 2016). La réduction abiotique de l'uranium par des minéraux, des composés organiques ou des sulfures ne provoque quant à elle pas ou peu de fractionnement (Rademacher et al., 2006; Stylo et al., 2015a). Une exception concerne les composés contenant du Fe(II) comme agent réducteur, tels que la magnétite, la rouille verte ou le  $\text{Fe}^{2+}$  dissous, pour lesquelles l'isotope léger  $^{235}\text{U}$  est favorisé dans le produit de la réduction (Stylo et al., 2015a; Loreggian, 2019). L'adsorption de U(VI) sur des surfaces minérales conduit à un faible fractionnement opposé au *NFS*, avec une adsorption favorisée de l'isotope léger de l'ordre de 0,2-0,4 ‰ (Brennecka et al., 2011b; Goto et al., 2014; Jemison et al., 2016; Dang et al., 2016), non observée cependant lors d'une expérience de désorption par des ions bicarbonate à l'échelle d'un site contaminé (Shiel et al., 2013). La co-précipitation de U(VI) avec des ions phosphate ne produit pas de fractionnement mesurable (Dang et al., 2016), et son incorporation dans les carbonates de calcium semble favoriser très légèrement les isotopes légers (Stirling et al., 2015; Chen et al., 2017).

Les fractionnements isotopiques de l'uranium lors de la réduction pourraient se résumer de façon simpliste en un modèle binaire : la réduction bactérienne conduit à une accumulation préférentielle des isotopes lourds dans le solide U(IV) (qui a donc un  $\delta^{238}\text{U}$  élevé), alors que la réduction abiotique conduit à peu ou pas de fractionnement inverse (bas  $\delta^{238}\text{U}$  dans la phase de U(IV)). Ce modèle a récemment été remis en cause par Brown et al. (2018), qui ont découvert que la réduction de U(VI) par de la mackinawite (FeS) de synthèse pouvait produire un fractionnement de même direction et amplitude que la réduction microbienne, d'autant plus exprimé lorsque U(VI) était moins adsorbé avant d'être réduit. Ils expliquent les résultats des autres études par l'impact de l'adsorption et de la précipitation qui extraient U(VI) dissous de la solution avant même qu'il ne soit réduit ; le fractionnement lié à la réduction est alors masqué par celui lié à l'adsorption lorsque celle-ci prédomine. Ainsi, si l'adsorption est limitée, notamment par la présence d'ions  $\text{HCO}_3^-$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  qui complexent U(VI), le fractionnement causé par la réduction est plus visible. Cet effet d'atténuation est moins visible dans le cas de la réduction biotique. Les auteurs suggèrent que tous les processus de réduction provoquent un même fractionnement isotopique ( $\epsilon = +1,05$  ‰), plus ou moins exprimé ou masqué selon l'importance de l'adsorption préalable. Pour des concentrations en calcium supérieures à 1 mM, les processus de réduction abiotique pourraient ainsi causer un fractionnement similaire à la réduction biotique.

Très peu d'études se sont penchées jusqu'à présent sur le fractionnement isotopique lié à l'oxydation de U(IV) en U(VI). Jemison et al. (2018) ont montré que l'oxydation de U(IV) par injection de nitrates dans un sol contaminé ne semblait pas causer de fractionnement. Cette

observation corrobore l'étude en laboratoire de Wang et al. (2015) qui démontre l'absence de fractionnement lors de l'oxydation de particules de nano-uraninites. Cela s'expliquerait par un effet cinétique selon lequel l'oxydation d'un minéral de U(IV) se ferait couche par couche (chaque couche devant être oxydée et dissoute avant la couche sous-jacente), ce qui limite toute oxydation préférentielle d'un isotope. A l'inverse, cette même étude montre qu'en milieu acide, l'oxydation de U<sup>4+</sup> dissous conduit à un fractionnement à l'équilibre, avec une oxydation préférentielle des isotopes légers ( $\epsilon = +1,1 \text{ ‰}$ ). Cette dernière expérience est cependant peu représentative des conditions environnementales des eaux naturelles dans la mesure où U(IV) est essentiellement présent sous forme solide ou colloïdale à pH > 3 (Maher et al., 2013).

L'existence de fractionnements isotopiques lors des transformations redox impliquant l'uranium conduit à une différenciation des réservoirs terrestres qui possèdent chacun une signature isotopique spécifique selon les types de flux entrants et sortants qui les impactent. Dans la lignée des premières études d'isotopie de l'uranium (Stirling et al., 2007; Weyer et al., 2008) qui ont commencé à faire apparaître une répartition des signatures isotopiques, Tissot et Dauphas (2015) ont analysé un grand nombre d'échantillons d'eau de mer et de roches afin de reconstruire les signatures des réservoirs du cycle terrestre de l'uranium (Figure I-5). On notera particulièrement la grande homogénéité de l'eau de mer ( $\delta^{238}\text{U}_{\text{CRM-112a}} = -0,392 \pm 0,005 \text{ ‰}$ ), due au long temps de résidence de U dans l'océan ( $3,2\text{-}5,6 \cdot 10^5$  ans (Dunk et al., 2002)). La signature de la croûte continentale est quant à elle estimée à  $-0,29 \pm 0,03 \text{ ‰}$ , soit un ratio  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  de  $137,797 \pm 0,005$ ; cette valeur est cohérente avec celle estimée par Hiess et al. (2012) à partir de l'analyse de très nombreux zircons et autres minéraux porteurs de U dans la croûte ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,818 \pm 0,045$ ), et celle de Noordmann et al. (2016) ( $\delta^{238}\text{U}_{\text{croûte continentale}} = -0,30 \pm 0,15 \text{ ‰}$ ).

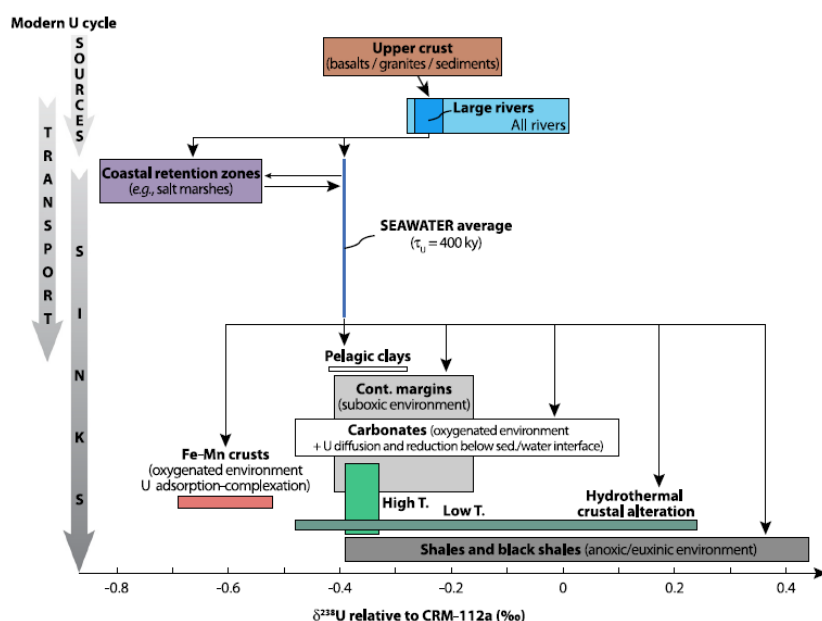


Figure I-5 - Cycle moderne des isotopes de l'uranium et signatures isotopiques des réservoirs de surface. Figure issue de Tissot et Dauphas (2015).

Le fractionnement isotopique lié à la réduction (a priori surtout biotique) de l'uranium conduit à la formation de réservoirs réduits aux  $\delta^{238}\text{U}$  élevés. C'est le cas notamment des sédiments de bassins anoxiques ou euxiniques, marqués par une forte accumulation d'uranium couplée à une signature isotopique plus élevée que l'eau de mer sus-jacente. Cette observation a été réalisée sur des bassins actuels tels que la Mer Noire ou le bassin de Cariaco (Barnes et Cochran, 1991; Weyer et al., 2008; Montoya-Pino et al., 2010; Andersen et al., 2014; Holmden et al., 2015; Noordmann et al., 2015; Hinojosa et al., 2016; Rolison et al., 2017; Bura-Nakić et al., 2018), et reste valable à moindre amplitude pour les environnements sédimentaires suboxiques (Weyer et al., 2008; Romaniello et al., 2013; Andersen et al., 2014, 2016) à oxiques (Dang et al., 2018b). Les isotopes de l'uranium peuvent ainsi être mesurés (parfois couplés à d'autres éléments sensibles au redox comme le molybdène) dans des roches sédimentaires anciennes pour reconstruire les paléo-conditions redox globales des océans (Montoya-Pino et al., 2010; Brennecka et al., 2011a; Asael et al., 2013; Kendall et al., 2013; Andersen et al., 2014; Lau et al., 2016, 2017; Clarkson et al., 2018; Phan et al., 2018; Zhang et al., 2018).

Dans un contexte plus environnemental, deux études isotopiques menées sur des lacs canadiens contaminés par l'activité minière (Bow Lake et Bentley Lake) ont montré un fractionnement important entre l'uranium accumulé dans les sédiments et l'eau du lac (Figure I-6), témoin de la réduction microbienne – couplée à l'adsorption – comme mécanisme principal d'immobilisation de l'uranium (Dang et al., 2018a; Wang et al., 2019).

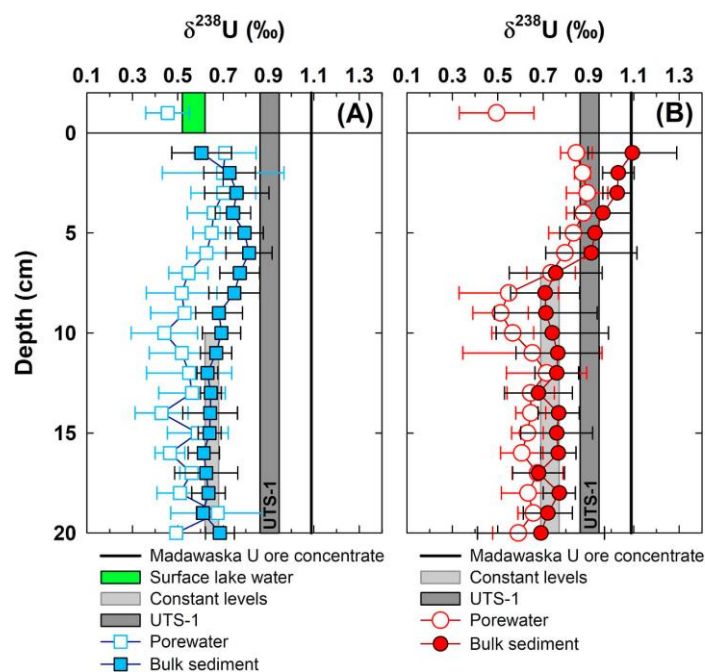


Figure I-6 – Profils des signatures isotopiques  $\delta^{238}\text{U}$  (moyennes annuelles) des sédiments (symboles pleins) et eaux poreuses (symboles vides) dans deux lacs contaminés par l'activité minière en Ontario (Canada). On remarque notamment le fractionnement isotopique entre l'eau du fond du lac et les sédiments et eaux poreuses, particulièrement visible dans le cas du Lac Bentley (B, en rouge). Figure modifiée d'après Wang et al. (2019).

La signature isotopique  $\delta^{238}\text{U}$  est ainsi un bon traceur des réactions chimiques subies par l'uranium avant et lors de son dépôt dans les sédiments. Néanmoins, l'utilisation de ce système isotopique nécessite de pouvoir garantir que le signal isotopique enregistré lors du dépôt du sédiment n'a pas évolué ensuite, notamment *via* des pertes de U lors de la diagenèse (précoce et tardive) voire des événements tectoniques, hydrothermaux ou métamorphiques qui peuvent avoir affecté la roche sédimentaire par la suite. Peu de travaux ont été réalisés à ce sujet jusque-là. Dans des sédiments carbonatés – généralement analysés dans le cadre des études de paléo-redox –, Romaniello et al. (2013) ont montré que les précipités primaires de calcite enregistrent bien le  $\delta^{238}\text{U}$  de l'eau de mer, mais que la signature globale des carbonates était plus élevée de 0,2 à 0,4 ‰. Cet écart serait dû à l'accumulation authigène d'uranium par diffusion puis réduction au cours de la diagenèse précoce. Zhang et al. (2018) montrent quant à eux que l'histoire tectonique de la roche ne semble pas affecter le signal isotopique enregistré : des calcaires déposés dans l'océan Téthys et dans l'océan Panthalassique à la transition permo-triassique présentent des profils similaires de  $\delta^{238}\text{U}$ , malgré le fait que les carbonates téthysiens ont été métamorphisés jusqu'au grade de schistes verts. En outre, dans les sédiments lacustres contaminés cités plus haut, la signature isotopique de l'uranium dans la phase solide sous la zone de diagenèse précoce ne semble pas avoir évolué sur les dernières 50 à 80 années, montrant une bonne préservation du signal sur une courte période de temps (Wang et al., 2019). Les données acquises jusqu'à présent semblent donc indiquer une assez bonne conservation dans le temps du signal isotopique enregistré lors du dépôt de l'uranium authigène.

\*

\*       \*

Cette synthèse bibliographique a permis de montrer que les données portant sur l'évolution à long terme des phases porteuses de l'uranium restent très parcellaires. En outre, très peu d'études couplent la spéciation de l'uranium à la répartition de ses isotopes sur les mêmes échantillons, ce qui limite grandement l'inter-comparaison de ces deux types de données. La question du vieillissement des phases porteuses de l'uranium, en particulier de U(IV) monomérique récemment découvert, reste donc d'actualité. Ce travail de thèse vise à y répondre en couplant l'analyse de la spéciation de l'uranium à celle de sa signature isotopique le long d'une série sédimentaire lacustre issue du lac Nègre. Ces sédiments sont naturellement très enrichis en uranium et constituent ainsi un analogue de l'évolution temporelle de sites contaminés, par exemple des sédiments ou des aquifères contaminés. Les conclusions de ce travail auront des implications directes pour la pérennité des sols et sédiments contaminés, des stockages de déchets radioactifs de faible activité et des sites de bio-remédiation.





## **Chapitre II**

### **Site d'étude et méthodes analytiques**





## Chapitre II - Site d'étude et méthodes analytiques

L'objectif de ce chapitre est de décrire le site d'étude du bassin du lac Nègre ainsi que certains aspects des nombreuses méthodes analytiques déployées au cours de la thèse, de façon plus complète que dans les articles des chapitres suivants. Ces pages offrent également l'occasion de présenter des détails expérimentaux ainsi que certaines données additionnelles, non publiés car dépassant le périmètre des articles.

### II - A. Site d'étude et échantillonnages

#### II - A.1. Le bassin versant du lac Nègre

Le bassin du lac Nègre est situé à 2354 m au-dessus du niveau de la mer dans les Alpes Méditerranéennes, au sein du massif granitique du Mercantour-Argentera, à une cinquantaine de kilomètres au nord de Nice sur la commune de Valdeblore (Alpes-Maritimes). Localisé dans la zone cœur du Parc National du Mercantour, il est isolé de toute route ou habitation, accessible uniquement à pied, et ceci uniquement pendant une moitié de l'année à cause de l'enneigement hivernal.

Le lac Nègre a été formé suite à la dernière déglaciation, qui a eu lieu dans les Alpes Méditerranéennes entre 14500 et 13000 ans cal BP (« *calibrated age Before Present* », c'est-à-dire avant 1950), les dernières influences glaciaires remontant à environ 11000 ans (Brisset et al., 2014, 2015). Il couvre une surface d'environ 10 hectares pour 28 mètres de profondeur, à l'exutoire d'un petit bassin versant escarpé de 200 ha. Ce bassin versant est essentiellement minéral, dominé par des éboulis et dépôts glaciaires (Figure II-1). Le socle rocheux est essentiellement constitué de granite blanc de l'Argentera, métamorphisé par endroits au sud du bassin (mylonite) et entrecoupé par deux grands filons de lamprophyre (type spessartite). Une carte géologique détaillée est présentée dans la Figure S1 du Chapitre III. Dispersés à travers le bassin, on trouve quelques pelouses alpines et de rares conifères répartis sur la partie basse. Au bord du lac en amont se trouve une large zone humide (quelques centaines de m<sup>2</sup>) traversée de petits ruisseaux, notée ZH1. Elle est surplombée au nord par une autre zone humide, à sec néanmoins en été (ZH2), en amont de laquelle on trouve deux petits lacs également à sec en été (ZH3 et 3b) et une prairie humide (ZH4). La nomenclature utilisée pour les différentes zones du bassin versant étudiées ici est présentée dans la Figure II-2.

Lors des quatre campagnes de prélèvements réalisées dans le cadre de cette thèse aux mois de septembre 2018, 2019, 2020 et 2021 (voir plus loin), soit en période sèche, seuls deux ruisseaux alimentant le lac ont été observés. Le premier, à très faible débit, suit l'axe nord-sud du bassin et



traverse la zone humide sur son bord ouest avant de se jeter dans le lac. Le second prend sa source dans un pierrier au nord-est du lac (noté PI), traverse une mare (Figure II-1) puis rejoint la zone humide par l'est par plusieurs ruisseaux interconnectés (SCE1). À l'exutoire, le lac se déverse à travers un ruisseau visible en surface à l'est (EXU) et potentiellement par un second bras côté ouest de façon souterraine ou par intermittence, lors de la fonte des neiges (Figure II-2).



Figure II-1 – Photographies du bassin versant du lac Nègre, depuis le nord-est (haut, photographie O. Diez) et depuis l'exutoire au sud (bas, photo P. Lefebvre), en septembre 2020.

Le lac Nègre a fait l'objet, avec sept autres lacs de la zone Rhône-Méditerranée, d'une étude paléolimnologique permettant de caractériser et classer des plans d'eau de référence, menée par l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse dans le cadre de la directive cadre sur l'eau européenne (AERMC, 2008). Une carotte de 62 cm y a été prélevée afin d'étudier une série de paramètres physico-chimiques et biologiques. Lors de la datation de cette carotte par spectrométrie gamma (voir section II- B.1.ii) menée par Jean-Louis Reyss, des teneurs élevées en uranium ont été



relevées (AERMC, 2008), ainsi que des indices dans la zone humide en amont du lac (J.L. Reyss, comm. pers.), ce qui a conduit quelques années plus tard à sélectionner le lac Nègre comme site d'étude pour ce travail de thèse, au travers d'une collaboration avec l'IRSN.

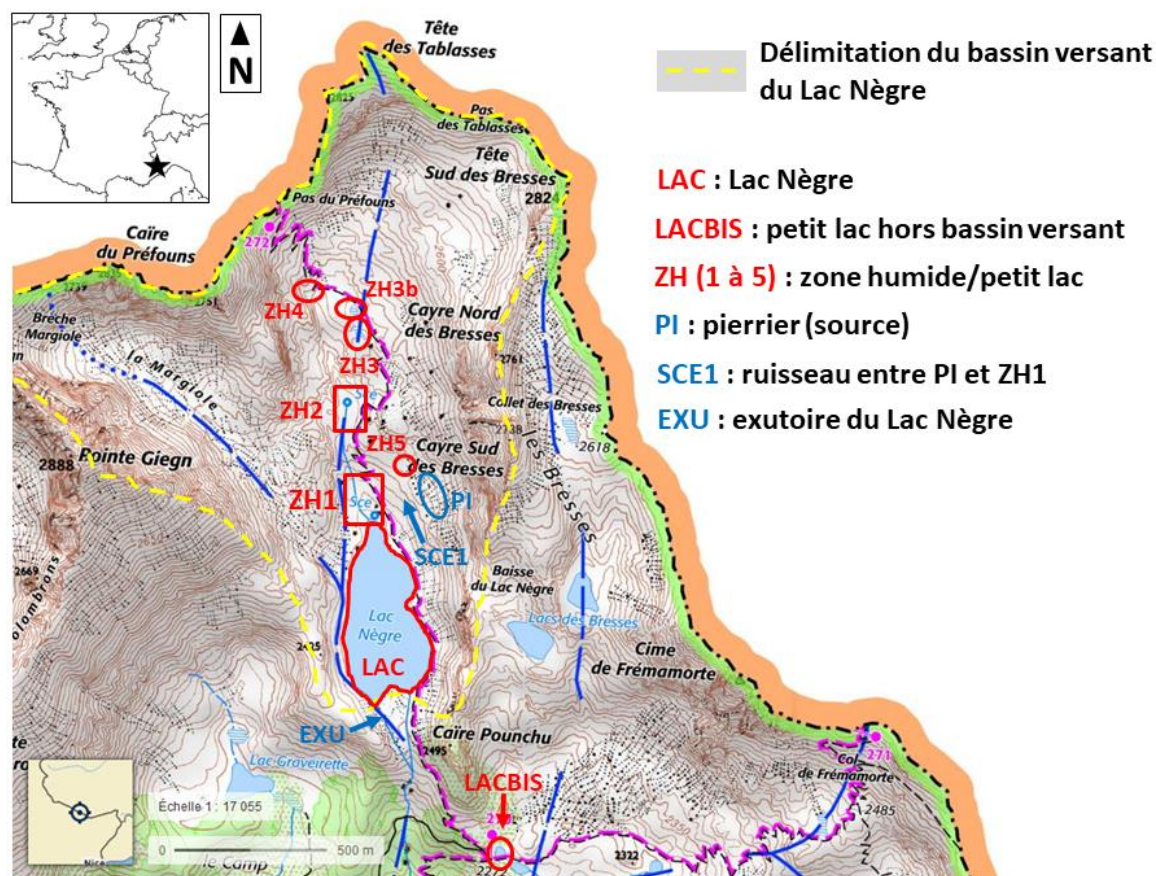


Figure II-2 – Carte topographique du bassin versant du lac Nègre (délimité en jaune), indiquant la nomenclature des zones étudiées. La localisation du lac Nègre dans les Alpes-Maritimes est indiquée en haut à gauche. Fonds de carte © IGN.

La caractérisation de cette carotte a également mis en évidence la présence sous 10 cm d'un « apport massif quasi-instantané » de sédiment, attribué initialement à une remobilisation due à un tremblement de terre à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. Lors de la première mission d'échantillonnage de cette thèse en septembre 2018 (voir ci-dessous), nous avons appris que des explosions avaient eu lieu au lac Nègre au milieu du siècle dernier. Après de plus amples investigations, il s'avère que deux séries de tirs sismiques ont été menées en 1958 et 1966 par l'Union Géophysique Internationale avec le concours de l'Armée Française. L'objectif en était de créer des séismes artificiels afin de déterminer la profondeur du Moho sous les Alpes (Baltenberger, 1967; Perrier, 1980). Au total, 15 explosions de charges allant jusqu'à 42 tonnes ont été tirées au fond du lac. Une vidéo d'archives militaires<sup>1</sup> montrant la mise en place de ces tirs semble indiquer qu'ils ont été

<sup>1</sup> <https://imagesdefense.gouv.fr/fr/experience-de-seismologie-au-lac-negre.html>

réalisés dans la partie nord du lac (Figure II-3), qui ne semble pas être la plus profonde. De telles explosions ont nécessairement perturbé sinon détruit l'enregistrement sédimentaire à l'endroit des tirs et probablement conduit à des glissements de sédiments vers la zone la plus profonde du lac. Dans le cadre de cette thèse, les carottes sédimentaires ont justement été prélevées plus au sud, à une profondeur plus importante ; l'impact des explosions, qui se limite à des dépôts instantanés d'épaisseur variable (jusqu'à plus de 180 cm), est décrit dans la section II – A.2.i.



Figure II-3 – Tir sismique au nord du lac Nègre en 1966. La hauteur du panache peut être estimée à environ 600 mètres. Capture d'écran d'une vidéo d'archive des armées<sup>1</sup>. © ECA : Etablissement Cinématographique des Armées – ECPAD.

## II - A.2. Missions de prélèvement

Quatre missions de terrain d'envergures différentes ont été organisées au cours de cette thèse afin de prélever des échantillons de sédiments, de sols, de roches et d'eaux du bassin du lac Nègre.

### II - A.2.i) Mission de septembre 2018

La première mission NEG18 – la plus importante – a eu lieu les 18 et 19 septembre avec une dizaine de participants de trois laboratoires partenaires de cette étude : EDYTEM (P. Sabatier, E. Malet), IRSN (A. Mangeret, P. Blanchart, O. Diez, M. Zebracki) et IMPMC (G. Morin, P. Le Pape, P. Lefebvre). L'objectif principal était de prélever des carottes de sédiments à conditionner en anoxie sur le terrain afin de préserver les échantillons d'un contact avec l'oxygène de l'air. Cette contrainte, qui impose beaucoup de matériel supplémentaire (bouteilles d'azote et pompes notamment), a constitué un défi dans la mesure où l'accès au lac se fait à pied en une heure de montée. A cette fin, un carottier gravitaire (Uwitec) et un bateau gonflable ont été transportés

par EDYTEM qui s'est chargé efficacement du carottage, avec 7 carottes prélevées au total au point le plus profond du lac (Figure II-4A et II-6). Un sac à gants a ensuite été installé par l'IMPMC au bord du lac, permettant d'établir une atmosphère aussi anoxique que possible pour le découpage de certaines carottes et le prélèvement d'eaux porales.

La technique de carottage utilisée consiste à enfoncer un tube en PVC (diamètre 63 mm) dans le sédiment à l'aide d'un « marteau », masse métallique de quelques kilogrammes remontée à l'aide d'une corde puis relâchée à plusieurs reprises. Les carottes ainsi extraites peuvent mesurer plus de 2 mètres. Elles sont fermées dès leur sortie de l'eau par des bouchons en plastique souple et du scotch étanche permettant de limiter rapidement l'exposition à l'air (Figure II-4D). Les 7 carottes prélevées ont été utilisées et/ou conditionnées comme suit :

- Carotte NEG18-01 (53 cm) : carotte « test », conservée mais non exploitée ;
- Carotte NEG18-02 (189 cm) : découpée à l'extérieur (6 segments A à F) puis entrée en sac à gants et conditionnée dans des sacs aluminisés sous anoxie pour le laboratoire (Figure II-4B et 4C) ;
- Carotte NEG18-03 (~ 50 cm) : prélevée en conservant 10 cm d'eau pour la mesure sur le terrain de l'oxygène dissous et du pH à l'interface eau-sédiments, à l'aide de micro-électrodes ; conservée mais non exploitée ;
- Carotte NEG18-04 (114 cm) : coupée en deux (A-B), puis prélèvement des eaux porales tous les 4 cm en sacs à gants, en insérant des rhizons conditionnés en anoxie dans des trous pré-perçés ; conservée en sacs aluminisés sous anoxie ;
- Carotte NEG18-05 (187 cm) : prélèvement des eaux porales « à l'air libre » tous les 4 cm, en insérant des rhizons conditionnés en anoxie dans des trous pré-perçés ; découpée en deux (A-B) puis scellée et conservée ;
- Carotte NEG18-06 (216 cm) : scellée entière sur le terrain, destinée à EDYTEM pour des analyses sédimentologiques ;
- Carotte NEG18-07 (199 cm) : scellée entière sur le terrain sous flux d'azote, découpée en quatre segments (A-D) en sacs à gants à l'IMPMC puis rentrée en boîte à gants anoxique (voir plus bas).

On note sur toutes les carottes la présence de vers rouges dans les premiers centimètres, probablement à l'origine d'une bioturbation des sédiments superficiels (Figure II-4E), ainsi que la présence d'une couche grise épaisse d'environ 1 cm entre 7.5 et 10 cm de profondeur selon la carotte (Figure II-5A).

Sur la carotte NEG18-03, l'O<sub>2</sub> dissous dans les eaux porales à l'interface eau-sédiment a été mesuré en triplicat par l'IRSN à l'aide de micro-électrodes de verre Unisense® de 100 µm de diamètre connectées à un multimètre, couplées à un moteur permettant des mesures tous les 200 µm



(Pastor et al., 2011) (Figure II-5A). La mesure du pH n'a pas fonctionné, les trois mesures étant bruitées et non reproductibles. Le profil d'O<sub>2</sub> obtenu, présenté au Chapitre III en Figure S2, indique que les sédiments sont anoxiques en-dessous de 2 mm de profondeur, donc que l'oxygène est vite consommé.

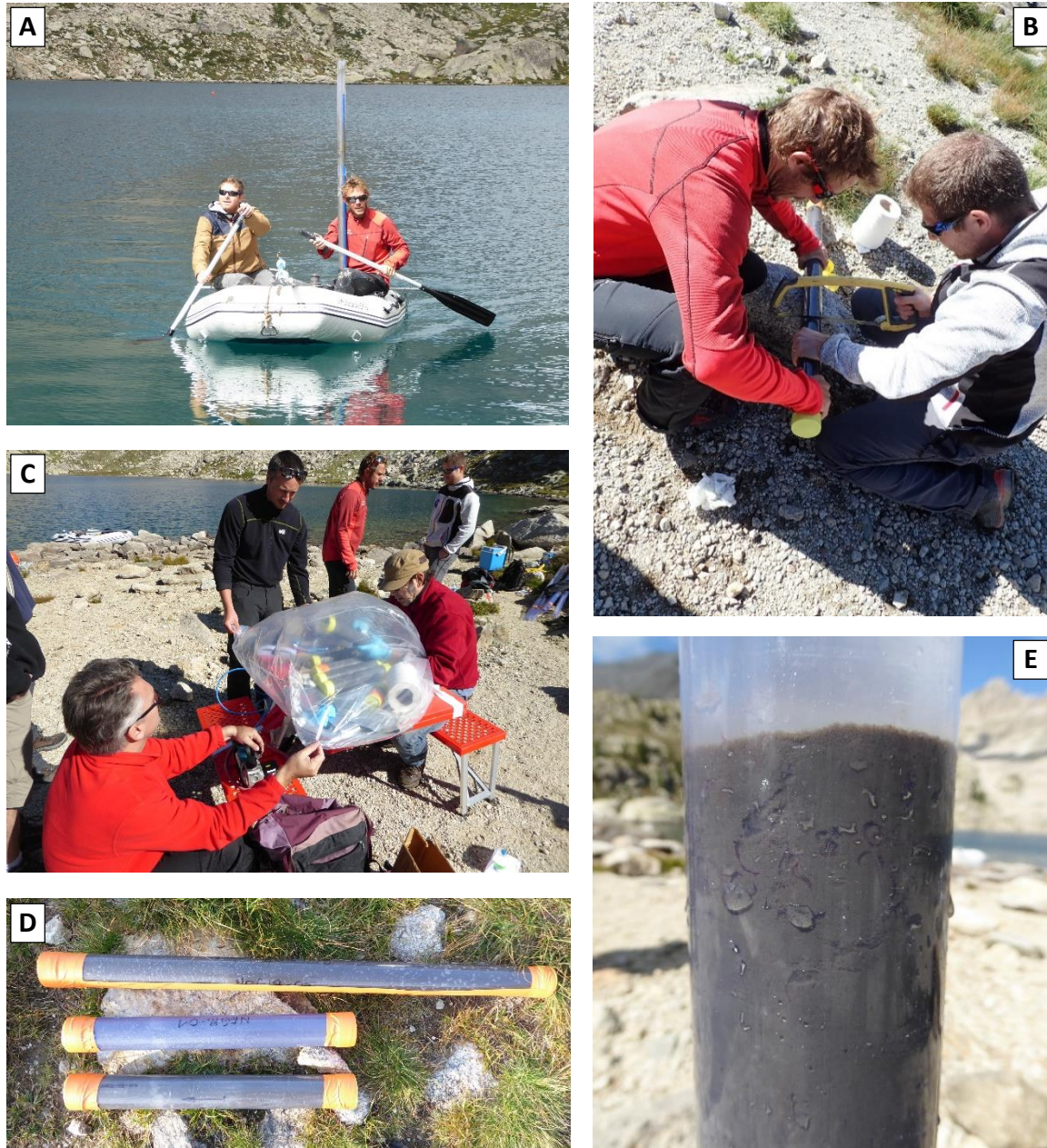


Figure II-4 – Prélèvement des carottes de sédiments du lac Nègre. (A) Les carottes sont collectés au centre du lac par un carottier gravitaire à partir d'un bateau gonflable ; une bouée fixe permet de prélever dans la même zone ; (B) Découpage de la carotte NEG18-02 ; (C) Conditionnement des segments de la carotte NEG18-02 en sac à gants anoxiques sur le terrain ; (D) Carottes conditionnées à l'air avant le transport au laboratoire (NEG18-01, 03 et 05B) ; (E) Partie supérieure (~ 10 cm) de la carotte NEG18-03 mettant en avant la bioturbation dans les premiers centimètres due à des vers. Photos P. Lefebvre et P. Blanchart.

Comme mentionné ci-dessus, deux carottes ont été dédiées au prélèvement d'eaux porales, dans le sac à gants (NEG18-04, [Figure II-5B](#)) et en dehors (NEG18-05, [Figure II-5C](#)), en essayant dans les deux cas de limiter au maximum l'exposition à l'air. Les eaux porales ont été extraites par des Rhizons (microlysimètre en polymère poreux) insérés dans des trous pré-perçés tous les 4 cm dans les carottes et recouverts par du scotch électrique (imperméable à l'air) le temps du prélèvement. Les rhizons et les filtres associés (0.2  $\mu\text{m}$ , en nylon) avaient été préalablement rincés à l'eau ultra-pure (milliQ) en boîte à gants anoxique et conservés dans des sachets hermétiques. Des flacons en verre à bouchon en caoutchouc étanche dédiés à la récupération des eaux porales avaient également été conditionnés sous vide en boîte à gants. De cette façon, il suffit de connecter les rhizons à un filtre assorti d'une aiguille, insérée ensuite dans le flacon sous vide afin d'extraire les eaux porales par succion. À l'extérieur (carotte 05), de la pâte à fixe est disposée autour de la connexion entre le rhizon et le tube de la carotte pour limiter la diffusion de l'air vers l'intérieur ([Figure II-5D](#)). Ainsi, les eaux porales prélevées à l'intérieur du sac à gants n'ont connu aucune exposition significative à l'oxygène, et celles prélevées à l'extérieur n'y ont été exposées que quelques secondes lors de la sortie des rhizons de leurs sachets hermétiques avant leur insertion rapide dans la carotte.

Les rhizons ont été insérés horizontalement à travers les trous percés dans le tube en PVC (ou légèrement en biais pour quelques rhizons plus longs), puis maintenus en place pendant environ une heure, permettant de collecter de quelques gouttes à une cinquantaine de millilitres (en moyenne 5 à 10 mL). Des signes d'oxydation (jaunissement de l'eau) ont été observés sur quelques échantillons après le retrait du rhizon, dans les eaux extraites à l'extérieur (carotte NEG18-05). Les résultats obtenus sur les deux carottes NEG18-04 et 05 sont comparés ci-dessous ([Figure II-9](#)).

Le lendemain de ces prélèvements, une sonde multiparamètres YSI 6600 (mise à disposition par D. Jézéquel de l'IPGP) a été utilisée pour réaliser un profil de plusieurs paramètres physico-chimiques (température, pH, Eh, conductivité  $\sigma$ , oxygène dissous) le long de la colonne d'eau du lac à l'aplomb du point de prélèvement des carottes (approximatif à cause de la dérive due au vent). Les résultats, présentés dans la [Figure S2](#) des *Supplementary Information* du Chapitre III, mettent en évidence une stratification de la colonne d'eau au moment du prélèvement : une couche supérieure (épilimnion) d'environ 10 mètres (eau à 10 °C), assez homogène et bien oxygénée, recouvre sous la thermocline l'hypolimnion plus froid (5 °C) dont la saturation décroît vers le fond pour atteindre 50-60 % à 24 m de profondeur. Le lac n'est donc pas anoxique en profondeur à cette période de l'année, ce qui suggère un mélange régulier des eaux. La conductivité est très basse (< 14  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) ainsi que la turbidité (non mesurée mais estimée visuellement), ce qui atteste d'une faible altération chimique dans le bassin versant et d'un développement algaire limité. L'étude de l'AERMC confirme cette production primaire faible et indique que les algues identifiées sont essentiellement des diatomées (algues à frustules siliceux) et des chloro-crypto-cyanophycées, ce qui correspond à un « milieu oligotrophe à tendance mésotrophe » (AERMC, 2008).



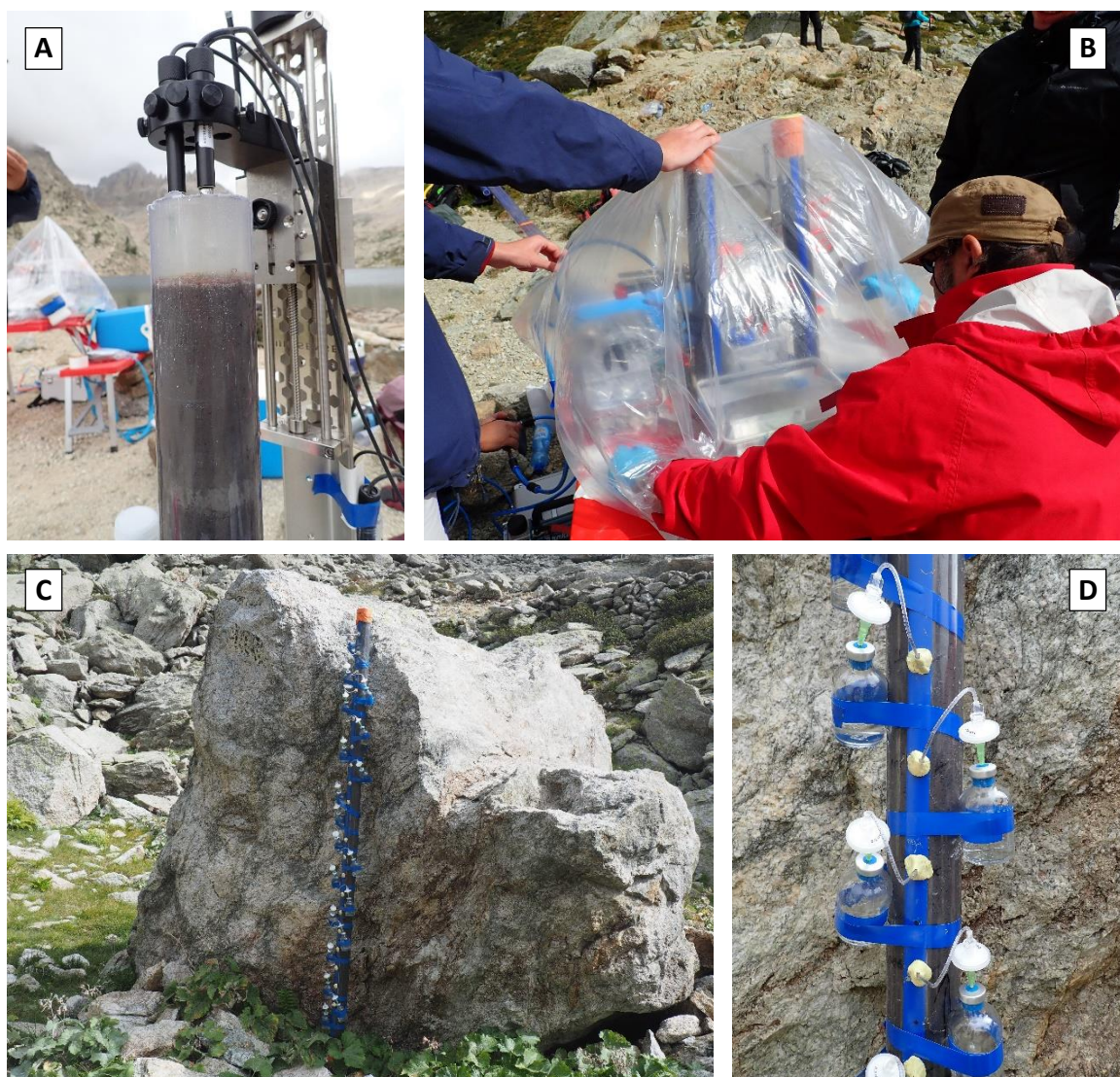


Figure II-5 – (A) Mesures physico-chimiques à l'interface eau-sédiment à l'aide de micro-électrodes (carotte NEG18-03) et prélèvements d'eaux porales (B) en sacs à gants (carotte NEG18-04) et (C) à l'extérieur (carotte NEG18-05) ; (D) mise en évidence du montage des rhizons pour l'extraction des eaux porales. Photos P. Blanchart et P. Le Pape.

En parallèle de ces prélèvements centraux, plusieurs autres échantillons ont été collectés dans le bassin versant du lac Nègre (Figure II-6) :

- Des carottes de sols d'environ 30 cm collectées avec un carottier manuel dans la zone humide principale (NEG18-ZH1-C1, C1b (abîmée) et C2) et dans la zone humide en amont (NEG18-ZH2-C1 et C2). Ces carottes ont été emballées dans des sacs aluminisés flushés à l'azote pour préserver l'état redox ;
- Des sols et sédiments de surface dans les zones humides et à divers endroits du bassin versant ;
- Des échantillons de roches variés en plusieurs points du bassin ;

- Des échantillons d'eau de surface prélevés dans des ruisseaux en amont et à l'exutoire, et dans le lac lui-même. De l'eau profonde (23 m) a également été collectée à l'aide d'un système de prélèvement Niskin. Après en avoir mesuré la température, le pH, l'O<sub>2</sub> dissous et la conductivité, ces échantillons ont été filtrés à 0.22 µm (filtres en acétate de cellulose) et acidifiés avec de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> ultra-pur (distillé).

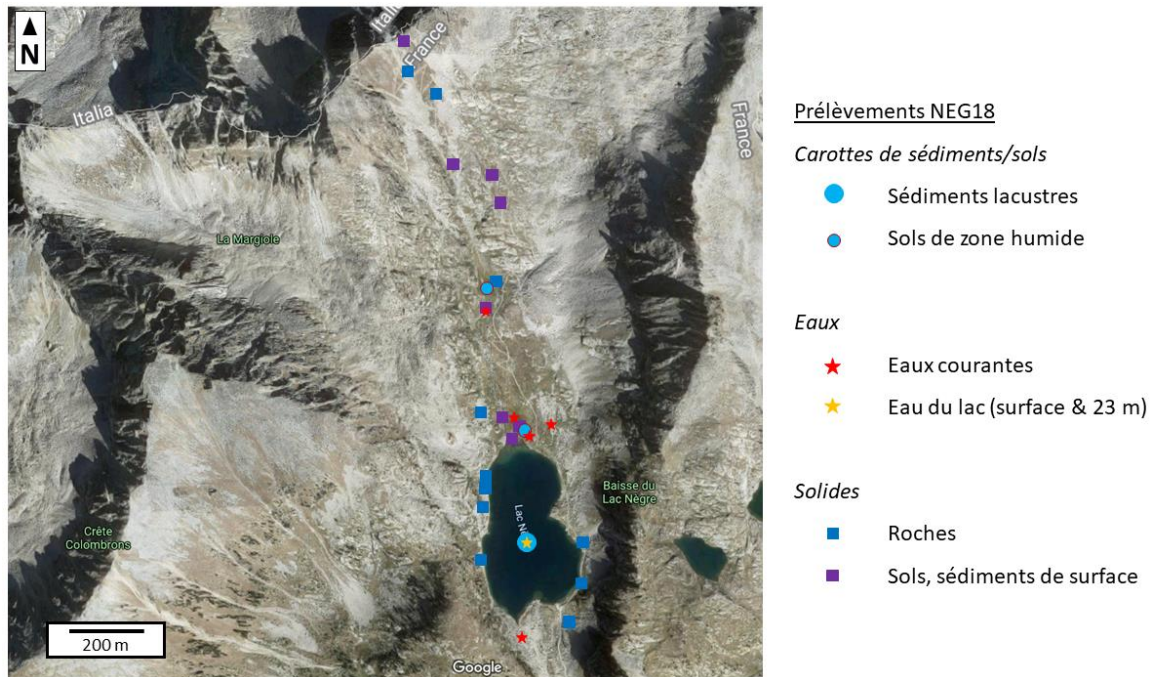


Figure II-6 – Carte des prélèvements d'échantillons réalisés au cours de la mission NEG18 de septembre 2018. Image satellite © Google Maps.

L'ensemble des échantillons, à l'exception des carottes longues et des roches, a été transporté aux laboratoires de l'IMPMC et de l'IRSN dans des glacières et immédiatement placé au réfrigérateur ou en chambre froide afin d'assurer une préservation optimale.

De retour au laboratoire, la carotte NEG18-07 (entière, conditionnée en anoxie) a été découpée en quatre segments à l'intérieur d'un sac à gants installé à côté d'une boîte à gants anoxique. Les segments ont ainsi pu être rentrés en boîte à gants tout en préservant le redox, pour être ensuite emballées dans des sacs aluminisés étanches, placés au réfrigérateur en attendant le sous-échantillonnage dans les jours et semaines suivants. Pour cette étape, chaque segment de carotte (carotte NEG18-02 et 07) est découpé longitudinalement à l'aide d'une scie circulaire diamantée et d'un couteau. Les deux moitiés sont ensuite séparées en insérant dans la tranche deux plaques de clichés radio médicaux, pour faciliter la séparation du sédiment sans le détruire (Figure II-7). Une moitié est emballée et conservée pour les analyses au core-scanner XRF (voir section II – B.2.i), tandis que l'autre moitié est sous-échantillonnée (Figure II-7) tous les 1.5 (partie supérieure) à 5 cm (reste de la carotte) en prenant garde à laisser environ 1 cm de sédiment sur les côtés et aux



extrémités des segments pour éviter toute contamination, oxydation ou mélange dû à l'enfoncement du tube de carottage. Plusieurs couches et lentilles grises détritiques plus ou moins granuleuses sont observées jusqu'à 170.8 cm sur NEG18-07 et jusqu'au fond de NEG18-02 (Figures II-7 et II-8) ; de petites quantités en sont prélevées séparément. Les sous-échantillons ainsi collectés sont alors séchés sous vide dans un dessiccateur à l'intérieur de la boîte à gants, puis conservés dans des flacons en verre fermés par des bouchons en caoutchouc étanches, eux-mêmes placés dans des boîtes anoxiques à l'intérieur de la boîte à gants. Les échantillons sont broyés par la suite à l'aide d'un mortier d'agate afin de les homogénéiser.

Afin de s'assurer que le temps de séchage n'affecte pas l'état d'oxydation de U, un prélèvement supplémentaire (trois semaines plus tard) de petites quantités d'échantillons sur le segment supérieur (A) de la carotte 07 (demi-carotte dédiée à la XRF) est effectué tous les 1.5 cm, suivi d'un séchage rapide au dessiccateur ; ces échantillons supplémentaires sont notés *Abis*. L'effet de la vitesse de séchage, négligeable, est discuté en section II – B.5.vi.



Figure II-7 – Découpage des carottes en boîte à gants anoxique avant sous-échantillonnage : (A) segment de carotte de sédiments du lac (NEG18-07C) permettant d'observer les couches et lentilles grises détritiques ; (B) carotte C2 extraite dans la zone humide ZH1, très organique sur un fond sableux. Le sommet de chaque carotte est situé à droite. Photos P. Lefebvre et P. Le Pape.

Les lentilles grises détritiques sont des témoins de dépôts instantanés de sédiment attribués aux explosions de 1958 et 1966 (voir plus haut, section II – A.1). L'épaisseur de ces sédiments perturbés et inexploitable pour notre étude a été déterminée pour chaque carotte sur la base des observations de ces dépôts détritiques, de la composition chimique obtenue par core-scanner XRF et de la datation au  $^{14}\text{C}$  (voir méthodes plus bas). Les carottes peuvent être ainsi délimitées en trois unités principales : l'unité *T* (*top*), correspondant aux derniers 50 ans de sédimentation, mesurant environ 5 cm ; l'unité *S* (*slump*) correspondant aux glissements des explosions et mesurant de 75 cm

(NEG18-04) à plus de 180 cm (NEG18-02, entièrement inexploitable) ; l'unité B (*bottom*) profonde correspondant à la sédimentation régulière avant les explosions.

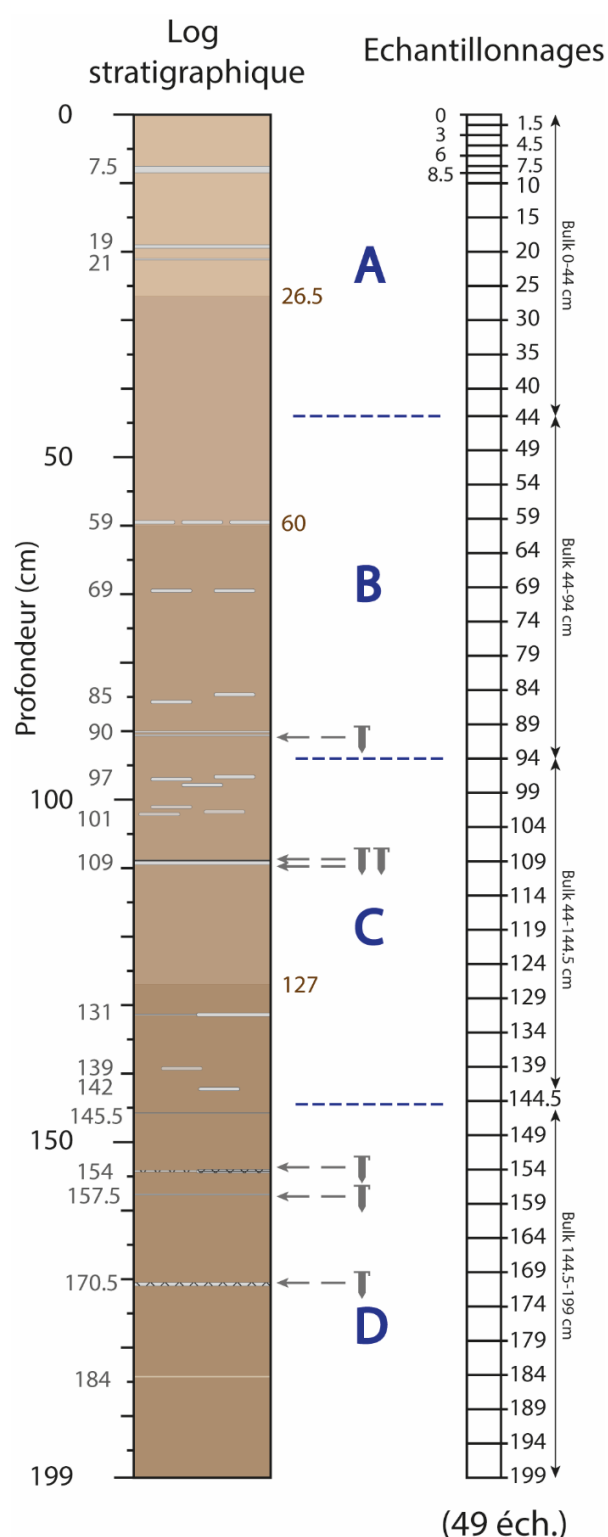


Figure II-8 – Log stratigraphique et délimitation des échantillons prélevés sur les quatre segments (A à D) de la carotte NEG18-07. Les profondeurs des principaux changements d'aspect et des couches grises détritiques sont répertoriées. Les couches grises échantillonnées sont indiquées par un symbole Eppendorf.

Les carottes de sols de la zone humide (NEG18-ZH1-C1 et C2) ont également été sous-échantillonnées en boîte à gants par P. Le Pape (Figure II-7), selon un schéma légèrement différent : des tranches de 2 cm sont sectionnées puis divisées en deux. La première moitié est séchée et conservée de la même façon que les sédiments lacustres, tandis que les moitiés restantes sont sorties de la boîte à gants et envoyées à l'IRSN où elles seront séchées à l'étuve à 30 °C puis broyées pour des analyses en spectrométrie gamma.

Dans les jours suivant la mission, des mesures de pH, d'alcalinité et de Fe(II) dissous sont effectuées sur les eaux porales, afin d'éviter leur dégradation avec le temps. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre Hanna Instrument HI 2221 associé à une électrode de verre, les deux autres paramètres sont évalués par méthode spectrophotométrique, en comparant l'absorbance des échantillons après ajout d'un réactif à celle d'une gamme de standards. L'alcalinité, assimilée par simplification aux ions bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ), est mesurée selon la méthode de Podda et Michard (1994) en ajoutant aux échantillons un volume égal d'une solution constituée d'acide formique 2 mM, de NaCl 0.2 M et de

bleu de bromophénol (BBP) à 25 mg/L. Le BBP est un indicateur coloré dépendant du pH, dont l'absorbance à 590 nm peut être mesurée afin de déterminer le pH et ainsi la concentration en bicarbonate, en référence à une gamme de solutions standards de  $\text{NaHCO}_3$ . Le Fe(II) dissous est déterminé quant à lui par la méthode de la phénanthroline adaptée d'après Fadrus et Malý (1975), en ajoutant à 1 mL d'échantillon un volume de 0.25 mL d'une solution acide composée de 5 volumes de phénanthroline, 5 volumes de glyocolle et 1 volume d'acide nitrilotriacétique (NTA). La mesure de l'absorbance à 510 nm correspondant au complexe Fe(II)-phénanthroline permet de déterminer la concentration en ions ferreux, en référence à une gamme de solutions standards de  $\text{FeCl}_2$ . Afin de préserver au maximum l'état redox des échantillons, les réactifs sont ajoutés aux échantillons dans des tubes Eppendorf de 1.5 mL fermés à l'intérieur de la boîte à gants, et sont alors à pH 3. Dans ces conditions acides, l'oxydation de Fe(II) par l'oxygène de l'air est ralentie de 3 ordres de grandeur par rapport à pH 7 (Singer et Stumm, 1970). Une fois sortis de la boîte à gants, les tubes ne sont ouverts qu'au dernier moment pour être versés dans des cuves adaptées qui sont alors insérées dans le spectrophotomètre pour la mesure. Les 5 standards utilisés pour quantifier l'alcalinité et le Fe(II) dissous couvrent des gammes allant de  $5 \cdot 10^{-2}$  à 1 mM en  $\text{HCO}_3^-$  et de 0.8 à 6.4 mg/L en Fe(II) respectivement.

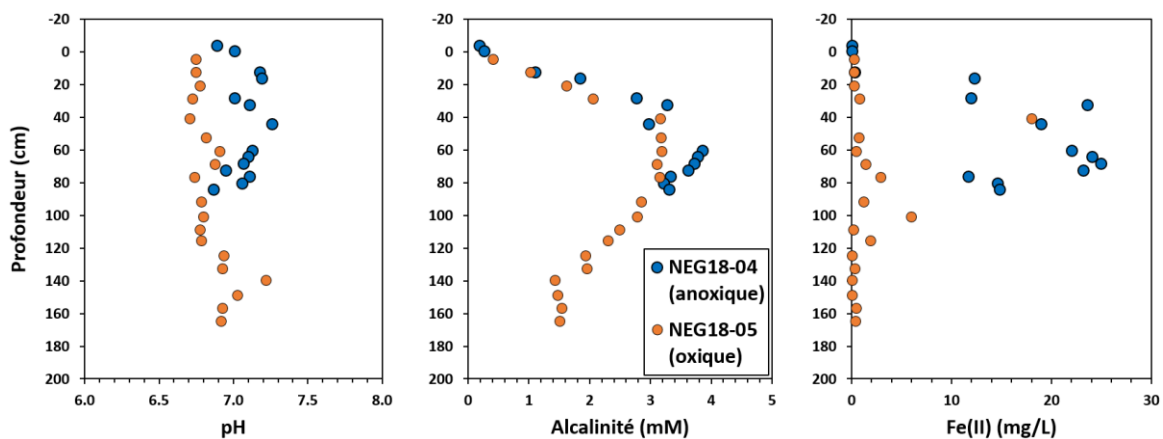


Figure II-9 – Profils de pH, d'alcalinité et de Fe(II) dissous dans les eaux porales des carottes NEG18-04 (« anoxique » : prélèvements en sacs à gants) et NEG18-05 (« oxiqne » : prélèvements à l'air libre).

Les résultats de ces mesures (non publiés) dans les deux carottes NEG18-04 et 05 sont présentés dans la Figure II-9. On remarque que seule l'alcalinité est comparable entre les deux carottes : celle-ci augmente rapidement de 0 à 35 cm avant un plateau élevé jusqu'à 85 cm, puis une chute (carotte NEG18-05 uniquement) qui se stabilise à partir de 140 cm. Ce profil d'alcalinité peut être attribué aux processus de diagenèse précoce, en particulier de dégradation oxydative de la matière organique par les bactéries, qui produit du  $\text{CO}_2$  dissous et libère des ions associés à la matière organique. Ce dernier processus augmente la réserve alcaline et provoque une conversion du  $\text{CO}_2$  dissous en  $\text{HCO}_3^-$ . Le pH montre quant à lui un décalage net entre les mesures effectuées sur les deux carottes,

au-delà de l'incertitude estimée à 0.1. Le pH dans la carotte NEG18-04 préservée en anoxie dans le sac à gants est légèrement plus élevé (d'environ 0.3) que celui des eaux porales prélevées à l'extérieur. De manière encore plus flagrante, les profils de Fe(II) dissous soulignent l'impact des conditions d'échantillonnage des eaux porales, malgré les précautions prises pour limiter l'exposition à l'air, qui diffèrent dans les deux cas. Dans la carotte 04, on observe un profil ressemblant à celui de l'alcalinité, avec des teneurs importantes en Fe(II) dissous atteignant 25 mg/L. En revanche, ces concentrations chutent nettement dans la carotte 05 où le Fe(II) ne dépasse pas 6 mg/L à l'exception d'un point à 18 mg/L. Cette différence est attribuée à l'oxydation rapide des eaux porales, qui a transformé le Fe(II) en Fe(III) lors de leur prélèvement sans sac à gant dans la carotte 05. La précipitation de Fe(III) sous forme d'oxyhydroxydes de fer est alors susceptible de diminuer légèrement le pH, ce qui expliquerait la différence observée entre les deux carottes. Ces résultats montrent la grande difficulté à maintenir les conditions redox lors de l'échantillonnage, et soulignent la pertinence du choix d'installer un sac à gants sur le terrain malgré les difficultés supplémentaires engendrées. Il est aussi nécessaire de garder à l'esprit que les teneurs en Fe(II) dissous mesurées, même dans la carotte NEG18-04, sont des valeurs minimales potentiellement affectées par une oxydation partielle de l'échantillon.

#### *II - A.2.ii) Mission de septembre 2019*

Après avoir analysé la plupart des échantillons collectés lors la première mission en 2018/2019, il est apparu nécessaire d'organiser une courte mission de terrain supplémentaire visant spécifiquement à prélever divers échantillons d'eau à travers le bassin versant du lac Nègre, en particulier en entrée et sortie de la zone humide ZH1 (en amont du lac), afin de déterminer quelles sont les sources de l'uranium apporté à la zone humide et au lac, et sous quelles formes (particulaire, colloïdale ou dissoute) U est transporté. Par la même occasion, il était prévu d'échantillonner quelques sols, roches et autres prélèvements supplémentaires afin de mieux comprendre les cycles de U dans le système étudié. Une deuxième mission d'un jour, baptisée NEG19, a ainsi eu lieu le 18 septembre 2019 avec O. Diez, A. Gourgiotis (IRSN), P. Le Pape et P. Lefebvre (IMPMC).

Afin de déterminer les différentes fractions porteuses de U, deux types de systèmes de filtration prêtés par D. Jézéquel de l'IPGP et F. Skouri-Panet de l'IMPMC ont été mobilisés : des unités de filtration Sartorius à grand volume (0.5-1 L et 0.25-0.25 L) de diamètre 47 mm, pour des filtres de 0.2 µm et 0.01 µm en nitrocellulose ; des cellules d'ultrafiltration Amicon de diamètre 63 mm et 44.5 mm, pour des filtres de 100 kDa et 1 kDa respectivement en cellulose régénérée. Ces systèmes étaient couplés à des pompes à vide ou surpression, sur batterie ou manuelles. L'ensemble des systèmes de filtration a été préalablement lavé à l'acide nitrique 1 N et rincé trois fois à l'eau milliQ, de même que l'ensemble des bouteilles de prélèvement (1 L et 500 mL) et flacons (falcon 50 mL). Des blancs de filtration ont été réalisés à l'issue de la mission afin de déceler d'éventuelles



contaminations. Des filtres à 0.2 µm pour les unités de filtration 47 mm ont été pré-pesés afin de déterminer la masse des particules en suspension.

Trois échantillons prioritaires ont été ciblés pour quatre filtrations successives : 0.2 et 0.01 µm, 100 et 1 kDa. Il s'agit de l'eau en sortie de la zone humide ZH1 (ruisseau rive gauche, qui circule longuement à travers ZH1) directement à l'entrée dans le lac (NEG19-ZH1-ES1), et en surface environ 20 m plus loin dans le lac peu profond à cet endroit (NEG19-ZH1-ES2) (Figure II-10A), ainsi que de l'eau s'écoulant au niveau de la « source 1 » (NEG19-SCE1), qui est en fait un ruisseau à bras multiples alimentant ZH1 par l'est, où U avait été mesuré à 10 ppb lors de la mission NEG18. Ce ruisseau était très actif au moment de la mission, contrairement à la mission NEG18 où seul un petit filet d'eau s'écoulait.

Pour ces trois échantillons, 2.5 L ont été prélevés. 0.5 L non filtrés (« Bulk ») sont conservés dans une bouteille, 50 mL sont prélevés pour les mesures de carbone organique dissous (COD), et un petit volume est utilisé pour les mesures de paramètres physico-chimiques (pH, O<sub>2</sub> dissous, σ, Eh, T). Les 2 L restants sont filtrés à 0.2 µm, puis 200-250 mL sont filtrés à 0.01 µm, avec un débit bien plus lent que 0.2 µm (Figure II-10C). 50 mL sont ensuite filtrés à 100 kDa sur la cellule Amicon 63 mm, et enfin 10 mL sont filtrés à 1 kDa (cellule Amicon 44.5 mm), à un débit très faible (Figure II-10D). Entre chaque échantillon, l'unité ou la cellule est activement rincée à l'eau milliQ puis pré-rincée avec l'échantillon suivant.

Plusieurs échantillons d'eaux moins prioritaires ont été prélevés et filtrés à 0.2 µm. Il s'agit d'abord du ruisseau en rive droite de ZH1, qui descend directement de l'axe nord-sud du bassin versant (ZH2 à 4 en amont) et s'écoule de façon assez rectiligne sur le bord de la zone humide vers le lac (mesuré à 1 ppb U lors de NEG18). Un échantillon est prélevé à l'entrée de la zone humide au niveau de la résurgence du ruisseau qui est asséché en amont (NEG19-ZH1-E3), et un autre au niveau de la sortie du ruisseau dans le lac (NEG19-ZH1-ES3). De la même façon, on échantillonne le ruisseau circulant au pied du pierrier situé en amont de SCE1, sous le filon de spessartite, juste en amont de deux grandes flaques d'eau (NEG19-PI1). Sur le chemin du retour, nous prélevons de l'eau de surface du lac sur la rive gauche à hauteur de la moitié du lac (NEG19-LAC-E1), ainsi que de l'eau du ruisseau exutoire (NEG19-EXU1) qui s'écoule du côté ouest (rive droite), l'exutoire Est étant à sec comme en septembre 2018 (à part une grande flaque). Pour ces échantillons, en plus de l'eau filtrée à 0.2 µm, un volume d'eau « bulk » non filtrée est conservé ainsi qu'un volume non acidifié pour les mesures de COD. Les paramètres physico-chimiques y sont mesurés comme pour les échantillons prioritaires.

Enfin, on collecte deux échantillons non filtrés dans le petit lac en forme de cœur au niveau du petit col sur le chemin vers le lac, situé en aval du bassin versant voisin du lac Nègre (pas de connexion hydrologique a priori). Le premier échantillon (NEG19-LACBIS-EAU1) est prélevé au

niveau du lobe droit du cœur, en association avec une petite carotte de sédiment (NEG19-LACBIS-SED1) dans un flacon rouge (fine couche noire organique au-dessus, limoneux/beige en-dessous). Le second (NEG19-LACBIS-EAU2) est prélevé vers le milieu du petit lac, proche d'un autre échantillon de sédiment organique (NEG19-LACBIS-SED2).

Afin de compléter la compréhension des profils de sols de la zone humide, des profils de pH, O<sub>2</sub> dissous,  $\sigma$ , Eh, T ont été mesurés dans les sols de ZH1 à l'emplacement des carottes NEG18-ZH1-C1 et C2 de la première mission. Ces mesures ont été effectuées à diverses profondeurs de sondes, allant jusqu'à un peu plus de 15 cm (impossible d'aller au-delà à cause de la connectique des sondes). Au niveau de C1, il s'agit presque d'un marécage, très humide : la sonde s'enfonce très facilement (Figure II-10B). Au niveau de C2, on retrouve le trou pré-existant de la carotte, rempli d'eau. On y mesure les paramètres, avant de creuser un trou à côté à la pelle. Après plus de 30 minutes pour laisser l'eau s'y infiltrer, on mesure à nouveau un profil de paramètres.

Quelques échantillons de végétaux et de sédiments sont également prélevés à divers endroits :

- « Biofilm sur pierre lac », en sortie de zone humide à 10 m à gauche du point de prélèvement ES1 (rive gauche) ;
- « Algues+biofilm ZH1 », dans le ruisseau à faible débit ZH1 à environ 10 m à gauche du ruisseau principal (ES1) ;
- NEG19-SCE1-MOUSSE, mousse au niveau du point SCE1 (Figure II-10E) ;
- NEG19-SCE1-SS1, sédiment du ruisseau à environ 20 m en amont de SCE1 ;
- NEG19-PI2-ALGUES, algues flottantes dans la flaqué sud sous le pierrier PI, en amont de SCE1 (Figure II-10F) ;
- NEG19-EXU-SED1, petite carotte de sédiment dans le ruisseau exutoire à environ 200 m en contrebas du lac, initialement prélevée afin de tenter de déceler un éventuel pic de teneur en U correspondant à une remobilisation lors des explosions il y a cinquante ans, mais secouée et mélangée lors du transport.

De retour au laboratoire (le 20 septembre 2019), des volumes pesés d'environ 10-15 mL sont prélevés dans les échantillons (ou dans les tubes falcons COD quand ils existent) et placés dans des tubes de verre brun, afin d'éviter toute contamination du COD par les tubes ou bouteilles en plastique. Des blancs seront réalisés a posteriori pour évaluer cette potentielle contamination, due à un oubli dans le matériel de mission. Après ce prélèvement, les échantillons sont acidifiés à mesure d'une goutte d'HNO<sub>3</sub> 67 % Normatom (ultrapur) pour 50 mL d'échantillon.





Figure II-10 – Prélèvements et mesures lors de la mission NEG19. (A) Echantillonnage d'eau du lac au point « ES2 » en aval de la zone humide ; (B) mesure des paramètres physico-chimiques au niveau de la carotte ZH1-C1 ; filtration des eaux de ruisseaux à l'aide (C) d'unités de filtration à 0.2 puis 0.01  $\mu\text{m}$ , puis (D) de cellules d'ultrafiltration (100 puis 1 kDa) ; échantillonnage de (E) mousse au niveau du point SCE1 et (F) d'algues flottantes dans une mare au pied du pierrier à l'est de la zone humide (PI2). Photos P. Lefebvre et O. Diez.

L'analyse des anions et cations (majeurs, mineurs et traces dont U) dans les blancs de filtration permet de valider le protocole d'échantillonnage pour ce type de mesures, avec des niveaux essentiellement inférieurs aux limites de quantification ou très bas et négligeables en comparaison des teneurs des échantillons.

Par ailleurs, les mesures des blancs de COD et des échantillons d'eaux, réalisées début novembre à l'IPGP par E. Raimbault, montrent que les filtres utilisés (en particulier les disques d'ultrafiltration en cellulose régénérée) ont tous libéré de grandes quantités de carbone organique, ce qui rend caduques toutes les mesures de COD. Les seules valeurs potentiellement exploitables sont les eaux non filtrées, mais leur stockage quelques jours dans des tubes en plastique a également biaisé la mesure. Le seul enseignement de ces échantillons est que les eaux du bassin versant contiennent très peu de COD, généralement moins de 1 mg/L (proche des limites de détection de l'appareil).

#### *II - A.2.iii) Mission de septembre 2020*

Suite à la mission NEG19 est apparue la nécessité d'adapter le protocole d'échantillonnage afin de pouvoir mesurer le carbone organique dissous dans les eaux de ruisseaux et du lac. De plus, des lacunes ont été identifiées dans la connaissance (i) du comportement de U le long de la colonne d'eau du lac avant son dépôt dans les sédiments, et (ii) de l'origine de U et en particulier d'éventuelles roches riches en U en amont des ruisseaux, puisque les roches analysées à la suite de la première mission (NEG18) ne contenaient que peu de U (moins de 6 µg/g). Une troisième mission appelée NEG20 a donc été organisée afin de prélever et filtrer en séquence les eaux de ruisseaux mais également l'eau du lac à diverses profondeurs. Par la même occasion, il était prévu d'explorer le bassin versant à la recherche des sources d'uranium – non identifiées jusque là – à l'aide de sondes radiométriques (bas-flux gamma et contaminamètre alpha-beta). Cette campagne de prélèvements a eu lieu les 8 et 9 septembre 2020 avec A. Mangeret et O. Diez (IRSN), P. Louvat (IPGP) et P. Lefebvre (IMPMC).

Afin de déterminer les fractions dissoute, colloïdale et particulaire de U, deux types de systèmes de filtration ont été mobilisés, adaptés suite à la mission NEG19 : des unités de filtration « Sartorius » à grand volume (0.5 L et 0.25 L) de diamètre 47 mm, pour des filtres de 0.2 µm ; une cellule d'ultrafiltration « Amicon » de diamètre 63 mm, pour des filtres de 100 kDa et 30 kDa. Afin de limiter les risques de contamination du COD, l'étape de filtration à 0.01 µm (proche de 100 kDa du reste) a été supprimée ; l'étape d'ultrafiltration à 1 kDa a été quant à elle remplacée par un seuil de coupure à 30 kDa car il s'avère que ce niveau de filtration peut engendrer rapidement des colmatages de filtre qui biaisent les résultats (Guo et al., 2007). Ces systèmes de filtration étaient couplés à des pompes à vide sur batterie ou à des pompes manuelles. L'ensemble des systèmes de filtration a été préalablement lavé à l'acide nitrique 0.1 N et rincé trois fois à l'eau milliQ, de même que l'ensemble des bouteilles de prélèvement (1 L et 500 mL) et flacons (falcon 50 mL). Pour les prélèvements de la colonne d'eau du lac, un bateau gonflable est emporté ainsi qu'une bouteille de prélèvement Niskin, elle aussi rincée à l'acide.



Afin de vérifier la possibilité de réaliser des filtrations sans contamination au COD, des tests de lavage ont été effectués au préalable. Selon un protocole inspiré de Guo et Santschi (1996), les différents filtres sont d'abord rincés à l'eau milliQ (100 mL), lavés avec 100 mL de soude (NaOH 0.05 N), encore rincés à l'eau puis lavés à l'acide chlorhydrique (HCl Normapur 0.02 N) et rincés à nouveau avec 100 mL d'eau milliQ. Des blancs sont prélevés avec l'unité seule sans filtre, après le premier rinçage à l'eau puis après la série de lavages, et analysés pour le COD et le CID le lendemain à l'IRSN avec C. Jardin. Plusieurs types de filtres ont été utilisés : à 0.2 µm (unité de filtration « Sartorius », diamètre 47 mm), des filtres en nitrocellulose (GSWP) et en polycarbonate (GTTP) ; à 100 kDa (cellule d'ultrafiltration Amicon, diamètre 63 mm), des disques en cellulose régénérée (CR) et en polyethersulfone (PES) ; à 30 kDa (Amicon, diamètre 63 mm), un disque en CR ; à 1 kDa (Amicon, diamètre 44.5 mm), un disque en CR. Les blancs sont collectés dans des flacons en verre ambré préalablement lavés à l'acide (HNO<sub>3</sub> dilué) et calcinés à 450 °C pendant environ 24 h.

Les résultats de ces tests sont synthétisés dans le **Tableau II-1** ci-dessous. La contamination éventuelle des filtres y est estimée en fonction de l'augmentation du DOC par rapport à l'eau milliQ utilisée (mesurée à 0.25 mg/L, ce qui équivaut au niveau de base de l'instrument). Les mesures pour le filtre à 1 kDa sont à considérer avec précaution, un seul réplicat (contre trois pour les autres) ayant pu être mesuré compte-tenu du faible volume disponible.

*Tableau II-1 – Résultats des blancs de carbone organique dissous réalisés pour différents filtres et systèmes de filtration, sans filtre (« Unité »), avec filtre rincé à l'eau milliQ (« Filtre H<sub>2</sub>O ») puis lavé à la soude et à l'acide chlorhydrique (« Filtre B+A »). Les éventuelles contaminations sont exprimées qualitativement (propre à très sale) et quantitativement (quantité de COD apportée par le filtre en mg/L). NA : non analysé.*

Matériel	Filtre	Relargage de COD		
		Unité	Filtre H <sub>2</sub> O	Filtre A+B
Unité « Sartorius », diamètre 47 mm	GSWP 0.2 µm	Propre	Assez propre (+ 0.5 mg/L)	Assez propre (+ 0.5 mg/L)
	GTTP 0.2 µm	Propre	Assez propre (+ 0.75 mg/L)	Assez propre (+ 0.75 mg/L)
Cellule Amicon, diamètre 63 mm	CR 100 kDa	Propre	Sale (+ 2 mg/L)	Assez propre (+ 0.25 mg/L)
	PES 100 kDa	Propre	Sale (+ 7 mg/L)	Propre
	CR 30 kDa	Propre	Propre (< + 0.2 mg/L)	NA
Cellule Amicon, diamètre 44.5 mm	CR 1 kDa	Propre	Très sale (+ 62 mg/L)	Propre

Ces tests mettent en évidence la forte contamination issue des disques d'ultrafiltration à 100 et 1 kDa déjà observée lors de la mission NEG19. Néanmoins, le lavage à la soude puis à l'acide (« B+A ») permet d'éliminer efficacement cette contamination. On note par ailleurs que les filtres à 0.2 µm semblent contaminer légèrement les échantillons en COD, même après lavage. Il est tout de même décidé de procéder à la séquence de filtration prévue dans l'hypothèse où des niveaux suffisants de COD seraient observés dans les échantillons pour s'affranchir de cette contamination. Sont ainsi emportés sur le terrain des filtres à 0.2 µm en nitrocellulose et des disques d'ultrafiltration préalablement lavés « B+A » en cellulose régénérée (100 et 30 kDa) et en PES (100 kDa). Ces filtres sont stockés individuellement dans des boîtes de Petri lavées à l'acide nitrique dilué. Les sous-échantillons destinés aux analyses de carbone dissous seront collectés de la même façon que les blancs, dans des flacons en verre ambré nettoyés à l'acide et calcinés. De nouveaux blancs de filtration seront aussi réalisés au cours de la mission afin de déceler d'éventuelles contaminations.

Dix échantillons ont été ciblés pour deux à trois filtrations successives : 0.2 µm, 100 et 30 kDa. D'amont en aval, il s'agit de l'eau de la mare située au pied du pierrier à l'est de la zone humide ZH1 (NEG20-PI2), suspectée d'être la principale source d'uranium dissous (mesurée à 12 ppb U en 2019) ; de l'eau s'écoulant au niveau de la « source 1 » (NEG20-SCE1), qui est en fait un ruisseau à bras multiples alimentant ZH1 par la gauche (mesurée à 10 ppb), avec moins de débit qu'en 2019 (comparable à 2018) ; de l'eau en sortie de la zone humide ZH1 (ruisseau rive gauche, qui circule longuement à travers ZH1) directement à l'entrée dans le lac (NEG20-ZH1-ES1), et en surface environ 20 m plus loin dans le lac peu profond à cet endroit (NEG20-ZH1-ES2). Enfin, l'eau du lac a été prélevée à l'aide de la bouteille Niskin à six profondeurs au-dessus de la position approximative des carottages (dérive due au vent) : NEG20-LAC-0, 5, 10, 15, 20, 23 m.

Pour ces dix échantillons, environ 2 L ont été prélevés. 500 mL non filtrés (bulk) sont conservés dans une bouteille, et un petit volume est utilisé pour les mesures de paramètres physico-chimiques (pH, O<sub>2</sub> dissous, σ, Eh, T). Les 1.5 L restants sont filtrés à 0.2 µm, puis quelques centaines de mL sont filtrés à 30 kDa directement. Pour 7 échantillons (tous sauf LAC-0, 10 et 20 m), un volume est également filtré à 100 kDa, puis en partie filtré à nouveau à 30 kDa. Cette étape vise à déterminer l'impact d'éventuels biais de filtration (colmatage des filtres notamment). A chaque étape, on remplit à ras bord un flacon en verre ambré (environ 40 mL) pour les mesures de carbone dissous. Entre chaque échantillon, l'unité ou la cellule puis le flaconnage sont activement rincés à l'eau milliQ puis avec un faible volume de l'échantillon.

Il est à noter que l'échantillon « Bulk » de la source SCE1 a été prélevé le lendemain des filtrations. Il est donc noté « SCE1-bis », et une nouvelle filtration à 0.2 µm a été effectuée pour comparer avec le filtrat de la veille (il a un peu plu entre les deux prélèvements). Les analyses ultérieures montreront que la dilution due à la pluie est négligeable.

Sur le terrain, quelques échantillons de végétaux et de sédiments ont également été prélevés à divers endroits :

- Du sédiment de surface en sortie de la zone humide, entre ES1 et ES2, pour analyser les dépôts bruns de matière organique bien visibles ;
- De la mousse issue de la zone humide déposée au niveau de ES2 ;
- Du sol issu d'une petite zone humide notée ZH5 (Figure II-11A), sèche à cette période, située au nord-est de ZH1, une cinquantaine de mètres au nord du pierrier est (Figure II-11).

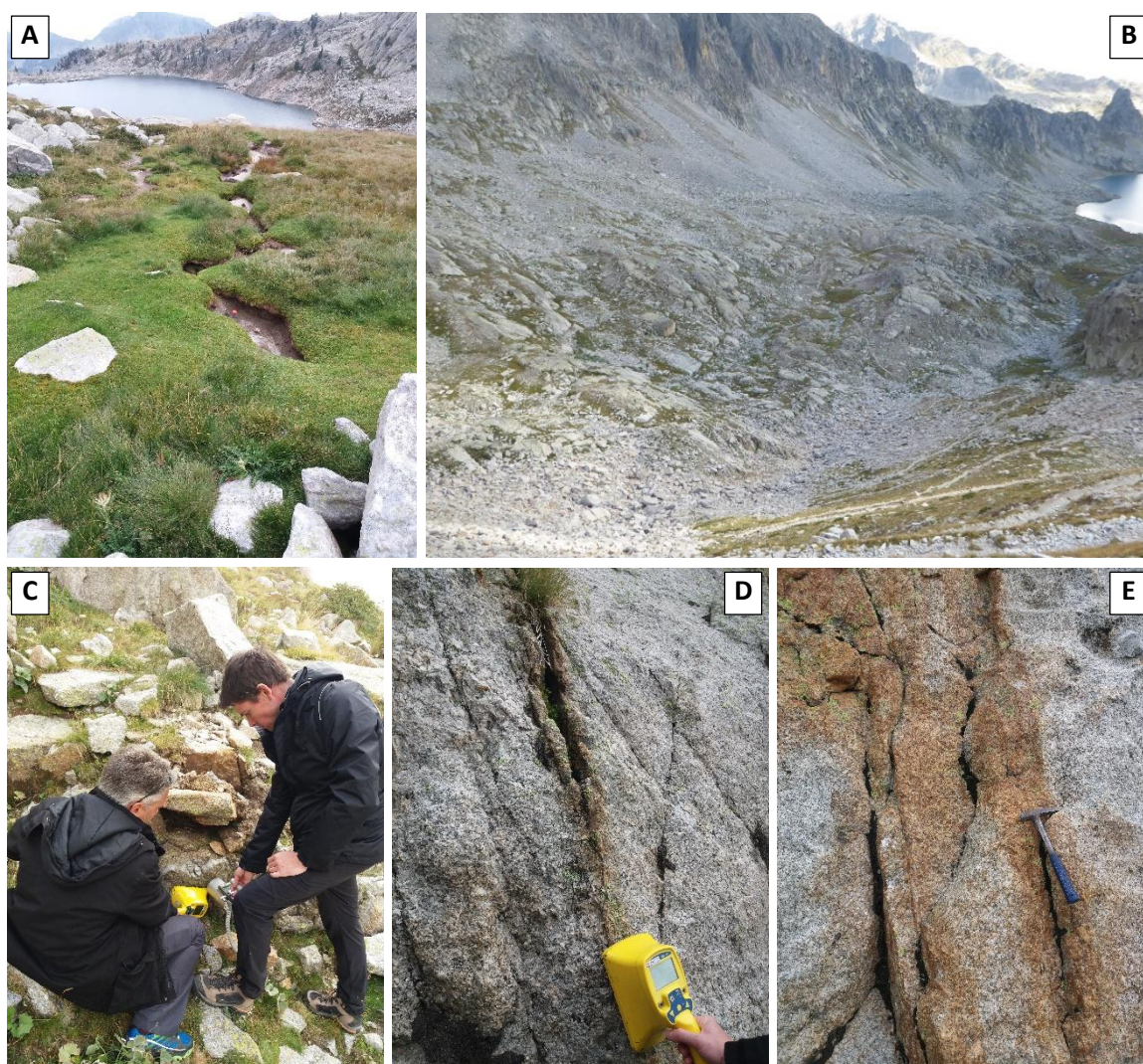


Figure II-11 – (A) Zone humide ZH5 au nord-est de ZH1 ; le point d'échantillonnage est indiqué par le flacon rouge. (B) Photographie depuis le Pas du Préfous du versant est du bassin versant du lac Nègre particulièrement ciblé pour la prospection radiologique à la recherche des sources de U ; (C) prospection radiologique à l'aide d'une sonde bas-flux gamma (à droite) et d'un contaminamètre CoMo (à gauche) ; (D) analyse du rayonnement alpha-beta émis par une fracture source de U au moyen du CoMo ; (E) faille couverte d'oxydes de fer présentant une forte radioactivité (950 nSv/h, 2.3 cps en alpha).



La prospection dans le bassin versant à la recherche de la source de U a été effectuée l'après-midi du 9 septembre. Elle s'est focalisée le long de la paroi rocheuse qui borde l'est du bassin (Figure II-11B), d'où vient probablement une grande partie de U (sur la base des teneurs en U des ruisseaux et des autres zones humides du bassin, analysés précédemment). La prospection était basée sur l'observation du débit de dose équivalent moyen indiqué par la sonde bas flux (en nanoSievert par heure, nSv/h – essentiellement dû aux rayonnements gamma et beta), complétée par des mesures  $\alpha/\beta$  au contact (avec un contaminamètre CoMo) en cas d'augmentation de la dose (Figures II-11C et 11D). La dose moyenne correspondant au niveau de base émis par le granite se situe aux alentours de 250-300 nSv/h, et baisse significativement en présence d'un couvert végétal.

Une quinzaine de points ont attiré notre attention et ont permis de déterminer la source de U au bassin du lac Nègre. L'uranium (dont la présence est attestée par l'observation d'une émission alpha, jusqu'à 2.7 coups par seconde) est essentiellement présent le long de fractures dans le granite, qui correspondent a priori à des failles voire à des diaclases. Ces fractures sont aisément repérables par la présence d'une couche d'oxydes de fer (couleur rouille), et régulièrement d'une veine de silice – a priori bien antérieure à l'exhumation de la faille. Le long de ces fractures, on note des doses bien supérieures à 300 nSv/h, et allant presque jusqu'à 1  $\mu$ Sv/h dans un cas (Figure II-11E). On y détecte une émission  $\alpha$  variable, de 0 à 2.7 cps, et une émission  $\beta$  entre 50 (niveau de base) et 150 cps. Des échantillons de roches, mais aussi de mousses insérées dans les fractures et de sol au pied d'une faille, ont été prélevés pour analyse.

Contrairement à ce qui était pressenti, le filon de lamprophyre (type spessartite) qui traverse le bassin n'est pas la source de U, il est même appauvri par rapport au granite (200 nSv/h, pas d'alpha, 40 cps en  $\beta$ ). Ce filon n'avait probablement pas été véritablement échantillonné lors des précédentes missions : il s'agit d'une roche microgrenue verdâtre très différente du granite encaissant. Enfin, il est à noter que la prospection a montré de nombreuses occurrences de fractures uranifères le long de la paroi rocheuse à l'est (Figure II-11B), mais beaucoup moins du côté ouest du bassin. Néanmoins, l'exploration a été plus rapide et moins exhaustive sur le versant ouest, en raison du temps limité.

Le vendredi 11 septembre 2020, dès le retour de la mission, les mesures de COD sont lancées à l'IRSN avec C. Jardin. Les volumes restants des échantillons de COD sont placés au congélateur pour pouvoir éventuellement répéter la mesure plus tard. En parallèle, une dizaine de mL est prélevée dans chaque échantillon (filtré à 0.2  $\mu$ m et 30 kDa après 0.2  $\mu$ m) pour l'analyse des anions par C. Jardin. Dans la foulée, les échantillons sont acidifiés avec de l'acide nitrique distillé, à raison de 1 mL pour 100 mL d'échantillon (pour un pH proche de 1), et mis au frais.

Malheureusement, les analyses de COD montrent à nouveau une contamination par les systèmes d'ultrafiltration malgré les nombreuses précautions prises, ce qui rend inexploitable ces



données. De même, les teneurs en COD obtenues pour les échantillons filtrés à 0.2  $\mu\text{m}$ , qui sont faibles ( $< 1 \text{ mg/L}$  pour la plupart), sont parfois supérieures aux teneurs de l'échantillon non filtré correspondant, de façon aléatoire, ce qui démontre également une contamination. Les seules données de COD exploitables sont celles mesurées sur les eaux non filtrées, qui sont cependant très proches de la limite de détection de l'appareil ( $\sim 0.25 \text{ mg/L}$ ) donc à considérer avec précaution.

#### II - A.2.iv) Mission de septembre 2021

Une dernière mission au lac Nègre, baptisée NEG21, a eu lieu le 22 septembre 2021, avec G. Morin, P. Le Pape et P. Lefebvre. Cette courte mission avait pour objectif de prélever de nouveaux échantillons dans la zone humide ZH1, dans le but de les conserver convenablement pour permettre l'observation de structures biologiques intactes à l'échelle cellulaire. Cet objectif trouve son origine dans la découverte en mars 2021 d'enveloppes organiques microscopiques accumultrices d'uranium, suspectées d'être des capsules d'oocytes de vers plats (voir Chapitre VII).



Figure II-12 – Échantillonnages de la mission NEG21. (A) Prélèvement de la carotte C1c à l'emplacement asséché de la carotte NEG18-ZH1-C1 ; (B) prélèvement d'eau dans une mare voisine (NEG21-ZH1-E4) ; (C) Prélèvement de la carotte C4b dans la même mare ; (D) Lac sud des Bresses, à l'est du lac Nègre, dans lequel de l'eau et du sédiment ont été échantillonnés.

L'emplacement ciblé pour les prélèvements était celui de la carotte de sols NEG18-ZH1-C1, dans laquelle ont été observées ces structures. Celle-ci était couverte d'eau stagnante lors des

précédentes missions, ce qui permettait d'espérer y trouver des vers vivants. Or, cet emplacement s'est trouvé être à sec en septembre NEG21. Une carotte de sol (notée NEG21-ZH1-C1c) y a toutefois été récupérée (Figure II-12A), mais aucun échantillon d'eau. Néanmoins, une mare voisine a fait l'objet d'une série de prélèvements dans l'espoir d'y retrouver des vers et leurs oocytes, dans l'eau comme dans les dépôts récents de sédiments. Après avoir mesuré les paramètres physico-chimiques de l'eau et échantillonné un demi-litre non-filtré (E4 « bulk »), des volumes d'eau (de 37 à 100 mL) ont été filtrés à 0.2  $\mu\text{m}$  à l'aide d'une seringue et d'un système de filtration Swinnex (Millipore) (Figure II-12B). Celui-ci permet de récupérer le filtre (ici un filtre en polycarbonate – GTTP), qui est alors directement déposé sur un plot destiné au microscope électronique à balayage (MEB). A cette occasion, 30 mL d'eau filtrée ont été collectés pour en analyser la teneur en U.

Le sédiment de surface, très flocculant et organique, a ensuite été collecté dans deux tubes ainsi que dans une bouteille de 500 mL. On y observe quelques vers mesurant plusieurs millimètres, qui pourraient correspondre aux vers d'intérêt. Ce sédiment est également déposé sur un filtre à l'aide d'un Swinnex pour des observations microscopiques. Enfin, deux courtes carottes d'environ 10 cm, baptisées NEG21-ZH1-C4a/b, sont échantillonnées à l'aide du carottier (Figure II-12C). Il est à noter que ces carottes, de même que la carotte C1c, ont été conditionnées immédiatement sous flux d'azote ( $\text{N}_2$ ) et fermées de façon hermétique (bouchons en plastique et scotch étanche).

Cette dernière mission était également l'occasion de compléter les précédentes observations sur l'origine et les chemins préférentiels de U à travers le bassin versant du lac Nègre. A cette fin, des échantillons d'eau et de sédiment ont été collectés dans l'un des deux lacs des Bresses (lac sud), dans le bassin versant voisin de celui du lac Nègre, à l'est (Figure II-12D). L'uranium provenant en effet majoritairement de ce côté est (voir Chapitre VI), il est possible que ce petit lac soit tout autant contaminé. Une rapide prospection radiologique au-dessus du lac à l'aide d'un compteur gamma/beta n'a pas permis d'identifier de source remarquable d'uranium, à l'exception de quelques fractures couvertes d'oxydes de fer dont la radioactivité dépasse légèrement celle du bruit de fond, comme sur le versant du côté du lac Nègre.

Pour terminer, deux échantillons de sédiments de surface ont été prélevés dans une large zone humide en aval des lacs des Bresses et plus largement d'un grand bassin versant à l'est du lac Nègre comprenant les lacs de Frémamorte.

De retour au laboratoire (le 24 septembre), un premier traitement est effectué sur le sédiment de surface SS4, susceptible de s'altérer rapidement. De petites quantités de sédiment sont pipetées et déposées dans des cupules en polycarbonate poreux (pores de 78  $\mu\text{m}$ ) : deux échantillons de sédiment indifférencié, un petit ver nageant dans l'eau au-dessus du sédiment et un autre ver caché dans une gangue organique de même aspect que le reste du sédiment. Une fixation au glutaraldéhyde 2.5 % est réalisée sur ces quatre échantillons, en agitation pendant deux heures. Les

spécimens sont ensuite rincés trois fois pendant 10 minutes par une solution tampon (Tris 100 mM, pH 7.6). On prélève alors un peu de sédiment indifférencié qui sera rincé à l'eau milliQ puis déposé directement sur un filtre GTTP pour être séché à l'air. Le reste des échantillons est alors placé dans des bains successifs d'éthanol à concentration volumique croissante (30, 50, 70, 96 puis 100 %) pour dix minutes par bain. Cette étape permet de remplacer progressivement l'eau contenues dans les spécimens par de l'éthanol. Enfin, les échantillons sont séchés par contournement de point critique (CPD). Cette technique, automatisée au sein d'une machine dédiée (Leica EM CPD300), consiste à remplacer l'éthanol par du CO<sub>2</sub> liquide à travers 12 cycles d'échange, puis à contourner le point critique de ce dernier en augmentant pression et température, pour obtenir du CO<sub>2</sub> gazeux en évitant un changement d'état liquide-gaz qui abîmerait les structures biologiques. Les échantillons ainsi séchés sont alors déposés sur du scotch carbone et métallisés (au C) pour être observés au MEB.

Une semaine après le retour de mission, les carottes NEG21-ZH1-C1 et C4b sont entrées en boîte à gants, ouvertes et coupées longitudinalement en deux de la même façon que les carottes de sédiments lacustres (section II – A.2.i). Les sols sont alors échantillonnés par tranches de 2 à 3 cm, et divisés en trois sous-échantillons pour des conservations différentes selon le type d'analyses prévues. Une partie est laissée humide et placée dans un flacon étanche pour conserver le sol intact en anoxie en boîte à gants ; une petite quantité est séchée sous vide au dessiccateur et stockée dans un flacon étanche en boîte à gants pour d'éventuelles analyses par XAS ; le reste est placé dans un flacon pour être séché à l'air à 30 °C, pour les analyses chimiques (spectrométrie gamma notamment). Une petite fraction de quatre échantillons de sols humides (deux de chaque carotte) est préparée le lendemain pour des observations des structures biologiques, de la même façon que les sédiments de surface ci-dessus (fixation au glutaraldéhyde puis séchage CPD).

## II - B. Méthodes analytiques

Dans cette section sont présentés des détails expérimentaux peu ou non développés dans les articles (Chapitres III à VI), notamment des étapes de préparation des échantillons, afin de permettre une totale reproductibilité des expériences réalisées pendant la thèse.

La stratégie analytique générale au cours de cette thèse a consisté à procéder dans un premier temps à une série d'analyses chimiques et minéralogiques classiques permettant de caractériser la plupart des échantillons, ou une première sélection d'échantillons (par exemples des sédiments à intervalles réguliers de profondeur). En fonction de ces premières caractérisations, les échantillons les plus représentatifs sont sélectionnés pour des analyses plus poussées par microscopie électronique, spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et mesures isotopiques.

L'un des choix analytiques originaux de cette thèse est de coupler l'analyse des rapports isotopiques de l'uranium à celle de sa spéciation dans les échantillons solides (sédiments et sols). Ces deux techniques de pointe, qui relèvent de deux domaines encore souvent cloisonnés (géochimie isotopique et minéralogie), sont rarement mises en œuvre simultanément à cause de la spécificité des instruments nécessaires et de la complexité des analyses, qui requièrent une expertise poussée. Or, elles sont particulièrement complémentaires dans la mesure où la géochimie isotopique renseigne sur la nature des réactions chimiques en jeu ainsi que sur les sources de l'élément étudié, tandis que la spectroscopie d'absorption X détermine la forme chimique des réactifs et produits en jeu. Le travail réalisé au cours de cette thèse a justement bénéficié des expertises respectives de l'IRSN et de l'IPGP pour les analyses isotopiques, et de l'IMPMC pour le volet spéciation.

### II - B.1. Caractérisation des sédiments

#### *II - B.1.i) Mesures physiques*

Des procédures de caractérisation des carottes sédimentaires du lac Nègre ont été effectuées au sein du laboratoire EDYTEM à Chambéry. La densité sèche (DBD pour *dry bulk density*) et la teneur en eau de 48 échantillons de sédiment issu de la carotte NEG18-06 ont été mesurées par P. Sabatier par un procédé simple. Un volume précis de sédiment humide ( $2 \text{ cm}^3$ ) est introduit dans un pilulier calibré, pesé puis séché à l'étuve et pesé à nouveau. La perte de masse pendant le séchage permet d'estimer la teneur massique en eau, et la densité sèche est calculée en divisant la masse du sédiment sec par le volume. La teneur en eau est généralement située entre 70 et 90 % sauf dans l'unité S (entre 5.5 et 150.5 cm) correspondant aux glissements causés par les explosions, qui est bien plus hétérogène et moins riche en eau (Figure II-13). Le contenu en eau est probablement sous-

estimé dans la partie supérieure de la carotte, qui a pu se tasser et sécher en partie entre le prélèvement et la mesure plus d'un an après.

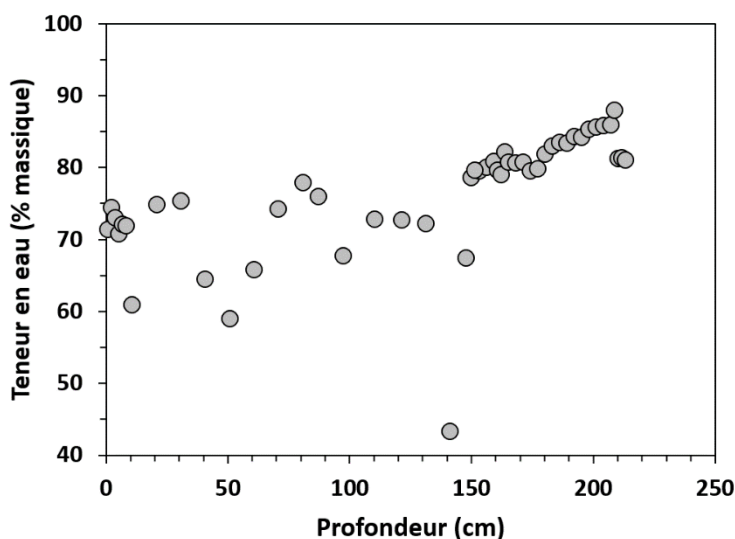


Figure II-13 – Profil de teneur massique en eau (%) des sédiments de la carotte NEG18-06, en fonction de la profondeur. L'unité sédimentaire hétérogène correspondant aux glissements causés par les explosions est située entre 5.5 et 150.5 cm.

Des photographies à haute résolution des carottes ont été prises sur un banc photographique calibré, sur des segments d'une quinzaine de centimètres. L'assemblage des photographies, permettant d'obtenir un profil de chacune des carottes NEG18-02, 04, 05, 06 et 07, a été réalisé avec le logiciel PhotoScan d'Agisoft avec l'aide de R. Gastineau (ISTerre). Ces photographies ont par ailleurs été utilisées pour reconstituer le profil de la carotte NEG18-05 abîmée par un séchage accidentel (voir les *Supporting Information* du Chapitre IV).

#### II - B.1.ii) Datation

La datation des sédiments lacustres a été effectuée de deux manières : par la méthode du  $^{210}\text{Pb}$  en excès ( $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ ) pour la datation récente (Unité T) et la datation au radiocarbone  $^{14}\text{C}$  pour la datation plus ancienne (Unité B).

La datation au  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  repose sur la décroissance rapide (demi-vie 22 ans) de ce radionucléide issu de la désintégration radioactive du  $^{222}\text{Rn}$  présent dans l'atmosphère (chaîne de désintégration de  $^{238}\text{U}$ ) et facilement mesurable en spectrométrie gamma (voir plus bas, section II – B.2.ii). Le  $^{210}\text{Pb}$  issu de l'atmosphère se dépose dans les sédiments où il est mélangé au  $^{210}\text{Pb}$  issu de l'uranium géogénique présent dans le sédiment (via le  $^{226}\text{Ra}$ ). On soustrait donc à l'activité totale du  $^{210}\text{Pb}$  (mesurée par spectrométrie gamma) celle du  $^{226}\text{Ra}$  du sédiment dont on suppose l'équilibre avec son fils le  $^{210}\text{Pb}$  – pour obtenir le  $^{210}\text{Pb}$  excédentaire d'origine atmosphérique. En utilisant un simple modèle de décroissance radioactive nommé « flux constant : sédimentation constante » (Goldberg,



1963), on obtient un âge approximatif des sédiments et donc un taux de sédimentation. Cette méthode est limitée, notamment à cause de la bioturbation dans les premiers centimètres qui perturbe l'enregistrement, mais les résultats satisfaisants obtenus (voir Chapitre III) permettent de la valider dans le cas des sédiments du lac Nègre. Surtout, elle permet seulement de dater des sédiments assez récents, jusqu'à environ 150 ans, à cause de la décroissance rapide du  $^{210}\text{Pb}$ . La méthode de datation au  $^{137}\text{Cs}$ , qui enregistre les émissions dues aux essais nucléaires et à Tchernobyl, n'a pu être mise en œuvre à cause de la trop faible résolution d'échantillonnage des sédiments dans le décimètre de carotte le plus récent.

Pour les sédiments plus anciens, une datation au  $^{14}\text{C}$  a été réalisée à 3 profondeurs sur la carotte NEG18-05, 16 sur la carotte 06 et 5 sur la carotte 07. A cette fin, des macro-restes de végétaux (au moins 2 mg) ont été prélevés à la pince dans le sédiment, en dispersant celui-ci avec de l'eau milliQ sur un tamis de 500  $\mu\text{m}$ . Après séchage à l'étuve à 60 °C, les macro-restes ont été expédiés au Poznan Radiocarbon Laboratory (Pologne) pour mesure des teneurs en  $^{14}\text{C}$  par spectrométrie de masse par accélérateur (AMS). Ces teneurs permettent d'obtenir un âge brut (en années avant le présent – BP) qu'il faut ensuite calibrer pour prendre en compte les variations des teneurs en  $^{14}\text{C}$  de l'atmosphère au cours du temps. Cette calibration repose sur des courbes de  $^{14}\text{C}$  compilées dans les études de Reimer et al. (2013, 2020) selon la date à laquelle les datations ont été établies pendant la thèse. La calibration, qui fournit des dates plus exactes exprimées en années *cal BP*, a été effectuée en même temps que le calcul d'un modèle d'âge en fonction de la profondeur. Cette procédure a été effectuée à l'aide du package *clam* (Blaauw, 2010) sous R version 3.6.2 (R Core Team, 2019), en utilisant une interpolation de type *smooth spline* (facteur de lissage 0.4) et en prenant en compte la datation  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  ainsi que le hiatus dû aux sédiments perturbés de l'unité S. Certaines dates incohérentes ont dû être exclues du modèle : les dates  $^{14}\text{C}$  mesurées dans cette unité S (inversions des âges) ainsi qu'une date de la carotte 06, trop vieille par rapport au modèle d'âge, probablement à cause d'un effet de stockage (le végétal a été transporté vers les sédiments longtemps après sa mort). Le modèle d'âge permet d'obtenir une estimation de l'âge et du taux de sédimentation à une résolution millimétrique correspondant aux mesures de XRF core-scanner (voir plus bas, section II – B.2.i).

Enfin, une datation des sédiments du lac et de la zone humide basée sur la chaîne de désintégration de  $^{238}\text{U}$ , et notamment ses fils  $^{230}\text{Th}$  et  $^{226}\text{Ra}$ , a été tentée à l'aide de modèles à système fermé ou ouvert. Dans le cas des sédiments du lac, la trop faible teneur en  $^{230}\text{Th}$  par rapport à  $^{238}\text{U}$  ne permet pas une mesure de spectrométrie gamma suffisamment précises. Dans les sols de la zone humide,  $^{230}\text{Th}$  et  $^{226}\text{Ra}$  ont pu être mesurés, mais la mobilité de U et Ra dans ces sols doit être prise en compte pour une datation juste (voir le Chapitre V).

### *II - B.1.iii) Diffraction des Rayons X (DRX)*

Une évaluation qualitative des minéraux présents dans les sédiments et sols a été effectuée par DRX sur poudre sur la plateforme de l'IMPMC. Un diffractomètre Xpert-Pro de Panalytical, équipé d'une source au cobalt (Co  $K_{\alpha}$ ), a été utilisé en géométrie de Bragg-Brentano sur un intervalle de 4 à 80 ° (2 $\theta$ ) avec un pas de 0.03 °. Les échantillons broyés ont été déposés sur une pastille de silicium avec de l'éthanol absolu pour faciliter la dispersion et l'adhésion sur la pastille. Le dépôt s'est trouvé bien plus délicat pour les échantillons très organiques de la carotte de sols NEG18-ZH1-C2 (environ 40 wt% de carbone organique total (COT)), très peu adhésifs ; une petite quantité a toutefois pu être déposée, pour un signal moins intense (voir les *Supplementary Material* du Chapitre V). Les échantillons de sédiments ont d'abord été placés en chambre anoxique pour une première mesure, suivie d'une mesure à l'air libre, afin d'évaluer la présence de minéraux sensibles à l'oxydation à l'air (par exemple la vivianite  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8(H_2O)$ ). Chaque mesure a été réalisée en triplicat (trois fois deux heures), les trois diffractogrammes étant ensuite sommés.

L'identification des pics de Bragg a été réalisée à l'aide du logiciel Highscore Plus (Malvern Panalytical), qui indexe automatiquement les pics et permet de sélectionner les minéraux dont la présence dans l'échantillon est plausible (ici, des minéraux primaires et secondaires associés au granite).

### *II - B.1.iv) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)*

Quelques échantillons de sédiments et sols ont été sélectionnés pour l'observation au MEB sur la plateforme de microscopie de l'IMPMC. Compte-tenu du temps nécessaire à l'investigation et à l'analyse des phases identifiées au microscope, il a semblé préférable de choisir un petit nombre d'échantillons représentatifs (en fonction de leur teneur en U et de l'état d'oxydation de U) destinés à une observation aussi exhaustive que possible, plutôt que beaucoup d'échantillons peu analysés. Avant observation, les échantillons ont été inclus dans une résine époxy Mecaprex MT1. Pour ce faire, une petite quantité de poudre d'échantillon est déposée dans un petit bouchon en plastique lisse. La résine, préparée au moment même (mélange de résine et de durcisseur), est ensuite versée par-dessus l'échantillon et laissée à sécher pendant 24 heures. Pour certains échantillons, cette étape a été réalisée en anoxie (sous atmosphère de  $N_2$ ) afin de préserver au maximum l'état d'oxydation de U, soit dans un dessiccateur soit dans un sac à gants. Après séchage, le plot de résine est poli en boîte à gants à l'aide de disques diamantés (mesh 400, 800 et 1200). Le plot est ensuite collé sur un support en aluminium à l'aide de scotch carbone, et un morceau de scotch de cuivre est ajouté pour faciliter l'évacuation des électrons. Une ou deux étapes de métallisation par évaporation de carbone sont ensuite réalisées sur l'échantillon dans ce même but.

Afin de mieux préserver les structures biologiques, certains échantillons de sols de la zone humide ont été préparés différemment. La poudre d'échantillon est directement déposée sur du scotch carbone, puis métallisée au C. Enfin, des morceaux de roches ont été découpés à l'aide d'une scie diamantée puis polis avec une polisseuse automatique. Les échantillons de roches ont ensuite été préparés de la même façon que les sédiments (scotch Cu et métallisations au C).

Les analyses de MEB couplé à une sonde EDXS (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) ont été réalisées à la plateforme de l'IMPMC, sur un microscope Ultra 55 (Zeiss) équipé d'un canon à émission de champ (*Field Emission Gun*). La recherche de phases porteuses de U a été faite grâce au détecteur AsB qui enregistre les électrons rétrodiffusés et permet d'observer le contraste de densité chimique ; une particule riche en U suffisamment grosse est donc particulièrement brillante et aisément repérable. Les analyses chimiques par EDX des objets d'intérêt ont été réalisées à une distance de travail de 7.5 mm sous une tension d'accélération de 15 kV. Les spectres EDX ont été calibrés à partir de l'émission  $\text{Cu K}_\alpha$  du scotch de Cu collé sur l'échantillon. L'identification des pics d'émission et une semi-quantification des spectres EDX ont été réalisées à l'aide du logiciel Esprit (version 1.9 puis 2.3) de Bruker, en utilisant la méthode  $\text{Phi}(\rho, z)$  sur une base de données de spectres de minéraux de référence.

#### *II - B.1.v) Microscopie Electronique en Transmission (MET)*

Quelques observations à très haute résolution d'un sédiment profond du lac Nègre (NEG18-07 194-198 cm), à la recherche de nanoparticules uranifères, ont été faites sur le MET Jeol 2100F de l'IMPMC avec l'aide de N. Menguy (IMPMC). A cette fin, une petite quantité d'échantillon a été suspendue dans l'éthanol absolu, placée aux ultrasons puis déposée sur une grille de Cu couverte d'un fin film de carbone. L'investigation de l'échantillon a été réalisée en mode balayage (STEM) avec un détecteur HAADF (*High-Angle Annular Dark Field*) couplé à une analyse chimique par EDX.

Dans un premier temps, aucun minéral uranifère n'a pu être repéré. La présence de quantités significatives de potassium (K), dont la raie d'émission  $\text{K}_\alpha$  est très proche de la raie  $\text{M}_\alpha$  de U, empêche l'identification de ce dernier *via* cette raie. Néanmoins, de longues cartographies chimiques de 30 à 70 minutes sur des zones assez larges (quelques dizaines de  $\mu\text{m}^2$ ) ont permis de détecter de faibles quantités de U probablement dispersé, grâce à sa raie  $\text{L}_\alpha$  observée sur le spectre de la totalité de la zone cartographiée. Le post-traitement des cartographies EDX avec l'aide d'A. Duverger (IMPMC) a permis d'extraire la carte d'émission de la raie  $\text{L}_\alpha$  de U (non faisable sur le logiciel du microscope) et de découvrir ainsi une nanoparticule uranifère (~80 nm) dont la composition chimique précise n'a cependant pas pu être clairement déterminée (uraninite ou silicate de U ?).



## II - B.2. Analyses chimiques

### *II - B.2.i) Mesures chimiques à haute résolution spatiale*

La composition chimique à haute résolution (1 mm) des carottes de sédiments lacustres a été déterminées par spectrométrie de Fluorescence des Rayons X (XRF) sur un instrument dédié (core-scanner XRF, Avaatech (Richter et al., 2006)) à EDYTEM, avec l'aide de A.-L. Develle. Le détecteur, qui se déplace progressivement le long de la carotte, est équipé de fentes (ouvertes ici à 1x15 mm) et couvert d'un film en polycarbonate permettant de maintenir un flux d'hélium pour limiter l'absorption des rayons X par l'air. Les demi-carottes analysées sont également recouvertes de ce film après en avoir rafraîchi la surface. Les éléments légers (Na, Mg, Al, Si, S, Ar, K, Ca, Ti, Mn, Fe) sont analysés avec une tension de 10 kV, les lourds (Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Br, Rb, Sr, Zr, Pb, Th, U) à 30 kV. Un modèle d'interprétation permettant d'extraire les données (nombre de coups par élément) est réalisé sur le logiciel bAxilBatch. L'incertitude sur la mesure est estimée à partir de quatre répliquats mesurés tous les 100 mm.

### *II - B.2.ii) Mesure des radionucléides par spectrométrie gamma*

L'analyse des radionucléides émetteurs gamma ( $\gamma$ ) a été réalisée à l'IRSN, essentiellement par A. Mangeret. Cette technique consiste à détecter les raies d'émission de photons  $\gamma$  émises par certaines décroissances radioactives. L'énergie des raies permet alors d'identifier le radionucléide émetteur. Deux détecteurs aux spécificités différentes ont été utilisés. Le premier est un détecteur coaxial au germanium hyper-pur (HP Ge EGPC 20, Intertech) inclus dans un château de plomb doublé de cuivre et de cadmium pour le protéger du rayonnement cosmique et tellurique. Il s'agit un détecteur peu efficace (20% en relatif) mais qui présente une bonne résolution, permettant notamment de séparer certaines raies d'émission gamma proches en énergie (Mangeret et al., 2018). Il nécessite plus de matière que le second détecteur, un détecteur HP Ge de type puits à bas bruit ORTEC GWL Series, également inclus dans un château de plomb doublé de cuivre pour les mêmes protections. L'efficacité est plus élevée et la résolution plus faible. Cette technique est adaptée pour les faibles quantités de matière.

Les échantillons sont préalablement séchés à l'étuve et broyés avant de les placer dans des géométries standardisées pour pouvoir les comparer à des standards. Pour le détecteur coaxial, on utilise des géométries 38\*10 et 49\*13 (Diamètre\*Hauteur en mm), de type boîtes de pétri. Ces géométries sont scellées en sac aluminisé afin d'empêcher la perte de radon (différents radio-isotopes produits dans les chaînes de désintégration de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$ ) et analysées après au moins 3 semaines. Pour le détecteur puits, les échantillons sont placés dans des tubes en plastique de 40\*13 mm (Hauteur\*diamètre intérieur). Le remplissage des géométries puits est mené jusqu'à 25 mm, recouverts ensuite par 10 mm de parafilm et un peu de résine apte à sceller l'échantillon.

Les échantillons sont ensuite placés dans le détecteur et leur émission  $\gamma$  est mesurée pendant un à trois jours selon la radioactivité de l'échantillon. Les composés de référence RGU-1, RGTh-1, 131SL300 et 161SL300 (standards IRSN), IAEA-312 et 314 sont également mesurés afin de contrôler l'efficacité et le bruit de fond des détecteurs. Les pics d'émission  $\gamma$  sont finalement identifiés et quantifiés à l'aide du logiciel Interwinner (version 5.0, ITECH Instruments). L'activité du  $^{238}\text{U}$  est estimée à partir de celle du  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$  à partir du  $^{228}\text{Ac}$  notamment,  $^{226}\text{Ra}$  à partir des raies du  $^{214}\text{Pb}$  et  $^{214}\text{Bi}$ . Les activités massiques obtenues (en Bq/kg) peuvent être converties en concentrations massiques ( $\mu\text{g/g}$ ) en utilisant l'activité spécifique du radionucléide (12.44 kBq/g pour  $^{238}\text{U}$  par exemple).

#### *II - B.2.iii) Analyse des anions par chromatographie ionique*

La mesure des concentrations en anions dissous ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans les eaux filtrées du bassin versant (non acidifiées) a été effectuée dans les jours suivant les missions de terrain par chromatographie ionique sur l'instrument 930 Compact IC Flex (Metrohm) de l'IRSN, par C. Jardin. Des gammes de standards sont diluées automatiquement par le chromatographe à partir de solutions standards préparées par pesée. Des standards de vérification sont également préparés. Les échantillons sont mesurés consécutivement sur une gamme haute et sur une gamme basse après dilution automatique. Les concentrations mesurées dans des mêmes échantillons d'eaux filtrées à différents seuils de coupure sont égales aux incertitudes près, ce qui permet de valider l'analyse.

#### *II - B.2.iv) Caractérisation de la matière organique*

La plupart des analyses de carbone organique et inorganique totaux (COT, CIT – dans les solides) et dissous (COD, CID – dans les eaux) ont été effectuées sur l'analyseur Vario TOC Elementar de l'IRSN, avec C. Jardin et G. Alcalde. Cet instrument mesure le  $\text{CO}_2$  produit après combustion de l'échantillon, avant et après acidification pour éliminer le carbone inorganique (carbonates), afin d'obtenir les teneurs en carbone total et en CIT/CID, dont les valeurs de COT/COD sont déduites par soustraction.

Une caractérisation plus poussée de la matière organique a été effectuée sur des échantillons de sédiments lacustres expédiés au Pôle Isotopie-Chimie de l'INRAE (UMR SILVA, Champenoux, France). Un analyseur élémentaire couplé à un spectromètre de masse de rapport isotopique (EA-IRMS, Vario Isotope) y a été utilisé pour mesurer les teneurs ainsi que les compositions isotopiques du carbone et de l'azote ( $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$ ).

Enfin, des analyses supplémentaires des teneurs en C, H, N et S ont été réalisées à l'IRSN par C. Jardin et L. Nouveau sur l'analyseur élémentaire FlashSmart (Thermo Scientific) de l'IRSN. Ces

mesures ont permis de mieux caractériser la matière organique de sédiments et de sols de la zone humide et du bassin versant.

#### *II - B.2.v) Minéralisation d'échantillons solides*

Afin d'analyser avec précision la composition chimique et isotopique des échantillons de sédiments, sols et eaux non filtrées, une étape de minéralisation (dissolution) a été réalisée au laboratoire LUTECE de l'IRSN. De telles mesures nécessitent d'éviter toute contamination des échantillons. L'ensemble de la vaisselle, essentiellement des béchers de 30 mL en téflon (PTFE), est donc préalablement lavée à l'eau régale (acides nitrique HNO<sub>3</sub> et chlorhydrique HCl concentrés) à 90 °C pendant 24h, avant d'être rincée à l'eau milliQ. Les réactifs (acides) utilisés sont tous ultra-purs, soit achetés comme tels, soit distillés au laboratoire (distillation de HNO<sub>3</sub> à l'aide du système Savillex DST-1000). Le protocole de minéralisation est légèrement adapté en fonction du type d'échantillon, en particulier les quantités relatives d'acide fluorhydrique (HF) et perchlorique (HClO<sub>4</sub>), servant respectivement à mieux dissoudre les silicates et la matière organique. Dans le cas des sédiments (c'est-à-dire la grande majorité des échantillons), environ 50 mg d'échantillons sont micro-pesés dans un bécher à l'aide d'une balance de précision, puis 1 mL de HNO<sub>3</sub> distillé (68 %) et 0.5 mL de HF concentré (40 %) y sont ajoutés. Le bécher fermé est ensuite porté à 90 °C sur une plaque chauffante pendant 24 h. On ajoute alors 0.4 mL de HClO<sub>4</sub> concentré (70 %), et le bécher ouvert est d'abord porté à 90°C pendant 6 h puis à 160 °C pendant une nuit. Après évaporation, le résidu sec est repris dans un petit volume (0.5 mL) de HNO<sub>3</sub> 3 N, chauffé à 90 °C et placé aux ultrasons si nécessaire. La solution est enfin récupérée dans un tube pré-pesé et dilué avec des volumes d'eau milliQ ou de HNO<sub>3</sub> (selon les besoins) ayant servi à rincer le bécher original. Les dilutions nécessaires aux mesures de concentration sont alors effectuées par pesées pour limiter l'incertitude analytique.

Ce protocole de minéralisation ne permet pas l'analyse des teneurs en silicium (Si) car celui-ci est évaporé sous forme de tétrafluorure (SiF<sub>4</sub>) après réaction avec HF. Afin de déterminer les concentrations en Si (et autres éléments majeurs) d'échantillons de sédiments lacustres, ceux-ci ont été expédiés au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du CRPG à Vandœuvre-lès-Nancy. La minéralisation y a été effectuée après fusion alcaline dans un sel de LiBO<sub>2</sub>, avant l'analyse par ICP-AES selon un protocole similaire à celui décrit ci-dessous. Il est à noter que ces analyses ont fourni des résultats très similaires à ceux obtenus à l'IRSN pour la plupart des éléments majeurs.

#### *II - B.2.vi) Analyses des concentrations par spectrométrie optique et de masse*

La mesure des concentrations élémentaires (en mg/L ou µg/L) dans les échantillons minéralisés ou les eaux filtrées a été effectuée principalement au laboratoire LUTECE sur la plateforme

analytique PATERSON. Deux instruments ont été employés à cette fin : un spectromètre d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) avec l'aide de G. Alcalde pour les cations majeurs ou mineurs (Al, Ca, Fe, Na, K, Mg, Mn, P, S) et un spectromètre de masse (ICP-MS/MS) avec l'aide de O. Diez pour les traces (Ti, As, Cd, Cs, Mo, Ni, Pb, Th, U). Les analyses sont faites sur des échantillons dilués dans HNO<sub>3</sub> 2 %, à des concentrations de l'ordre d'une dizaine à quelques milliers de mg/L pour l'ICP-AES, et de l'ordre du µg/L pour l'ICP-MS. La calibration des mesures est réalisée grâce à une série d'une dizaine d'étalons dont la concentration est déterminée précisément par pesée, à partir de solution mères commerciales.

### II - B.3. Analyses isotopiques

La plupart des échantillons de solides (sédiments, sols, roches, végétaux et algues) et une partie des eaux de ruisseaux (non filtrés, filtrés à 0.2 µm et 30 kDa) dont la masse de U totale est supérieure à environ 300 ng ont pu être analysés pour leur composition isotopique (rapports <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U et (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U)).

#### II - B.3.i) Spiking et séparation sur colonne

La mesure des rapports isotopiques de l'uranium nécessite une étape préliminaire de séparation de l'uranium, afin d'éviter toute interférence avec d'autres éléments. Cette étape repose sur l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions de type UTEVA (Eichrom Technologies), capable de fixer sélectivement les actinides dont U et Th selon un protocole adapté de Douville et al. (2010). En premier lieu, une quantité précise de solution de double-spike IRMM-3636 (Richter et al., 2008), contenant les isotopes artificiels <sup>236</sup>U et <sup>233</sup>U, est ajoutée à l'échantillon (aqueux) pour obtenir un rapport atomique <sup>236</sup>U/<sup>235</sup>U entre 2 et 3. Le rapport certifié <sup>233</sup>U/<sup>236</sup>U permettra de corriger le fractionnement isotopique instrumental. Bien que la chimie séparative ait été préalablement calibrée et testée à l'aide de sédiments et sols certifiés en concentration afin d'assurer un rendement supérieur à 95% pour l'U, l'ajout interne du traceur permet de prendre en compte les potentielles légères variations du rendement de la chimie. Il est à noter que le traceur interne permet également de compenser lors de l'analyse les effets de matrice (dus à une purification non totale de l'échantillon) susceptibles de créer un biais isotopique. L'échantillon spiké est laissé à reposer pendant 24 h pour permettre l'équilibre isotopique entre les différentes formes de U en solution.

La résine UTEVA, stockée sous forme de poudre sèche, est préalablement rincée à l'eau milliQ dans le but d'en retirer les particules trop fines qui ne sédimentent pas. La résine est ainsi suspendue dans de l'eau (ratio de volume environ 1:3 – résine:eau) puis centrifugée à 5000 tours/minute. Le surnageant est ensuite retiré à l'aide d'une pipette Pasteur. Cette étape de rinçage est réalisée trois fois.

La séparation sur colonne est réalisée dans de petites colonnes en plastique préalablement lavées à l'acide, dont l'extrémité inférieure est équipée d'un fritté pour retenir la résine (Figure II-14). Cette dernière est ensuite introduite avec une pipette Pasteur, en évitant le piégeage de bulles qui affecteraient la vitesse et l'efficacité de la séparation. Un volume d'environ 2 mL de résine est introduit, disposant d'une capacité de rétention largement supérieure aux quantités d'uranium introduites (de l'ordre de 3000 ng au maximum). Les étapes de lavage, de conditionnement et de séparation sont alors effectuées en introduisant des volumes d'acide ou d'eau, dont on attend l'écoulement complet avant d'introduire le suivant. La résine est lavée par 2 puis 3 mL de HCl 0.1 N, suivis de 3 fois 2 mL d'eau milliQ. Elle est ensuite conditionnée par 3 fois 2 mL de HNO<sub>3</sub> 3 N. L'échantillon – en solution dans HNO<sub>3</sub> 3 N et de volume variable – est alors introduit dans la colonne ; lors de cette étape, U et Th sont piégés par la résine tandis que tous les autres cations (dont le plomb) ne sont pas retenus. Un tube falcon de 50 mL est donc préalablement placé sous la colonne afin de récupérer cette fraction notée « FPb ». On ajoute 4 fois 2 mL de HNO<sub>3</sub> 3 N pour terminer l'élution de ces cations. Ensuite, le thorium est désorbé de la colonne par l'ajout de 5 fois 2 mL de HCl 3 N ; cette fraction (« FTh ») est également récupérée dans un tube falcon dédié. Enfin, l'uranium est élué par 5 fois 2 mL de HCl 0.1 N ; les 10 mL (« FU ») sont directement collectés dans des béchers en téflon propres, qui sont mis à évaporer à 110 °C. Le résidu est repris dans un petit volume de HNO<sub>3</sub> 3 N, suivi d'une dilution (avec des volumes d'eau servant à rincer le bécher) visant à obtenir environ 300-400 µg/L U pour l'analyse isotopique.

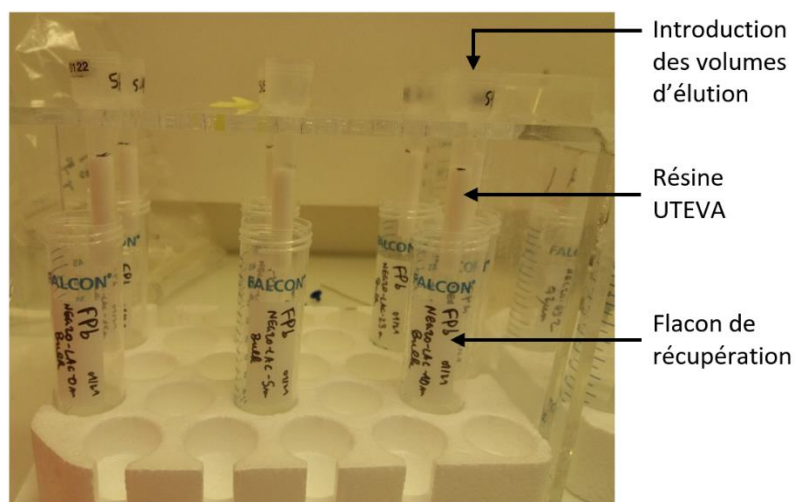


Figure II-14 – Séparation de l'uranium sur colonne de résine UTEVA. Les volumes d'élution sont introduits par le haut évasé de la colonne, puis s'écoulent à travers la résine (en blanc) et récupérés dans un flacon (ici des tubes falcons de 50 mL pour la fraction « FPb »).

### II - B.3.ii) Mesure des rapports isotopiques

La mesure des rapports <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U et (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) a été effectuée sur le spectromètre de masse multi-collecteur (MC-ICP-MS) Neptune (ThermoScientific) de la plateforme PARI de l'IPGP.

Trois sessions de mesures ont été réalisées, en juin 2019 (2 jours), en décembre 2019 (6 jours) et en février 2021 (6 jours). La majeure partie du protocole de mesures est décrite dans les *Supplementary Information* du Chapitre III. Des détails additionnels sont fournis ci-dessous.

Brièvement, les solutions d'échantillons à 300-400 µg/L U sont analysées en alternance avec un standard de même concentration. Ce standard est ici le composé de référence IRMM 184, dont les rapports isotopiques sont certifiés (IRMM, 2005). Cette alternance (méthode appelée *sample-standard bracketting*) permettra d'exprimer les rapports isotopiques des échantillons selon leur déviation par rapport à la valeur mesurée du standard. Entre 3 et 5 mesures sont effectuées sur la plupart des échantillons. Quelques rares échantillons contenant trop peu de U ne seront analysés que deux fois.

Le Neptune équipé d'une interface jet a été utilisé avec un passeur automatique d'échantillons qui prélève les échantillons sous forme liquide. Un nébuliseur en téflon (50 µL/min) permet de créer un aérosol d'échantillon entraîné par un flux d'argon (Ar). L'aérosol est ensuite injecté dans une chambre de nébulisation (duelle cyclonique/Scott) qui permet de trier la taille de gouttes et laisse passer vers le plasma uniquement les plus fines. Les fines gouttes sont ainsi entraînées dans une torche à plasma de Ar à très haute température (entre 6000 et 10000 °C), suffisante pour les vaporiser et dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments. Un système de vide différentiel accélère à travers un système de cônes les ions depuis le plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un secteur magnétique qui permet de séparer les ions en fonction de leurs rapports masse/charge. Les signaux de différents isotopes sont analysés simultanément grâce à un système de cages de Faraday connectées à des résistances de  $10^{11} \Omega$  et de  $10^{13} \Omega$  (Tableau II-2). Dans la configuration utilisée, une concentration d'environ 350 µg/L U permet d'obtenir un signal d'environ 30 volts (V) pour  $^{238}\text{U}^+$  et environ 200 mV pour  $^{235}\text{U}^+$  et  $^{234}\text{U}^+$ . Afin d'anticiper une éventuelle déviation de l'instrument au cours de l'analyse, un centrage de pics est réalisé sur  $^{238}\text{U}$  toutes les 20 mesures environ.

Tableau II-2 – Configuration des cages de Faraday, des résistances associées et des isotopes analysés sur le MC-ICP-MS Neptune. La configuration « normale » permet la mesure des rapports isotopiques de l'échantillon, la configuration « hydrures » permet de quantifier la production d'hydrures  $^{238}\text{UH}^+$  à la masse 239.

Cage de Faraday	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3
Résistance ( $\Omega$ )	$10^{11}$	$10^{11}$	$10^{11}$	$10^{13}$	$10^{11}$	$10^{11}$	$10^{11}$
Isotope (configuration normale)		$^{232}\text{Th}$	$^{233}\text{U}$	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}$	$^{238}\text{U}$
Isotope (configuration hydrures)	$^{236}\text{U}$		$^{238}\text{U}$	« $^{239}\text{Pu}$ »			

Un cycle de mesure est constitué de 2 minutes d'*uptake*, suivi de la mesure elle-même (environ 4 minutes) et enfin de 4 minutes de lavage (à l'acide nitrique ultrapur à 0.5 N). La mesure des rapports isotopiques s'effectue en trois blocs de 10 mesures durant 8 secondes chacune. En plus des isotopes naturels de U et de ceux du double-traceur ( $^{233}\text{U}^+$  et  $^{236}\text{U}^+$ ), on mesure en parallèle le signal à la masse 232 (Th) et à la masse 239 pour la dernière session de février 2021 ([Tableau II-2](#)). Ces deux derniers signaux visent à prendre en compte l'impact éventuel des hydrures qui se forment dans le plasma et pourraient biaiser les résultats. Cet impact peut être significatif si un isotope de nombre de masse  $M$  est bien plus abondant que l'isotope  $M+1$  : le cas le plus important est celui de la masse 234, où les hydrures de  $^{233}\text{U}$  ( $^{233}\text{UH}^+$ ) issu du double-spike peuvent interférer avec le signal de  $^{234}\text{U}$ . La mesure du signal à la masse 239 (aucun isotope présent dans l'échantillon) vise à obtenir le rapport des signaux  $^{238}\text{UH}^+/^{238}\text{U}^+$  qui permet de quantifier précisément le taux de production d'hydrures de l'isotope majoritaire  $^{238}\text{U}$  ainsi que la queue (*tailing*) du pic de  $^{238}\text{U}$ . Une correction peut ensuite être appliquée à chacun des signaux pour corriger de la production des hydrures et des queues de pic, et ce pour chacun des échantillons. Par ailleurs, la mesure de  $^{232}\text{Th}$  permet de vérifier l'efficacité de la séparation sur résine UTEVA, après laquelle il ne devrait plus rester de quantité significative de  $^{232}\text{Th}$  susceptible d'interférer avec  $^{233}\text{U}$  (ce qui est bien le cas pour toutes les analyses effectuées ici).

### II - B.3.iii) Traitement des données isotopiques

Chaque mesure isotopique d'un échantillon produit un tableau de données dans lequel on trouve, pour chacune des 30 mesures de 8 s successives, le signal correspondant à chaque masse (en V) ainsi que les rapports isotopiques d'intérêt déjà calculés. La première étape de correction consiste à prendre en compte le biais isotopique instrumental en utilisant le double-spike, et ce pour chacune des 30 mesures. Il s'agit de façon simplifiée de comparer le rapport  $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$  mesuré au rapport certifié ( $1.01906 \pm 0.00016$ ) et de corriger les autres rapports en fonction de l'écart observé. On utilise pour cela une loi exponentielle (Russell et al., 1978) pour laquelle le fractionnement à corriger dépend de la masse des isotopes concernés. On calcule ainsi dans un premier temps un facteur de correction  $\beta$  à partir des rapports  $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$  mesuré et certifié et des masses des isotopes  $^{233}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$  ([Equation II-1](#)).

*N.B. : Dans toutes les formules ci-dessous ([Equations II-1 à II-7](#)), des parenthèses sont utilisées pour clarifier l'écriture des rapports isotopiques. Il ne s'agit néanmoins jamais de rapports d'activité.*

$$\beta = \ln \left( \frac{\left( \left( \frac{^{233}\text{U}}{^{236}\text{U}} \right)_{\text{certifié}} \right)}{\left( \left( \frac{^{233}\text{U}}{^{236}\text{U}} \right)_{\text{mesuré}} \right)} \right) \times \ln \left( \frac{233.039635}{236.045568} \right) \quad (\text{II-1})$$

On corrige alors les rapports isotopiques mesurés (par exemple  $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ ) avec la loi exponentielle (Equation II-2).

$$\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{236}\text{U}}\right)_{\text{corrigé}} = \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{236}\text{U}}\right)_{\text{mesuré}} \times \left(\frac{238.050788}{236.045568}\right)^{\beta} \quad (\text{II-2})$$

Enfin, le rapport isotopique final d'intérêt (par exemple  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ) est calculé à partir des rapports corrigés du biais de masse (Equation II-3), en retirant la contribution du double-spike (petites quantités de  $^{238}\text{U}$  et de  $^{235}\text{U}$  précisément connues).

$$\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}\right)_{\text{final}} = \frac{\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{236}\text{U}}\right)_{\text{corrigé}} - \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{236}\text{U}}\right)_{\text{spike}}}{\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{236}\text{U}}\right)_{\text{corrigé}} - \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{236}\text{U}}\right)_{\text{spike}}} \quad (\text{II-3})$$

Dans le cas du rapport isotopique  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (qui donnera le rapport d'activité ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ), cf. Equation I-2), on ajoute à ces étapes une correction des hydrures et de la queue du pic de  $^{233}\text{U}$  sur le signal de  $^{234}\text{U}$ . Pour cela, deux méthodes ont été utilisées selon les sessions pour calculer un « taux de production d'hydrures » (noté  $\tau$ ) qui comprend aussi la correction de la queue de pic et d'autres biais. La valeur de  $\tau$  correspond à la fraction du signal de  $^{233}\text{U}$  qu'il faut retrancher au signal de  $^{234}\text{U}$ .

En juin-décembre 2019, le rapport 238/239 n'a pas été mesuré. Il a donc été décidé de calculer l'écart entre les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesuré et certifié du standard IRMM184, moyenné sur 40 mesures réparties sur l'ensemble des sessions. Cette méthode fournit un  $\tau$  moyen de 58 ppm, qui s'applique sur les signaux bruts d'après l'équation II-4, avant d'utiliser des formules équivalentes aux équations II-2 et II-3.

$$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{236}\text{U}}\right)_{\text{corr.hydrures}} = \left(\frac{^{234}\text{U} - \tau \times ^{233}\text{U}}{^{236}\text{U}}\right) \quad (\text{II-4})$$

En février 2021, ce  $\tau$  est calculé indépendamment pour chaque échantillon : il s'agit du rapport 239/238 mesuré, qui se situe généralement entre 35 et 40 ppm et s'applique sur les rapports corrigés. Dans ce cas, on modifie simplement l'équation II-3 pour obtenir l'équation II-5.

$$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{final}} = \frac{\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{236}\text{U}}\right)_{\text{corrigé}} - \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{236}\text{U}}\right)_{\text{spike}} - \tau \times \left(\frac{^{233}\text{U}}{^{236}\text{U}}\right)_{\text{corrigé}}}{\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{236}\text{U}}\right)_{\text{corrigé}} - \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{236}\text{U}}\right)_{\text{spike}}} \quad (\text{II-5})$$



Il suffit alors de moyenniser l'ensemble de 30 rapports isotopiques obtenus pour chaque bloc de mesure d'un échantillon, pour obtenir un rapport isotopique assorti d'une incertitude interne. Il reste ultimement à corriger de l'erreur de justesse de l'instrument. On calcule alors la déviation du rapport isotopique vis-à-vis de la moyenne des deux standards mesurés juste avant et après l'échantillon, ce qui donne le  $\delta^{238}\text{U}$  dans le cas du  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  (Equation I-3) et un  $\delta^{234}\text{U}$  calculé de la même façon dans le cas du  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Le  $\delta^{238}\text{U}$  moyen sur 2 à 5 analyses d'un même échantillon correspond à la valeur finale que l'on peut interpréter. Le  $\delta^{234}\text{U}$  moyen est quant à lui exprimé à nouveau en rapport isotopique à partir du  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  certifié du standard IRMM-184 (Equation II-6), avant de le convertir en rapport d'activité ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) grâce aux constantes de désintégration (Equation I-2).

$$\left( \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{échantillon}} = \left( 1 + \frac{\delta^{234}\text{U}}{1000} \right) \times \left( \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{IRMM-184}} \quad (\text{II-6})$$

L'incertitude retenue pour les rapports isotopiques des échantillons correspond à 2 écart-types standards ( $2\sigma$  ou 2SD) de la moyenne sur les 2 à 5 mesures. Au cours d'une session d'analyse et selon les paramètres du Neptune (qui sont affinés régulièrement), une dérive est observée dans le rapport isotopique corrigé du standard IRMM-184 (Figure II-15). Les mesures de standard déviant de l'intervalle de confiance (moyenne  $\pm 2\sigma$ ) ou trop éloignées de la tendance, en rouge sur la Figure II-15, sont exclues du calcul du  $\delta^{238}\text{U}$  des échantillons.

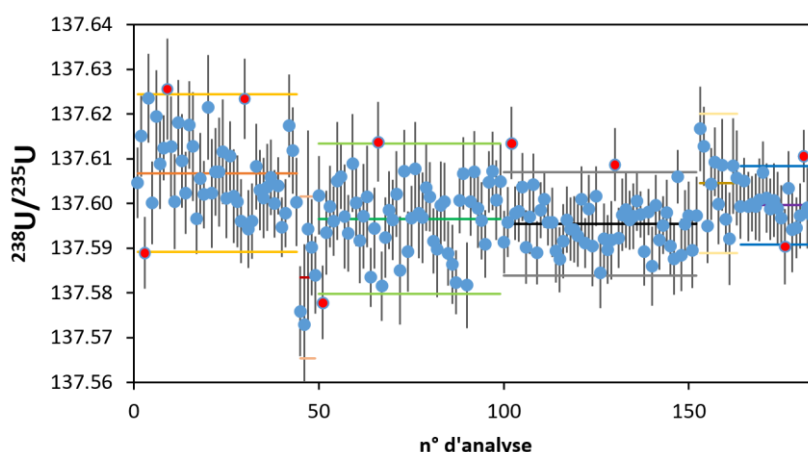


Figure II-15 – Evolution du rapport isotopique  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  mesuré pour le standard IRMM-184 au cours de la session de mesures sur MC-ICP-MS Neptune en février 2021. L'intervalle de confiance (moyenne  $\pm 2\sigma$ ) est indiqué pour chaque groupe de mesure, correspondant à un nouveau réglage de l'instrument. Les valeurs excédant cet intervalle (exclues) sont indiquées en rouge. Les barres d'erreur représentent l'incertitude ( $2\sigma$ ) sur les 30 mesures de chaque standard.

Pour terminer, la teneur initiale en  $^{238}\text{U}$  des échantillons (notée  $[^{238}\text{U}]_{\text{éch}}$ ) a été calculée par dilution isotopique en utilisant le rapport isotopique corrigé  $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}_{\text{éch}}$  des échantillons à l'aide de l'équation II-7.

$$[^{238}\text{U}]_{\text{éch}} = \frac{m_{\text{spike}}}{m_{\text{éch}}} \times [^{236}\text{U}]_{\text{spike}} \times \frac{m_{238}}{m_{236}} \times \left[ \left( \frac{^{238}\text{U}}{^{236}\text{U}} \right)_{\text{éch}} - \left( \frac{^{238}\text{U}}{^{236}\text{U}} \right)_{\text{spike}} \right] \quad (\text{II-7})$$

Où  $m_{\text{éch}}$  et  $m_{\text{spike}}$  sont les masses de l'échantillon et du double-spike qui y a été ajouté,  $[^{236}\text{U}]_{\text{spike}}$  la concentration du spike en  $^{236}\text{U}$  (environ 1  $\mu\text{g/g}$ ),  $m_{238}$  et  $m_{236}$  les masses atomiques des isotopes  $^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$ . On prend en compte la correction de la faible quantité de  $^{238}\text{U}$  apportée par le spike.

## II - B.4. Extractions de l'uranium non-cristallin au bicarbonate 1 M

L'extraction chimique par une solution de bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) à 1 mol/L (1 M) est classiquement utilisée pour quantifier la proportion de phases non-cristallines de U dans un échantillon, les phases cristallines étant résistantes à la dissolution (Alessi et al., 2012). Cette extraction a donc été mise en œuvre sur des échantillons de sédiments du lac (carotte NEG18-07) et sur des sols de la zone humide (carottes NEG18-ZH1-C1 et C2), après des expériences d'optimisation dont les grandes lignes sont décrites ci-dessous. La plupart des détails expérimentaux de ces extractions sont présentés par ailleurs dans les *Supplementary Information* du Chapitre III.



Figure II-16 – Flacons scellés placés sur agitateur rotatif pendant les extractions au bicarbonate 1 M de sédiments lacustres (carotte NEG18-07).

L'extraction au bicarbonate consiste simplement à suspendre un échantillon dans une solution de bicarbonate agitée pendant un certain temps, puis de mesurer l'uranium extrait (en solution) et/ou résiduel (dans le solide). Un premier défi est de réaliser ces expériences en boîte à gants afin

de préserver les échantillons de l'oxydation par l'air. La solution de bicarbonate 1 M est préparée dans la boîte à gants après y avoir rentré une masse pré-pesée de poudre de  $\text{NaHCO}_3$ , laissée à dégazer pendant 24 h pour éliminer l'oxygène piégé. Les pesées et l'agitation sur agitateur rotatif, effectuées par nécessité en dehors de la boîte à gants, sont faites avec des flacons en verre fermés par un bouchon en caoutchouc étanche à l'air et scellés (Figure II-16). Les flacons sont ensuite rentrés à nouveau dans la boîte à gants. La suspension est alors transférée dans un tube de centrifugation (falcon de 15 mL) et centrifugée à 8000 tours/minute pendant 5 minutes afin de récupérer le surnageant qui sera filtré à  $0.2 \mu\text{m}$ . Deux étapes de rinçage à l'eau milliQ sont ensuite effectuées pour nettoyer le solide résiduel de tout l'uranium dissous ; les solutions de rinçage sont également récupérées.

La principale étape d'optimisation de ce travail a consisté à évaluer la cinétique d'extraction afin de s'assurer que tout U extractible (c'est-à-dire non-cristallin) était bien dissous à la fin de l'expérience. L'étude de Alessi et al. (2012) montre que l'extraction est totale après 20 à 30 h sur des composés de synthèse d'uraninite et de U(IV) monomérique. La cinétique d'extraction sur des sédiments du lac (NEG18-07 3-4.5 et 189-194 cm, en deux répliqués) a donc d'abord été testée sur 48 h, avec des prélèvements intermédiaires à 6 et 24 h.

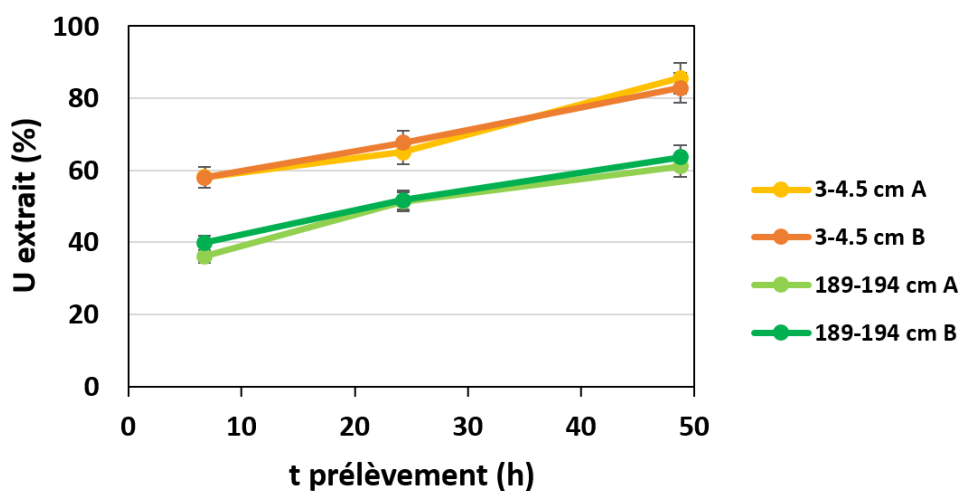


Figure II-17 – Cinétique d'extraction de l'uranium (en % de U extrait) au cours du temps par une solution de bicarbonate lors de tests préliminaires sur deux échantillons répliqués (A et B) de sédiments du lac Nègre (NEG18-07 3-4.5 et 189-194 cm).

Cet essai préliminaire montre que de l'uranium est encore extrait entre 24 et 48 h de réaction (Figure II-17), ce qui ne permet pas de savoir si l'extraction est terminée après 48 h. Un nouveau test est donc effectué sur deux nouveaux échantillons (NEG18-07 6-7.5 et 179-184 cm) pour ne pas consommer de trop grandes quantités des mêmes échantillons. Cette fois, des prélèvements sont effectués après 30 minutes, 1, 3, 6, 24, 72, 160 et 240 heures, avec deux répliqués par échantillon. Les résultats, présentés dans les *Supplementary Information* du Chapitre III, permettent de constater

que l'extraction semble totale après 72 h. Il est ainsi décidé de faire durer les extractions pendant 100 h sur tous les échantillons suivants.

## II - B.5. Spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption X (XAS) est une technique spécifique à un élément chimique, qui consiste à mesurer finement la forme du signal d'absorption en faisant varier l'énergie incidente autour d'un seuil d'absorption donné de l'élément d'intérêt. Deux informations principales sur la spéciation de l'élément absorbeur peuvent être obtenues selon la région du spectre : autour du seuil d'absorption lui-même, la position et la forme de la raie servent à déterminer l'état d'oxydation de l'élément (spectroscopie *X-Ray Absorption Near-Edge Structure* – XANES) ; au-delà du seuil, les fines oscillations du signal d'absorption permettent de déterminer l'environnement atomique moyen de l'élément dans l'échantillon (spectroscopie *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* – EXAFS).

### *II - B.5.i) Temps de faisceau et choix des échantillons*

La détermination de la spéciation solide de U dans des échantillons solides (sédiments et sols) par XAS nécessite un faisceau de rayons X durs (seuil  $L_3$  de U à 17159 eV) et une résolution en énergie conséquents qui peuvent être obtenus grâce au rayonnement synchrotron. Dans le cadre de cette thèse, six temps de faisceau ont été exploités pour l'étude de la spéciation de U et de Fe, ce qui a permis l'acquisition de nombreuses données et l'affinement progressif du choix des échantillons en fonction des résultats des sessions précédentes.

Un premier temps de faisceau de 7 jours nous a été alloué en décembre 2018 par le synchrotron allemand DESY (Hambourg) sur la ligne de lumière P64. Ce temps de mesure a permis l'analyse de nombreux échantillons au seuil  $L_3$  de U : 14 sédiments de la carotte NEG18-07, 10 sols de la zone humide ZH1 (5 de chaque carotte C1 et C2) et deux échantillons de référence (complexe tricarbonaté de U(VI), et U(IV) adsorbé sur de l'illite). Malgré une qualité moyenne des spectres XAS et l'analyse de plusieurs échantillons « inutiles » de sédiments (de l'unité S perturbée, non identifiée comme telle au moment de ce temps de faisceau), cette session a permis d'obtenir un premier bon aperçu de l'état d'oxydation et de la spéciation de U dans ces échantillons.

Le mois suivant, en janvier 2019, un court temps de faisceau de 2 jours sur la ligne 11-2 de SSRL (SLAC, Menlo Park, Californie) a permis d'analyser 6 échantillons de sédiments de la carotte NEG18-07 au seuil  $L_3$  de U. Il s'agissait alors de compléter les mesures de DESY par l'analyse EXAFS de 3 échantillons « Abis » de l'unité T, séchés plus rapidement après prélèvement (voir section II – A.2.i), ainsi que deux échantillons de l'unité S et un de l'unité B (179-184 cm).

Le traitement de ces premières données au cours de l'année 2019, couplé aux autres analyses permettant de délimiter les unités sédimentaires (*T*, *S* et *B*), a permis d'affiner la stratégie de sélection des échantillons, et notamment d'identifier le besoin d'obtenir des spectres EXAFS de meilleure qualité sur les échantillons de l'unité *T*, et plus de spectres sur l'unité *B*.

Un nouveau temps de faisceau de deux jours a été exploité sur la ligne 11-2 de SSRL en janvier 2020, avec l'analyse EXAFS au seuil  $L_3$  de U de 5 sédiments des unités *T* et *B* (carotte NEG18-07), auxquels s'ajoutent un échantillon de sédiments anciens de la carotte NEG18-06 séché et entreposé à l'air (pour évaluer l'impact sur l'état d'oxydation de U) et un échantillon de coffinite ( $USiO_4$ ) de la collection de Minéralogie de l'IMPMC-Sorbonne Université. Des spectres EXAFS de très bonne qualité y ont été obtenus, permettant de déterminer avec précision la spéciation de U dans les sédiments anciens pour l'étude du Chapitre III.

Un temps de faisceau supplémentaire était prévu en mars 2020 à SSRL sur 11-2, pour l'analyse des résidus d'extraction au bicarbonate des sédiments et de synthèses de silicates de U(IV), et de nouvelles mesures sur les sols de la zone humide. Cette session a dû être annulée en raison de la pandémie.

En juillet 2020, 6 jours de temps de faisceau sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin) ont été utilisés au seuil  $M_4$  de U ( $\sim 3727$  eV) à haute résolution en énergie (*High Energy Resolution Fluorescence Detected X-Ray Absorption Near-Edge Structure* – HERFD-XANES), avec Myrtille Hunault (SOLEIL). Cette technique permet de déterminer avec plus de précision l'état d'oxydation de U, et en particulier de rechercher la présence éventuelle de U(V), un état d'oxydation métastable difficilement détectable au seuil  $L_3$  de U. A cette fin, 5 échantillons de sols de la zone humide ZH1, ainsi que des références de U(VI) (complexe tricarbonaté), de U(V)-U(VI) ( $U_3O_8$ ) et de U(IV) (uraninite biogénique nanocristalline) ont été analysés avec des spectres de bonne qualité permettant d'exclure la présence significative de U(V) dans la zone humide (voir Chapitre V). La fin du temps de faisceau est consacrée à l'analyse EXAFS d'échantillons de synthèse de silicates de U(IV) au seuil  $L_3$  de U, sans parvenir à obtenir des spectres de qualité suffisante.

Enfin, un dernier temps de faisceau est réalisé en juin 2021 au synchrotron ESRF de Grenoble, sur la ligne de lumière BM23, avec Olivier Mathon. Ce temps de faisceau est découpé en deux expériences. Dans un premier temps, un montage particulier est mis en place pour réaliser des analyses en micro-fluorescence ( $\mu$ -XRF), qui permettent de cartographier la répartition de U à l'échelle micrométrique sur un échantillon de sol de la zone humide déjà beaucoup observé au MEB (NEG18-ZH1-C1 18-20 cm). Des micro-analyses  $\mu$ -XANES et  $\mu$ -EXAFS au seuil  $L_3$  de U sont alors réalisées sur des points d'intérêt de la carte de fluorescence (voir Chapitre V). Dans un second temps, des analyses « classiques » de XAS au seuil  $L_3$  de U sont faites en fluorescence et en

transmission sur des pastilles de deux échantillons de la zone humide pour obtenir des spectres EXAFS de très bonne qualité, ainsi que sur des résidus d'extraction au bicarbonate de ces mêmes sols et d'un sédiment du lac, et sur des références de U(VI) et U(IV) (autunite et sédiment réduit).

En parallèle des analyses XAS aux seuils d'absorption de U, un temps de faisceau a été consacré au seuil  $K$  de Fe. Celui-ci a eu lieu sur la ligne 4-3 de SSRL en janvier 2020, en même temps que les expériences sur 11-2 au seuil  $L_3$  de U décrites plus haut. Lors de cette session, l'état d'oxydation et la spéciation du fer ont été déterminés dans 4 échantillons de sols de la zone humide et 4 sédiments du lac.

#### *II - B.5.ii) Acquisition des données XAS*

Les paramètres d'acquisition des données de XAS lors de chacun de ces temps de faisceau sont décrites dans les méthodes et *Supplementary Information* des Chapitres III et V.

De façon générale, la stratégie d'acquisition des spectres a été adaptée pour chaque échantillon selon les besoins et selon ce qui était réalisable dans le temps de faisceau imparti. Certains échantillons non prioritaires n'ont été analysés que pour obtenir l'état d'oxydation de U avec de courts spectres XANES, tandis que certains échantillons jugés représentatifs ont été analysés pendant plus de temps pour avoir de longs spectres EXAFS de qualité.

La qualité d'un spectre d'absorption X dépend de plusieurs facteurs. En premier lieu vient la concentration de l'élément d'intérêt : moins l'échantillon est concentré, plus il faudra de temps de comptage (donc de nombreux scans) pour une qualité satisfaisante. De plus, le flux de rayons X et la qualité du détecteur (qui dépendent de la ligne de lumière) sont déterminants. Par exemple, la ligne P64 de DESY, placée sur un onduleur, fournit un flux de rayons X très intense mais la petite taille du faisceau (400 x 200  $\mu\text{m}$ ) et sa cohérence sont limitantes sur des échantillons naturels hétérogènes à l'échelle de quelques microns, même en utilisant un détecteur de fluorescence avec une très forte dynamique (PIPS) qui permet de garder une bonne linéarité même à très fort taux de comptage : des dizaines (10-40) de scans courts (5 min) sur des échantillons de la zone humide à quelques milliers de  $\mu\text{g/g}$  U n'ont pas permis d'obtenir des spectres sommés de très bonne qualité. Sur la ligne 11-2 de SSRL (wiggler multipôle), le flux est également très intense mais l'homogénéité du faisceau du wiggler et sa plus grande taille (2 mm x 1 mm) ainsi que la présence d'un détecteur de pointe (Ge 100 éléments) a permis l'acquisition de très bons spectres en à peine plus de temps (5 à 15 scans de 30 min) sur des sédiments du lac Nègre à quelques centaines de  $\mu\text{g/g}$  U.

#### *II - B.5.iii) Extraction des données XAS*

L'extraction et le traitement des spectres de XAS (XANES et EXAFS) nécessitent plusieurs étapes, selon le format des données et les informations exploitables dans le spectre. Les grandes lignes du traitement des données sont fournies dans les méthodes et *Supplementary Information* des



Chapitres III et V ; des précisions additionnelles sont fournies ci-dessous dans le cas des analyses au seuil  $L_3$  de U (transposables aux autres mesures).

Dans certains cas (notamment sur la ligne 11-2 de SSRL), une correction du temps mort du détecteur est nécessaire sur chacun des spectres. Celle-ci est réalisée avec le logiciel SIXPACK (Webb, 2005) avec un fichier de temps mort acquis au moment du temps de faisceau. Au même moment, on vérifie la qualité des spectres et l'on désactive les canaux défectueux du détecteur Ge 100-éléments.

Après cela, la première étape commune à toutes les expériences consiste à sommer les scans acquis sur chacun des échantillons pour obtenir un spectre total de meilleure qualité. Cette étape est réalisée avec SIXPACK pour les données de SSRL, et sur le logiciel ATHENA (Ravel et Newville, 2005) pour les données des autres synchrotrons. Les différents scans d'un même échantillon sont comparés au préalable pour vérifier qu'un scan de mauvaise qualité ne risque pas d'altérer la qualité du spectre sommé. Le spectre sommé est ensuite normalisé avec ATHENA en soustrayant une droite avant seuil et en ajustant un polynôme du second degré après seuil. Le spectre est ensuite calibré en énergie en utilisant la position d'une référence d'yttrium (Y, seuil  $K$  à 17038 eV) acquise généralement en simultané (double transmission). Le spectre XANES est alors prêt à être interprété. Pour terminer ce traitement préliminaire, le spectre EXAFS (noté  $\chi(k)$ ) est extrait du signal brut en soustrayant une ligne de base de type spline après seuil et en exprimant le spectre en fonction du nombre d'onde  $k$  en prenant  $E_0 = 17173.4$  eV (point d'inflexion de U(VI)) pour tous les échantillons. Le spectre est ensuite multiplié par  $k^3$  afin d'amplifier les oscillations à haute énergie. La transformée de Fourier rapide (*FFT*) – en fonction de la distance radiale  $R$  autour de l'atome central de U – est ensuite obtenue à partir du signal EXAFS sur un intervalle en  $k$  donné, multiplié par une fonction de fenêtrage de type Kaiser-Bessel (paramètre 2).

#### *II - B.5.iv) Traitement des spectres XANES*

Le traitement des spectres XANES expérimentaux, qui vise à déterminer les proportions de U(VI) et U(IV) (ou Fe(III) et Fe(II) pour le fer), est toujours réalisé par combinaison linéaire de deux spectres de références de U(VI) et U(IV). Le choix des références adéquates parmi le jeu de données conséquent de l'IMPMC (cf. références incluses dans les articles) est déterminé par plusieurs facteurs. Il faut tout d'abord utiliser des références dont on sait qu'elles sont parfaitement oxydées (100 % U(VI)) ou réduites (100 % U(IV)). Ensuite, il s'agit de choisir un composé de référence dont la spéciation se rapproche autant que possible de celle de l'échantillon, afin d'avoir une forme de spectre comparable. Enfin, il est préférable d'utiliser – dans la mesure du possible – un spectre de référence acquis dans les mêmes conditions (même ligne de lumière) que l'échantillon, afin que la résolution des spectres soit comparable.

Pour les spectres XANES des sédiments lacustres de la carotte NEG18-07, acquis essentiellement sur la ligne 11-2 de SSRL, la référence de U(VI) la plus appropriée s'est trouvée être un spectre de torbernite ( $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) de la collection de Minéralogie de l'IMPMC-Sorbonne Université, mesuré sur la même ligne et bien oxydé. Pour la référence de U(IV), il a été choisi d'utiliser l'échantillon de sédiment NEG18-07 184-189 cm, plus réduit que toutes les autres références de U(IV) disponibles (donc considéré comme 100 % U(IV)), qui a l'avantage d'avoir une spéciation identique ou très similaire aux autres sédiments et d'avoir été analysé dans les mêmes conditions.

Dans le cas des spectres XANES de sédiments et sols obtenus sur P64 à DESY, la référence de U(IV) est également un sédiment (NEG18-07 189-194 cm) acquis sur cette même ligne. La référence de U(VI) qui permet les meilleurs *fits* est l'échantillon de synthèse d'un complexe tricarbonaté de U(VI) (voir Chapitre V), de même résolution car acquis aussi sur P64, et dont la forme permet une bonne reproduction des spectres expérimentaux.

Toujours au seuil  $L_3$  de U, les données acquises à l'ESRF sur BM23 ont été *fitées* avec comme référence de U(IV) un sédiment réduit (NEG18-07 184-189 cm) ré-analysé pour l'occasion. Pour la référence de U(VI), un choix a dû être fait entre l'autunite mesurée dans les mêmes conditions ou le complexe tricarbonaté de U(VI) mesuré à DESY mais utilisé comme référence pour les nombreux spectres de sols de la zone humide acquis également à DESY. Après comparaison des *fits*, le complexe tricarbonaté a été retenu dans la mesure où il fournit des fits de meilleure qualité et permet une meilleure comparaison entre les spectres acquis à DESY et à l'ESRF.

Au seuil  $M_4$  de U (ligne MARS du synchrotron SOLEIL), la nano-uraninite analysée, prévue comme référence de U(IV), s'est avérée être en grande partie oxydée en U(V). Il a donc été décidé d'utiliser un spectre plus réduit du même composé acquis plus tôt sur la même ligne de lumière, dans l'étude de Le Pape et al. (2020). Le spectre de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , de bonne qualité, a été conservé comme référence de U(V). Enfin, le spectre de la référence de U(VI) prévue – le complexe tricarbonaté – n'a pas été retenu malgré sa bonne qualité, car l'espacement entre les pics d'émission différait trop des spectres des échantillons, contrairement à l'autunite de Le Pape et al. (2020). Ce décalage, dû à une différence dans le nombre de coordination et la distance des oxygènes équatoriaux autour de U (Hunault et al., 2019), apparaît nettement au seuil  $M_4$  de U mais semble moins prononcée au seuil  $L_3$  de U. En effet, pour le XANES à ce seuil, le complexe tricarbonaté fournit de meilleurs *fits* que l'autunite pour nos échantillons.

Pour terminer, le choix des références au seuil  $K$  de Fe a été fait dans la vaste base de références de l'équipe de l'IMPMC (cf. références incluses dans les articles). Compte-tenu de l'impact important de la spéciation du fer sur la forme du XANES, les mêmes références ont été retenues à la fois pour le *fit* du XANES et de l'EXAFS. Les 5 références retenues (voir Chapitre V)

représentent la diversité des phases minérales et organiques porteuses de Fe(II) et Fe(III) trouvées dans les échantillons.

Les *fits* des spectres XANES expérimentaux ont été réalisés par combinaison linéaire des spectres de référence choisis, selon la méthode des moindres carrés (*Linear Combination – Least-Square fitting – LC-LSF*), à l'aide du programme *linfix* développé par G. Morin (Morin et al., 2003, 2016). La qualité du *fit* est alors estimée avec un *R-factor* ( $R_f$ ) de la forme suivante (Equation II-8) :

$$R_f = \frac{\sum (y_{exp} - y_{calc})^2}{\sum y_{exp}^2} \quad (\text{II-8})$$

Où  $y$  est l'absorbance normalisée des spectres expérimental ( $y_{exp}$ ) et calculé par combinaison linéaire ( $y_{calc}$ ). Pour calculer les incertitudes sur les paramètres du *fit*, un  $\chi^2$  réduit est également estimé selon la formule suivante (Equation II-9) :

$$\chi_R^2 = \frac{N_{ind}}{n(N_{ind} - N_p)} \sum (y_{exp} - y_{calc})^2 \quad (\text{II-9})$$

Où  $n$  est le nombre de points de données,  $N_p$  le nombre de paramètres libres du *fit* et  $N_{ind}$  est le nombre de paramètres indépendants pris comme l'intervalle en énergie du *fit* divisé par la largeur naturelle en énergie du seuil  $L_3$  de U reporté par Krause et Oliver (1979). L'incertitude sur les paramètres du *fit* est donnée sous la forme  $3 \times \sqrt{(VAR(p)\chi_R^2)}$  où  $VAR(p)$  est la variance du paramètre  $p$  fournie par l'algorithme de Levenberg-Marquardt pour le plus petit  $\chi^2_R$ .

#### II - B.5.v) Traitement des spectres EXAFS

Si l'échantillon dont on cherche à déterminer précisément la spéciation est constitué d'un mélange de phases porteuses bien définies, telles que des phases cristallines, il est possible de réaliser un *fit* par combinaison linéaire similaire au XANES, à partir de spectres EXAFS de références. Dans le cadre de cette thèse, les spectres EXAFS au seuil  $L_3$  de U n'ont pas été traités de cette façon, l'uranium étant essentiellement incorporé dans des phases non-cristallines. Les solutions de *fits* étaient multiples et peu satisfaisantes en utilisant les spectres de référence à notre disposition. Cette technique a néanmoins été utilisée pour les données EXAFS au seuil  $K$  de Fe, à l'aide du logiciel *linfit* de G. Morin qui repose sur le même principe que *linfix*, pour l'EXAFS (Morin et al., 2001).

Faute de pouvoir déterminer directement la répartition des phases porteuses de U dans nos échantillons, l'environnement atomique moyen de U à l'échelle de l'échantillon a été calculé par *fit* couche-par-couche. L'ajustement des spectres par minimisation des moindres-carrés a été réalisé en utilisant un algorithme de Levenberg-Marquardt, avec le programme *xas* de G. Morin (Morin et al., 2008, 2016; Seder-Colomina et al., 2015). Ce programme calcule le spectre EXAFS selon un

formalisme en ondes planes (Teo, 1986) en utilisant des fonctions de phase et d'amplitude de rétrodiffusion calculées *ab initio* en ondes courbes, grâce au code FEFF8 (Ankudinov et al., 1998). Ces fonctions ont été obtenues en utilisant les paramètres cristallographiques de minéraux uranifères reportées dans des bases de données minéralogiques, notamment l'AMCSDB (<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>). La qualité du *fit* est estimée à la fois par un *R-factor* tel que décrit dans l'équation II-8, mais également grâce à un  $\chi^2$  réduit ( $\chi^2_R$ ) de la forme suivante (Equation II-10) :

$$\chi^2_R = \frac{N_{ind}}{n\varepsilon^2(N_{ind} - N_p)} \sum (k^3\chi(k)_{exp} - k^3\chi(k)_{calc})^2 \quad (II-10)$$

Où  $n$  est le nombre de points de données,  $N_{ind}$  ( $= 2\Delta k\Delta R/\pi$ ) le nombre de paramètres indépendants,  $N_p$  le nombre de paramètres libres du *fit*, et  $k^3\chi(k)_{exp}$  et  $k^3\chi(k)_{calc}$  les valeurs de l'EXAFS expérimental et calculé. La moyenne quadratique  $\varepsilon$  de l'amplitude du bruit est calculée à partir de la transformée de Fourier inverse des données dans l'intervalle 15-25 Å<sup>-1</sup> (Ravel et Newville, 2005). L'incertitude sur les paramètres du *fit* est donnée sous la forme  $3 \times \sqrt{VAR(p)\chi^2_R}$  où  $VAR(p)$  est la variance du paramètre  $p$  fournie par l'algorithme de Levenberg-Marquardt pour le plus petit  $\chi^2_R$ .

Dans les faits, la procédure de *fit* couche-par-couche est réalisée de manière itérative. Elle consiste à indiquer dans les paramètres d'entrée du programme une ou plusieurs couches de voisins de U dont la distance et le nombre de coordination peuvent être fixés ou laissés libres. Le programme retourne alors un *fit* optimal ( $\chi^2_R$  minimal) en faisant varier les paramètres laissés libres ainsi que le facteur de Debye-Waller (qui prend en compte l'agitation thermique, et de façon générale la variabilité des distances interatomiques) et le décalage en énergie ( $\Delta E_0$ ) entre les spectres expérimental et calculé. Les couches indispensables à entrer dans le programme sont celles des oxygènes axiaux (pour l'uranyle – U(VI), à environ 1.78 Å) et équatoriaux (pour U(IV) et U(VI), généralement entre 2.3 et 2.5 Å), dont le nombre de coordination peut être fixé à partir des proportions U(VI)-U(IV) issues du XANES ou laissé libres. A la différence des O axiaux, rarement loin de 1.78 Å et dont la distance peut être fixée, la distance des oxygènes équatoriaux doit être laissée libre car elle dépend de la spéciation, en particulier de la présence de ligands mono- ou bidentates. Par ailleurs, la présence d'oxygènes axiaux, qui forment des doubles liaisons avec U, nécessite la prise en considération de chemins de diffusion multiple des rayons X entre U(VI) et ses deux O axiaux. Ceux-ci doivent donc être pris en compte dans le programme dès qu'une proportion non négligeable de U(VI) est observée. L'impact de ces différentes couches sur le *fit* est illustré dans la Figure II-18 (Mikutta et al., 2016). Dans un échantillon essentiellement réduit (U(IV)), comme c'est le cas des sédiments profonds du lac Nègre (voir Chapitre III), une ou deux couches

de O de distance différentes peuvent être implémentées pour représenter les distances autour de U(IV) en coordinance 8 ou 9 (Morin et al., 2016).

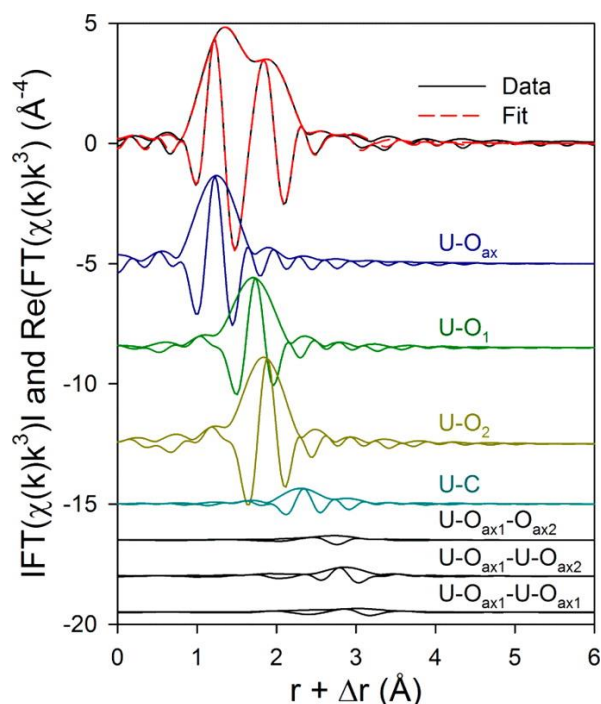


Figure II-18 – Contribution des couches de voisins de U au fit couche-par-couche du spectre EXAFS au seuil  $L_3$  de U d'un échantillon de sol de zone humide. Cet échantillon de U non-cristallin contient un mélange de U(VI) et U(IV), d'où la prise en compte de couches d'oxygènes axiaux ( $U-O_{ax}$ ) et équatoriaux ( $U-O_1$  et  $U-O_2$ ) ainsi que de chemins de diffusion multiple (en noir en bas de la figure). Ici, seul un second voisin C à 2.9 Å (bidentate) a pu être fitté. Figure tirée de Mikutta et al. (2016).

La suite du *fit* couche-par-couche consiste à ajouter des couches de voisins en commençant par les plus proches, et à observer si le *fit* s'en trouve amélioré ou non, tout en veillant à ce que les paramètres de sortie (distance, nombre de coordination et Debye-Waller) aient un sens physique. Plus les données expérimentales sont de bonne qualité, plus l'on peut considérer de couches de seconds voisins autour de U ; l'incertitude sur les paramètres de *fit* s'en trouve également réduite. Afin de vérifier l'adéquation entre le spectre expérimental et son *fit*, on calcule leurs transformées en ondelettes continues de Cauchy (CCWT) *via* une routine Matlab écrite par Muñoz et al. (2003, 2005). Celles-ci montrent si les voisins de U pris en compte à une distance donnée contribuent à bas ou à haut  $k$ , c'est-à-dire s'ils sont légers ou lourds. Un *fit* correct doit présenter une transformée en ondelettes comparable à celle du spectre expérimental.

La méthode des *fits* couche-par-couche présente l'avantage considérable de pouvoir déterminer l'environnement moléculaire moyen de U, dans le cas d'échantillons sans U cristallin, ce qui est le cas de tous les échantillons analysés pendant cette thèse. Néanmoins, cette procédure requiert l'acquisition de spectres de bonne voire d'excellente qualité pour pouvoir identifier clairement la

nature et le nombre des seconds voisins. Cela justifie d'avoir concentré le temps d'analyse sur quelques échantillons en particulier, avant d'appliquer la spéciation déterminée aux autres échantillons similaires. C'est le cas des sédiments du lac (Chapitre III), où des spectres de très bonne qualité (exploitables jusqu'à  $k = 12.8 \text{ \AA}^{-1}$ ) ont été obtenus sur deux échantillons (NEG18-07 0-1.5 et 194-198 cm), dont la spéciation a ensuite pu être extrapolée aux autres spectres un peu plus bruités (exploitables jusqu'à  $k = 12 \text{ \AA}^{-1}$ ). En particulier, la qualité de ces spectres a permis d'identifier avec plus de confiance le silicium (Si) comme second voisin de U, au lieu de C et P qui auraient été difficilement distinguables sur des données plus bruitées (Voir les *Supplementary Information* du Chapitre III).

Dans le cas de la zone humide (Chapitre V), un spectre d'excellente qualité (C1 20-22 cm, jusqu'à  $k = 13.5 \text{ \AA}^{-1}$ ) a permis de mieux contraindre la spéciation de U dans les autres échantillons (jusqu'à  $k=10 \text{ \AA}^{-1}$  essentiellement), où il est impossible d'identifier clairement la nature des seconds voisins légers (C, P ou Si).

#### *II - B.5.vi) Effet de la vitesse de séchage sur l'état d'oxydation de U*

Comme indiqué plus haut (en section II – A.2.i), la partie supérieure (segment A) de la carotte NEG18-07 a été échantillonnée de deux façons. Dans un premier temps, des sous-échantillons de 1.5 cm ont été découpés sur une demi-carotte puis mis à sécher au dessiccateur sous vide statique pour deux jours (week-end), avant de réactiver le vide dynamique pour un séchage plus rapide. Compte tenu de la forte teneur en eau de ces sédiments, quelques jours au total ont été nécessaires pour obtenir des échantillons tout à fait secs. Afin de vérifier que ce long temps de séchage n'avait pas affecté l'état d'oxydation de U, un nouveau prélèvement de petites quantités a été opéré sur l'autre demi-carotte (*Abis*), suivi d'un séchage rapide en quelques heures. Des échantillons *Abis* ont été analysés par spectroscopie XANES au seuil  $L_3$  de U, de la même façon que les échantillons originaux décrits dans l'étude du Chapitre III. Les mêmes références de U(IV) (sédiment NEG18-07 184-189 cm) et de U(VI) (torbernite) ont été utilisées pour une comparaison optimale. Les spectres XANES expérimentaux et leurs *fits* sont présentés dans la [Figure II-19](#).

L'échantillon *Abis* 0-1.5 cm contient  $88 \pm 5 \%$  de U(IV), contre  $84 \pm 3 \%$  dans l'échantillon original, soit des proportions similaires au vu des incertitudes. De la même façon, l'échantillon *Abis* 3-4.5 cm contient  $86 \pm 4 \%$  de U(IV) contre  $85 \pm 3 \%$  dans l'original. Bien que seuls deux échantillons ne puissent être tout à fait représentatifs, il semble donc que le séchage lent n'ait pas affecté l'état d'oxydation de U, validant ainsi les données XANES publiées dans l'étude du Chapitre III.



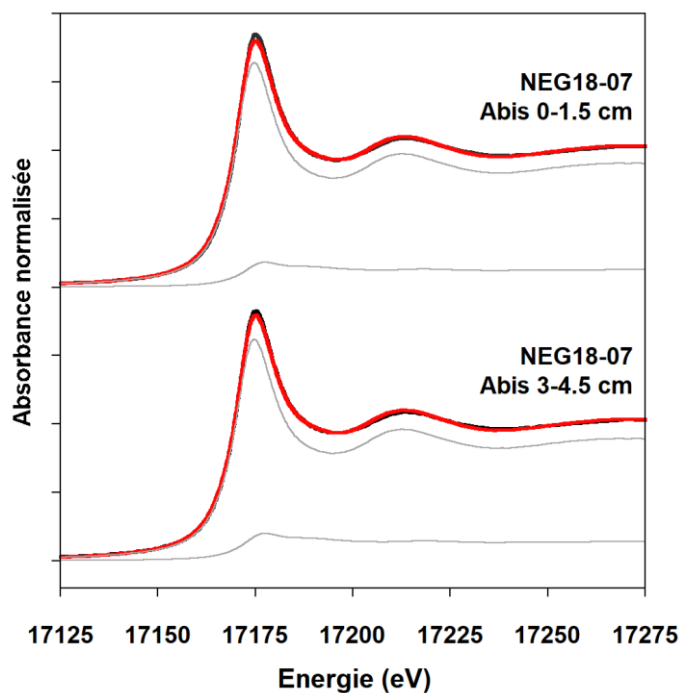


Figure II-19 – Fits par combinaison linéaire des spectres XANES d'échantillons de sédiments de la carotte NEG18-07 séchés rapidement (Abis). Des spectres d'un sédiment réduit (NEG18-07 184-189 cm) et de torbernite ont été utilisés comme références de U(IV) et U(VI) respectivement. La courbe expérimentale est représentée en noir, le fit en rouge, et les composantes pondérées de U(IV) et U(VI) en gris.

## II - B.6. Traitement statistique des données

### II - B.6.i) Calcul des incertitudes

L'ensemble des analyses effectuées dans le cadre de cette thèse est assorti d'incertitudes expérimentales ou analytiques. Celles-ci sont déterminées soit à partir des incertitudes fournies notamment par l'instrument ou le logiciel de traitement de données, par exemple à partir de l'incertitude sur la droite d'étalonnage dans le cas de l'ICP-MS, soit calculée à partir de la mesure de plusieurs réplicats (plusieurs mesures sur le même sous-échantillon, ou des mesures sur plusieurs sous-échantillons préparés de la même façon à partir d'un unique échantillon de base). Voici quelques exemples d'incertitudes utilisées dans ce travail :

- L'incertitude sur la mesure des concentrations en U par ICP-MS est considérée comme deux fois l'écart moyen entre deux mesures réalisées sur plusieurs minéralisations d'un même échantillon ; cette incertitude relative a été déterminée à 3.8 % à partir de plusieurs échantillons.
- L'incertitude sur chaque rapport isotopique (voir section II – B.3.iii) est égale à 2 écart-types standards ( $2\sigma$ ) calculés sur 3 à 5 mesures d'un même échantillon réalisées sur

plusieurs jours lors d'une séance d'analyse ; elle est généralement autour de 0.1 ‰, soit dans l'ordre de grandeur de la reproductibilité de nombreuses mesures du standard IRMM-184.

- L'incertitude sur les extractions au bicarbonate (voir Chapitres III et V) est calculée comme deux fois l'écart moyen entre les résultats obtenus sur deux extractions séparés du même échantillon ; elle se situe entre 7 et 9 % pour les extractions sur les sédiments du lac et les sols de la zone humide, respectivement.
- L'incertitude sur les *fits* couche-par-couche des données de spectroscopie d'absorption X, exprimée sous la forme de  $3\sigma$ , repose sur des paramètres calculés par le programme (voir plus haut, section II – B.5.iv et v)

Lorsqu'une grandeur  $x$  est calculée à partir de plusieurs paramètres ( $a$  et  $b$ ) assortis d'incertitudes propres ( $\sigma_a$  et  $\sigma_b$ ), il est nécessaire de les propager afin d'obtenir une incertitude sur la grandeur calculée ( $\sigma_x$ ). Ici, deux formules simples ont été appliquées pour cette propagation :

- si le calcul en question est une addition ou une soustraction ( $x = a+b$  ou  $x = a-b$ ), on applique la formule  $\sigma_x = \sqrt{(\sigma_a^2 + \sigma_b^2)}$
- s'il s'agit d'une multiplication ou d'une division ( $x = a*b$  ou  $x = a/b$ ), on utilise 
$$\frac{\sigma_x}{x} = \frac{\sigma_a}{a} + \frac{\sigma_b}{b}$$

Dans le cas d'une calibration de mesures chimiques, par exemple la calibration de données semi-quantitatives acquises au core-scanner XRF par des analyses quantitatives réalisées avec un ICP-MS (voir les *Supporting Information* du Chapitre IV), il est nécessaire de propager l'incertitude sur la pente de calibration. Cette incertitude est fournie automatiquement par la fonction matricielle DROITEREG sur le logiciel Microsoft Excel.

Par ailleurs, la justesse des analyses chimiques ou isotopiques est évaluée à partir de l'analyse, en parallèle des échantillons, de composés de référence dont la composition (concentration ou rapport isotopique) est précisément connue.

#### II - B.6.ii) *Evaluation des corrélations*

Lorsqu'une corrélation semble apparaître entre deux grandeurs, il est nécessaire d'en vérifier la significativité par un test statistique. Dans le cadre de cette thèse, de telles situations ont été rencontrées en analysant les co-variations entre éléments chimiques, par exemple sur les données à haute résolution acquises au core-scanner XRF (voir Chapitre IV).

Pour déterminer le niveau de significativité d'une corrélation, on utilise la méthode de Pearson qui, en plus du coefficient de détermination  $R^2$  qui évalue la qualité de la corrélation, fournit une

*p-value* pour en estimer la significativité. Il est généralement admis que cette *p-value* doit être inférieure à 0.05 (soit 5 %) pour que la corrélation soit significative, c'est-à-dire qu'il y a moins de 5 % de probabilité que la corrélation observée soit le fruit du hasard.

Pour déterminer  $R^2$  et  $p$ , on utilise la fonction *cor.test* du logiciel *R* (version 3.6.2 (R Core Team, 2019)), qui retourne par défaut ces deux valeurs calculées selon la méthode de Pearson.

## **Chapitre III**

### **Evolution de la spéciation de l'uranium dans les sédiments du lac Nègre sur 3300 ans**



*Photo page précédente : P. Blanchart (IRSN)*

## Chapitre III - Evolution de la spéciation de l'uranium dans les sédiments du lac Nègre sur 3300 ans

### III - A. Intérêt et résumé de l'étude

Comme indiqué dans l'introduction, l'objectif principal de cette thèse est d'évaluer le vieillissement des phases porteuses d'uranium non-cristallines sur de longues échelles de temps. Ce premier chapitre de résultats constitue en ce sens le cœur de ce travail de thèse : l'évolution de la spéciation de U y est étudiée le long d'une carotte sédimentaire du lac Nègre remontant jusqu'à 3300 ans. Cette étude a fait l'objet d'une publication en janvier 2021 dans la revue *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A. (PNAS)*.

Le modèle conceptuel de cette étude est relativement simple : il s'agit de déterminer la spéciation à l'échelle moléculaire de l'uranium (par spectroscopie d'absorption X) à différentes profondeurs de sédiment, associés à différents âges (déterminés par datation au carbone 14 notamment). Le premier défi que cet objectif soulève est de s'assurer que le prélèvement des sédiments n'affecte pas l'uranium. Les méthodes de carottage et de conservation des sédiments en anoxie décrits dans la section Méthodes (II – A.2.i) permettent de s'affranchir de ce premier obstacle.

Une autre difficulté majeure apparaît alors : à quel mécanisme ou processus peut-on attribuer une éventuelle évolution de la spéciation ? S'agit-il d'une transformation minéralogique due au vieillissement – comme espéré – ou simplement d'un changement dans les apports sédimentaires d'uranium au cours du temps ? Un outil précieux permet de répondre à cette question : la signature isotopique de l'uranium est utilisée ici comme un traceur des sources (rapport d'activité ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ )) et des processus de dépôt (rapport isotopique  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ) de l'uranium au cours des derniers millénaires. En mesurant ces signatures isotopiques sur des échantillons de sédiments assez larges (quelques centimètres), on peut raisonnablement supposer qu'elles ne sont pas affectées par la diagenèse et par la potentielle mobilité verticale de U, donc qu'elles conservent leur valeur initiale. Opportunément, les rapports isotopiques mesurés dans les sédiments du lac Nègre ne varient pas de façon significative au cours du temps. Ainsi, si une évolution des phases porteuses de U est observée, celle-ci sera essentiellement due à un effet de vieillissement lors de la diagenèse précoce du sédiment. Il est à noter qu'une telle utilisation des rapports isotopiques de U empêche toute évaluation de l'impact d'une transformation minéralogique sur la signature isotopique des phases porteuses d'uranium.



L'analyse par spectroscopie EXAFS au seuil  $L_3$  de U des sédiments du lac à différentes profondeurs montre justement une évolution nette de la spéciation de U. Dans les sédiments superficiels, déposés au cours des 50 dernières années, l'uranium est bien présent sous des formes non-cristallines/mononucléaires, associées à la matière organique et à des composés siliceux. En profondeur, dans des sédiments datés entre 700 et plus de 3000 ans, l'uranium (U(IV)) forme des polymères avec le silicium, dont la structure locale est proche de la coffinite  $USiO_4$ , et ce jusqu'à former potentiellement des phases nanocristallines. Une telle transformation, probablement liée à l'abondance de silice dissoute issue des nombreux tests de diatomées dans les sédiments, se trouve renforcée par l'observation de colloïdes similaires dans des expériences de laboratoire reproduisant des conditions environnementales, retrouvées notamment dans des contextes de stockage de combustible nucléaire usé (Dreissig et al., 2011; Neill et al., 2018, 2019).

Cette transformation inédite des phases de U non-cristallines semble néanmoins n'avoir qu'un impact limité sur la mobilité de l'uranium. En effet, les polymères U-Si observés se forment en moins de 700 ans mais ne semblent plus évoluer par la suite sur plus de 2000 ans. De plus, même dans les sédiments profonds, une grande proportion de l'uranium est dissoute par une solution de bicarbonate 1 M, ce qui laisse à penser que la polymérisation n'est pas assez efficace pour piéger U dans des phases insolubles. Cette étude implique donc qu'on ne peut espérer un piégeage naturel de l'uranium par recristallisation des espèces mononucléaires abondantes dans l'environnement sur l'échelle de temps considérée. Par conséquent, les conditions de stockage de matériaux contaminés (déchets miniers de U notamment) en anoxie doivent être maintenues stables sur plusieurs milliers d'années afin d'éviter une dispersion future de l'uranium dans l'environnement.

Les résultats de l'article ci-après sont complétés par quelques données supplémentaires de XAS présentées à la fin de l'article en section III – C.

### III - B. Article

## Diagenetic formation of uranium-silica polymers in lake sediments over 3,300 years

Pierre Lefebvre<sup>\*1</sup>, Alkiviadis Gourgiotis<sup>2</sup>, Arnaud Mangeret<sup>2</sup>, Pierre Sabatier<sup>3</sup>, Pierre Le Pape<sup>1</sup>, Olivier Diez<sup>2</sup>, Pascale Louvat<sup>4</sup>, Nicolas Menguy<sup>1</sup>, Pauline Merrot<sup>1,a</sup>, Camille Baya<sup>1</sup>, Mathilde Zebracki<sup>2</sup>, Pascale Blanchart<sup>2</sup>, Emmanuel Malet<sup>3</sup>, Didier Jézéquel<sup>4,5</sup>, Jean-Louis Reyss<sup>3</sup>, John R. Bargar<sup>6</sup>, Jérôme Gaillardet<sup>4</sup>, Charlotte Cazala<sup>2</sup>, Guillaume Morin<sup>1</sup>

1. Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 Sorbonne Université-CNRS-MNHN-IRD, 75005 Paris, France
2. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV SEDRE, 92260 Fontenay-aux-Roses, France
3. Université Grenoble Alpes-Université Savoie Mont Blanc-CNRS-EDYTEM, UMR 5204, 73370 Le Bourget-Du-Lac, France
4. Université de Paris-Institut de Physique du Globe de Paris-CNRS, UMR 7154, 75005 Paris, France
5. INRAE-Université Savoie Mont Blanc, UMR CARRETEL, 74200 Thonon-les-Bains, France
6. Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL), SLAC, Menlo Park, CA 94025, USA

<sup>a</sup> Current address : Environnement et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux, UMR 5805 (LPTC Research Group), CNRS-Université de Bordeaux, 33400 Talence, France

\*Corresponding author: Pierre Lefebvre, 4 place Jussieu - Case 115, 75252 Paris cedex 05  
Tel : +33 1 44 27 42 27

**Email:** [pierre.lefebvre@sorbonne-universite.fr](mailto:pierre.lefebvre@sorbonne-universite.fr)

Article published on January 21<sup>st</sup>, 2021 in  
*Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A.*

## Abstract

The long-term fate of uranium-contaminated sediments, especially downstream former mining areas, is a widespread environmental challenge. Essential for their management is the proper understanding of U immobilization mechanisms in reducing environments. In particular, the long-term behavior of noncrystalline U(IV) species and their possible evolution to more stable phases in subsurface conditions is poorly documented, which limits our ability to predict U long-term geochemical reactivity. Here, we report direct evidence for the evolution of U speciation over 3,300 years in naturally highly U-enriched sediments (350-760  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  U) from Lake Nègre (Mercantour Massif, Mediterranean Alps, France) by combining U isotopic data ( $\delta^{238}\text{U}$  and ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ )) with U  $L_3$ -edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. Constant isotopic ratios over the entire sediment core indicate stable U sources and accumulation modes, allowing for determination of the impact of ageing on U speciation. We demonstrate that, after sediment deposition, mononuclear U(IV) species associated with organic matter transformed into authigenic polymeric U(IV)-silica species that might have partially converted to a nano-crystalline coffinite ( $\text{UIVSiO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ )-like phase. This diagenetic transformation occurred in less than 700 years and is consistent with the high silica availability of sediments in which diatoms are abundant. It also yields consistency with laboratory studies that proposed the formation of colloidal polynuclear U(IV)-silica species, as precursors for coffinite formation. However, the incomplete transformation observed here only slightly reduces the potential lability of U, which could have important implications to evaluate the long-term management of U-contaminated sediments and, by extension, of U-bearing wastes in silica-rich sub-surface environments.

## **Significance Statement**

Understanding the long-term fate of widespread noncrystalline uranium (U) species is critical to improving our knowledge of U biogeochemistry and U-contaminated environments. We use naturally U-enriched lake sediments that have been deposited for thousands of years as an analogue for the progressive evolution of contaminated environments, in order to uncover if noncrystalline species may evolve into more resistant crystalline phases. We combine multidisciplinary tools including U isotope ratio and speciation techniques to describe a mineralogical transformation where organic-bound U evolves into polymeric and nano-crystalline uranium-silica phases that are still easily remobilized even 3,300 years after their deposition. These findings bring an interpretation that illuminates an active debate on uranium mobility in the environment.

## **Keywords**

Uranium. Noncrystalline species. Diagenetic ageing. Lake sediments. Uranium Isotopes.

## **Author Contributions**

P.Lefebvre, A.G., A.M., P.S., P.L.P., J.-L.R., J.B., J.G., C.C., and G.M. designed the study. P.Lefebvre, A.G., A.M., P.S., P.L.P., O.D., M.Z., P.B., E.M., D.J. and G.M. participated in field sampling and on-field analyses. P.Lefebvre, A.G., A.M., P.S., P.L.P., O.D., P.Louvat, N.M., P.M., C.B. and G.M. performed the laboratory measurements. P.Lefebvre, A.G., A.M., P.S., P.L.P. and G.M. interpreted the results and wrote the manuscript with contributions from other coauthors.

## **This file includes:**

Main Text

Figs. 1 to 3

Table 1

## Main Text

### Introduction

Uranium (U) mining and milling activities since the mid-twentieth century have resulted in the contamination of freshwater bodies (Abdelouas, 2006), such as on-site pit lakes (von Gunten et al., 2019) including in some non-U mining districts (Mantero et al., 2020), as well as lakes and reservoirs downstream U mines (Joshi et al., 1989; Morin et al., 2016; Stetten et al., 2018b; Dang et al., 2018a; Wang et al., 2019). In these water bodies, the sediments accumulated U because of the development of anoxic conditions that are known to favor U reduction and immobilization as poorly soluble tetravalent U(IV) (Langmuir, 1978; Maher et al., 2013). Predicting the long-term mobility of U under anoxic conditions is of major importance to implement reliable management methods, such as maintaining U-contaminated sediments under water or dredging and storing them aboveground. However, this prediction turns out to be challenging because of the diversity of reduced U(IV) chemical forms and the lack of related thermodynamic data to evaluate their stability (e.g., Cerrato et al., 2013). Among these U forms, noncrystalline U(IV) species (also referred to as mononuclear U(IV)), often produced by microbial U(VI) reduction (Bernier-Latmani et al., 2010; Fletcher et al., 2010; Boyanov et al., 2011; Stylo et al., 2013; Alessi et al., 2014a; Newsome et al., 2015; Loreggian et al., 2020a) have been recognized as a major U pool in reduced contaminated soils and sediments over the last decade (Wang et al., 2013, 2014; Alessi et al., 2014b; Mikutta et al., 2016; Morin et al., 2016; Noël et al., 2017a, 2019; Stetten et al., 2018a, b) and are known to be sensitive to reoxidation by natural oxidants such as oxygen or nitrate (Newsome et al., 2014 and references therein).

Even under reducing conditions, the long-term stability of noncrystalline U(IV) remains yet poorly constrained. Noncrystalline U(IV) was dominant both in recent (Stetten et al., 2018b) and decades-old sediments (Morin et al., 2016) of an artificial lake located downstream a former U mine in France. Residual uranium in the form of nano-crystalline U(IV)-phosphates was also observed in the deep sediments and their formation could not be elucidated despite a detailed spectroscopic and mineralogical analysis (Morin et al., 2016). Newsome *et al.* showed that noncrystalline U(IV) partially transformed to nano-uraninite (UO<sub>2</sub>) after 15 months of ageing in laboratory (Newsome et al., 2015). On the opposite, incubated bio-reduced sediments containing monomeric U(IV) did not show any transformation after one year (Bargar et al., 2013; Loreggian et al., 2020a). Noncrystalline U(IV) was reported in contaminated floodplain sediments (Qafoku et al., 2014; Noël et al., 2017a, 2019) and wetlands (Wang et al., 2013, 2014; Mikutta et al., 2016; Stetten et al., 2018a) variably submitted to redox fluctuations for decades and even after three million years in a roll-front U

deposit (Bhattacharyya et al., 2017). However, the exact age of these U species is undetermined as are the potential mineralogical transformations that could have affected U-bearing phases in these systems.

Here, we report the long-term evolution of uranium speciation over 3,300 years in exceptionally U-enriched sediments from a pristine Mediterranean alpine lake, Lake Nègre (Mercantour-Argentera Massif, France), providing a unique insight into the long-term behavior of noncrystalline U(IV) under permanent anoxia. Combining solid U speciation techniques (X-Ray Absorption Spectroscopy) to high-precision isotopic analyses ( $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  and  $\delta^{238}\text{U}$ ), supported by electron microscopy observations, we provide direct evidence for diagenetic ageing of noncrystalline U(IV) species in these natural lake sediments. In addition to the description of an original mineralogical transformation, our findings may have important implications for the understanding and long-term management of comparable U-contaminated sites, such as lacustrine sediments downstream U mines (Joshi et al., 1989; Morin et al., 2016; Dang et al., 2018a; Stetten et al., 2018b; von Gunten et al., 2019; Wang et al., 2019; Mantero et al., 2020) and to some extent other anoxic environments such as aquifer sediments and peatlands (Regenspurg et al., 2010; Wang et al., 2013; Alessi et al., 2014b; Mikutta et al., 2016; Noël et al., 2017a, 2019; Stetten et al., 2018a).

## Results and Discussion

### A unique naturally U-enriched system

Lake Nègre is an oligotrophic 10-ha wide lake located in a high-altitude (2,354 m above sea level) granitic catchment devoid of substantial vegetation (SI Appendix, Fig. S1), formed after the last deglaciation more than 11000 years ago (Brisset et al., 2015). The 28 m deep water column is stratified in summer and oxygenated (SI Appendix, Fig. S2); sediments are anoxic below 2 mm (SI Appendix, Fig. S2). Due to low erosion rates, sediments are mainly constituted of biogenic deposits (particularly diatoms and organic matter) with a small detrital fraction (AERMC, 2008). Two sediment cores were sampled in the central part of the lake and preserved under anoxic conditions according to proven protocols (Morin et al., 2016; Stetten et al., 2018b): a main 198 cm long core (NEG18-07) dedicated to sediment analysis, and a 110 cm long core (NEG18-04) used to extract pore waters in the field in an anoxic glove bag. All solid-state data presented below were measured on core NEG18-07.

The cores are composed of three units from top to bottom (SI Appendix, Fig. S3): Unit T (*Top*, 0-4.5 cm) corresponding to loose clayey-silty sediments deposited since 1966 (dated by  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  geochronology (SI Appendix, Fig. S3)); Unit S (4.5 to 170.8 cm) composed of instantaneous mass

wasted deposit due to seismic shots in the northern part of the lake in 1958 and 1966 (Perrier, 1980); Unit B (*Bottom*, 170.8-198 cm) corresponding to compacted silty sediments, radiocarbon-dated from -15 cal BP (1965 AD) to 3,230 cal BP (SI Appendix, Fig. S3, Table S1). The pristine Units T and B of core NEG18-07 were selected to study U solid-state speciation and early diagenesis. Age-depth modeling results in apparent sediment accumulation rates of 0.69 mm.y<sup>-1</sup> and 0.08 mm.y<sup>-1</sup> in Unit T and B respectively, the difference being explained by compaction of the deep unit and by the high water content of the upper sediments. Powder X-Ray Diffraction (XRD) analyses (SI Appendix, Fig. S6) show a larger fraction of detrital granitic minerals (quartz, feldspars, clays) in Unit T than in Unit B. Besides, a high amorphous silica content (SI Appendix, Fig. S6) related to abundant diatom tests (SI Appendix, Fig. S7) is observed in Unit B despite a slightly lower average SiO<sub>2</sub> content than in Unit T (58.0 ± 2.2 and 61.8 ± 1.7 wt% respectively).

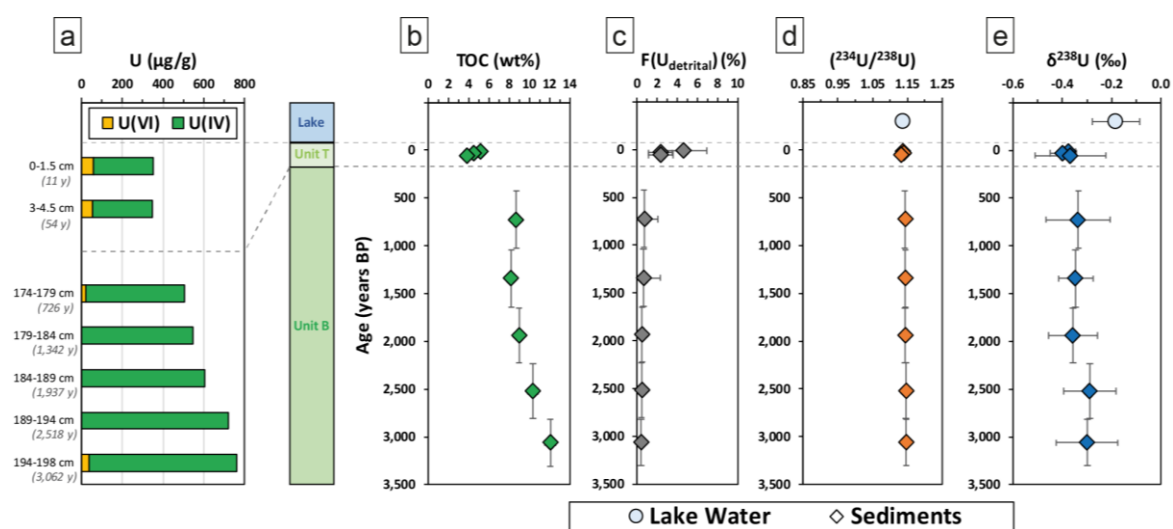


Figure 1 – (a) U concentration and redox state (U(VI) and U(IV) proportions from U L<sub>3</sub>-edge XANES spectroscopy) with 0-1.5 and 3-4.5 cm samples from Unit T and 174 to 198 cm samples from Unit B (with ages in years BP). Bottom core U(VI) proportions are within the typical uncertainty of 5-10 % for XANES redox determination. (b) Total Organic Carbon (TOC) content in sediments along Units T and B of core NEG18-07. (c) Detrital U fraction (% of the total U pool) calculated from U/Th ratios. Isotopic signatures (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) (d) and δ<sup>238</sup>U (e) of the lake inlet water (circle) and sediments along core NEG18-07 (diamonds). Vertical error bars indicate age intervals; horizontal error bars correspond to 2SD uncertainties.

Uranium and Total Organic Carbon (TOC) contents progressively increase with depth along Units T and B, from 350 to 760 μg.g<sup>-1</sup> and from 5.2 to 12.1 wt% respectively (Figs. 1a and 1b), with a good correlation (R<sup>2</sup> = 0.94, p < 0.005) (SI Appendix, Fig. S9). Such U contents in natural lake sediments are exceptionally high compared to the typical range of 0.5-5 μg.g<sup>-1</sup> (Markich, 2002), especially in an oxygenated water setting (e.g., Och et al., 2016). They are two orders of magnitude higher than the U content in the watershed background rocks (3.6 ± 2.7 μg.g<sup>-1</sup>, n=6) and thus indicate a remarkable enrichment process, with U concentrations similar to that of U tailings



(Abdelouas, 2006). Variations of the accumulated TOC amounts may be linked to climate-induced changes in terrigenous and autochthonous organic matter productivity over the last 3,300 years, as documented in other alpine lakes in similar contexts (e.g., Thevenon et al., 2012; Elbaz-Poulichet et al., 2020).

In order to investigate U sources, we measured the aqueous U concentration at the spring of the main stream of the watershed (northeast of the lake) and found a bulk (non-filtered) U concentration of  $12.6 \pm 0.5 \mu\text{g.L}^{-1}$ . This stream crosses a wetland before reaching the lake, which contains U at  $2.6 \pm 0.1 \mu\text{g.L}^{-1}$  twenty meters from the lake inlet. Sequential ultrafiltration of the lake water showed that U is transported by colloids ( $< 0.2 \mu\text{m}$ ) of varying sizes (SI Appendix, Fig. S10) that are thought to be mostly organic and mineral compounds released from the watershed soils and the wetland. In our case, U sources to the sediments are represented by the lake inlet water.

### Assessing U sources and depositional processes

In the aim of assessing the long-term evolution of U speciation after sediment deposition, it was necessary to ensure that U transport and depositional processes remained comparable over the last 3,300 years. For this reason, high-precision uranium isotope ratios ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) and  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  (expressed as  $\delta^{238}\text{U}$ ) were used as a fingerprint of U sources as well as of the processes leading to U deposition in the sediments (Chabaux et al., 2003; Andersen et al., 2017 and references therein). The ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios of the sediments, lake inlet water and spring fall within the same range of values ( $1.141 \pm 0.011$ ,  $1.136 \pm 0.012$  and  $1.155 \pm 0.009$ , respectively) that are consistent with the weathering of background rocks (Chabaux et al., 2003; Andersen et al., 2009) (Fig. 1d). Stable ratios along the core indicate that U has been constantly supplied by bedrock weathering for the last 3,300 years.

Since thorium (Th) compounds are far less soluble than U ones in oxic environments,  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  ratios can be used to assess the detrital U fraction, i.e., hosted by primary U minerals (Yu et al., 1999; Nuttin et al., 2013; Missiaen et al., 2018). Using mixing equations for interpreting  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  ratios, we found that Unit T – recent sediments – contains  $3.1 \pm 2.6 \%$  detrital U while the detrital U fraction of deep Unit B sediments decreases with depth from 0.7 to 0.4 % of total U (Fig. 1c and SI Appendix, Fig. S11). Hence, the fraction of detrital U, likely hosted by granitic minerals such as zircons and monazite as observed by Scanning Electron Microscopy coupled with Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDXS) (SI Appendix, Fig. S7), slightly increased in time (which may be explained by lower dilution by organic matter) but remained below 5% of total U in the sediments. Thorough examination of Unit B samples by Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM-EDXS) allowed us to detect trace U dispersed in the sediment matrix

(SI Appendix, Figs. S12, S13, S14 and S15), and a single U-bearing particle (~ 80 nm) (SI Appendix, Fig. S15).

The  $\delta^{238}\text{U}$  isotope signature of the upper 3 cm of sediments ( $-0.38 \pm 0.06 \text{ ‰}$ ) is slightly lower than that of the lake inlet water ( $-0.18 \pm 0.10 \text{ ‰}$ ) (Fig. 1e). The relative behavior of  $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  (expressed by  $\delta^{238}\text{U}$ ) has been described for most chemical reactions (see the review by Andersen et al., 2017), suggesting that the dominant mechanism here is adsorption of U to colloidal biomass or minerals within the water column (Hinojosa et al., 2016), and excluding U enrichment in the sediments by diffusion followed by reduction at the sediment-water interface, that would have induced a positive isotopic fractionation (Andersen et al., 2014; Rolison et al., 2017; Wang et al., 2019). Consequently, since U is correlated to organic carbon (SI Appendix, Fig. S9) and is mostly non-detrital (Fig. 1c) in the sediments, we conclude that U accumulation is driven by U binding to lacustrine biomass or terrigenous organic colloids followed by sedimentation (Kalin et al., 2005). More importantly, the constant  $\delta^{238}\text{U}$  over the entire core (average  $-0.34 \pm 0.08 \text{ ‰}$ , Fig. 1e) tends to show that U deposition processes remained similar over the 3,300-year period.

Overall, our isotopic analyses show that U sources and U transport and deposition processes in Lake Nègre sediments remained comparable in nature – if not in amplitude – over the studied period, allowing us to evaluate the sole effects of diagenetic ageing on U solid speciation. The observed decrease in U concentrations over age may have been caused by lowering lacustrine and/or terrigenous OM production, or dilution by concomitantly increasing terrigenous inputs.

### **Evolution of uranium speciation in the sediments**

The redox state and speciation of U was determined by synchrotron-based X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) at the U  $L_3$ -edge. X-Ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) analysis shows that U is readily reduced in the sediments:  $84 \pm 3 \%$  of U is present as U(IV) at 0-1.5 cm (Fig. 1a, Table S2, and SI Appendix, Fig. S16), as compared to 30-50% U(IV) at the same depth in anoxic lacustrine sediments with similar TOC (Stetten et al., 2018b). Complete reduction occurs at depth in Unit B with U(IV) proportions ranging between 95 and 100 % (Fig. 1a, Table S2, and SI Appendix, Fig. S16), concomitant with the presence of framboidal pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) in Unit B only (SI Appendix, Fig. S8). Uranium(VI) reduction might be favored by the high TOC content and anoxia below 2 mm (SI Appendix, Fig. S2) which may stimulate the activity of dissimilatory metal- and sulfate-reducing bacteria (Lovley et al., 1991; Wall and Krumholz, 2006; Bargar et al., 2008). The mechanism of U reduction might then involve biotic and abiotic pathways in variable contributions, via direct or indirect electron transfer (Lovley et al., 1991; Wall and Krumholz, 2006; Bargar et al., 2008, 2013; Stetten et al., 2018b). The absence of any significant isotopic variation

within the sediments indicates that most U was likely adsorbed before being reduced (Stylo et al., 2015a; Brown et al., 2018).

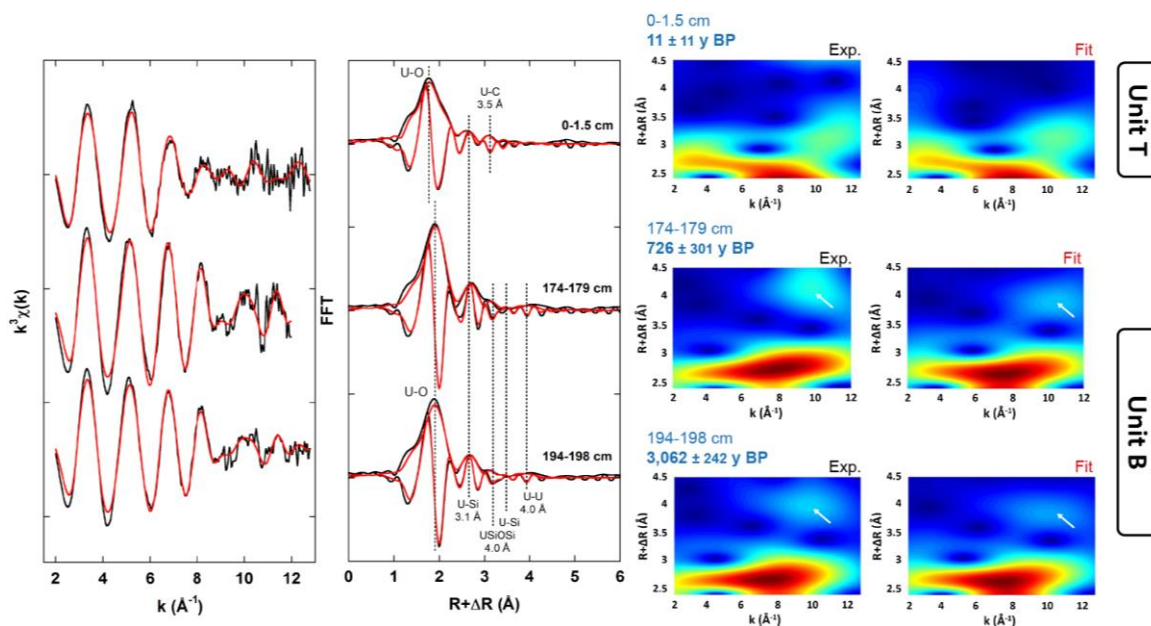


Figure 2 – Shell-by-shell fit of U  $L_3$ -edge EXAFS data over the 2–12.8  $\text{\AA}^{-1}$   $k$ -range for the uppermost Unit T sediment sample (0-1.5 cm) and the deepest sample of Unit B (194-198 cm), and over the 2-12  $\text{\AA}^{-1}$   $k$ -range for the uppermost Unit B sample (174-179 cm). Left: fitting of the unfiltered  $k^3$ -weighted EXAFS data in  $k$ -space. Middle: Fast Fourier Transform (FFT) of the experimental and fit curves. Fitting parameters are reported in Table 1. Experimental and fit curves are displayed as black and red color, respectively. The first main peak at  $\approx 2 \text{\AA}$  (uncorrected for phase shift) on the FFT curves corresponds to the U-O shells. Right: Continuous Cauchy wavelet transforms (CCWT) of the experimental (exp.) and fitted (fit) EXAFS data. The peak at  $k \approx 10 \text{\AA}^{-1}$  and  $R \approx 4 \text{\AA}$  in the CCWT amplitude map (indicated by a white arrow) supports the presence of a U-U pair at 4.0  $\text{\AA}$  in Unit B samples, as indicated also in the FFT curves above.

The region of the Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) between 2-7.5  $\text{\AA}^{-1}$  is dominated by signal from the oxygen coordination shell of U, which is well modeled using 8 neighboring O atoms (Fig. 2, Table 1, and SI Appendix, Table S3 and Fig. S17). In contrast, the spectral region between 7.5 and 13  $\text{\AA}^{-1}$  is substantially influenced by back-scattering from higher-Z elements (Si, P, U), which here correspond to second neighbors of U at  $\geq 3 \text{\AA}$ . The sharp contrasts in peak (and valley) intensities and positions starting at 7.5  $\text{\AA}^{-1}$  indicate corresponding important differences in these second neighbor shells, as a function of sediment age. More precisely, shell-by-shell analysis of the EXAFS spectra shows that U is deposited as noncrystalline/mononuclear U in the recent Unit T sediments, with  $\sim 2.4$  monodentate C neighbors at 3.54  $\text{\AA}$ , two distances of Si or P neighbors at 3.12  $\text{\AA}$  ( $N=1.1$ , edge-sharing linkage) and 4.0  $\text{\AA}$  ( $N=1.0$ , corner-sharing, enhanced by U-O-Si-O or U-O-P-O multiple scattering) and no observable U neighbor (Fig. 2, Table 1, and SI Appendix, Fig. S20 and Table S5). This finding is in accordance with U adsorption to terrigenous organic matter and/or to primary biomass and diatoms tests, which reinforces the geochemical

evidence for U binding to organic-rich colloidal material in the water column, as proposed in the previous section.

Sample depth						
<i>Age (years BP)</i>	<i>path</i>	<i>R (Å)</i>	<i>CN</i>	<i>σ (Å)</i>	<i>ΔE<sub>0</sub> (eV)</i>	<i>χ<sup>2</sup><sub>R</sub></i>
<i>(k-range)</i>						
0-1.5 cm	U – O	1.78*	0.26(6)	0.081(2)	-1.2(6)	3.5
	U – O	2.313(4)	4*	-	-	
<b>11 ± 11</b>	U – O	2.479(5)	4*	-	-	
	U – Si	3.117(7)	1.1(3)	-	-	
	U – Si	4.00*	1.0(8)	-	-	
<i>(k 2-12.8 Å<sup>-1</sup>)</i>	U–Si–O–Si	4.00*	-	-	-	
	U – C	3.54(2)	2.4(7)	-	-	
174-179 cm	U – O	1.78*	0.28(7)	0.076(2)	-0.2(7)	7.2
	U – O	2.365(5)	4*	-	-	
<b>726 ± 301</b>	U – O	2.489(7)	4*	-	-	
	U – Si	3.144(6)	2*	-	-	
	U – Si	4.00*	3.3(11)	-	-	
<i>(k 2-12 Å<sup>-1</sup>)</i>	U–Si–O–Si	4.00*	-	-	-	
	U – U	3.98*	0.8(2)	-	-	
194-198 cm	U – O	1.78*	0.35(12)	0.087(7)	-0.2(10)	12.2
	U – O	2.361(8)	4*	-	-	
<b>3,062 ± 242</b>	U – O	2.49(1)	4*	-	-	
	U – Si	3.13(1)	2*	-	-	
	U – Si	4.00*	2.3(17)	-	-	
<i>(k 2-12.8 Å<sup>-1</sup>)</i>	U–Si–O–Si	4.00*	-	-	-	
	U – U	3.98*	0.8(4)	-	-	
Coffinite crystal structure <sup>a,b</sup>	U – O	2.29 <sup>a</sup> – 2.32 <sup>b</sup>	4			
	U – O	2.44 <sup>a</sup> – 2.52 <sup>b</sup>	4			
	U – Si	3.13 <sup>a,b</sup>	2			
	U – Si	3.83 <sup>a,b</sup>	4			
	U – U	3.83 <sup>a,b</sup>	4			

**Table 1 – Uranium crystal structure parameters in sediments compared to coffinite.** Results of U L<sub>3</sub>-edge EXAFS shell-by-shell fitting for the uppermost Unit T sediment sample (0-1.5 cm) as well as uppermost (174-179 cm) and deepest (194-198 cm) samples of Unit B from core NEG18-07, over the 2–12.8 Å<sup>-1</sup> k-range (samples 0-1.5 cm and 194-198 cm) and over the 2–12 Å<sup>-1</sup> k-range (sample 174-179 cm). Coffinite crystal structure parameters were taken from (a) Labs et al. (2014) and (b) Fuchs and Gebert (1958). Corresponding curves are displayed in Fig. 2. Uncertainties on the last digit of each fitting parameters is given under bracket, to 95 % confidence, and fit quality is estimated by a reduced chi-square (χ<sup>2</sup><sub>R</sub>). Notes: R = path distance; CN = coordination number; σ = Debye-Waller factor; ΔE<sub>0</sub> = energy shift; (\*) fixed parameter; (-) parameter linked to the free parameter reported above in the Table.

In contrast, in the deep sediments of Unit B, no organic (C) neighbors were identified despite the low proportion of detrital U. Instead, we observe a net increase in the contributions of Si atoms

at 3.1 Å (N=2, edge-sharing) and 4.0 Å (N=2.3, corner-sharing), together with a clear contribution of long-distance heavy atom neighbors, well fitted by 0.8 U atom at 3.98 Å (Table 1). These contributions to the EXAFS are respectively shown by the rising peaks at 2.5 and 4 Å (uncorrected for phase-shift) in the Fast Fourier Transforms (Fig. 2, and SI Appendix, Fig. S17). This change in the local environment of U is also particularly illustrated by Continuous Cauchy Wavelet Transform analysis (Fig. 2, Table 1), as detailed in the Supplementary Information (SI) Appendix. This particular set of distances matches that of the coffinite ( $\text{U}^{\text{IV}}\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) structure, albeit with a lower number of long-distance Si and U neighbors (Table 1), suggesting that U is mainly present in the form of coffinite-like U(IV)-silica polymers or nano-crystalline coffinite. Although the short U-Si distance is well defined and exactly matches that in coffinite at 3.1 Å, a slightly longer U-Si/U distance (4.0 Å) is observed compared to crystalline coffinite (3.83 Å), as discussed in the SI Appendix. The identification of Si neighbors rather than commonly found P neighbors in noncrystalline U(IV) species is fueled here by two observations: (i) the fits with Si neighbors are better than with P neighbors, both visually (SI Appendix, Fig. S19) and statistically (SI Appendix, Table S4) and (ii) either with P or Si, the fits are better with inter-atomic distances close to those in coffinite (Table 1) rather than those in U(IV) phosphates such as U-rhabdophane/ningyoite (Morin et al., 2016 and references therein). Significant U incorporation into zircons is excluded since U is mostly non-detrital. This U speciation, consistently observed over five samples covering average time periods from 730 to 3,060 years BP (SI Appendix, Figs. S17, S18 and Table S3), could result from diagenetic re-precipitation of U. The sediment pore waters contain high dissolved Si concentrations (18.3 to 26.3  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) together with dissolved U from 2.6 to 4.3  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (SI Appendix, Fig. S21). Thermodynamic calculations (see SI Appendix) showed that, in the pore waters conditions, the precipitation of crystalline uraninite ( $\text{UO}_2$ ), ningyoite ( $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and coffinite ( $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) are favorable, while amorphous uraninite and coffinite should be at equilibrium with the solution (Grenthe et al., 1992; Guillaumont and Mompean, 2003; Guo et al., 2015; Szenknect et al., 2016). As shown by bulk EXAFS analysis, U mainly binds to silica in the deep sediment layers, indicating that, although they cannot be excluded, uraninite or U-phosphate mineral species are likely minor in these samples. We hypothesize that the presence of silicate moieties inhibited the precipitation of uraninite (Bernier-Latmani et al., 2010; Boyanov et al., 2011; Veeramani et al., 2011; Stylo et al., 2013) and favored the polymerization of coffinite-like phases. One should keep in mind that the observed speciation is an average picture of U mineralogy in the sediments. Local heterogeneities of the sediment components (e.g., ligands, electron donors) may have induced heterogeneities in uranium phases, for instance with minor phases of phosphate-bound U(IV) or nano-uraninite that cannot be detected by bulk EXAFS. Indeed, it has been shown that U immobilization mechanisms may vary depending on the environmental conditions, particularly the availability of ligands and electron donors (Sivaswamy et al., 2011). Here, the mechanism of the

observed transformation may imply either uranium dissolution and re-precipitation through potential re-oxidation, or solid-state reorganization of U(IV) monomers to polymeric species. However, unveiling such detailed pathways would require controlled experiments such as that of Bargar *et al* (Bargar et al., 2013), that are unachievable over time scales of hundreds to thousands of years.

The observed change in U speciation was quantified by chemical extraction with 1 M (mol.L<sup>-1</sup>) NaHCO<sub>3</sub> that remobilizes noncrystalline U, including polymeric species (Alessi et al., 2012). Results show that 78 ± 3 % of U in deep sediments is easily HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-mobilized, by comparison with 83 ± 1 % in the top-layer sediments (Fig. 3 and SI Appendix, Fig. S22). Hence, taking into account the small proportion of detrital U (Fig. 1c) the fraction of bicarbonate-resistant non-detrital U(IV) slightly increases from 14 ± 4 % in the most recent sediments to an average of 22 ± 3 % in the oldest sediments (Fig. 3 and SI Appendix, Fig. S22). This non-extractable fraction of U(IV) may be attributed to a nano-crystalline coffinite phase or to a U(IV)-silicate amorphous phase in which the individual U monomers are sufficiently polymerized to prevent dissolution by bicarbonate. Although the sodium bicarbonate extraction results suggest that such phases may already be present in the recent sediments (Fig. 3), their proportion (~14 %) is typically too low to be conclusively demonstrated by EXAFS. In contrast, in the oldest sediments, an increase in U(IV) binding to silica and a significant polymerization of U(IV)-silica species allows these phases to be clearly observed by EXAFS (Fig. 2). However, this transformation of U speciation seems to only slightly decrease the solubility of the U(IV) phases. This level of reactivity suggests that a continuum of U(IV)-silica species, from mononuclear to polymeric U(IV), is present. The degree of polymerization increases during diagenesis, to ultimately mimic the local structure of nano-coffinite. In the oldest sediments, the proportion of bicarbonate-resistant phases interpreted as polymeric or nano-crystalline coffinite nevertheless remains around 22 % of total U, which explains the observation of homogeneously dispersed U by STEM and of only one U-rich particle. Importantly, the observed diagenetic transformation of U does not appear to result in any resolvable (i.e., > 0.2 ‰) isotopic fractionation (SI Appendix, Fig. S24).



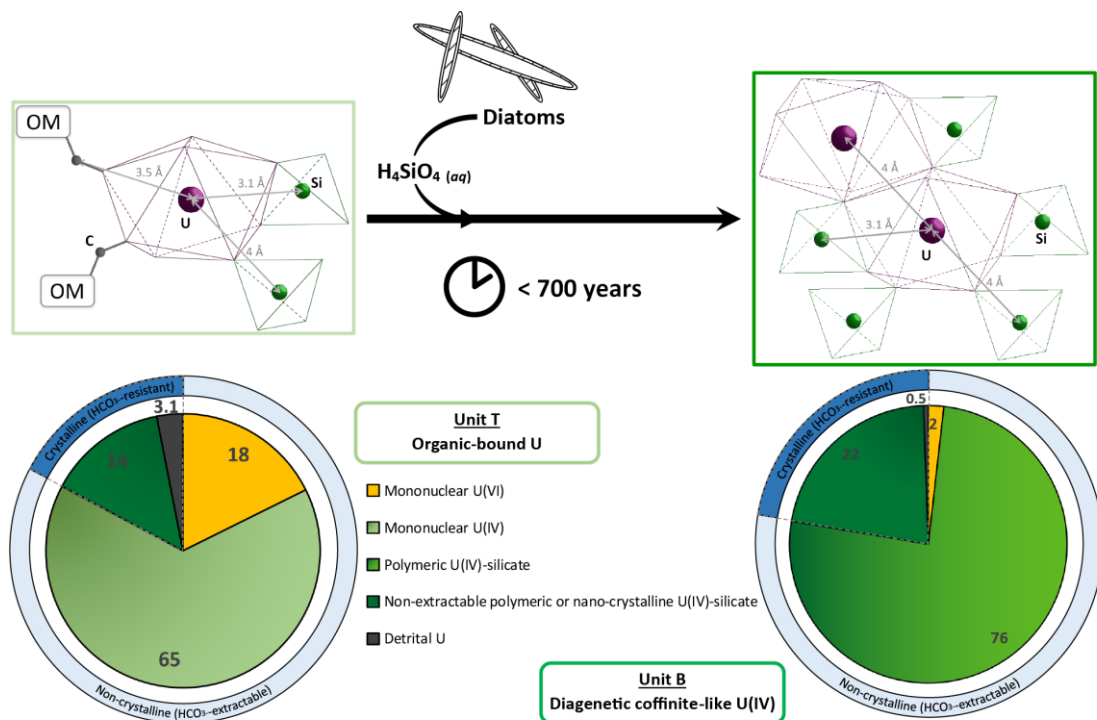


Figure 3 – Conceptual model of the observed natural U transformation: Noncrystalline U(IV) (Unit T, left) transforms to U(IV)-silica polymers/nano-crystalline coffinite ( $U^{IV}SiO_4 \cdot nH_2O$ ) (Unit B, right) in less than 700 years in Lake Nègre sediments. This transformation is enhanced by diagenetic remobilization of Si, potentially from diatoms. Tentative models of molecular structure around U in the investigated samples are shown in boxes on top; U atoms are represented in purple, Si (and/or P in Unit T) atoms in green, “OM” indicates organic matter-bound monodentate C neighbors (in grey). Coordination polyhedra to first oxygen ligands are drawn as thin dashed lines. For Unit T, corner linkage to organic carbon (3.5 Å) in addition to U-Si and/or U-P contributions. For Unit B, short-range coffinite-like cluster with U-Si edge-sharing linkage ( $\approx 3.1$  Å) and slightly elongated distances ( $\approx 4$  Å) for edge-sharing U-U and corner-sharing U-Si linkage. Pie charts display resulting repartitions of crystalline and noncrystalline U fractions according to 1 M bicarbonate extraction (see SI text and SI Appendix, Fig. S23), with uncertainties (2SD) between 3 and 4 %. Gradation in the green color indicates an increase in the degree of polymerization of U(IV)-silica species.

In naturally U-rich sediments of Lake Nègre, noncrystalline U(IV) was therefore transformed into a polymeric/nano-crystalline U(IV) coffinite-like phase after less than 730 years, showing a substantial effect of diagenesis in anoxic conditions on U species (Fig. 3). This newly formed U(IV) species then persisted over more than 2,300 years. Although it is present at most under nano-crystalline form, this is to our knowledge the first occurrence of a coffinite-like phase formation in nature at such low temperature ( $\sim 5$  °C) (Deditius et al., 2008; Mesbah et al., 2015; Szenknect et al., 2020). Interestingly, this transformation was somehow predicted by a laboratory study that showed the formation of U(IV)-silica colloids in environmentally-relevant conditions (Dreissig et al., 2011). It should be noted that the observed reaction is different from coffinitization that occurs at higher temperature through alteration of uraninite  $UO_{2+x}$  by Si-rich fluids (Janeczek and Ewing, 1992). The present study thus underlines the growing role of naturally-abundant silicate ligands to



U coordination after long-term ageing in low-temperature anoxic U-rich systems, in contrast with commonly reported biomass-bound phosphate and C ligands. Discriminating between these light neighboring atoms is difficult when dealing with mononuclear U species at trace level in environmental samples. We show for U-rich (350-760  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) natural sediments that U  $L_3$ -edge EXAFS data to a k-value of  $12.8 \text{ \AA}^{-1}$  – positively complemented by wavelet transform analysis – are conclusive to distinguish between silicate and other ligands.

Our results provide a long-term prediction for the fate of organic- and silica-rich U-contaminated systems, such as soils and freshwater sediments where diatoms are widespread, and are of crucial importance for their management. To this regard, we show that long-term ageing leads to polymerization of U(IV) and silica but only to incomplete recrystallization into nanocoffinite, which does not dramatically improve U scavenging efficiency, as measured by bicarbonate extraction. This result may be of importance for better constraining the long-term geochemical modeling of U-contaminated sediments, in which the knowledge of reliable kinetics parameters for mineral formation at low temperature is often limiting. The persistence of noncrystalline U(IV) species over millennial time scales, although they may transform into polymeric species, echoes that of ref. (Newsome et al., 2015) albeit with different transformation products and on a much longer timescale. Additionally, the kinetics observed here explain the absence of transformation in laboratory experiments mimicking environmental conditions over one year (Bargar et al., 2013; Loreggian et al., 2020a). Such long-term persistence of noncrystalline U(IV) species in subsurface sediments reinforces the need for preserving sustainable anoxic conditions with a long-term perspective, and, assuming that polymeric species may be of colloidal size, attention has to be paid to evaluating the potential of such species to migrate under anoxic conditions (Wang et al., 2013).

Another major result of this study is the absence of detectable uraninite ( $\text{UO}_2$ ). It is now well-documented that the previous assumption that  $\text{UO}_2$  was the dominant product of U(VI) reduction in low-temperature subsurface environments should be reevaluated. Only a few studies that characterized U speciation in natural low temperature environments actually reported occurrences of crystalline U(IV), and *a fortiori*  $\text{UO}_2$ , for alluvial sediments exposed to seasonal redox cycling (Qafoku et al., 2014; Noël et al., 2017a, 2019), or subjected to laboratory incubation or bio-stimulation (Kelly et al., 2008, 2010b; Bargar et al., 2013; Alessi et al., 2014b; Newsome et al., 2015). In contrast, a majority of natural environments do not exhibit  $\text{UO}_2$ , such as recent lake sediments (Morin et al., 2016; Stetten et al., 2018b), U-contaminated organic-rich wetlands (Regenspurg et al., 2010; Wang et al., 2013, 2014; Mikutta et al., 2016; Stetten et al., 2018a) or other bio-stimulated soils and sediments (Sharp et al., 2011; Loreggian et al., 2020a, b; Stetten et al., 2020; Bone et al., 2020). In the light of these observations, the present study supports that the

formation of uraninite is inhibited by the presence of aqueous and solid-associated ligands (e.g., organic matter-bound phosphoryl and carboxyl groups, and mineral phosphate and silicate ligands) that immobilize U(IV) under noncrystalline forms (Bernier-Latmani et al., 2010; Boyanov et al., 2011; Veeramani et al., 2011; Stylo et al., 2013; Bone et al., 2017a). The formation of nano-uraninite at low temperature may be favored only when low concentrations of ligands are available compared to U(IV) concentration (Bargar et al., 2013; Stylo et al., 2013; Bone et al., 2017a), which may be the case when redox cycles lead to exceptional accumulation of U(IV) in water-table fluctuations zones of aquifer sediments (Qafoku et al., 2014; Noël et al., 2017a, 2019; Fu et al., 2018).

Beyond these environmental perspectives, our results may also help to understand the preservation of U geochemical and isotopic signals that are used for paleo-redox studies in continental and marine sediments such as black shales (e.g., Andersen et al., 2014; Rolison et al., 2017). In these systems, solid U(IV) products are often either overlooked (Andersen et al., 2014; Rolison et al., 2017) or considered as being uraninite by simplification (Lau et al., 2020). Considering the diversity of U(VI) reduction products that involve various chemical pathways – with potentially different isotope fractionation factors –, the interpretation of U isotopes could thus benefit from the combined determination of U solid-state speciation.

## Materials and Methods

**Sampling.** Sediment cores were sampled at the deepest point of Lake Nègre using an Uwitec gravity corer (63 mm diameter) equipped with a hammer, then immediately closed under N<sub>2</sub> flux and further opened inside an anaerobic glovebox (< 3 ppm O<sub>2</sub>) at IMPMC in order to preserve the redox state of the sediments. Subsamples from core NEG18-07 were homogenized and dried under vacuum within 48 hours. All samples were stored in anoxic butyl rubber-sealed serum vials until analysis. Pore waters from core NEG18-04 were sampled in the field inside a N<sub>2</sub>-purged glove bag by inserting Rhizon™ moisture samplers in pre-drilled holes every 4 cm along the core tube. Lake water was vacuum-filtered in the field using a Sartorius filtration unit (0.2 and 0.01 µm cellulose filters) then ultrafiltered with an Amicon ultrafiltration cell (100 and 1 kDa regenerated cellulose filters). Filtrates were acidified with 68 % ultra-pure distilled HNO<sub>3</sub>.

**Geochronology.** Terrestrial plant macro-remains were sampled at five depths on core NEG18-07 and radiocarbon-dated by Accelerator Mass Spectrometry (AMS) at the Poznań Radiocarbon Laboratory (Poland). Radio-elements were measured at the Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) by gamma spectrometry following protocols described in ref. (Reyss et al., 1995). <sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub> was calculated by subtracting <sup>226</sup>Ra to total <sup>210</sup>Pb activities, and corresponding dates obtained using the Constant Flux: Constant Sedimentation (CF:CS) model (Goldberg, 1963)

(SI Appendix, Fig. S3). Age-depth modeling of core NEG18-07 was done using the *R* software-package “clam” (Blaauw, 2010) (*R* version 3.6.2, ref. (R Core Team, 2019)) with  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  derived ages and radiocarbon dates (SI Appendix, Fig. S3 and Table S1). The chronology of core NEG18-04 was established by high-resolution X-Ray Fluorescence (XRF) correlation, specifically by fitting observable Pb historical pollution peaks (Renberg et al., 2001; Elbaz-Poulichet et al., 2020) (SI Appendix, Fig. S4 and Table S1).

**Electron Microscopy.** SEM data acquisition was performed at IMPMC using a Zeiss Ultra 55 microscope equipped with a Field Emission Gun. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDXS) data and back-scattered electron images were collected with a 15 kV emission at a working distance of 7.5 mm. EDXS data intensity was calibrated using the Cu  $K_{\alpha}$  emission line of a Cu tape. STEM-HAADF (High-Angle Annular Dark-Field imaging) and STEM-EDXS elemental mapping was carried out on a Jeol 2100F microscope installed at IMPMC. This machine, operating at 200 kV, is equipped with a field emission gun, a high-resolution pole piece, and an ultrathin window Jeol detector.

**Chemical analyses.** High-resolution (2 mm step) elemental composition was measured on half-cores with an Avaatech XRF core-scanner at EDYTEM. Two tubes settings were used: 10 kV and 0.175 mA for 15 s for light elements; 30 kV and 0.245 mA for 35 s for heavy elements (Richter et al., 2006). Major elements were determined at the Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM-CRPG, Nancy, France) by optical emission spectrometry (ICP-OES) after  $\text{LiBO}_2$  alkali fusion. Subsamples of core NEG18-07 were digested with a mix of concentrated  $\text{HNO}_3$  and HF at 90 °C for 24 h followed by addition of concentrated  $\text{HClO}_4$  for 24 h, then heated to dryness at 160 °C and further dissolved in 2 %  $\text{HNO}_3$  for analysis. Trace elements were measured at the LUTECE laboratory (IRSN) with a triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS/MS, Agilent 8800). Total Organic Carbon (TOC) was determined using a carbon analyzer (Vario TOC Elementar) following the method described in ref. (Stetten et al., 2018b). All solid concentrations are expressed relative to sediment dry weight. Pore water major elements were analyzed with an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES, ICAP 7600 DUO ThermoFisher) at LUTECE.

**Isotopic analyses.** Selected samples were double-spiked with IRMM-3636a standard with a spike/sample ratio ( $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ ) of  $\approx 2$ -3 to correct from analytical and instrumental mass biases. The uranium fractions were extracted via column chromatography with UTEVA resin (Eichrom Technologies, LLC), following a protocol adapted from ref. (Douville et al., 2010). Isotopic measurements were performed on a ThermoFinnigan™ Neptune Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS) at the PARI platform (IPGP). The measured

$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  values were first calculated relative to the bracketing standard IRMM-184 (IRMM, 2005). Final isotopic values  $\delta^{238}\text{U}$  discussed in this study are expressed relative to the commonly used CRM-145 standard (NBL, 2010) after applying an offset of -1.10 ‰. Each  $\delta^{238}\text{U}$  value is an average of 3-5 measurements. Uncertainties were calculated as two standard deviations (2SD) from the replicates. The method accuracy was tested by using three reference materials (BCR-2, AGV-2, HU-1) that were processed with the samples and show a good agreement with values published elsewhere (see SI Appendix). ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios were obtained by multiplying  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotope ratios by the ratio of radioactive decay constants. Analytical blanks were processed as well and show negligible U levels (< 0.2 ng).

**X-ray Absorption Spectroscopy.** U  $L_3$ -edge XAS spectra were collected on sample pellets carefully preserved from oxidation according to proven procedures (Morin et al., 2016; Stetten et al., 2018a, 2018b, 2020), as reported in the SI Appendix. Data were acquired in fluorescence detection mode at liquid- $\text{N}_2$  temperature on the high-flux multipole wiggler beamline 11-2 (Stanford Synchrotron Radiation Lightsource – SSRL) using a Si(220) double crystal monochromator and a Canberra™ 100-elements Ge array detector and at liquid He temperature on the high-flux undulator beamline P64 (Deutsches Elektronen-Synchrotron – DESY) equipped with a Si(111) double crystal monochromator and a Passivated Implanted Planar Silicon (PIPS) detector. Calibration of the incident beam energy was performed by measuring the  $K$ -edge transmission spectrum of an yttrium (Y) foil and setting its first inflection point to 17,038.0 eV. On beamline 11-2, dead-time correction was done using the SIXpack software (Webb, 2005). XAS data were merged, normalized and background subtracted with the ATHENA software (Ravel and Newville, 2005).

X-Ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) spectra were analyzed by Linear Combination Least-Squares (LC-LS) fitting with a custom-built software, using procedures detailed in refs. (Seder-Colomina et al., 2015; Morin et al., 2016; Stetten et al., 2018b). The best LC-LS fits to the sediments data were obtained using torbernite as U(VI) reference, and sample NEG18-07 184-189 cm as U(IV) reference, as detailed in the SI Appendix. Shell-by-shell fitting of the unfiltered U  $L_3$ -edge  $k^3$ -weighted EXAFS spectra was performed following procedures reported by refs. (Seder-Colomina et al., 2015; Morin et al., 2016; Stetten et al., 2018b), with a custom-built software based on Levenberg-Marquardt minimization algorithm and using the plane-wave EXAFS formalism (Teo, 1986). Electron back-scattering phase and amplitude functions used in these fitting procedure were calculated for curved-wave with the FEFF8.1 code (Ankudinov et al., 1998) from the crystal structures of coffinite (Fuchs and Gebert, 1958), torbernite (Locock and Burns, 2003) and uranyl acetate dihydrate (Howatson et al., 1975). Fit quality and uncertainties were estimated as detailed in the SI. In order to firmly identify the neighboring atoms around U, consistency

between the experimental and fitted EXAFS spectra was also checked by comparing their Continuous Cauchy Wavelet Transform (Muñoz et al., 2003; Seder-Colomina et al., 2015; Morin et al., 2016; Stetten et al., 2018b) that were calculated using the Matlab script by Muñoz et al. (2003, 2005). Molecular structure models in Fig. 3 and SI Appendix, Fig. S18 were represented with the CrystalMaker software. For a comparison of all EXAFS spectra, see SI Appendix, Figs. S17 and S18.

**Bicarbonate extractions.** The noncrystalline U(IV) and U(VI) fractions of sediment samples were quantified by suspending ~ 300 mg of dry sediment in 5 mL of 1 M NaHCO<sub>3</sub> solution for 100 h in the anaerobic glovebox, following a protocol adapted from Alessi et al. (2012).

For a detailed description of the full methods and additional data, please see SI Appendix. For additional data, please see “Dataset\_S1.xlsx”.

## **Acknowledgements**

We thank Gilles Alcalde and Cyrielle Jardin (IRSN), Jessica Brest, Ludovic Delbès, Arnaud Duverger and Imène Esteve (IMPMC), Anne-Lise Develle (EDYTEM) and Barthélémy Julien (IPGP) for their help in chemical, XRD, STEM-EDX, SEM-EDX, XRF and MC-ICP-MS analyses respectively. We greatly acknowledge the Parc National du Mercantour for having authorized access to – and sampling in – Lake Nègre. The authors are greatly indebted to Ryan Davis for his assistance during measurements at SSRL beamline 11-2. We also thank Matthew Root and Marcia Torres for their assistance in sample management at SSRL. The Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, SLAC National Accelerator Laboratory, is a national user facility supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences under Contract No. DE-AC02-76SF00515. We acknowledge France-Stanford program “International Collaboration for Mitigating Mine Wastes for Improved Groundwater” for travel support. DESY (Hamburg, Germany), a member of the Helmholtz Association HGF, is acknowledged for the provision of experimental facilities and travel support. Parts of this research were carried out at PETRA III beamline P64 and we thank Wolfgang Caliebe for assistance during experiments. Parts of this work were supported by IPGP multidisciplinary program PARI, and by Paris–IdF Region SESAME Grant no. 12015908. This study contributes to the IdEx Université de Paris ANR-18-IDEX-0001. This work was supported by IRSN through collaborative research program n° LS 20942, and by the Programme National EC2CO-BIOHEFECT/ECODYN (PUMA). This is PATERSON, the IRSN’s mass spectrometry platform, contribution n°8.





Supplementary Information Appendix for

## Diagenetic formation of uranium-silica polymers in lake sediments over 3,300 years

Pierre Lefebvre<sup>\*1</sup>, Alkiviadis Gourgiotis<sup>2</sup>, Arnaud Mangeret<sup>2</sup>, Pierre Sabatier<sup>3</sup>, Pierre Le Pape<sup>1</sup>, Olivier Diez<sup>2</sup>, Pascale Louvat<sup>4</sup>, Nicolas Menguy<sup>1</sup>, Pauline Merrot<sup>1,a</sup>, Camille Baya<sup>1</sup>, Mathilde Zebracki<sup>2</sup>, Pascale Blanchart<sup>2</sup>, Emmanuel Malet<sup>3</sup>, Didier Jézéquel<sup>4,5</sup>, Jean-Louis Reyss<sup>3</sup>, John R. Bargar<sup>6</sup>, Jérôme Gaillardet<sup>4</sup>, Charlotte Cazala<sup>2</sup>, Guillaume Morin<sup>1</sup>

1. Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 Sorbonne Université-CNRS-MNHN-IRD, 75005 Paris, France
2. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV SEDRE, 92260 Fontenay-aux-Roses, France
3. Université Grenoble Alpes-Université Savoie Mont Blanc-CNRS-EDYTEM, UMR 5204, 73370 Le Bourget-Du-Lac, France
4. Université de Paris-Institut de Physique du Globe de Paris-CNRS, UMR 7154, 75005 Paris, France
5. INRAE-Université Savoie Mont Blanc, UMR CARRETEL, 74200 Thonon-les-Bains, France
6. Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL), SLAC, Menlo Park, CA 94025, USA

<sup>a</sup> Current address : Environnement et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux, UMR 5805 (LPTC Research Group), CNRS-Université de Bordeaux, 33400 Talence, France

\*Corresponding author: Pierre Lefebvre, 4 place Jussieu - Case 115, 75252 Paris cedex 05  
Tel : +33 1 44 27 42 27

**Email:** [pierre.lefebvre@sorbonne-universite.fr](mailto:pierre.lefebvre@sorbonne-universite.fr)

**This file includes:**

Supplementary text (Extended Materials and Methods, Additional Information)

Figures S1 to S24

Tables S1 to S5

SI References

**Other supplementary materials for this manuscript include the following:**

**Dataset S1:** Chemical composition of sediment samples from core NEG18-07 (major, minor and trace element concentrations, U isotope ratios, U redox state, bicarbonate-extracted U fractions, radionuclide activities); chemical composition of pore waters from core NEG18-04 (major, minor and trace element concentrations); U concentrations and isotope ratios of surface waters from the catchment; chemical composition of rocks from the catchment (major, minor and trace element concentrations, U isotope ratios).

*List of Supplementary Figures:*

- 1- Lake Nègre watershed topographic and geological maps
- 2- Physico-chemical profiles of the lake water column
- 3- Geochronology of core NEG18-07
- 4- Core correlation with  $^{14}\text{C}$  dates and XRF Pb profiles
- 5- Kinetics of bicarbonate extractions
- 6- Sediment X-Ray Diffraction patterns
- 7- SEM-EDXS observations of diatoms and monazite
- 8- SEM-EDXS observations of poly-metallic sulfides and framboidal pyrite
- 9- Correlation between sedimentary U and TOC
- 10- Size repartition of U-bearing fractions in the lake inlet water
- 11- U/Th profile over age for determination of detrital U
- 12- STEM elemental map of an organic/mineral aggregate
- 13- STEM elemental map of a diatom
- 14- STEM elemental map of an organic/mineral aggregate with diatom fragments
- 15- STEM elemental map of an organic aggregate with a U-bearing nano-particle
- 16- U  $L_3$ -edge XANES fits of NEG18-07 samples for U redox determination.
- 17- U  $L_3$ -edge EXAFS fits of NEG18-07 samples in the 2-12  $\text{\AA}^{-1}$  k-range
- 18- Continuous Cauchy Wavelet Transforms of U  $L_3$ -edge EXAFS
- 19- Fit comparison with Si or P neighbors – Unit B sample
- 20- Fit comparison with Si or P neighbors – Unit T sample
- 21- Dissolved U and Si contents in pore waters
- 22- 1 M bicarbonate-extracted U fractions
- 23- Repartition of crystalline and non-crystalline U fractions following bicarbonate extraction
- 24- Isotopic signatures of bicarbonate-extracted U fractions

*List of Supplementary Tables:*

- 1- Core correlation with  $^{14}\text{C}$  dates
- 2- Output parameters of U  $L_3$ -edge XANES fits
- 3- Output parameters of U  $L_3$ -edge EXAFS fits
- 4- Output parameters of U  $L_3$ -edge EXAFS fits with P or Si neighbors – Unit B sample
- 5- Output parameters of U  $L_3$ -edge EXAFS fits with P or Si neighbors – Unit T sample

## EXTENDED MATERIALS AND METHODS

### Study site and sampling

Lake Nègre is located in the Mercantour National Park in the South-East of France, at the south end of the Alps range. This high-altitude (2,354 m above sea level) pristine lake covers an area of 10 hectares and drains a 200-ha glacier-carved watershed devoid of substantial vegetation (Figure S1a). The area is part of the Argentera-Mercantour Massif and is essentially composed of leucogranite with occurrences of metamorphic milonites at the south end (downstream) of the watershed. The granite is intruded by a 10-meters large lamprophyre dyke (spessartite-type) upstream of the lake (BRGM, 1967) (Figure S1b).

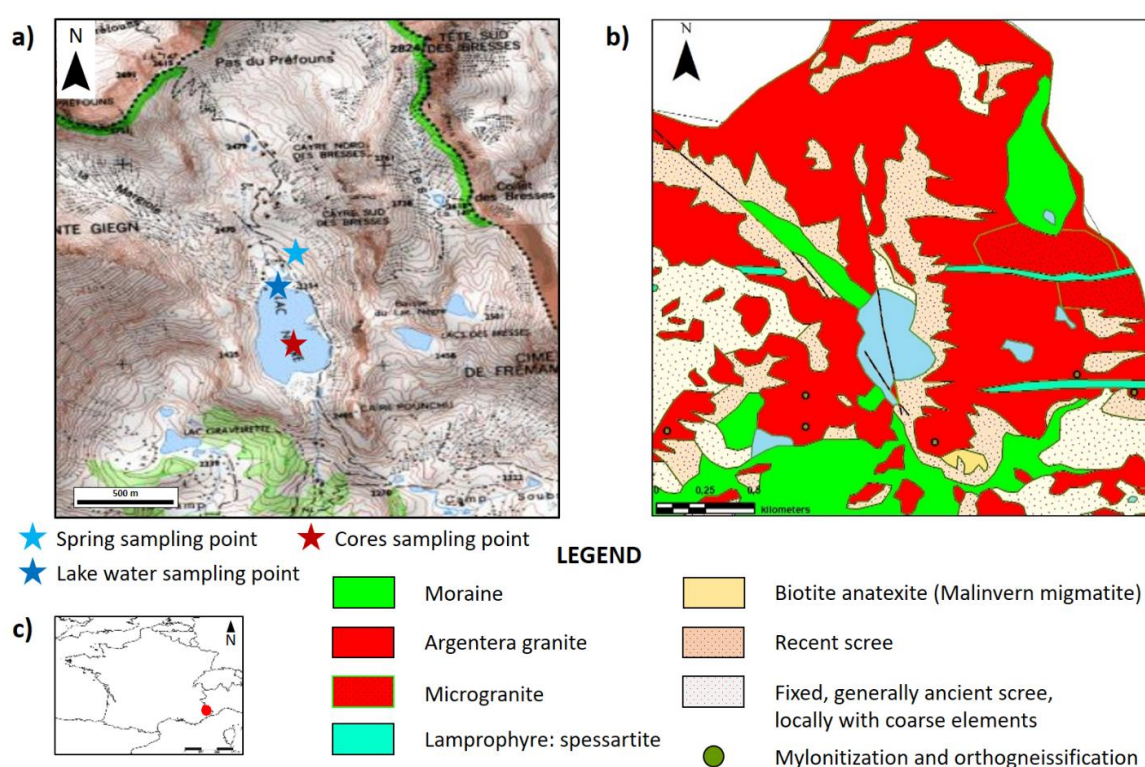


Figure S1 – a) Topographic map of the Lake Nègre watershed; contour lines are spaced by 10 m elevation steps. Sampling locations are indicated by stars: spring water (light blue), lake water at the inlet (dark blue) and sediment cores (red). b) Geological map of the Lake Nègre watershed with corresponding legend. c) Location of Lake Nègre in the Mercantour-Argentera Massif, South-East France shown by a red dot. Topographic and geological maps were taken from the BRGM website (<http://infoterre.brgm.fr/viewer/MainTileForward.do>, updated 02/11/2020), under Open License Etalab v2.0.

The lake water column was investigated using a YSI 6600 multi-parameter probe provided by the Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP). At the time of sampling in September 2018, the lake was stratified with a 10 m deep well-mixed, oxygenated top layer ( $\approx 10$  °C) overlying a colder ( $\approx 5$  °C) deep layer where oxygen decreases down to  $\approx 50$ -60 % of saturation  $O_2$  at the bottom

(Figure S2). The water column is thought to be annually mixed and homogenized in winter. The water turbidity is very low as well as the conductivity. Numerous species of diverse algae (especially diatoms and conjugatophyceae) were identified in the water column and in the sediments (AERMC, 2008).

Sediment cores were sampled at the deepest point of Lake Nègre (Figure S1a) using a Uwitec gravity corer (63 mm diameter) equipped with a hammer, then closed under N<sub>2</sub> flux on field right after sampling and further opened in two halves inside an anaerobic glovebox (< 3 ppm O<sub>2</sub>) at IMPMC in order to preserve the redox state of the sediments (Morin et al., 2016; Stetten et al., 2018b). Subsamples from core NEG18-07 (every 1.5 cm in Unit T, every 5 cm in Units S and B) were homogenized and dried under vacuum within 48 hours. All samples were stored in butyl anoxic rubber-sealed serum vials until analysis. Additional sampling for gamma spectrometry in Unit T (every 5 mm) was done on the air-exposed half-core after XRF core-scanning. Pore waters from core NEG18-04 were sampled in the field inside a N<sub>2</sub>-purged glovebag by inserting Rhizon™ moisture samplers in pre-drilled holes every 4 cm. Lake inlet water was vacuum-filtrated in the field using a Sartorius filtration unit (0.2 and 0.01 µm cellulose filters) then ultrafiltrated with an Amicon ultrafiltration cell (100 and 1 kDa regenerated cellulose filters) under positive pressure (~ +2 bar). After filtration all samples were acidified with a drop of high purity acid obtained by distillation (Savillex® DST-1000 system) from nitric acid (HNO<sub>3</sub>, VWR Chemicals, Normapur 68 %).

Dissolved oxygen profiles were measured in triplicate in the top sediments on a dedicated core immediately after sampling by inserting a 100 µm diameter Unisense® micro-electrode connected to a field multimeter at 200 µm steps using a motor-controlled micromanipulator. The sediments were found to be anoxic below 2 mm (Figure S2f). Bioturbation might be significant as numerous chironomid larvae were observed at the water-sediment interface.

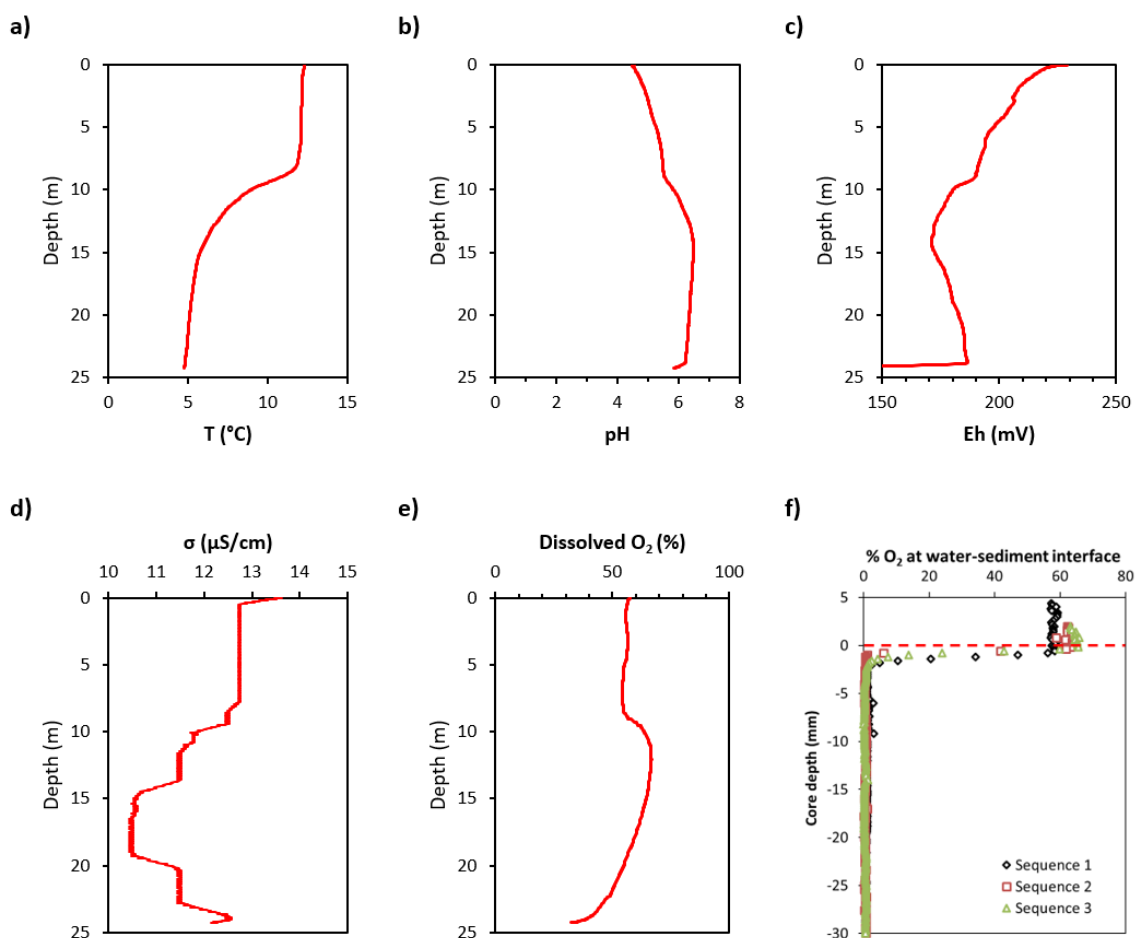


Figure S2 – Physico-chemical parameters of Lake Nègre water column above the core sampling point (September 2018) measured with a YSI 6600 multiparameter probe: (a) Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), (b) pH, (c) Redox potential (mV), (d) Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), (e) Dissolved oxygen (%). (f) Dissolved oxygen (%) at the sediment-water interface measured in triplicate by micro-electrode; the interface is shown by the red dashed line.

## Geochronology

Terrestrial plant macro-remains were sampled at five depths on core NEG18-07 and radiocarbon-dated by Accelerator Mass Spectrometry (AMS) at the Poznań Radiocarbon Laboratory (Poland). Radio-elements ( $^{238}\text{U}$  (from  $^{234}\text{Th}$ ),  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{40}\text{K}$ ) were measured at IRSN by gamma spectrometry using a well-type high-purity/low-noise Ge ORTEC GWL Series detector following methods from Reyss et al. (1995).  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  was calculated by subtracting  $^{226}\text{Ra}$  to total  $^{210}\text{Pb}$  activities, and corresponding dates obtained using the Constant Flux: Constant Sedimentation (CF:CS) model (Goldberg, 1963) (Figure S3c). Age-depth modeling was done using the R software-package *clam* (Blaauw, 2010) (version 3.6.2 (R Core Team, 2019)) with the IntCal13 calibration curve (Reimer et al., 2013) and smooth spline interpolation.

The sediments chronostratigraphy was first determined on core NEG18-07 based on observation of the sediment texture (Figure S3a) in order to delimit sedimentary units T, S and B, and using  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  dates and calibrated  $^{14}\text{C}$  dates (Table S1, Figure S3b). Two series of seismic shots were performed in the northern part of the lake in 1958 and 1966 (Perrier, 1980) in one of the first attempts to determine the Moho depth profile below the Alps. These man-induced earthquakes provoked lake sediment slope destabilization and induced mass wasted deposits in the deeper zone where cores were sampled, resulting in thick Unit S covering previously deposited sediments (Unit B). Unit S was therefore excluded as U speciation in this unit may have been modified by this remobilization.

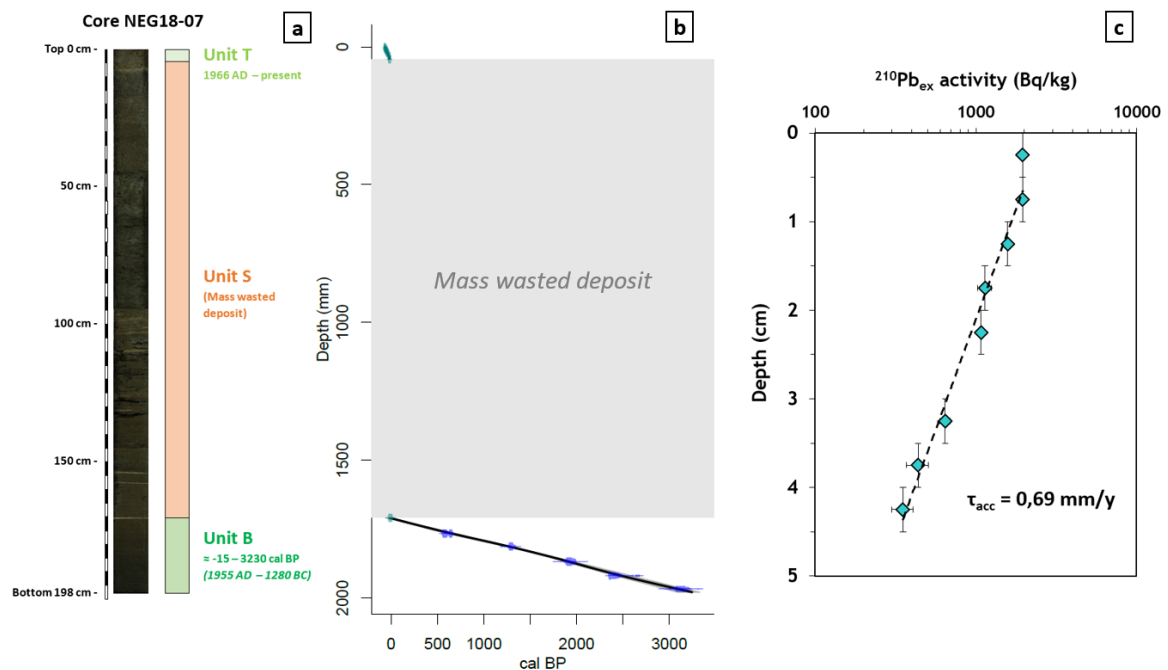


Figure S3 – (a) Photography and delimitation of sedimentary units (Units T, S, B) on core NEG18-07. (b) Age-depth profile of core NEG18-07 as modeled by the “clam” package (Blaauw, 2010) using calibrated  $^{14}\text{C}$  ages (blue dots with calibrated age probabilities distribution) and  $^{210}\text{Pb}$  decay dates (turquoise dots); Unit S (instantaneous mass wasted deposit) is represented in grey. (c) Activity of  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  (Bq/kg, log scale) over depth in Unit T of core NEG18-07; the exponential relationship (CF:CS model) is shown by the dashed line, with corresponding accumulation rate ( $\tau_{\text{acc}}$ ).

Table S1 – Measured  $^{14}\text{C}$  ages (years BP) and associated calibrated  $^{14}\text{C}$  ages with the “clam” R package (cal BP) over depth in Unit B of core NEG18-07. Correlated depths in core NEG18-04 are displayed in the right column.

Depth (cm) NEG18-07	$^{14}\text{C}$ age (years BP)	Calibrated $^{14}\text{C}$ age (cal BP)	Depth (cm) NEG18-04
176.6	630 ± 30	582 ± 30	84.8
181.3	1,370 ± 30	1,302 ± 38	91.2
186.8	1,980 ± 30	1,934 ± 58	97.6
191.9	2,390 ± 35	2,419 ± 73	102.2
196.7	2,965 ± 35	3,115 ± 111	108.8



The second core (NEG18-04) chronology was established in Unit B by core correlation based on high-resolution XRF core-scanner data (see methods below), specifically by observation of Pb profiles: each non-calibrated  $^{14}\text{C}$ -date from core NEG18-07 was assigned the corresponding depth on core NEG18-04 based on Pb down core variations (Table S1, grey dots on Figure S4a). The “clam” program was then run for core NEG18-04 to obtain an age-depth model (Figure S4b). Consistency of the core correlation was checked by comparing resulting Pb profiles (Figure S4a), especially observable peaks corresponding to well-documented Pb atmospheric pollution during the Roman, Mediaeval and Modern periods (Renberg et al., 2001; Cooke and Bindler, 2015; Elbaz-Poulichet et al., 2020). As the mass wasted deposit extent varies laterally, the delimitation between Units S and B occurs at 81.0 cm on core NEG18-04. The sedimentation rate of 0.10 mm/y is regular from 210 cal BP (indicating a small hiatus of  $\sim 2.1$  cm due to erosion at the base of the mass wasted deposit in this core) to 3,220 cal BP (Figure S4b).

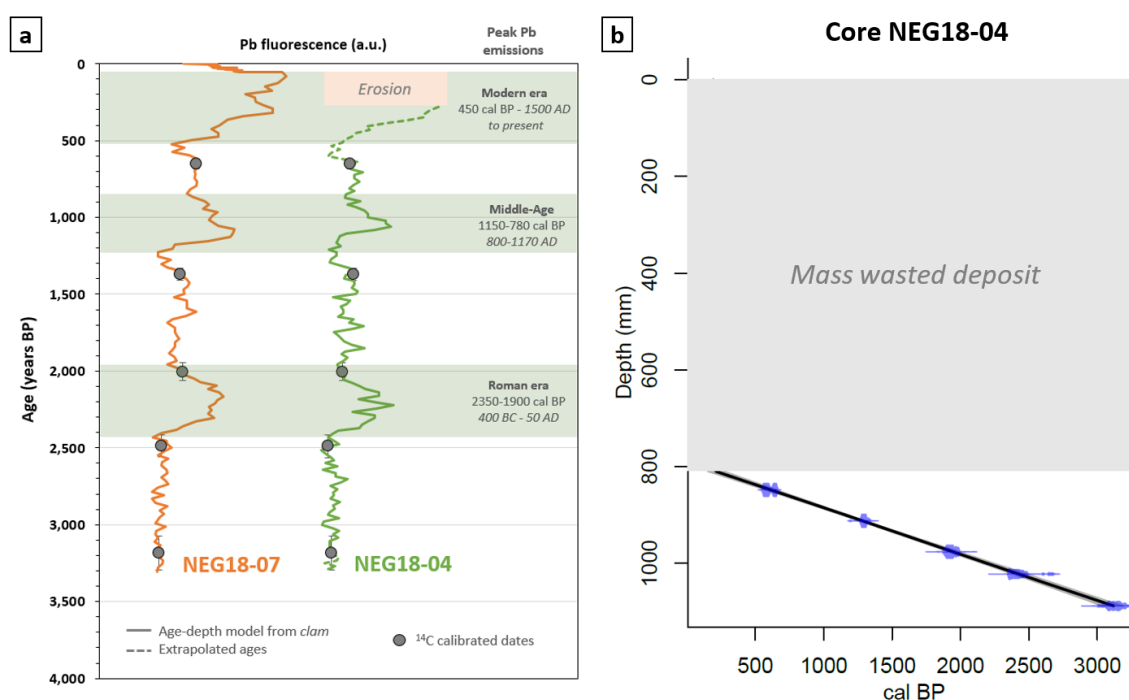


Figure S4 – (a) Pb fluorescence (XRF) profiles of cores NEG18-07 and NEG18-04 after core correlation, showing peak emissions during the Roman era (400 BC to 50 AD), the Middle-Age (800-1170 AD) and the Modern era (1500 AD to the end of the 20<sup>th</sup> century);  $^{14}\text{C}$  calibrated ages positions are represented by grey circles (see Table S1); erosion by mass wasted deposit (2.1 cm  $\approx$  220 years) is shown in orange. (b) Age-depth profile of core NEG18-04 as modeled by the “clam” package (Blaauw, 2010) using corresponding radiocarbon dates from core 07 (blue dots with calibrated age probabilities distribution); Unit S (instantaneous mass wasted deposit) is represented in grey. Note that ages younger than 600 years BP and older than 3,100 y BP on core NEG18-04 are extrapolated.

Bioturbation may have led to partial sediment homogenization over  $\sim 1$  cm during the first decades of sediment accumulation, as attested by constant  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  activities in the upper centimeter

(Figure S3). However, this mixing did not significantly affect geochemical tracers such as Pb emission peaks in older sediments (see Figure S4a). Additionally, we used sediment slices of 1.5 cm (Unit T) and 5 cm (Unit B) that were homogenized before analysis, so that bioturbation effects are eventually negligible.

### **X-Ray Diffraction**

The bulk mineralogical composition of the sediments was determined by analyzing powder X-Ray Diffraction (XRD) patterns collected in Bragg-Brentano geometry with a Panalytical™ Xpert-Pro diffractometer using Co-K $\alpha$  radiation over the 4-80° 2 $\theta$  range with a 0.03° step. The samples were finely ground in an agate mortar and deposited on a “zero-background” silicium sample-holder in a drop of absolute ethanol. No difference in XRD-detectable minerals was observed between the data recorded in air or in an anaerobic sample chamber loaded in the anaerobic glovebox.

### **SEM-EDXS data acquisition and analysis**

Sample powders were included in a Mecaprex™ MT1 epoxy resin and polished for Scanning Electron Microscopy (SEM) observation. SEM data acquisition was performed at IMPMC using a Zeiss Ultra 55 microscope equipped with a Field Emission Gun. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDXS) data and back-scattered electron images were collected with a 15 kV emission at a working distance of 7.5 mm. EDXS data intensity was calibrated using the Cu K $\alpha$  emission line of a Cu tape. Semi-quantification of the EDXS spectra was done on the Bruker™ Esprit software using the Phi(rho,z) method coupled with spectra of mineral standards.

### **STEM data acquisition and analysis**

Prior to observation by Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM), a small amount of sediment powder was suspended in absolute ethanol and ultrasonicated for enhanced grain dispersion, before being deposited on a Cu TEM grid covered with a thin carbon film. STEM-HAADF (High-Angle Annular Dark-Field imaging) and STEM-EDXS elemental mapping was carried out on a Jeol 2100F microscope installed at IMPMC. This machine, operating at 200 kV, is equipped with a field emission gun, a high-resolution pole piece, and an ultrathin window JEOL detector. Individual elemental spectra were obtained with the Jeol Analysis Station™ software.

### **Chemical analyses**

High-resolution (2 mm step) elemental composition was measured on half-cores with an Avaatech XRF core-scanner at EDYTEM laboratory. Two tubes settings were used: 10 kV and

0.175 mA for 15 s for light elements; 30 kV and 0.245 mA for 35 s for heavy elements (Richter et al., 2006).

Major and minor elements (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P) were determined at the Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM, Nancy, France) by optical emission spectrometry (ICP-OES) after LiBO<sub>2</sub> alkali fusion.

Subsamples of core NEG18-07 were digested with a mix of concentrated HNO<sub>3</sub> and HF at 90 °C for 24 h followed by addition of concentrated HClO<sub>4</sub> for 24 h, then heated to dryness at 160 °C and further dissolved in 2 % HNO<sub>3</sub> for analysis. Trace elements (As, Cd, Cs, Mo, Ni, Pb, Th, U) were analyzed with a triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS/MS, Agilent 8800). Total Organic Carbon (TOC) was determined using a carbon analyzer (Vario TOC Elementar) following the method described in Stetten et al. (2018b); no Inorganic Carbon was detected. Dissolved major elements in pore waters were measured at the LUTECE laboratory (IRSN) with an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES, ICAP 7600 DUO ThermoFisher).

### Isotopic analyses

Selected samples were double-spiked with IRMM-3636a standard with a spike/sample ratio (<sup>236</sup>U/<sup>235</sup>U) of ≈ 2-3 to correct from analytical and instrumental mass biases. The uranium fractions were extracted via column chromatography with UTEVA resin (Eichrom Technologies, LLC) with loads of 3 N HNO<sub>3</sub> to elute major elements and Pb, 5 N HCl to elute Th (undesirable because of potential <sup>232</sup>ThH<sup>+</sup> interferences with <sup>233</sup>U), and finally 0.5 N HCl to get the purified U fraction, following a protocol adapted from Douville et al. (2010). The U fractions were evaporated to dryness, re-dissolved in 3 N HNO<sub>3</sub> and diluted for isotopic analysis. Isotopic measurements were performed on a ThermoFinnigan™ Neptune Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS) at the PARI platform (IPGP). We measured masses 232 to check for potential thorium hydrides (ThH<sup>+</sup>) interferences on mass 233; masses 233 and 236 for double-spike correction; masses 234, 235 and 238 for isotopic ratios of interest. All measurements were performed in static multi-collection mode with Faraday cups equipped with 10<sup>11</sup> Ω feedback resistors for <sup>232</sup>Th and <sup>233,235,236,238</sup>U isotopes and 10<sup>13</sup> Ω for <sup>234</sup>U. The gains of the amplifiers were calibrated daily before the analytical session. The measured <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U values were first calculated relative to the bracketing standard IRMM-184 (certified isotopic ratio (IRMM, 2005) of <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U = 137.697 ± 0.042) following Equation (1). Final isotopic values δ<sup>238</sup>U discussed in this study are expressed relative to the commonly used CRM-145 standard (NBL, 2010) (<sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U = 137.849 ± 0.076) after applying an offset of -1.10 ‰ (Eq. 1).

$$\begin{aligned} \delta^{238}\text{U}_{CRM-145} [\text{‰}] &= \delta^{238}\text{U}_{IRMM-184} - 1.10 \\ &= \left( \frac{{}^{238}\text{U}/{}^{235}\text{U}_{\text{sample}}}{{}^{238}\text{U}/{}^{235}\text{U}_{IRMM-184}} - 1 \right) \times 1000 - 1.10 \end{aligned} \quad (1)$$

Each  $\delta^{238}\text{U}$  value is an average of 3-5 measurements. Uncertainties were calculated as two standard deviations (2SD) from the 3-5 replicates. Four reference materials were processed with the samples from digestion to analysis in order to check for accuracy:

- BCR-2 (Basalt, Columbia River, 1.69  $\mu\text{gU/g}$ ), from the U.S. Geological Survey: the obtained  $\delta^{238}\text{U}$  of  $-0.28 \pm 0.14 \text{ ‰}$  (n=5) corresponds to previously published values (Weyer et al., 2008; Cheng et al., 2013; Tissot and Dauphas, 2015; Holmden et al., 2015; Hinojosa et al., 2016; Lau et al., 2016; Lefebvre et al., 2019).
- AGV-2 (Andesite, 1.88  $\mu\text{gU/g}$ ), from the USGS: we measured  $\delta^{238}\text{U} = -0.14 \pm 0.18 \text{ ‰}$  (n=5), in agreement with Tissot and Dauphas (2015).
- HU-1 (Harwell Uraninite):  $\delta^{238}\text{U} = -0.45 \pm 0.05 \text{ ‰}$  (n=4), consistent with other studies (Stirling et al., 2007; Condon et al., 2010; Cheng et al., 2013; Lau et al., 2016).
- RGU-1, a gamma-ray spectrometry reference material:  $\delta^{238}\text{U} = 0.05 \pm 0.16 \text{ ‰}$  (n=5) (first measurement to our knowledge).

We obtained similar  $\delta^{238}\text{U}$  values ( $-0.41 \pm 0.13 \text{ ‰}$  and  $-0.39 \pm 0.16 \text{ ‰}$ ) for two duplicate aliquots of the 189-194 cm sample that were spiked before and after digestion respectively, indicating that this step does not significantly fractionate U isotopes. ( ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ ) activity ratios were obtained by multiplying signal intensity ratios  ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$  by the ratio of radioactive decay constants (Jaffey et al., 1971; Cheng et al., 2013) ( $\lambda_{234}/\lambda_{238} = 1.8192 \times 10^4$ ). Analytical blanks were processed as well and show negligible U levels ( $< 0.2 \text{ ng}$ ).

In addition to MC-ICP-MS determination of ( ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ ), a few samples were also analyzed by ICP-MS. Aliquots taken after digestion and spiked with a lower amount of IRMM-3636 (spike/sample ratio ( ${}^{236}\text{U}/{}^{235}\text{U}$ ) of  $\approx 0.2$ ). We used the same protocol to extract U fractions via UTEVA resin chromatography. Single-collector ICP-MS fits the needs of  ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$  determination in environmental samples as these ratios naturally show a higher variability than  ${}^{238}\text{U}/{}^{235}\text{U}$  ratios. We measured  ${}^{234}\text{U}$  and  ${}^{235}\text{U}$  respective ion signals on an Agilent 8800 ICP-MS/MS housed at the LUTECE laboratory (IRSN). It should be noted that the ICP-MS/MS was run in single quadrupole mode. 233 and 236 signals from double-spike were used to correct from instrumental mass

fractionation. The  $^{238}\text{U}$  signal was calculated from  $^{235}\text{U}$  using the average terrestrial ratio  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.818 \pm 0.045$  (Hiess et al., 2012).

Overall, considering the age of analyzed sediments (maximum 3,300 years BP) compared to decay constants of  $^{234}\text{U}$  (245,620 years (Cheng et al., 2013)) and  $^{238}\text{U}$  (4.4683 Gy (Jaffey et al., 1971)), the impact of radioactive decay on ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) is  $< 0.002$ , well below analytical uncertainties.

### **X-ray Absorption Spectroscopy**

For XAS analysis, anoxic dry sediments were prepared as finely ground powder in an agate mortar, pressed as 7 mm diameters pellets, covered by Kapton<sup>TM</sup> tape, in the anoxic Jacomex<sup>TM</sup> glove box at IMPMC. Samples were shipped to the synchrotron facilities in anoxic containers, mounted on the cryostat sample holder in anoxic COY (SSRL) or MBraun (DESY) glove boxes, next to the beamlines. Samples holders were transferred to the beamline in anoxic containers, rapidly screwed on the cryostat rod under  $\text{N}_2$  flow, and inserted in the cryostat sample chamber. After several purges of the chamber with  $\text{N}_2$  (SSRL) or He (DESY), samples were cooled to cryogenic temperature for XAS measurement. Data were collected in step scan mode on BL 11-2 at SSRL, merging 4 to 15 scans of 30 minutes per sample. On P64 at DESY, 24 to 49 continuous quick scans of 5 minutes were merged for each sample.

A large set of model compounds spectra was available for interpreting U  $L_3$ -edge XANES and EXAFS data of the sediments. Indeed, our reduced (U(IV)) model compounds included U(IV)-citrate (Morin et al., 2016), U(IV)-pyrophosphate (Morin et al., 2016), U(IV)-doped rhabdophane (Stetten et al., 2018a), U(IV)-humus (Stetten et al., 2018a), bio-uraninite  $\text{UO}_{2+x}$  (Morin et al., 2016), amorphous ningyosite  $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Morin et al., 2016). Uranium(VI) mineral references were autunite (Stetten et al., 2018a), françoisite and torbernite (Mineral collection of IMPMC-Sorbonne Université, France). Our database also includes sorption samples such as U(VI) biosorbed to microbial cells (Seder-Colomina et al., 2015), U(VI) sorbed to amorphous Fe(III)-phosphate (Seder-Colomina et al., 2015), to clay minerals chlorite, illite, ferrihydrite (Othmane et al., 2013), U(VI)-pyrophosphate, U(VI)-citrate and U(VI)-humic acid (Morin et al., 2016).

The best Linear Combination Least-Squares (LC-LS) fits of the experimental U  $L_3$ -edge XANES spectra of the sediments were obtained using torbernite as the U(VI) reference, and sample NEG18-07 184-189 cm as the U(IV) reference. This sample appears to be slightly more reduced than the U(IV)-humus reference sample previously used by Stetten et al. (2018a, 2020). We thus considered our 184-189 cm sample to be 100 % U(IV).

Our sediment samples contained a polymeric or nano-crystalline coffinite-like phase, which U  $L_3$ -edge EXAFS spectrum could not be properly reproduced by linear combination of our available model compounds spectra. We then analyzed the  $k^3$ -weighted U  $L_3$ -edge EXAFS spectra of the sediment samples using a classical shell-by-shell fitting according to procedures reported by Seder-Colomina et al. (2015), Morin et al. (2016) and Stetten et al. (2018b). This was done over the 2-12.8  $\text{\AA}^{-1}$   $k$ -range for the two samples with the best signal-to-noise ratio (0-1.5 cm and 194-198 cm) (Table 1, Figure 2) and over the 2-12  $\text{\AA}^{-1}$   $k$ -range for the whole set of samples for comparison (Table S3, Figure S17).

In this shell-by-shell fitting procedure, the fit quality was estimated by a reduced  $\chi^2$  following Equation 2 and a R-factor ( $R_f$ ) following Equation 3:

$$\chi_R^2 = \frac{N_{ind}}{(N_{ind} - N_p) \cdot n \cdot \varepsilon^2} \sum_{i=1}^n (k^3 \chi(k)_{exp}^i - k^3 \chi(k)_{calc}^i)^2 \quad (2)$$

$$R_f = \frac{\sum_{i=1}^n (k^3 \chi(k)_{exp}^i - k^3 \chi(k)_{calc}^i)^2}{\sum_{i=1}^n (k^3 \chi(k)_{exp}^i)^2} \quad (3)$$

with  $N_{ind} = (2 \cdot \Delta k \cdot \Delta R / \pi)$ , the number of independent parameters,  $N_p$  the number of free fitting parameters,  $n$  the number of fitted data points,  $k^3 \chi(k)_{exp}^i$  and  $k^3 \chi(k)_{calc}^i$  the experimental and calculated EXAFS at data point  $i$  and  $\varepsilon^2$  the root mean square of the measurement uncertainty. The latter was estimated for each data point as the Fourier back-transform of the data in the 15-25  $\text{\AA}$   $R$ -range, following a method modified after ref. 33. Uncertainty on each refined parameter was estimated as  $3 \sqrt{\text{VAR}(p) \cdot \chi_R^2}$ , where  $\text{VAR}(p)$  is the variance of parameter  $p$  returned by the Levenberg–Marquardt routine for the lowest  $\chi_R^2$  value. The reduced  $\chi_R^2$  was also calculated for the Fourier Transform (noted as  $\chi^2_{FT_R}$ ) in addition to the EXAFS  $\chi_R^2$ . Details of these procedures can also be found in Morin et al. (2016) and Stetten et al. (2018b). This classical approach was complemented by further checking the consistency between the experimental and fitted EXAFS spectra through the comparison of their Continuous Cauchy Wavelet Transform (CCWT) calculated using the Matlab© script by Muñoz et al. (2003, 2005).

Before performing this shell-by-shell analysis, the U  $L_3$ -edge EXAFS data were extracted over the 2-13.8  $\text{\AA}^{-1}$   $k$ -range with the ATHENA software. We used a Rbkg value of 1.5, in order to dampen the effect of the multi-electron excitation (MEE) step on EXAFS extraction. Indeed, a detectable MEE extra-edge was observed at  $E - E_0 \sim 400$  eV,  $k \sim 10.5 \text{\AA}^{-1}$  in our sample as expected for U  $L_3$ -edge spectra of U(IV) (Hennig, 2007). We found this EXAFS extraction method to be more reproducible on the whole set of data than adjusting three independent parameters for each

sample spectrum, as required for the recently implemented MEE tool in ATHENA. Comparison of shell-by-shell fitting results reported here, with those we obtained after having extracted the EXAFS over the 2-10 Å<sup>-1</sup> k-range with a Rbkg of 1.0 without the need to remove MEE in this case, indicated no loss of information on the first neighbor-shells in our fitting procedure, but instead a significant improvement in distance resolution and identification of long-distance neighbors contributions, when analyzing the unfiltered k<sup>3</sup>-weighted spectra up to k=12 or 12.8 Å<sup>-1</sup> (Figure 2 and Figure S17).

### **Bicarbonate extractions**

The non-crystalline U(IV) and U(VI) fraction of the sediment samples was quantified using a 1 M bicarbonate solution in the anaerobic glovebox using a protocol adapted from Alessi et al. (2012). A weighed amount of dry sediment (~ 300 mg) was suspended in 5 mL of 1 M NaHCO<sub>3</sub> solution, rubber-sealed and placed on a rotary agitator. In order to determine the kinetics of 1 M bicarbonate extraction of non-crystalline U, aliquots of supernatants from two test samples (6-7.5 cm, on top of Unit S, and 179-184 cm, in Unit B) run in duplicates were sampled at 8 time steps (30 minutes, 1, 3, 6, 24, 72, 166 and 240 hours), centrifuged and filtered through a 0.2 µm PES filter. Residual solids were rinsed twice with 5 mL milliQ water and centrifuged. U concentration in supernatants (including rinsing solutions) and digested residual solids (containing HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-resistant crystalline U(IV), after 240 h) were analyzed by ICP-MS. Uncertainties were calculated from duplicate experiments to be 7.0 % (two times average difference between 8 sampling steps of duplicates). These uncertainties do not take into account additional biases such as sampling volume errors and mass losses for instance. Results displayed in Figure S5 clearly show that most non-crystalline U was extracted after 24 hours. There is an observable discrepancy between total extracted U fractions after 240 hours depending on whether they were calculated from supernatants or from residual solids (Figure S5). This difference can be explained by potential slight U losses at every sampling step (e.g. *via* adsorption on syringes and filters) as well as relatively high uncertainties due to multiple error-inducing steps (volume determination, dilution and analysis). However, this experiment can still be qualitatively interpreted to determine bicarbonate extraction kinetics. Thereafter, we used residual (non-extracted) solid U fractions that were considered more reliable.



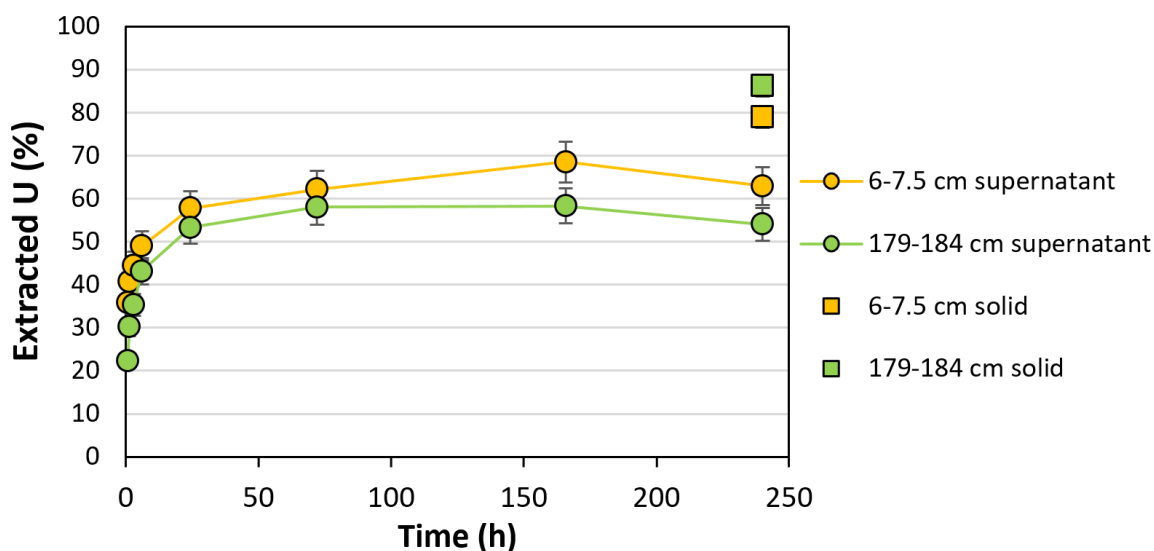


Figure S5 – Evolution over time of the 1 M bicarbonate-extracted U (% of total U) for two samples of core NEG18-07: 6-7.5 cm (Unit S) in yellow and 179-184 cm (Unit B) in green. Extracted U fractions calculated from supernatants are represented by circles, and total extracted U after 240 h calculated from residual solid U is represented by squares. Uncertainties were calculated from duplicates of 8 sampling steps.

In order to ensure total extraction, we further chose a reaction time of 100 hours for all samples from Unit T (0-1.5, 1.5-3 and 3-4.5 cm) and Unit B (174-179, 179-184, 184-189, 189-194, 194-198 cm) that were extracted with no intermediate sampling. Accordingly, all samples were opened after 100 h and supernatants (0.2  $\mu\text{m}$ -filtered) were extracted after centrifugation, followed by two milliQ water solid-rinsing steps. Results and discussion of this experiment are detailed at the end of the Additional Information section and in [Figures S22, S23 and S24](#).

## ADDITIONAL INFORMATION

### Mineralogical composition of the sediments

The sediment cores are visually homogeneous with a brown color (indicative of substantial organic matter contents) and a silty texture. They are randomly intersected by clayey or sandy grey layers (Unit S) down to 170.8 cm on core NEG18-07 and 81.0 cm on core NEG18-04.

Powder XRD patterns of sediments sampled at different depths of core NEG18-07 show that their inorganic fraction is dominated by minerals originating from erosion of the watershed granitic bedrock (Figure S6). Identified minerals, by order of abundance, are quartz, albite, microcline, micas/illite (10 Å interlayer d-spacing) and chlorite (14 Å interlayer d-spacing). A broad background band centered at  $\approx 25^\circ 2\theta$  Co  $K_\alpha$  ( $\approx 4$  Å d-spacing), particularly intense in Unit B, is consistent with the presence of a significant amount of amorphous  $\text{SiO}_2$  related to abundant diatoms tests (Sheng et al., 2016) observed by SEM (Figure S7a).

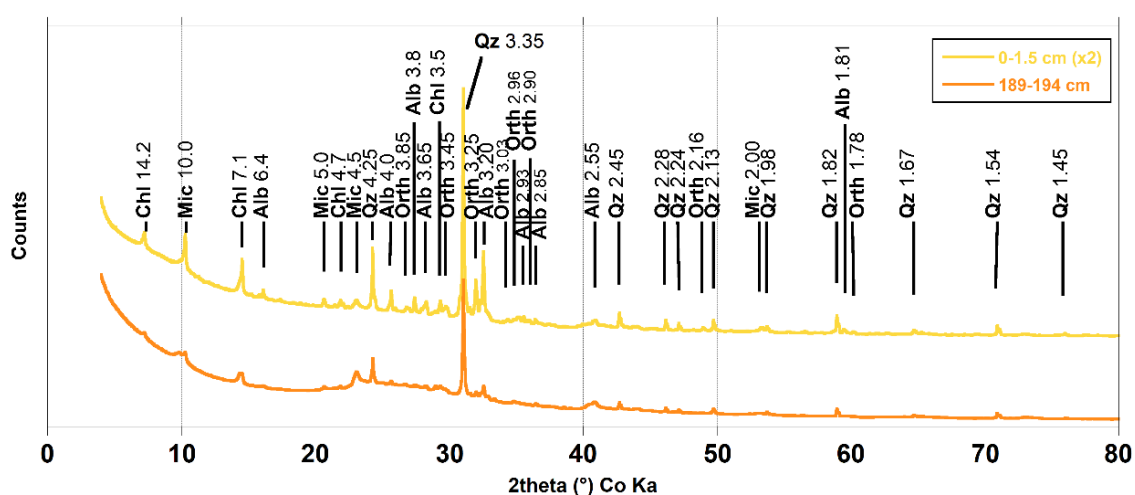


Figure S6 – Powder X-ray diffraction patterns of sediment samples from core NEG18-07 collected with Co K-alpha radiation using an Xpert Pro MPD Panalytical diffractometer, in Bragg-Brentano geometry. Top yellow pattern (0-1.5 cm) is representative of Unit T (data incremented for figure presentation), bottom orange pattern (189-194 cm) is representative of Unit B. Indexed Bragg peaks correspond to Chl = chlorite, Mic = micas/illite, Alb = albite, Qz = quartz, Orth = orthose

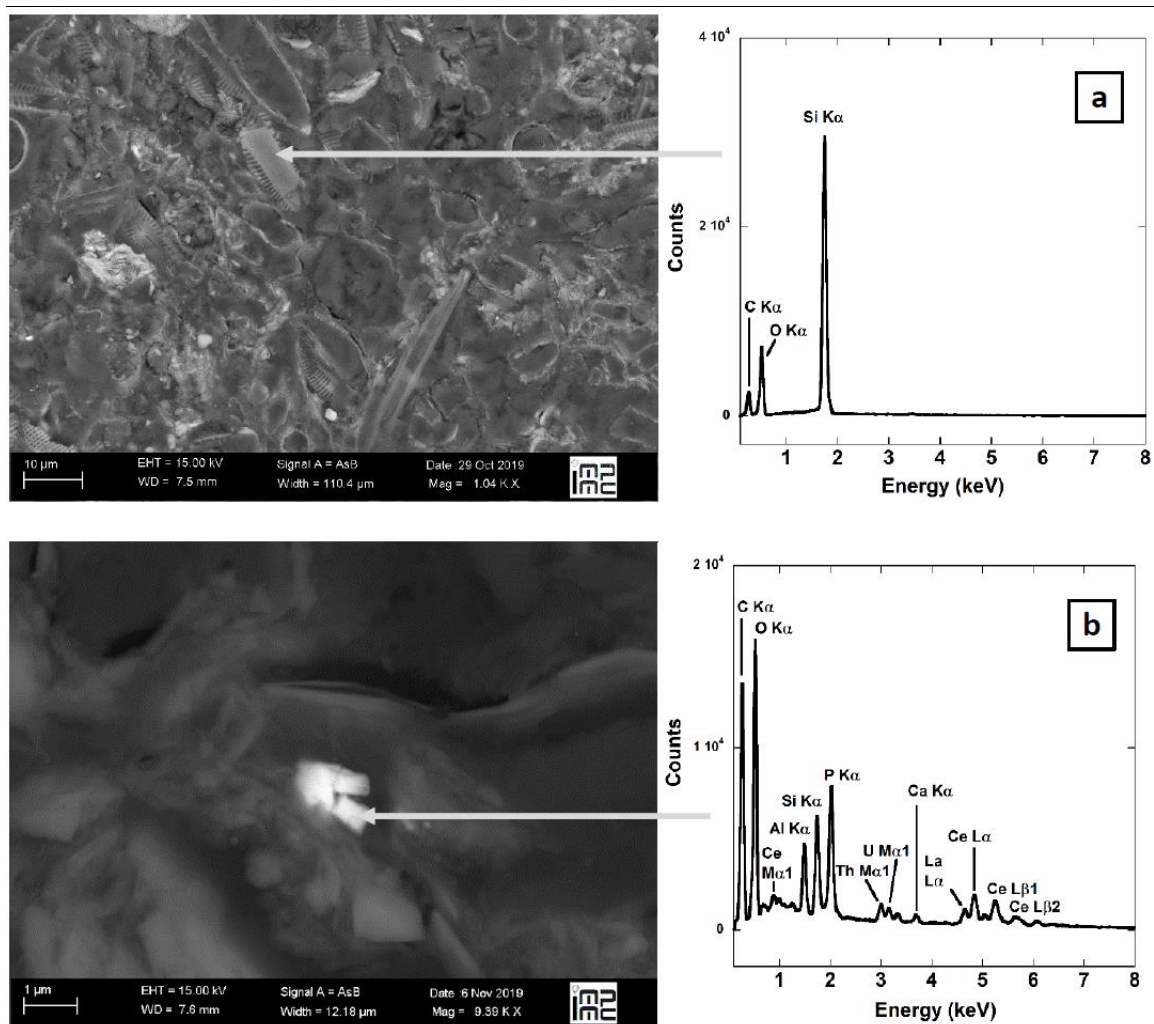


Figure S7 – (a) Diatom tests observed by SEM-EDXS at 190 cm depth on core NEG18-07, with corresponding EDX spectrum taken on one test. (b) Micron-size grain of (La,Ce,Th)-monazite with trace amounts of U observed by SEM-EDXS at 180 cm on core NEG18-07, with corresponding EDX spectrum. Grey arrows indicate the spots analyzed by EDXS.

Below XRD detection limits, scarce single crystals of pyrite  $\text{FeS}_2$  and polymetallic sulfides ( $< 1 \mu\text{m}$  in size) were identified by SEM in Unit T (Figure S8a), while larger framboidal pyrites aggregates (10-20  $\mu\text{m}$  diameter) were observed in Unit B (Figure S8b), indicating more reducing conditions in these deeper sediments.

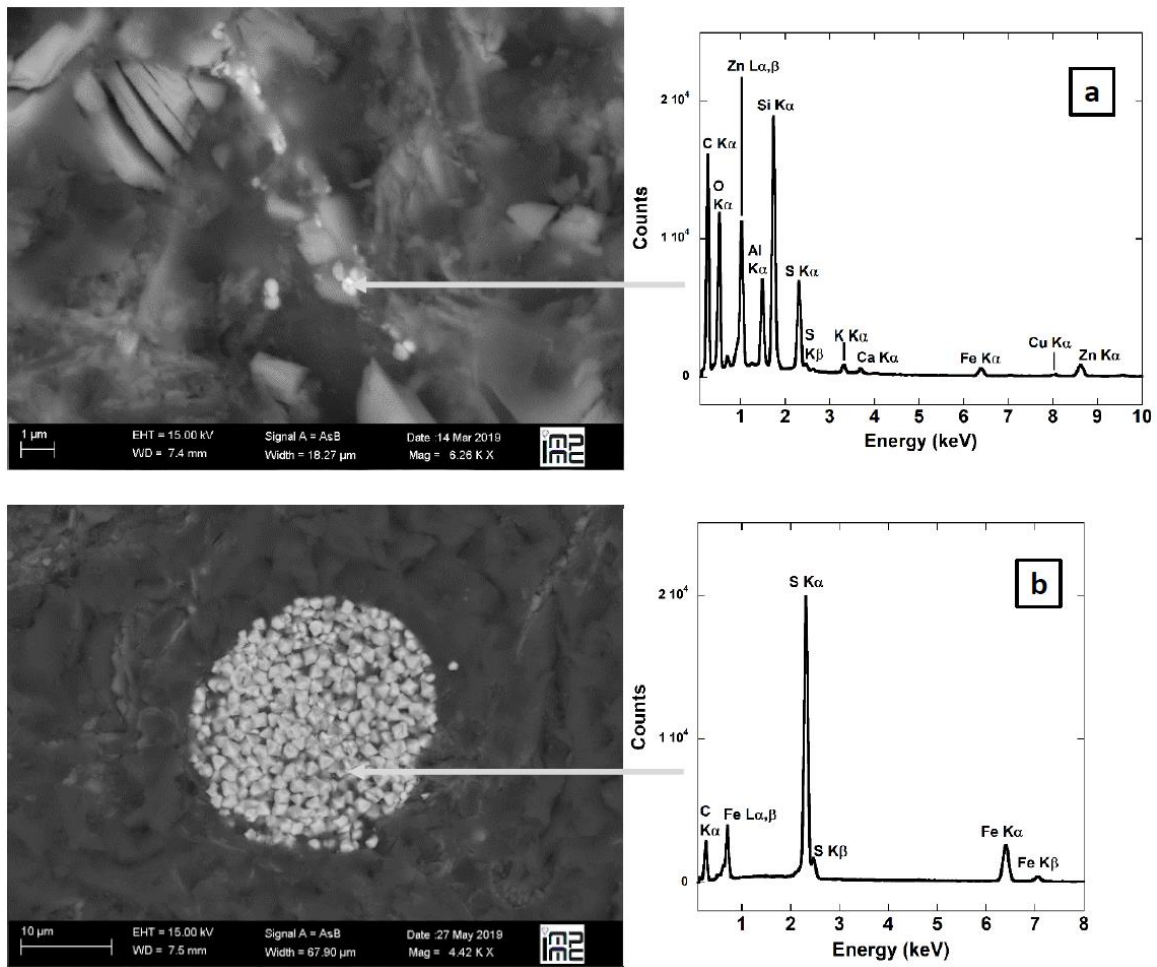
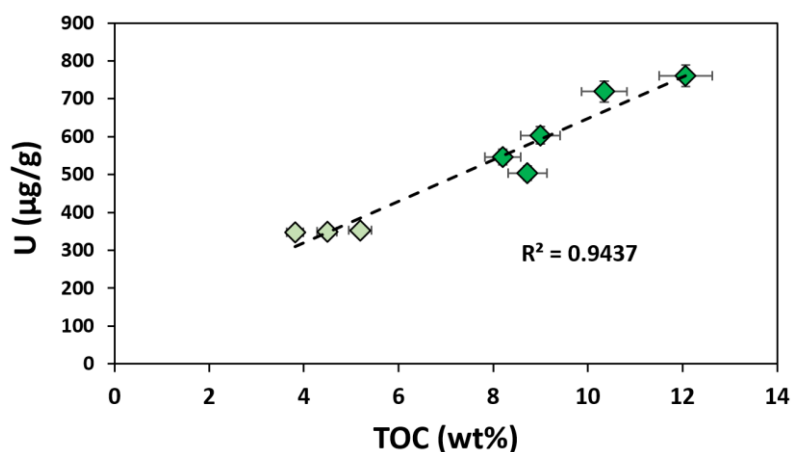


Figure S8 – (a) Sub-micron grains of polymetallic sulfides  $(Zn,Fe,Cu)S_2$  observed by SEM-EDXS in sample NEG18-07 0-1.5 cm (Unit T), with corresponding EDX spectrum. (b) Framboidal pyrite  $(FeS_2)$  aggregate observed by SEM-EDXS in sample NEG18-07 189-194 cm (Unit B), with corresponding EDX spectrum. Grey arrows indicate the spots analyzed by EDXS.

### Relationship between sedimentary U and Total Organic Carbon (TOC)

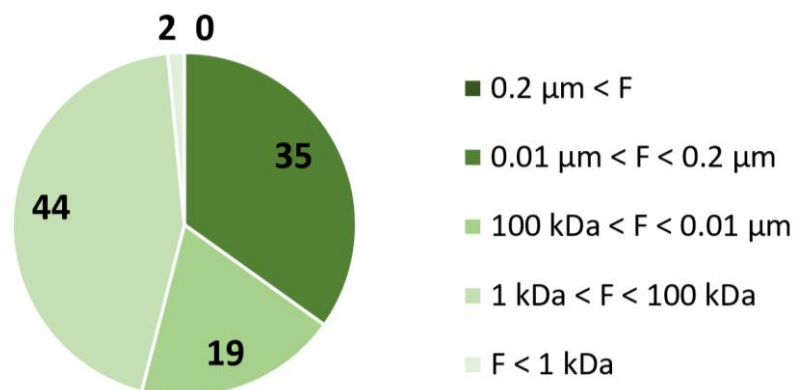
As shown in [Figure S9](#), U and TOC concentrations in the sediments are well linearly correlated ( $R^2 = 0.94$ ,  $p < 0.005$ ), indicating a probable association of U to organic matter (autochthonous or terrigenous) within the lake water column prior to sedimentation.



*Figure S9 - Relationship between U ( $\mu\text{g/g}$ ) and TOC in sediments of NEG18-07. Unit T samples are shown in light green, Unit B in dark green. The linear relationship is represented by a dashed line, with the corresponding coefficient of determination ( $R^2$ ) value.*

### Size repartition of U species in Lake Nègre inlet water

Dissolved U analysis in (ultra)filtered fractions from Lake Nègre inlet water as well as in bulk water – following evaporation of a high volume (350 mL) and digestion according to solid chemistry protocols – provides a size repartition of U-bearing particles and colloids shown in [Figure S10](#). No U-bearing particle  $> 0.2 \mu\text{m}$  were found, and U was shown to be transported by colloids of various sizes. As a consequence, bulk and  $0.2 \mu\text{m}$ -filtered samples are equivalent; the inlet water isotopic signatures ([Fig. 1D and 1E](#)) were thus averaged from both samples ([Dataset S1](#)). U transport under truly dissolved species ( $< 1 \text{ kDa}$ ) such as (complexed) uranyl ions  $\text{UO}_2^{2+}$  is negligible (2 %).



*Figure S10 – Size repartition (% of total U) of U-bearing particles and colloids in Lake Nègre inlet water, following sequential ultrafiltration ( $0.2 \mu\text{m}$ ,  $0.01 \mu\text{m}$ ,  $100 \text{ kDa}$ ,  $1 \text{ kDa}$ ).*

### Estimation of the detrital U fraction

Calculation of the fraction of detrital U ( $F(U_{\text{detrital}})$ , % of total U) was determined from mixing equations based on  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  ratios (Yu et al., 1999; Nuttin et al., 2013; Missiaen et al., 2018). Considering the high difference in respective mobility of U (mobile) and Th (immobile), Th can be considered to the first order to be only associated to detrital minerals. Accordingly, increasing  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  ratios indicate a growing contribution of authigenic or non-lithogenic U. Six granitic rocks from the watershed were analyzed along with the sediments samples. U/Th ratios were calculated from ICP-MS count ratios. One rock sample (R4-FIL), from the lamprophyre dyke intruding the granite upstream of the lake (BRGM, 1967), shows a higher U/Th than other granites and may thus have been enriched in U by hydrothermal processes (as also attested by its higher ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) signature). Considering the low representativeness of this dyke compared to the entire watershed, we excluded this value and kept the average U/Th value from the five other rock samples at  $0.26 \pm 0.13$ , considered here as the detrital endmember value (Figure S11). This value is consistent with the average Upper Continental Crust value (Rudnick and Gao, 2003) of 0.26. The detrital U fraction can be estimated from U/Th ratios following Equation (4):

$$F(U_{\text{detrital}}) [\%] = \frac{(U/Th)_{\text{det}}}{(U/Th)_{\text{sed}}} \times 100 \quad (4)$$

Where  $(U/Th)_{\text{det}}$  and  $(U/Th)_{\text{sed}}$  are ratios of the detrital endmember and of the sediment sample respectively. Measured  $(U/Th)_{\text{sed}}$  values for the Top and Bottom units of core NEG18-07 were within the 5.8-63.9 range, which indicated that U was mostly non-detrital in Lake Nègre sediments. Consequently, minor variations in the value chosen for the detrital endmember did not significantly impact the calculated  $F(U_{\text{detrital}})$ : if the detrital endmember U/Th value was 0.16 or 0.36, sedimentary  $F(U_{\text{detrital}})$  would have been shifted by 1 % (absolute) on average. Both the order of magnitude and the relative variations of detrital fractions along the core are therefore reliable. Corresponding  $F(U_{\text{detrital}})$  values are displayed in Figure 1c.

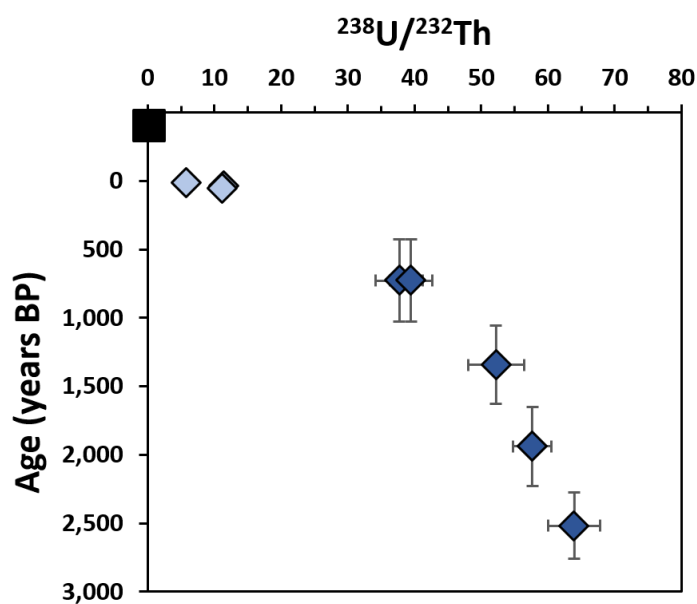


Figure S11 – Variations of  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  sedimentary ratios along core NEG18-07. Unit T samples are shown in light blue, Unit B samples in dark blue. The detrital endmember (granites) is represented by the black square.

### Repartition of U in sediments investigated by STEM

In order to investigate for sub-micron non-detrital U-bearing phases that were not detectable by SEM-EDXS, the deepest sediment sample NEG18-07 194-198 cm (with highest solid-phase U – 760  $\mu\text{g/g}$ ) was observed thoroughly by STEM. Investigation for the presence of U was done *via* elemental mapping by EDXS of several grains for 30 to 70 minutes per 512x512 pixel map with a high beam current. The presence of low U amounts was detected by the U  $L_{\alpha}$  emission peak at 13.6 keV (the U  $M_{\alpha}$  peak being overlapped by K  $K_{\alpha}$  emission). Figures S12, S13, S14 and S15 display elemental maps of four organo-mineral aggregates representative of the sediment sample, with associated EDX spectra represented on a log scale that show small but resolvable U  $L_{\alpha}$  peaks. A single U-bearing particle (~ 80 nm) was identified in an organic aggregate containing several mineral grains of various composition (Figure S15). The EDX spectrum of this particle was extracted (Figure S15c). In addition to the high C emission peak corresponding to the matrix surrounding the particle as well as high Cu and low Cr signals from the sample grid, we note resolvable Si and Mg peaks, that likely correspond to emission from the neighboring phyllosilicate grain (on the right, see Figure S15a).

On the other particles (Figures S12, S13 and S14), no zone of preferential U accumulation was observed, and no clear relationship could be established between U amount and grain composition, indicating that U is mainly dispersed, likely in the form of coffinite-like polymers as indicated by EXAFS.



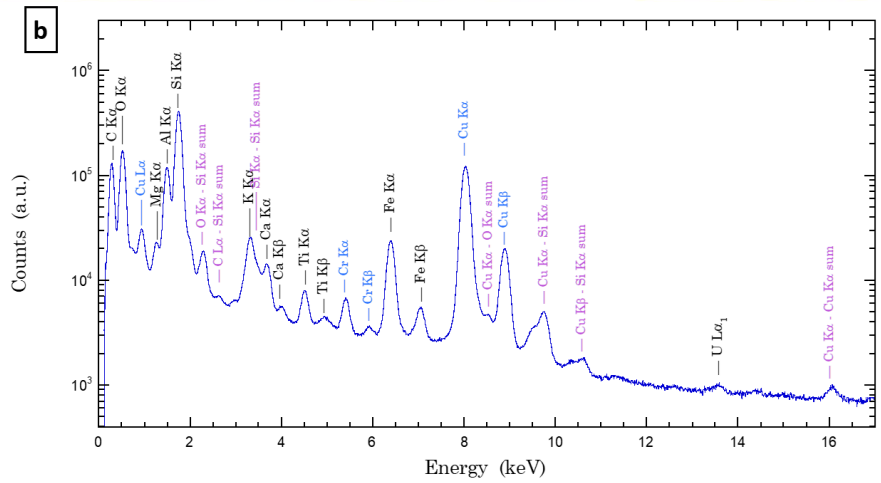
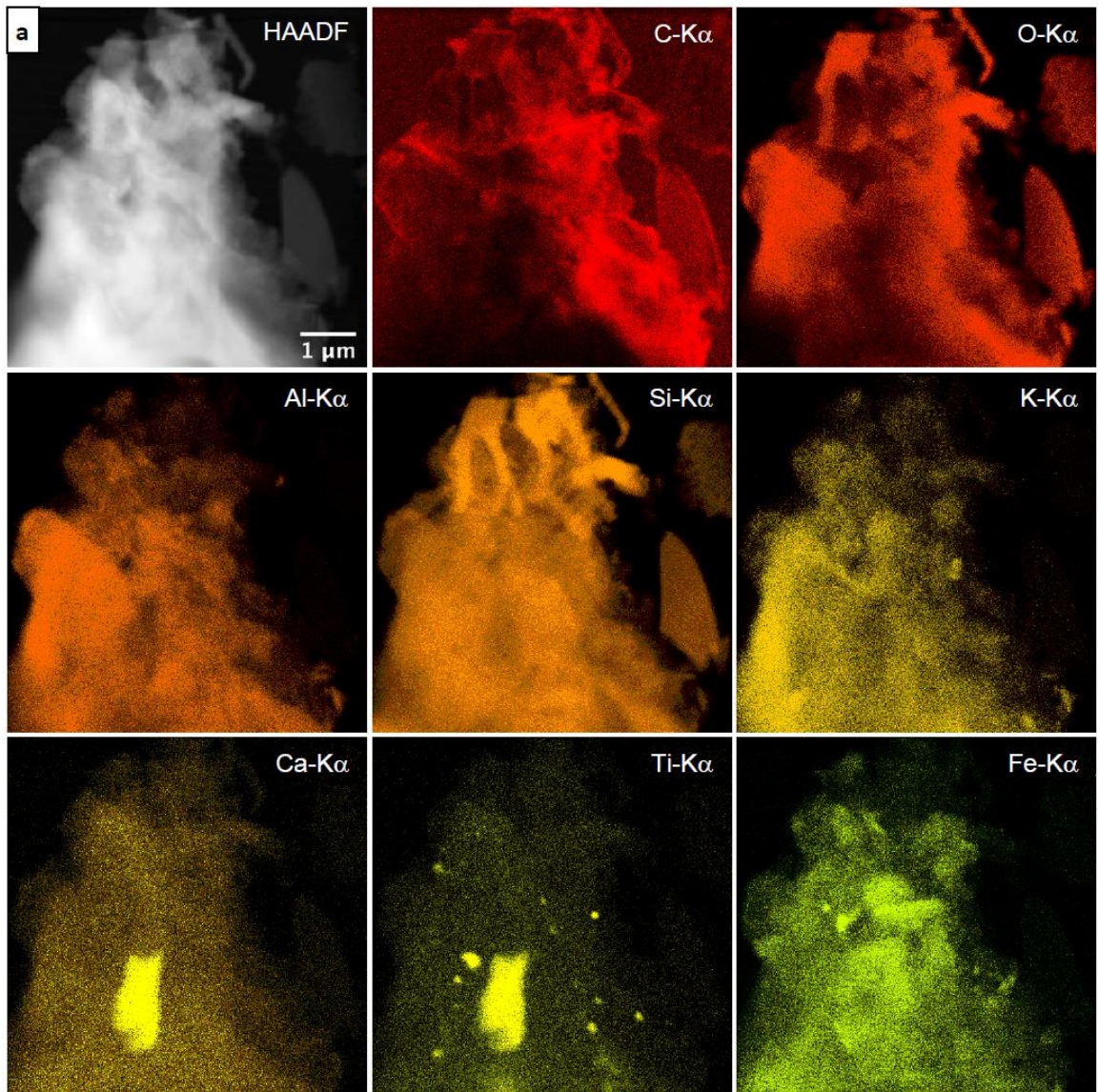


Figure S12 – (a) STEM elemental mapping of a mixed organic/mineral aggregate from sample 194-198 cm with (b) associated EDXS spectrum represented on a log scale, highlighting resolvable U L<sub>α</sub> emission at 13.6 keV.

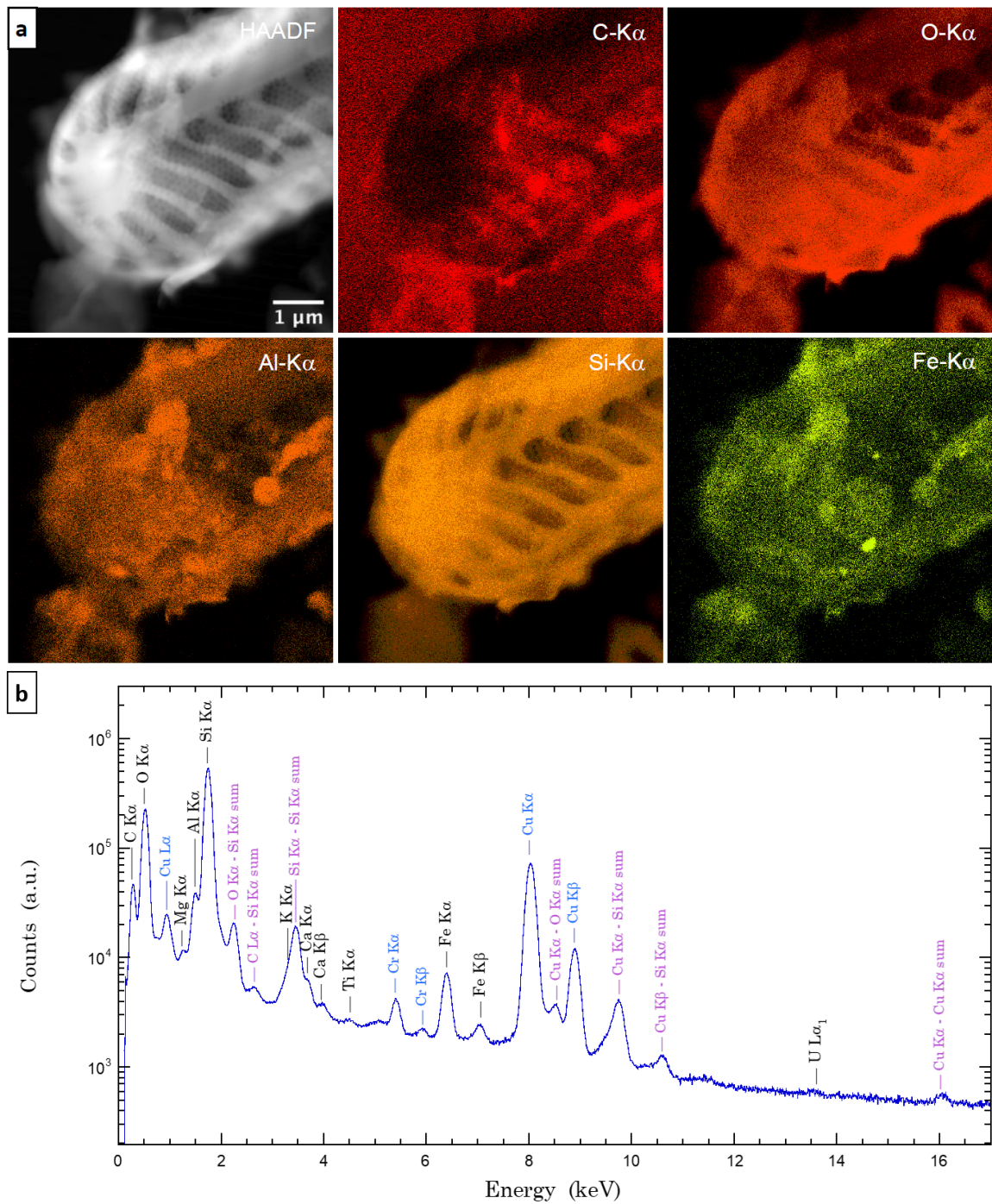


Figure S13 – (a) STEM elemental mapping of a diatom from sample 194-198 cm with (b) associated EDXS spectrum represented on a log scale, highlighting very low but resolvable U L<sub>α</sub> emission at 13.6 keV.



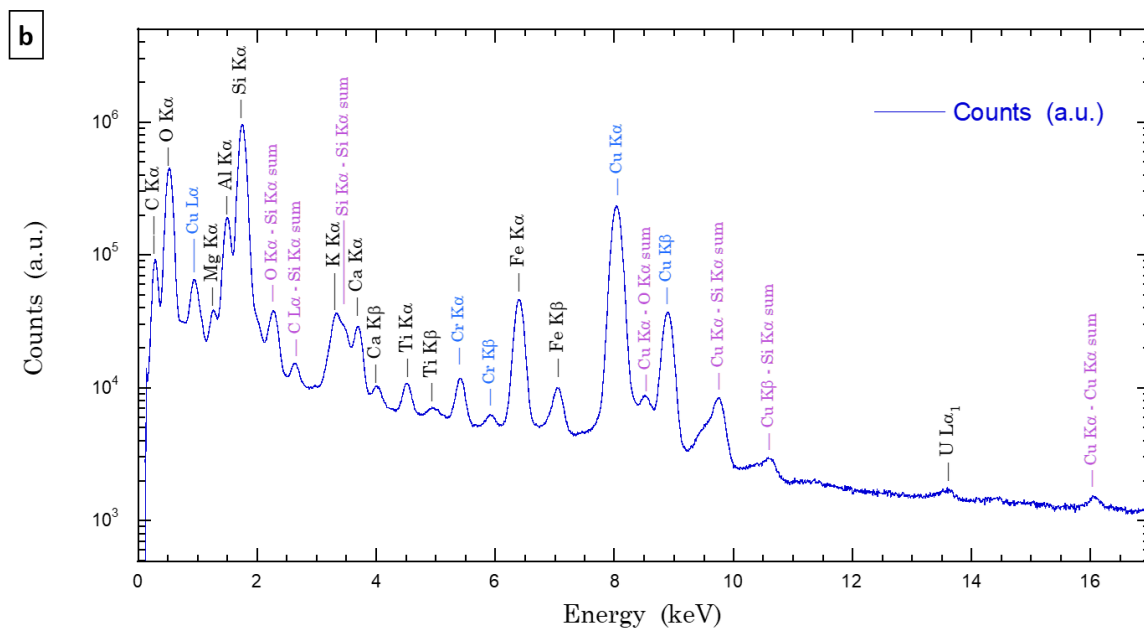
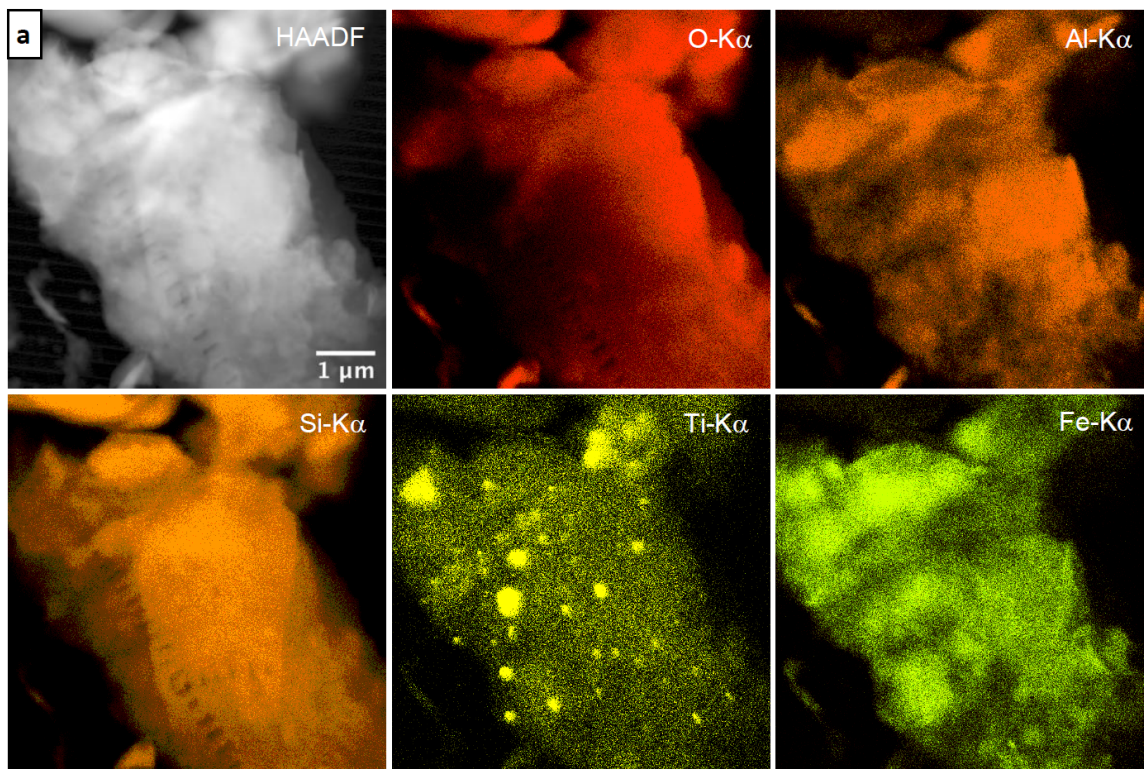
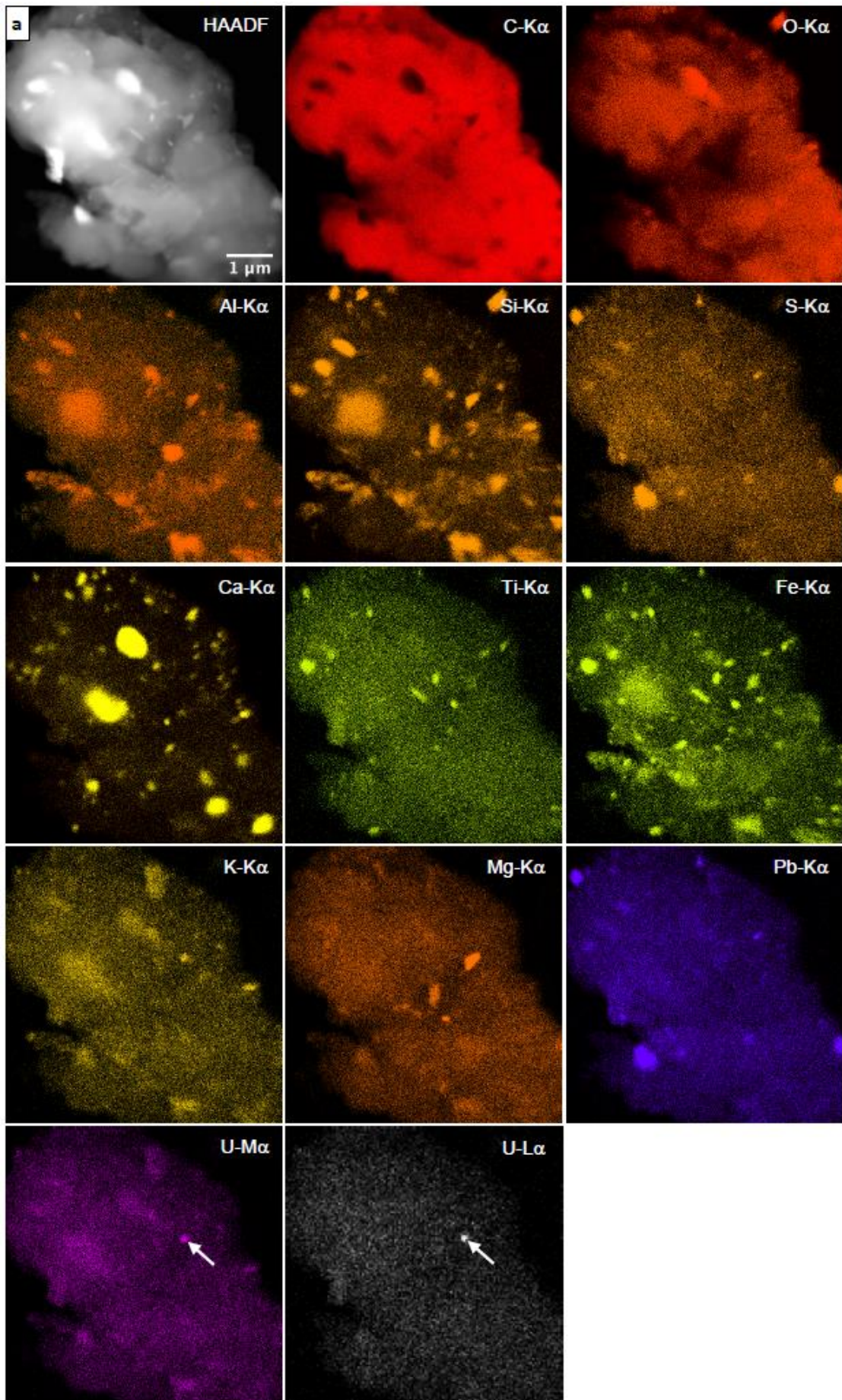


Figure S14 – (a) STEM elemental mapping of a mixed organic/mineral aggregate with diatom fragments from sample 194-198 cm with (b) associated EDXS spectrum represented on a log scale, highlighting resolvable  $U L_{\alpha_1}$  emission at 13.6 keV.





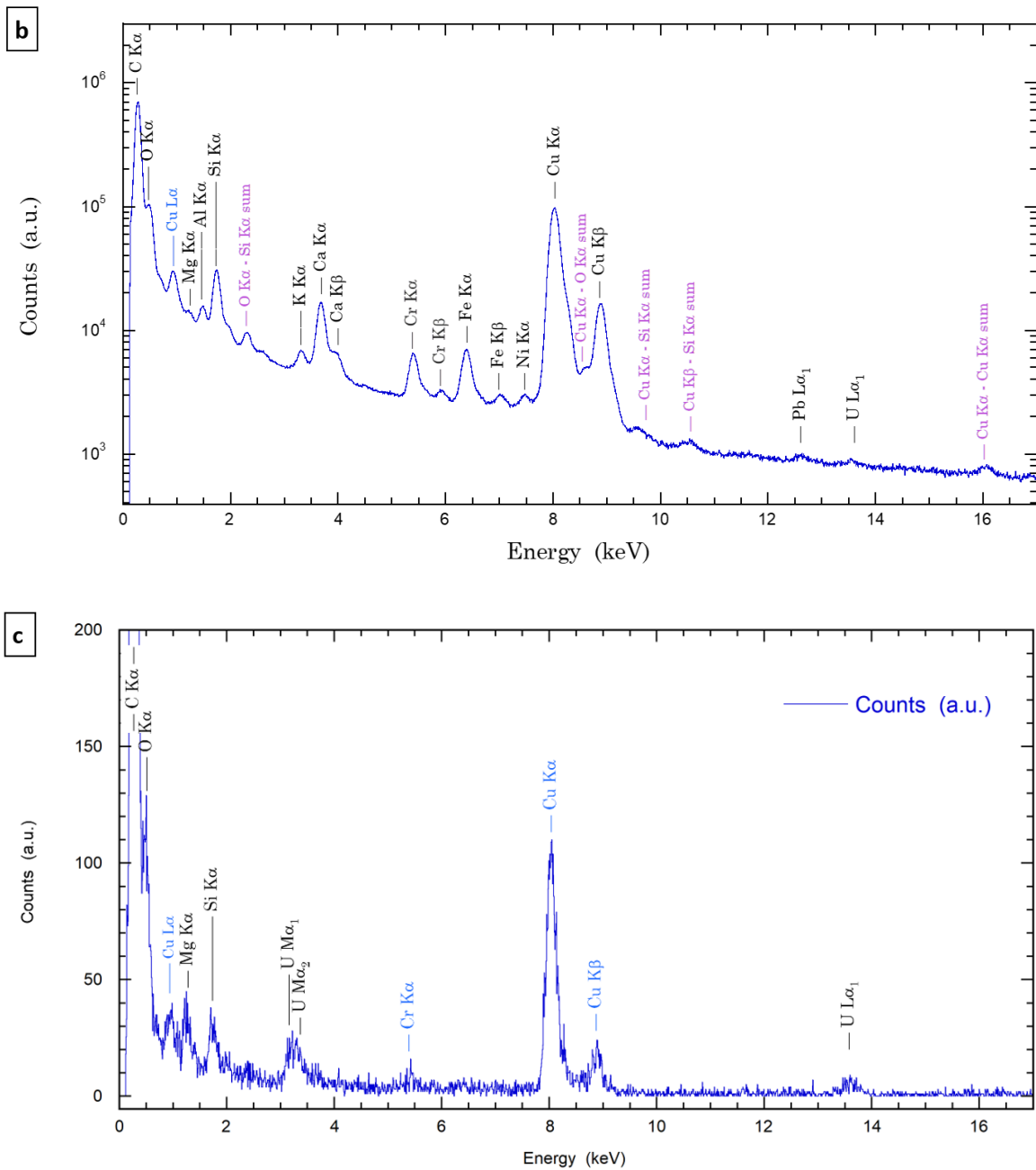


Figure S15 – (a) STEM elemental mapping of an organic aggregate with dispersed minerals from sample 194-198 cm. The U- $L\alpha$  map was binned (16-pixel sum) to highlight the U-rich particle. (b) Associated bulk EDXS spectrum represented on a log scale, highlighting low but resolvable U  $L\alpha$  emission at 13.6 keV. (c) EDXS spectrum of the U-bearing particle (shown by a white arrow on the U elemental map); Cu and Cr signals are from the sample grid, Si and Mg signals are likely from a neighboring mineral.

### XAS U $L_3$ -edge data for all NEG18-07 samples

Fits of all XANES spectra over the 17,125-17,275 eV range (corresponding to [Table S2](#) parameters and U(VI)/U(IV) proportions in [Figure 1a](#) (main text)), with natural torbernite and sample 184-189 cm as fitting components for U(VI) and U(IV) respectively, are shown in [Figure S16](#).

For comparison, results from shell-by-shell fits of all EXAFS spectra at the U  $L_3$ -edge of all NEG18-07 sediments over the 2-12  $\text{\AA}^{-1}$  k-range are detailed in [Table S3](#). Corresponding fits are reported in [Figure S17](#), and Continuous Cauchy Wavelet Transform (CCWT) as well as models of molecular structures for all samples are shown in [Figure S18](#). The confidence in the obtained results especially relies on the low number of refined parameters used in the fitting procedure. In particular, first shell coordination number for U(IV) was fixed to CN=8, with two sets of distances, as in the coffinite structure, and the distances to the Si and U second neighbors were fixed to values close to those observed in the coffinite structure ([Table 1](#) and [Table S3](#)). The implementation of the U-O-Si-O multiple scattering path was required to adequately reproduce the Si contribution at  $\sim 4 \text{\AA}$  since it is out-of-phase with the single scattering U-Si path at the same distance. Slightly longer U-Si and U-U distance at  $\sim 4 \text{\AA}$  were needed to reproduce the spectra of the sediments, compared to that in the coffinite structure (3.8  $\text{\AA}$ ) ([Table 1](#) and [Table S3](#)), which could be interpreted as due to a less compact and more hydrated structure in the polymeric species present in the sediment.

In the deep sediments of Unit B, replacing Si atom neighbors by either P or C atoms at optimized distances yielded poorer fits, as evaluated statistically with the values of  $\chi^2 FT_R$  (18 with Si neighbors, 24 with P) and visually in the FFT and CCWT ([Figure S19](#), [Table S4](#)). Moreover, these poorer alternative fit solutions with P or C did not produce structural models consistent with local structures of U-phosphate minerals such as rhabdophane/ningyoite (Morin et al., 2016 and references therein), or U-organic complexes (Stetten et al., 2018a and references therein). This result reinforced our interpretation for the binding of U(IV) to Si atoms in a local geometry similar to that in coffinite, which immediately converged to good fits.

In the upper sediments of Unit T, there was no statistically significant difference between the fits incorporating either Si or P second neighbors in addition to C; the fits are only slightly visually better with Si ([Figure S20](#), [Table S5](#)). This reinforces our interpretation of U binding to biomass in recently deposited sediments, with a probable mixture of C, Si and P neighbors.

Analysis of the whole set of data ([Table S3](#), [Figures S17](#) and [S18](#)) reveals a slight decrease in the intensity of U-U pair contributions for samples 184-189 cm and 189-194 cm, but this discrepancy is thought to be essentially due to lower quality of both spectra compared to the others.

Overall, there is a clear similarity within each sedimentary Unit: Unit T samples with noncrystalline/mononuclear U bound to C and Si or P neighbors; Unit B samples with a higher contribution of Si neighbors, no U-C pairs and a weak but resolvable U-U coordination.

*Table S2 – Results of LC-LS fits for U L<sub>3</sub>-edge XANES spectra of sediment samples of core NEG18-07. Corresponding fits are represented in [Figure S16](#), and corresponding redox states are reported in [Figure 1a](#). The spectra of sample NEG18-07 184-189 cm and of natural torbernite were used as U(IV) and U(VI) fitting components, respectively. All data collected at SSRL BL11-2 except data (#) collected at DESY BL-P64. Uncertainties on the last digit of the reported values are reported in brackets to 98 % confidence (3 sigma) and fit quality is estimated by a reduced chi-square ( $\chi^2_R$ ) and a R factor ( $R_f$ ) (see [SI text](#)).*

Sample	Age Interval (years BP)	U(IV) (%)	U(VI) (%)	$\chi^2_R$ (10 <sup>-3</sup> )	$R_f$ (10 <sup>-5</sup> )
0-1.5cm	11 ± 11	84 (3)	16 (3)	4.6	6.4
3-4.5cm	54 ± 11	85 (3)	15 (3)	6.5	9.2
174-179cm	726 ± 301	96 (1)	4 (1)	0.2	0.3
179-184cm	1,342 ± 299	100 (4)	0 (2)	6.4	8.9
184-189cm	1,937 ± 286	100	-	-	-
189-194cm <sup>#</sup>	2,518 ± 288	100 (6)	0 (6)	11.8	16.4
194-198cm	3,062 ± 242	95 (2)	5 (2)	1.1	1.6



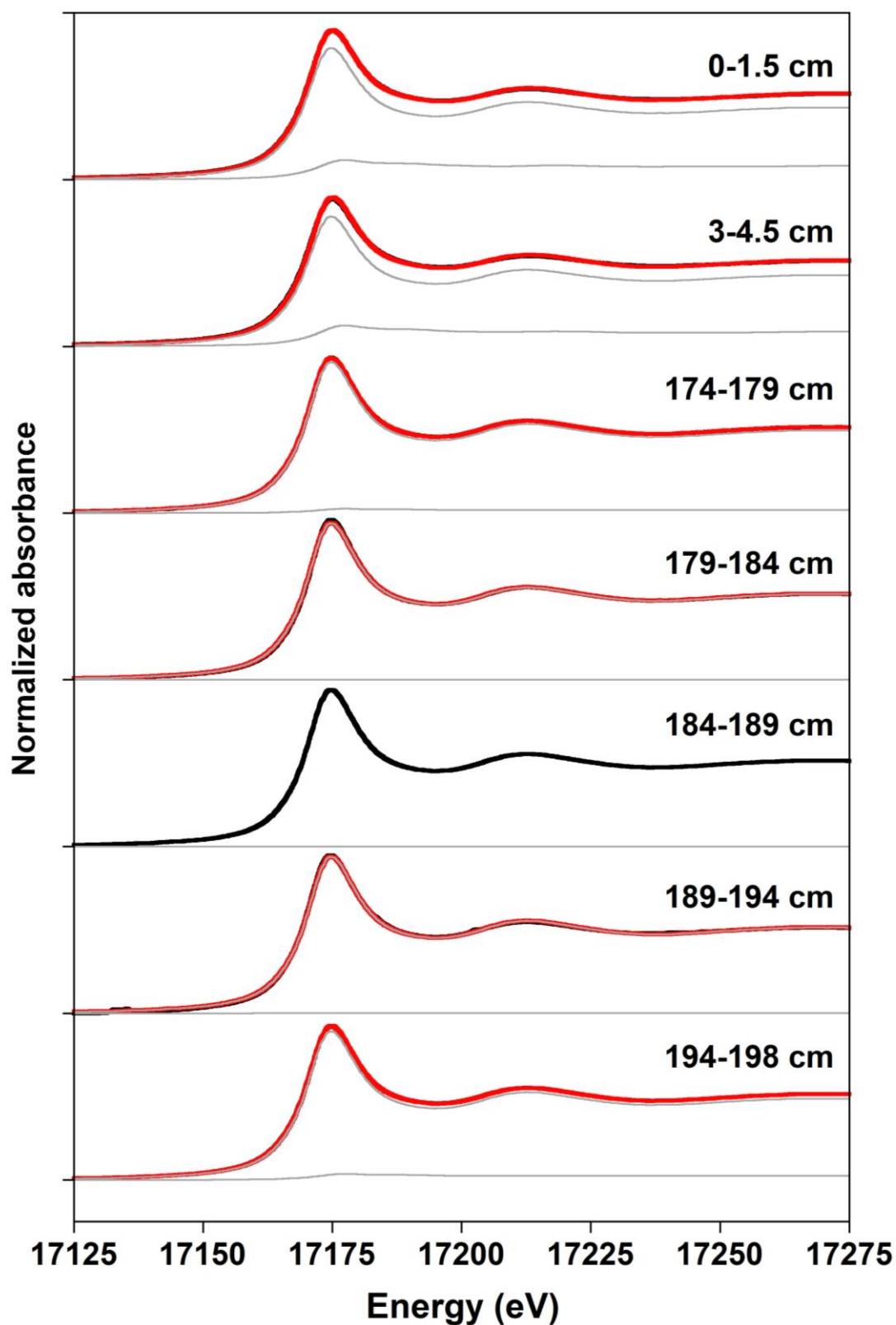


Figure S16 – LC-LS fits of U  $L_3$ -edge XANES spectra of selected sediments from Units T and B of core NEG18-07, using natural torbernite and sample 184-189 cm as fitting components for U(VI) and U(IV) respectively. Experimental and fit curves are displayed in black and red respectively. The weighted fitting components are displayed in grey. Corresponding results are reported in Table S2.

Table S3 – Results of U L<sub>3</sub>-edge EXAFS shell-by-shell fitting over the 2–12 Å<sup>-1</sup> k-range for a series of sediment samples from core NEG18-07. Corresponding curves are displayed in Figure S17. Uncertainties on the last digit of each fitting parameters is given in brackets, to 95 % confidence, and fit quality is estimated by a reduced chi-squares ( $\chi^2_R$ ) and a R-factor ( $R_f$ ) (see text). Notes : (\*) fixed parameter ; ( - ) parameter linked to the free parameter reported for the first U-O path ; (id) parameter linked to the free parameter reported above in the Table.

Sample	path	R (Å)	CN	$\sigma$ (Å)	$\Delta E_0$ (eV)	$\chi^2_R$	$R_f$
0-1.5 cm	U – O	1.78*	0.27(6)	0.077(3)	-1.2(7)	4.4	0.12
	U – O	2.313(6)	4*	-	-		
	U – O	2.482(7)	4*	-	-		
	U – Si	3.117(9)	0.9(2)	-	-		
	U – Si	4.00*	1.5(9)	-	-		
	U–Si–O–Si	4.00*	<i>id</i>	-	-		
	U – C	3.54(2)	1.8(7)	-	-		
3-4.5 cm	U – O	1.78*	0.27(6)	0.080(4)	1.5(5)	7.9	0.16
	U – O	2.34(1)	4*	-	-		
	U – O	2.51(1)	4*	-	-		
	U – Si	3.13(1)	1.2(2)	-	-		
	U – Si	4.00*	0.9(12)	-	-		
	U–Si–O–Si	4.00*	<i>id</i>	-	-		
	U – C	3.51(2)	2.7(9)	-	-		
174-179 cm	U – O	1.78*	0.28(7)	0.076(2)	-0.2(7)	7.2	0.10
	U – O	2.365(5)	4*	-	-		
	U – O	2.489(7)	4*	-	-		
	U – Si	3.144(6)	2*	-	-		
	U – Si	4.00*	3.3(11)	-	-		
	U–Si–O–Si	4.00*	<i>id</i>	-	-		
	U – U	3.98*	0.8(2)	-	-		
179-184 cm	U – O	1.78*	0.19(9)	0.080(4)	0.0(4)	9.8	0.08
	U – O	2.367(7)	4*	-	-		
	U – O	2.492(8)	4*	-	-		
	U – Si	3.142(8)	2*	-	-		
	U – Si	4.00*	3.6(14)	-	-		
	U–Si–O–Si	4.00*	<i>id</i>	-	-		
	U – U	3.98*	1.1(3)	-	-		
184-189 cm	U – O	1.78*	0.16(7)	0.077(3)	0.0(4)	7.5	0.14
	U – O	2.363(6)	4*	-	-		
	U – O	2.490(7)	4*	-	-		
	U – Si	3.148(6)	2*	-	-		
	U – Si	4.00*	2.8(11)	-	-		
	U–Si–O–Si	4.00*	<i>id</i>	-	-		
	U – U	3.98*	0.5(2)	-	-		
189-194 cm	U – O	1.78*	0.36(14)	0.099(6)	-0.9(10)	7.8	0.15
	U – O	2.36(1)	4*	-	-		
	U – O	2.48(1)	4*	-	-		
	U – Si	3.12(1)	2*	-	-		
	U – Si	4.00*	2.8(21)	-	-		
	U–Si–O–Si	4.00*	<i>id</i>	-	-		
	U – U	3.98*	0.7(5)	-	-		
194-198 cm	U – O	1.78*	0.35(13)	0.085(6)	-0.0(12)	16.4	0.05
	U – O	2.360(9)	4*	-	-		
	U – O	2.49(1)	4*	-	-		
	U – Si	3.13(1)	2*	-	-		
	U – Si	4.00*	2.5(20)	-	-		
	U–Si–O–Si	4.00*	<i>id</i>	-	-		
	U – U	3.98*	0.9(4)	-	-		

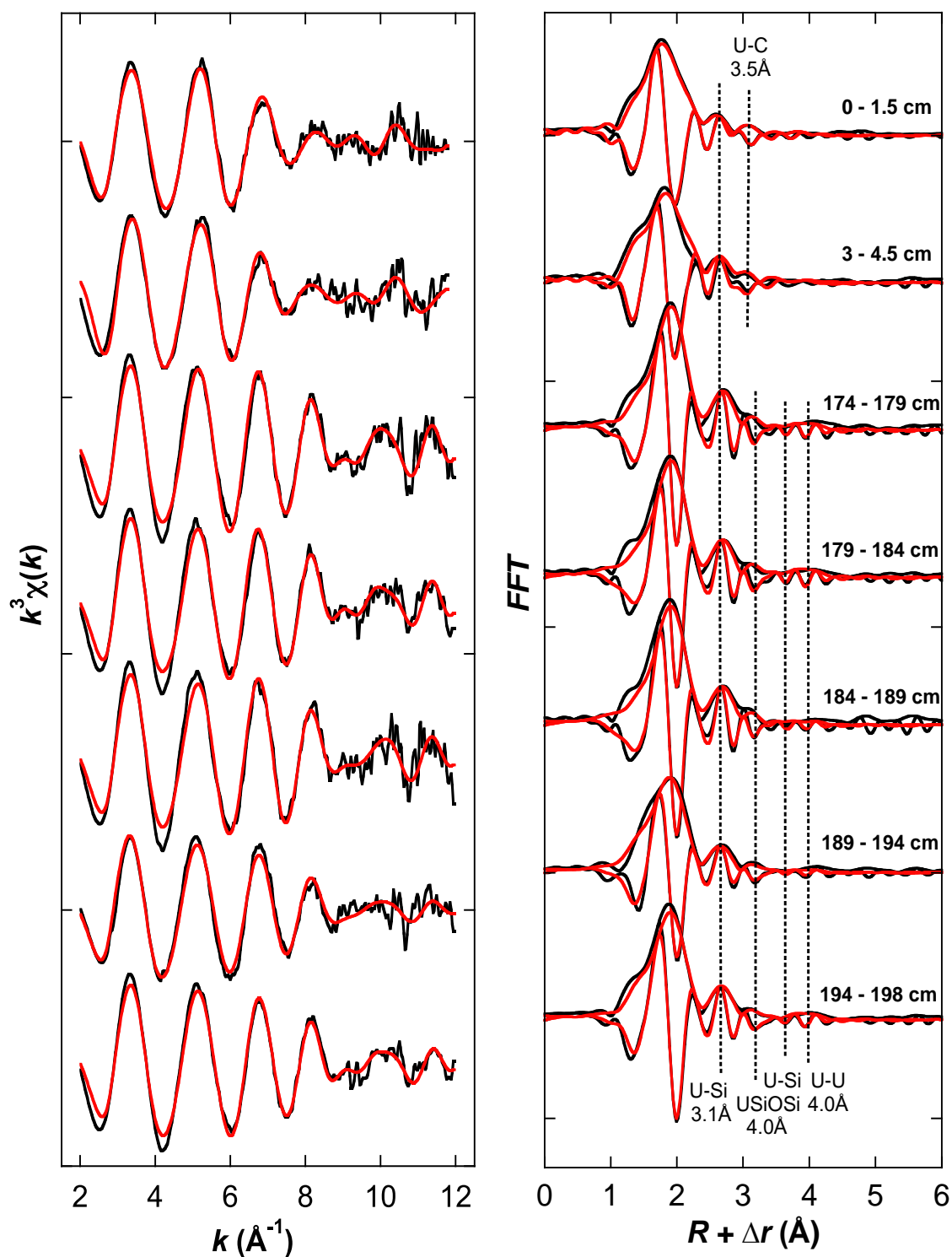


Figure S17 – Shell-by-shell fits of U  $L_3$ -edge EXAFS data for selected sediment samples from Units T and B of core NEG18-07. Unfiltered data were  $k^3$ -weighted and fit in  $k$ -space over the 2–12  $\text{\AA}^{-1}$   $k$ -range (left panel). Fitting parameters are reported in [Table S3](#). Fast Fourier Transform (FFT) of the experimental and fit curves are shown on the right panel. Experimental and fit curves are displayed as black and red color, respectively.

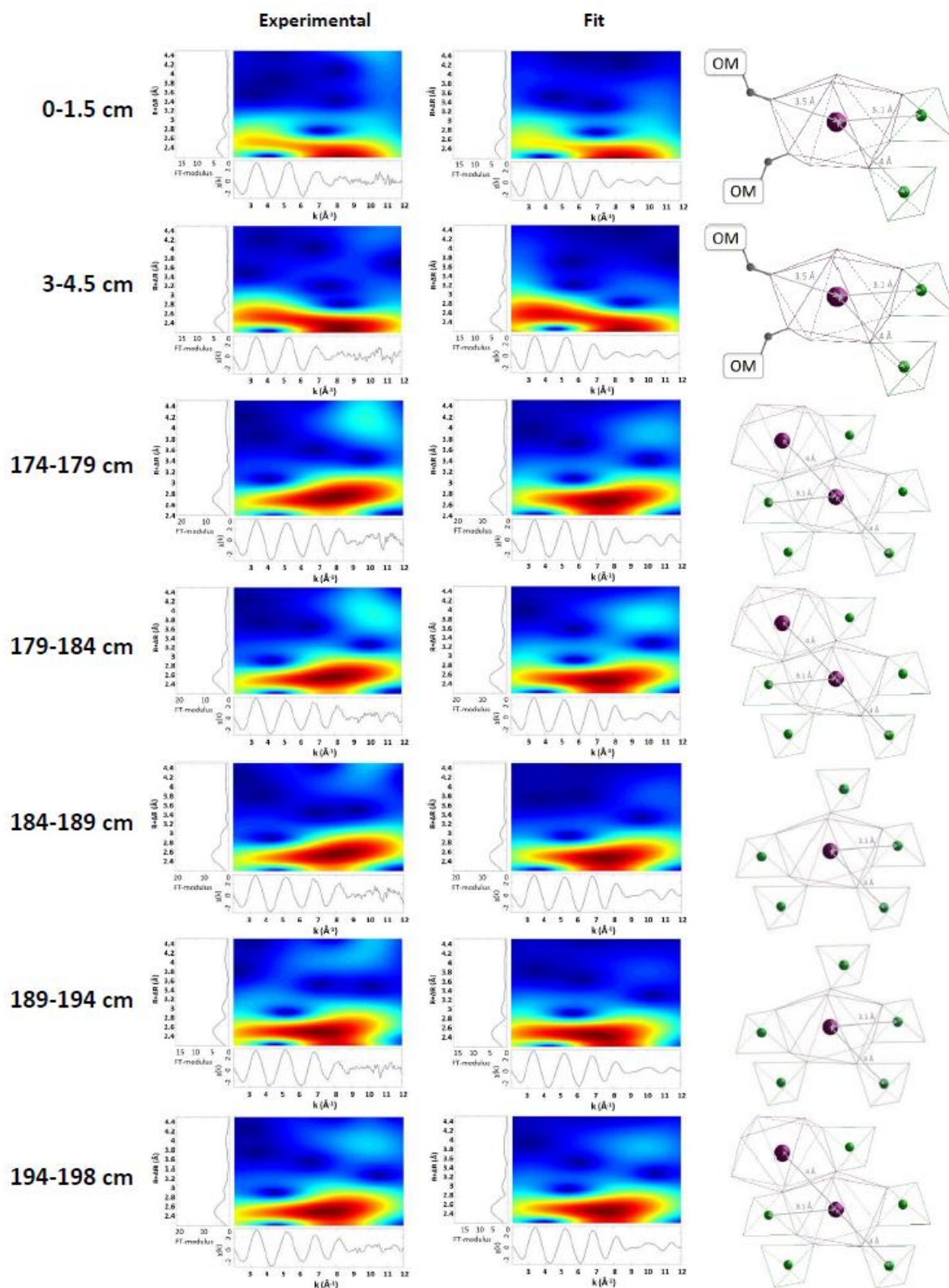


Figure S18 – Left: Continuous Cauchy wavelet transforms (CCWT) of the experimental and fitted EXAFS data over the 2–12  $\text{\AA}^{-1}$   $k$ -range. The peak at  $k \approx 10 \text{\AA}^{-1}$  and  $R \approx 4 \text{\AA}$  in the CCWT amplitude map supports the presence of a U-U pair at 4.0  $\text{\AA}$  in the Unit B samples (174 to 198 cm), as indicated also in the FFT curves above. Right: tentative model of molecular structure around U in the investigated samples; U atoms are represented in purple, Si atoms in green, “OM” indicates organic matter-bound monodentate C neighbors (in grey).

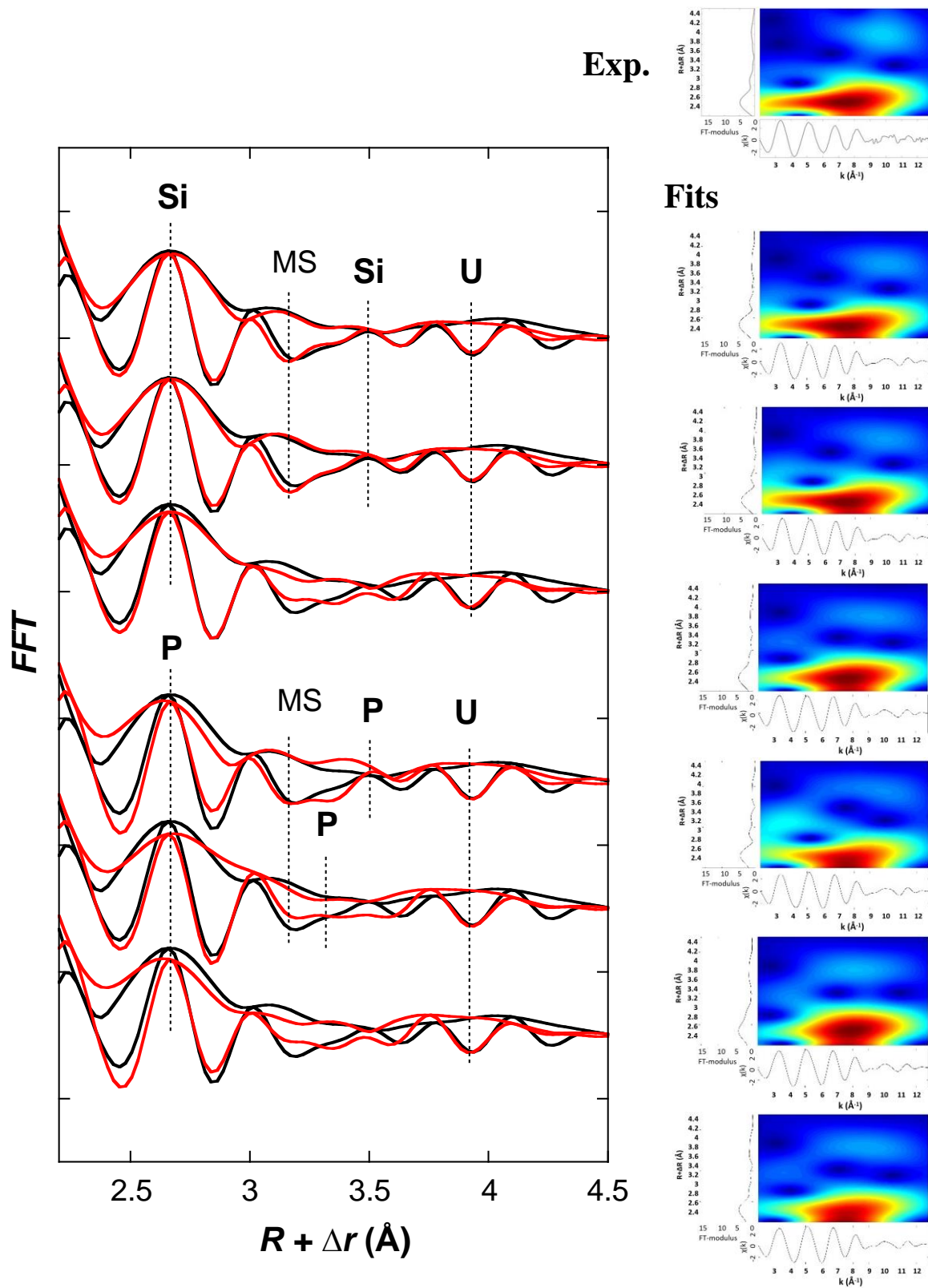


Figure S19. Comparison of the U  $L_3$ -EXAFS shell-by-shell fitting results obtained when including Si or P atoms as second neighbors for the U atom absorber, for the deepest (194-198 cm) sediment samples of core NEG18-07. The  $k^3$ -weighted data are fitted in  $k$ -space over the 2–12.8  $\text{\AA}^{-1}$   $k$ -range. Fast-Fourier Transforms (FFT) and Continuous Cauchy wavelet Transforms (CCWT) of the experimental and fit curves are displayed in the 2.2 – 4.5  $\text{\AA}$   $R$ -range. Fitting parameters for the six fit solutions are reported in Table S4 in the same top-to-bottom order.



Table S4 – Comparison of the U L<sub>3</sub>-EXAFS shell-by-shell fitting results obtained when including Si or P atoms as second neighbors for the U atom absorber, for the deepest (194–198 cm) sediment samples of core NEG18-07. The k<sup>3</sup>-weighted data are fit in k-space over the 2–12.8 Å<sup>-1</sup> k-range. Fast-Fourier Transforms (FFT) and Continuous Cauchy wavelet Transforms (CCWT) of the experimental and fit curves are displayed in Figure S19. Uncertainties on the last digit of each fitting parameters is given under bracket, to 95% confidence, and fit quality is estimated by a reduced chi-squares ( $\chi^2_R$  and  $\chi^2_{FT_R}$ ) and a R-factor ( $R_f$  and  $R_{FTf}$ ) (see text). Notes : (\*) fixed parameter ; ( - ) parameter linked to the free parameter reported above in the Table; MS : multiple-scattering. For this deep-layer sediment sample, note the significant improvement in  $\chi^2_{FT_R}$  when including Si instead of P as second neighbor.

Fit solution	path	R (Å)	CN	$\sigma$ (Å)	$\Delta E_0$ (eV)	$\chi^2_R$	$\chi^2_{FT_R}$	$R_f$	$R_{FTf}$
Si Si* MS U	U–O	1.78*	0.35(12)	0.087(7)	-0.2(10)	12.2	17.4	0.071	0.016
	U–O	2.361(8)	4*	-	-				
	U–O	2.49(1)	4*	-	-				
	U–Si	3.13(1)	2*	-	-				
	U–Si	4.00*	2.3(17)	-	-				
	U–O–Si–O	4.00*	-	-	-				
	U–U	3.98*	0.8(4)	-	-				
Si Si MS U	U–O	1.78*	0.34(12)	0.087(5)	-0.2(10)	12.9	18.2	0.071	0.016
	U–O	2.361(8)	4*	-	-				
	U–O	2.49(1)	4*	-	-				
	U–Si	3.13(1)	2*	-	-				
	U–Si	4.02(5)	2.7(17)	-	-				
	U–O–Si–O	4.02(5)	-	-	-				
	U–U	3.98*	0.8(4)	-	-				
Si U	U–O	1.78*	0.34(12)	0.087(5)	-0.2(11)	12.5	18.3	0.074	0.018
	U–O	2.361(8)	4*	-	-				
	U–O	2.49(1)	4*	-	-				
	U–Si	3.13(1)	2*	-	-				
	U–U	3.98*	0.7(3)	-	-				
P P MS U	U–O	1.78*	0.35(13)	0.091(5)	-0.2(11)	14.3	24.7	0.078	0.022
	U–O	2.363(8)	4*	-	-				
	U–O	2.48(1)	4*	-	-				
	U–P	3.10(1)	2*	-	-				
	U–P	3.99(5)	2.1(2)	-	-				
	U–O–P–O	3.99(6)	-	-	-				
	U–U	3.98*	1.1(8)	-	-				
P P MS U	U–O	1.78*	0.40(15)	0.094(6)	-0.8(12)	14.3	24.1	0.076	0.021
	U–O	2.361(8)	4*	-	-				
	U–O	2.49(1)	4*	-	-				
	U–P	3.10(1)	2*	-	-				
	U–P	3.45(4)	0.9(6)	-	-				
	U–O–P–O	3.9(2)	0.5(10)	-	-				
	U–U	3.98*	0.9(5)	-	-				
P U	U–O	1.78*	0.36(11)	0.091(5)	-0.3(11)	13.7	23.6	0.082	0.023
	U–O	2.363(9)	4*	-	-				
	U–O	2.48(1)	4*	-	-				
	U–P	3.10(1)	2*	-	-				
	U–U	3.98*	0.8(3)	-	-				

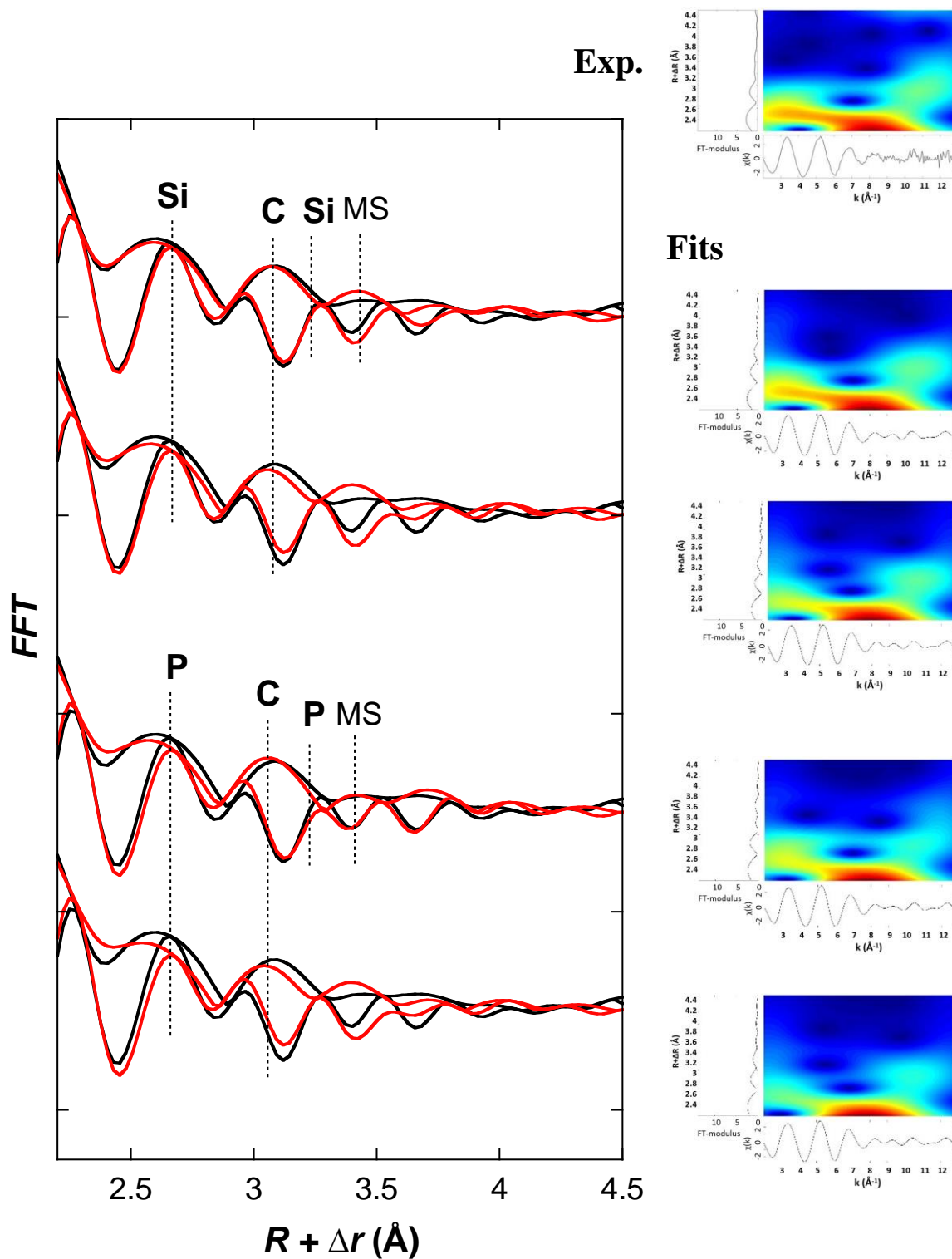


Figure S20. Comparison of the  $U$   $L_3$ -EXAFS shell-by-shell fitting results obtained when including Si or P atoms as second neighbors for the  $U$  atom absorber, for the top (0–1.5 cm) sediment sample of core NEG18-07. The  $k^3$ -weighted data are fitted in  $k$ -space over the 2–12.8  $\text{\AA}^{-1}$   $k$ -range. Fast-Fourier Transforms (FFT) and Continuous Cauchy wavelet Transforms (CCWT) of the experimental and fit curves are displayed in the 2.2–4.5  $\text{\AA}$   $R$ -range. Fitting parameters for the four fit solutions are reported in [Table S5](#) in the same top-to-bottom order.



Table S5. Comparison of the U L<sub>3</sub>-EXAFS shell-by-shell fitting results obtained when including Si or P atoms as second neighbors for the U atom absorber, for the top (0 – 1.5 cm) sediment sample of core NEG18-07. The k<sup>3</sup>-weighted data are fit in k-space over the 2–12.8 Å<sup>-1</sup> k-range. Fast-Fourier Transforms (FFT) and Continuous Cauchy wavelet Transforms (CCWT) of the experimental and fit curves are displayed in Figure S20. Uncertainties on the last digit of each fitting parameters is given under bracket, to 95% confidence, and fit quality is estimated by a reduced chi-squares ( $\chi^2_R$  and  $\chi^2_{FT_R}$ ) and a R-factor ( $R_f$  and  $R_{FTf}$ )(see text). Notes : (\*) fixed parameter ; ( - ) parameter linked to the free parameter reported above in the Table; MS : multiple-scattering. For this top-layer sediment sample, Si or P atoms cannot be statistically distinguished by EXAFS as second neighbor of U. The fit solution with Si is presented in the main text, for consistency with deep sediment layers and because of a slightly better visual match to the experimental data (Figure S20).

Fit solution	path	R (Å)	CN	$\sigma$ (Å)	$\Delta E_0$ (eV)	$\chi^2_R$	$\chi^2_{FT_R}$	$R_f$	$R_{FTf}$
Si Si* MS C	U – O	1.78*	0.26(6)	0.081(2)	-1.2(6)	3.5	2.1	0.2	0.016
	U – O	2.313(4)	4*	-	-				
	U – O	2.479(5)	4*	-	-				
	U – Si	3.118(7)	1.1(3)	-	-				
	U – Si	4.00*	1.0(8)	-	-				
	U – O – Si – O	4.00*	-	-	-				
	U – C	3.54(2)	2.4(7)	-	-				
Si C	U – O	1.78*	0.26(6)	0.081(2)	-1.3(6)	3.5	2.2	0.2	0.017
	U – O	2.313(4)	4*	-	-				
	U – O	2.479(5)	4*	-	-				
	U – Si	3.116(7)	1.1(3)	-	-				
	U – C	3.55(1)	2.6(6)	-	-				
P P MS C	U – O	1.78*	0.26(6)	0.082(2)	-1.6(6)	3.5	2.1	0.2	0.016
	U – O	2.310(7)	4*	-	-				
	U – O	2.476(8)	4*	-	-				
	U – P	3.084(8)	1.0(3)	-	-				
	U – P	3.90*	1.4(8)	-	-				
	U – O – P – O	3.90*	-	-	-				
	U – C	3.56(2)	2.0(7)	-	-				
P C	U – O	1.78*	0.26(6)	0.081(2)	-1.5(6)	3.5	2.3	0.2	0.018
	U – O	2.311(4)	4*	-	-				
	U – O	2.477(5)	4*	-	-				
	U – P	3.086(8)	1.0(3)	-	-				
	U – C	3.55(1)	2.4(6)	-	-				

## U and Si concentrations in pore waters

As shown in [Figure S21](#), anoxically-sampled pore waters from core NEG18-04 contain very high amounts of Si (18.3 to 26.3 mg/L), with the exception of the top sample right below the sediment-water interface ( $7.5 \pm 0.9$  mg/L) where diagenesis effects are not visible yet. We also note high dissolved U in the 2.6-4.3  $\mu\text{g/L}$  range, except for the top pore water at  $1.8 \pm 0.1$   $\mu\text{g/L}$ ). Analysis of dissolved P concentrations yielded poor results but roughly indicated that P is below 1.1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (equivalent orthophosphate concentration  $< 36$   $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). pH is circum neutral (6.9). We performed thermodynamic calculations with the PHREEQC code (Parkhurst and Appelo, 2013) and the thermodynamic database minteq.v4 in order to compare the stability of different U(IV) phases. On the basis of the (scarcely) available solubility constants, we concurrently tested the relative stability of crystalline coffinite ( $\text{U}^{\text{IV}}\text{SiO}_4$ ), uraninite ( $\text{U}^{\text{IV}}\text{O}_2$ ) and ningyoite ( $\text{CaU}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) in a first calculation, and amorphous coffinite and uraninite in a second modeling. In the latter case, we could not find any thermodynamic constant on amorphous U(IV) phosphates. Considering (i) the uncertainty on the values of thermodynamic constants, especially those of amorphous compounds, and (ii) the potential high difference between the observed polymeric coffinite-like phase on one hand, and model compounds for which we can find solubility constants on the other hand, thermodynamic calculations must be considered with great care and only give a global trend of chemical equilibria in the sediments.

We used the following solubility products ( $\log(K)$ ) with associated reactions:

- *Crystalline uraninite*:  $\text{UO}_2(\text{cr}) + 4\text{H}^+ = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$   $\log(K) = -4.8$  (Grenthe et al., 1992)
- *Crystalline coffinite*:  $\text{USiO}_4(\text{cr}) + 4\text{H}^+ = \text{U}^{4+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$   $\log(K) = -5.25$  (Szenknect et al., 2016)
- *Crystalline ningyoite*:  $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) = \text{U}^{4+} + \text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\log(K) = -53.9$  (Guillaumont and Mompean, 2003)
- *Amorphous uraninite*:  $\text{UO}_2(\text{am}) + 4\text{H}^+ = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$   $\log(K) = 1.5$  (Guillaumont and Mompean, 2003)
- *Amorphous coffinite*:  $\text{USiO}_4(\text{am}) + 4\text{H}^+ = \text{U}^{4+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$   $\log(K) = -1.5$   
(extrapolated from the free enthalpy of formation of amorphous coffinite from Guillaumont and Mompean (2003))

The calculations were run with average concentrations of Si (22.9  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), U (3.5  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) and the maximal P concentration of 1.1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (with high uncertainties). The pore waters were found to be oversaturated with respect to crystalline uraninite, ningyoite and coffinite, with saturation

indexes (SI) of 5.52, 3.63 and 3.32 respectively. Additionally, the waters appear to be at equilibrium with respect to amorphous coffinite (SI = -0.5) and uraninite (SI = 0.2). As discussed above, these results must be considered carefully. However, thermodynamic calculations globally tend to confirm that the formation of coffinite-like polymers may be favorable, in accordance with the observed U speciation in sediments as inferred from EXAFS data. The formation of (nano-) crystalline uraninite and ningyoite should be considered on the basis of thermodynamic equilibria, albeit with great caution for ningyoite because of poorly measured dissolved P concentrations. Their occurrence in the sediments cannot be ruled out but falls below the detection limit of EXAFS of 10-15 % of the bulk U speciation. We hypothesize that the abundance of solid-associated ligands – especially Si moieties – that bind with U(IV) under non-crystalline forms may inhibit the nucleation of thermodynamically-favored crystals such as  $\text{UO}_2$  or U(IV) phosphates.

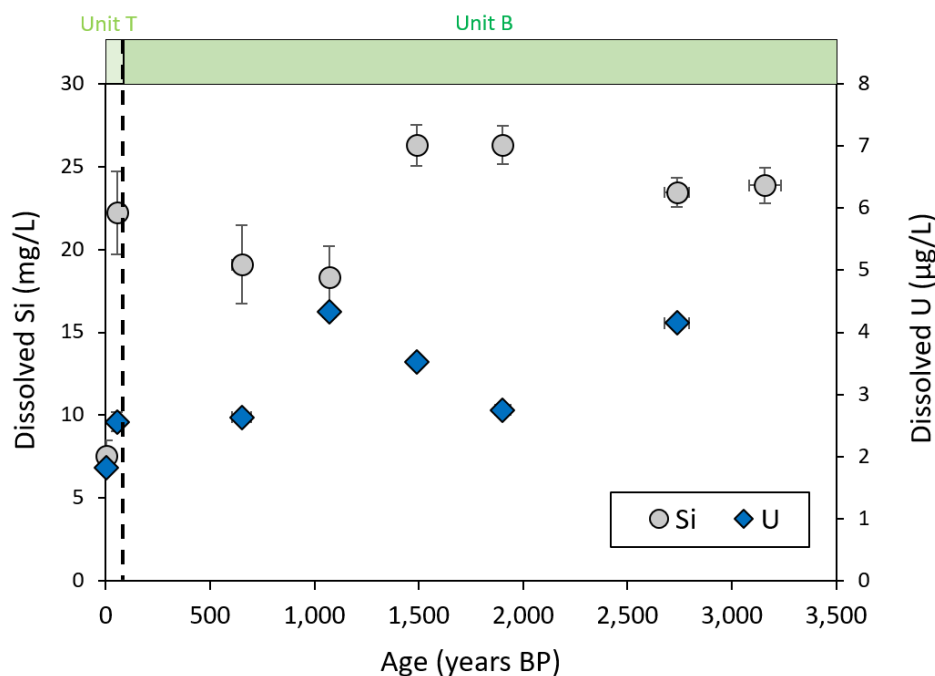
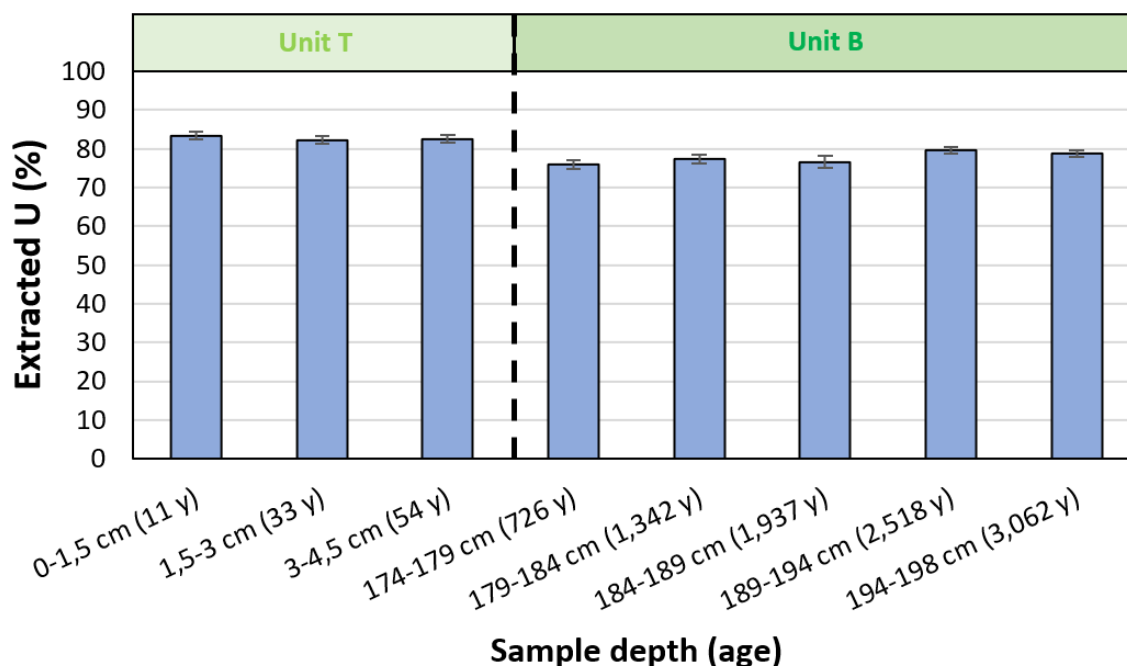


Figure S21 – Dissolved Si and U concentrations (mg/L and µg/L respectively) in anoxically-sampled pore waters from core NEG18-04.

## Determining non-crystalline and crystalline U fractions

Bicarbonate-extracted U fractions (% of total U) after 100 h on all samples are shown in [Figure S22](#). These fractions correspond to non-crystalline U species: non-crystalline U(IV)/U(VI) (Units T especially, and B) and poorly polymeric coffinite (Unit B). Overall, results from residual solid U are consistent with dissolved U in supernatants.



*Figure S22 – Non-crystalline U fractions (% of total U) extracted by 1 M bicarbonate after 100 h in samples from Units T and B of core NEG18-07.*

Following extractions, four corresponding U fractions were determined: non-crystalline U(VI), non-crystalline U(IV) (mononuclear/poorly polymeric), crystalline detrital U(IV) and highly polymeric/crystalline non-detrital U(IV), the latter corresponding to coffinite-like polymers and nano-crystals. For simplification, all detrital U (calculated from  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  ratios, see above) was considered as U(IV) as it originates from erosion of basement granites and is essentially present as trace amounts in zircons ( $\text{ZrSiO}_4$ ) and monazites ( $(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$ ) (as confirmed by SEM-EDX analyses ([Figure S7b](#))) where it occurs as U(IV). U(VI) was therefore considered as fully non-crystalline U(VI) and its proportion was determined by U  $L_3$ -edge XANES. Non-crystalline U(IV) was then calculated as the bicarbonate-extracted fraction after subtraction of the U(VI) content. Crystalline non-detrital U(IV) (corresponding to highly polymeric/nano-crystalline coffinite) was finally determined as the difference between residual (non-extractable) U and the detrital U fraction.

Respective fractions of non-crystalline U(VI) and U(IV), detrital U(IV) and highly polymeric/nano-crystalline coffinite are shown in [Figure S23](#). We observe a net increase in highly

polymeric/crystalline non-detrital fractions from  $14 \pm 4 \%$  (2SD) in top sediments to an average  $22 \pm 3 \%$  (2SD) in deep sediments. This finding tends to show either (i) that natural transformation of non-crystalline U(IV) to polymeric/nano-crystalline coffinite initiates already in the first centimeters of sediment, within a few years; or (ii) that a fraction of depositing U ( $\sim 14 \%$ ) is already resistant to bicarbonate extraction (i.e. highly polymeric or crystalline) but of non-detrital origin. The 8 % increase of residual U fractions in deep sediments is accompanied by the described change in bulk U speciation. In this case, this fraction therefore corresponds to highly polymeric/nano-crystalline coffinite.

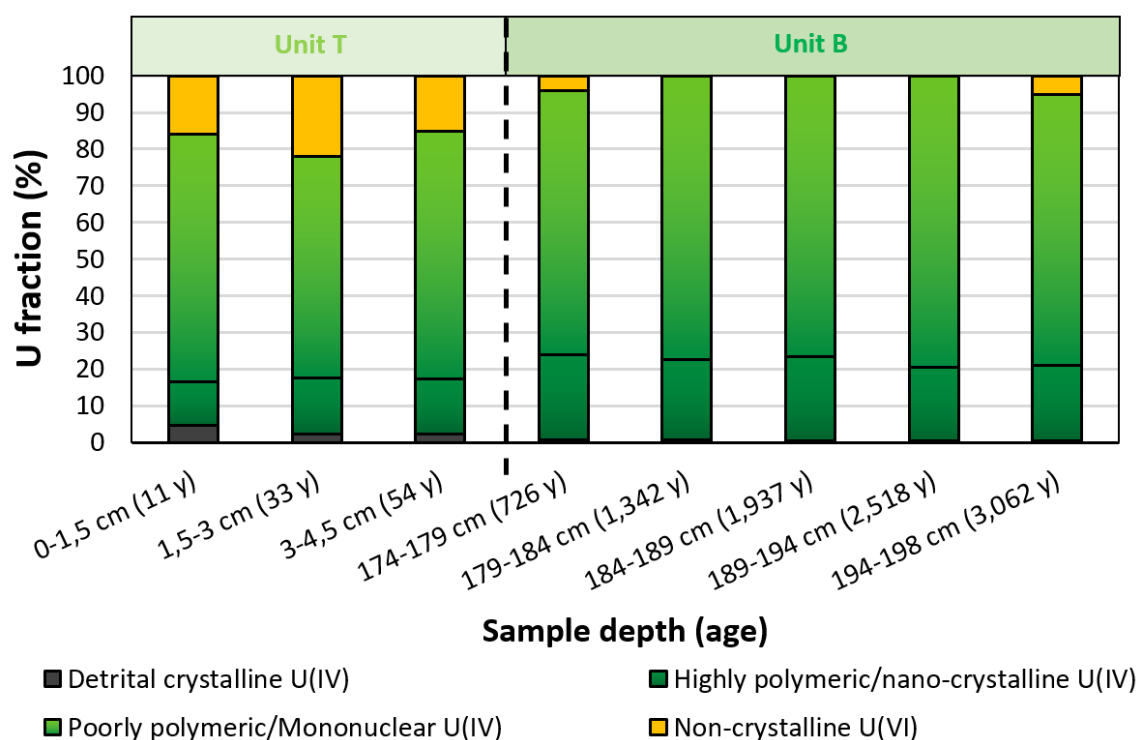


Figure S23 – Repartition of U species (% of total U) in samples from Units T and B of core NEG18-07 following 1 M bicarbonate extraction for 100 h. The delimitation between Poorly polymeric/Mononuclear and Highly Polymeric/Nano-crystalline U(IV) is operationally defined by the relative resistance to dissolution by bicarbonate. Uncertainties (2SD) are between 2 and 6 %, except for sample 1.5-3 cm (11 %).

Isotopic measurements ( $\delta^{238}\text{U}$  and  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ) were performed on four sampled supernatants as well as digested initial and residual solids from sample 179-184 cm from the bicarbonate extraction kinetics experiments (Figure S5). Isotopic signatures of extracted non-crystalline U shown in Figure S24 indicate that it is not significantly (within errors) fractionated/in disequilibrium with respect to bulk initial U. The only resolvable difference is a  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  disequilibrium between extracted U (average  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) = 1.142 \pm 0.004$ ) and the residual solid ( $1.116 \pm 0.012$ ). This difference can be explained by the low residual crystalline U (14 % of total U) that still contains detrital U (1.5 % of total U, i.e. 11 % of residual U) with a significantly lower  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  signature

( $\approx 0.946$ , average of background rocks), as confirmed by a simple mixing calculation. Overall, this demonstrates that recrystallization of U does not significantly fractionate U isotopes, or at most with a maximum fractionation factor on the order of – and opposite in direction to – extraction-induced fractionation. The latter is thought to be inferior to 0.2 ‰ as bicarbonate extraction of non-crystalline U(IV) consists of potential oxidation to U(VI) that does not fractionate U isotopes and desorption that only causes a slight fractionation ( $\leq 0.2$  ‰) if any (Andersen et al., 2017 and references therein).

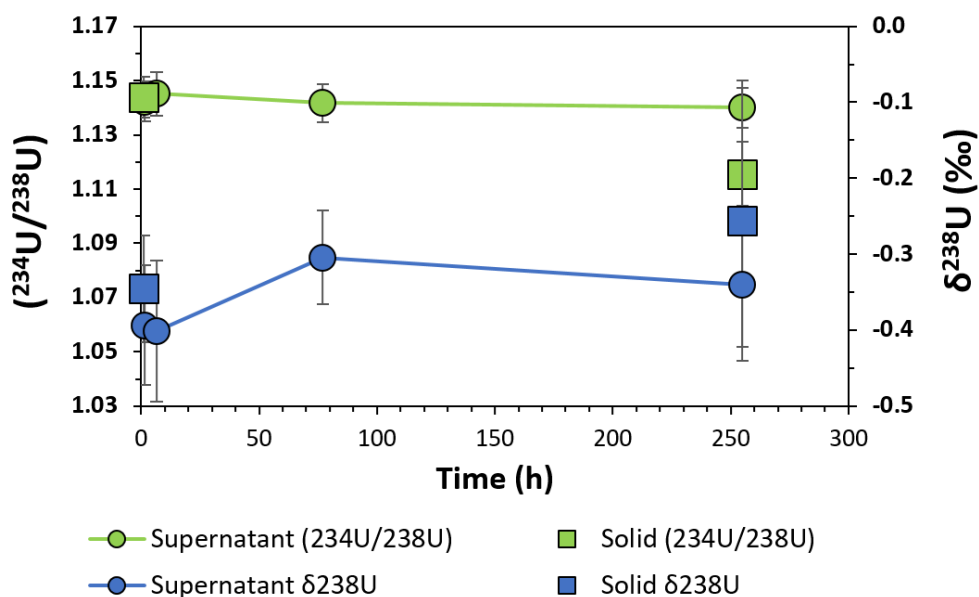


Figure S24 – Evolution over time of the isotopic signatures ( $\delta^{238}\text{U}$  and  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) of supernatants as well as initial and residual solids of sample NEG18-07 179-184 cm, during 1 M bicarbonate extraction.

# Dataset S1

## Surface waters

Description	Sample name	Filtrate	[U] (µg/L)	2SD (µg/L)	δ <sup>238</sup> U (‰)	2SD (‰)	( <sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U) 2SD	2SD	Fraction	[U] fraction (µg/L)	% U fraction
Lake inlet water	NEG19-ZH1-ES2	Bulk < 0.2 µm < 0.01 µm < 100 kDa < 1 kDa	2.55 2.55 1.66 1.17 0.04	0.10 0.10 0.06 0.04 0.00	-0.15 -0.22	0.05 0.08	1.132 1.139	0.007 0.009	0.2 µm < F 0.01 µm < F < 0.2 µm 100 kDa < F < 0.01 µm 1 kDa < F < 100 kDa F < 1 kDa	0.00 0.89 0.49 1.13 0.04	0 35 19 44 2
Lake outlet water	NEG19-EXU1	Bulk < 0.2 µm	2.26 2.01	0.09 0.08					0.2 µm < F F < 0.2 µm	0.25 2.01	11 89
Stream source NE of the lake	NEG19-PI1	Bulk 0.2 µm	12.6 13.2	0.48 0.86	-0.32	0.06	1.155	0.009	0.2 µm < F F < 0.2 µm	0.0 13.2	0 100

## Rocks from Lake Nègre catchment

Description	Sample	U (µg/g)	2SD (µg/g)	δ <sup>238</sup> U (‰)	2SD	( <sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U) 2SD	U/Th	2SD U/Th	Al (wt%)	2SD (wt%)	Fe (wt%)	2SD (wt%)	Mg (wt%)	2SD (wt%)	Ca (wt%)	2SD (wt%)	Na (wt%)	2SD (wt%)	K (wt%)	2SD (wt%)	Mn (µg/g)	2SD (µg/g)	P (µg/g)	2SD (µg/g)
Granite	NEG18-R1	3.1	0.1	-0.18	0.02	1.001	0.023	0.26	6.6	0.3	0.1	2.6	0.5	0.0	0.0	0.5	2.6	0.6	648.2	97.5	697.6	13.3		
Chloritized granite	NEG18-R2	4.6	0.2	-0.26	0.05	0.958	0.008	0.28	5.7	1.1	0.1	1.1	0.1	0.0	0.2	0.2	1.9	17.3	0.8	413.3	56.8	181.5	40.3	
Milonite	NEG18-R3	2.2	0.1	-0.33	0.11	0.979	0.006	0.15	5.9	1.5	0.1	0.1	0.4	0.0	0.2	0.0	2.4	14.1	0.8	263.5	44.5	343.7	13.8	
Dyke host granite	NEG18-R4 ENC	3.2	0.1	-0.39	0.14	1.093	0.018	0.32	4.5	0.5	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	1.9	12.4	1.3	68.5	15.2	580.8	54.6	
Dyke (lamprophyre)	NEG18-R4 FIL	5.7	0.2	-0.31	0.11	1.089	0.008	0.79	2.5	0.6	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	1.1	4.6	0.3	176.8	26.2	210.2	41.2	
Granite	NEG18-R5	2.6	0.1	-0.30	0.07	0.901	0.005	0.30	4.6	0.3	0.1	0.3	0.0	0.0	0.0	0.3	2.3	11.0	1.2	167.6	25.8	98.4	6.2	



**Lake Nègre sediments (core NEG18-07)**

**Trace elements**

Sample depth	Unit	As (µg/g)	2SD (µg/g)	Cd (µg/g)	2SD (µg/g)	Cs (µg/g)	2SD (µg/g)	Mo (µg/g)	2SD (µg/g)	Ni (µg/g)	2SD (µg/g)	Pb (µg/g)	2SD (µg/g)	<sup>232</sup> Th (µg/g)	2SD (µg/g)
0-1.5 cm	T	9.8	0.131	1.3	0.002	24.5	0.6	0.90	0.01	10.7	109.3	0.3	61.2	0.2	0.4
1.5-3 cm	T	4.6	0.067	0.7	0.001	12.5	0.3	0.43	0.01	4.8	53.8	0.0	30.5	0.1	0.2
3-4.5 cm	T	5.0	0.054	0.6	0.001	12.5	0.3	0.35	0.01	4.7	51.2	0.1	31.0	0.1	0.2
189-194 cm	B	3.5	0.092	0.0	0.002	5.4	0.3	0.87	0.01	4.9	34.1	0.1	13.6	0.1	0.1

**Radionuclides (Bq/kg) by gamma spectrometry**

Sample depth	Unit	<sup>226</sup> Ra ( <sup>214</sup> Pb + <sup>214</sup> Bi) SD	<sup>210</sup> Pb SD	<sup>137</sup> Cs SD	<sup>40</sup> K SD	<sup>210</sup> Pb <sub>ex</sub> SD
0-0.5 cm	T	401	6	41	4	34
0.5-1 cm	T	387	4	2337	3	783
1-1.5 cm	T	387	7	1965	4	767
1.5-2 cm	T	389	18	1528	12	844
2-2.5 cm	T	411	9	1488	6	696
3-3.5 cm	T	339	9	982	7	861
3.5-4 cm	T	429	11	867	8	900
4-4.5 cm	T	464	10	816	8	829
172-173 cm	B	124	8	553	<DL	341

**Pore waters (core NEG18-04)**

Sample	Depth (cm)	Unit	Age (years BP)	Δ age (years BP)	U (ppb)	2SD	Si (mg/L)	RSD (%)	Ca (mg/L)	RSD (%)	Fe (mg/L)	RSD (%)	Mg (mg/L)	RSD (%)	Mn (mg/L)	RSD (%)	<sup>232</sup> Th (ppb)	2SD
A2	0.5 T	5	5	5	1.8	0.1	7.5	0.9	10.8	10.8	2.8	4.5	4.0	20.9	4.5	0.4	4.0	4.0
A3	4.5 T	10	10	55	2.6	0.2	22.2	2.5	96.5	96.5	2.5	1.2	4.6	NA	-	0.9	3.5	3.5
B8	84.5 B	45	652	1072	4.3	0.0	19.1	2.4	43.5	43.5	2.4	21.5	1.7	7.2	4.4	2.3	0.9	0.9
B9	88.5 B	30	30	1489	4.3	0.0	18.3	1.9	49.4	49.4	2.7	6.0	2.5	22.3	4.4	1.8	1.3	1.3
B10	92.5 B	27	27	1902	3.5	0.0	26.3	1.2	46.7	46.7	2.7	0.6	7.9	66.2	3.4	0.4	3.9	3.9
B11	96.5 B	37	37	2737	2.7	0.0	26.3	1.2	46.3	46.3	2.4	0.5	3.6	65.7	2.0	0.4	2.3	2.3
B13	104.5 B	60	60	3159	4.1	0.0	23.5	0.9	34.0	34.0	1.9	4.5	3.2	21.3	4.6	0.5	4.3	4.3
B14	108.5 B	76	76				23.9	1.1	42.5	42.5	3.1	3.1	2.7	27.4	4.5	0.4	3.0	3.0

Sample	Depth (cm)	Unit	S (mg/L)	RSD (%)	P (mg/L)	RSD (%)	<sup>75</sup> As (ppb)	2SD	<sup>111</sup> Cd (ppb)	2SD	<sup>137</sup> Cs (ppb)	2SD	<sup>55</sup> Mo (ppb)	2SD	Pb (ppb)	2SD	<sup>232</sup> Th (ppb)	2SD
A2	0.5 T	0.55	0.1	0.55	2.32	0.10	0.000	0.04	0.00	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	1.03	0.02	<LQ	<LQ
A3	4.5 T	1.0	1.0	<LQ	2.29	0.27	0.000	0.05	0.00	0.36	0.01	0.00	0.00	0.01	1.48	0.04	<LQ	<LQ
B8	84.5 B	1.09	1.09	<LQ	NA	0.004	0.001	0.25	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.32	0.01	0.04	0.024	0.000
B9	88.5 B	0.5	0.5	<LQ	2.49	0.02	0.001	0.23	0.00	0.31	0.00	0.00	0.00	0.22	0.01	0.019	0.000	0.000
B10	92.5 B	0.4	0.4	<LQ	1.49	0.10	0.001	0.21	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.31	0.01	0.030	0.000	0.000
B11	96.5 B	0.5	0.5	<LQ	2.05	0.02	0.016	0.09	0.00	NA	-	0.20	0.01	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000
B13	104.5 B	0.4	0.4	0.73	0.84	0.02	0.006	0.13	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	1.08	0.02	0.024	0.000	0.000
B14	108.5 B	0.5	0.5	0.58	0.73	0.02	0.010	0.09	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.42	0.01	0.046	0.000	0.000

## Surface waters

Description	Sample name	Filterate	[U] ( $\mu\text{g/L}$ )	2SD ( $\mu\text{g/L}$ )	$\delta^{238}\text{U}$ (‰)	2SD (‰)	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ 2SD	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ 2SD	[U] fraction ( $\mu\text{g}/\%$ U fraction)	Fraction	[U] fraction ( $\mu\text{g}/\%$ U fraction)
		Bulk	2.55	0.10	-0.15	0.05	1.132	0.007	0.00	0.2 $\mu\text{m} < \text{F}$	0.00
		< 0.2 $\mu\text{m}$	2.55	0.10	-0.22	0.08	1.139	0.009	0.89	0.01 $\mu\text{m} < \text{F} < 0.2 \mu\text{m}$	35
Lake inlet water	NEG19-ZH1-ES2	< 0.01 $\mu\text{m}$	1.66	0.06					0.49	100 kDa < F < 0.01 $\mu\text{m}$	19
		< 100 kDa	1.17	0.04					1.13	1 kDa < F < 100 kDa	44
		< 1 kDa	0.04	0.00					0.04	F < 1 kDa	2
Lake outlet water	NEG19-EXU1	Bulk	2.26	0.09					0.25	0.2 $\mu\text{m} < \text{F}$	11
		< 0.2 $\mu\text{m}$	2.01	0.08					2.01	F < 0.2 $\mu\text{m}$	89
Stream source NE of the lake	NEG19-PI1	Bulk	12.6	0.48	-0.32	0.06	1.155	0.009	0.0	0.2 $\mu\text{m} < \text{F}$	0
		0.2 $\mu\text{m}$	13.2	0.86					13.2	F < 0.2 $\mu\text{m}$	100

## Rocks from Lake Nègre catchment

Description	Sample	U ( $\mu\text{g/g}$ )	2SD ( $\mu\text{g/g}$ )	$\delta^{238}\text{U}$ (‰)	2SD (‰)	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ 2SD	U/Th	2SD U/Th	Na (wt%)	2SD (wt%)	K (wt%)	2SD (wt%)	Mn ( $\mu\text{g/g}$ )	2SD ( $\mu\text{g/g}$ )	P ( $\mu\text{g/g}$ )	2SD ( $\mu\text{g/g}$ )
Granite	NEG18-R1	3.1	0.1	-0.18	0.02	1.001	0.023	0.26	0.0	2.6	0.0	14.1	0.6	648.2	97.5	697.6
Chloritized granite	NEG18-R2	4.6	0.2	-0.26	0.05	0.958	0.008	0.28	0.0	1.9	0.1	17.3	0.8	413.3	56.8	181.5
Milonite	NEG18-R3	2.2	0.1	-0.33	0.11	0.979	0.006	0.15	0.0	2.4	0.0	14.1	0.8	263.5	44.5	343.7
Dyke host granite	NEG18-R4-ENC	3.2	0.1	-0.39	0.14	1.093	0.018	0.32	0.0	1.9	0.0	12.4	1.3	68.5	15.2	580.8
Dyke (lamprophyre)	NEG18-R4-FIL	5.7	0.2	-0.31	0.11	1.089	0.008	0.79	0.0	1.1	0.0	4.6	0.3	176.8	26.2	210.2
Granite	NEG18-R5	2.6	0.1	-0.30	0.07	0.901	0.005	0.30	0.0	2.3	0.0	11.0	1.2	167.6	25.8	98.4
Granite	NEG18-R1	6.6	0.1	2.6	0.3	0.5	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	648.2	97.5	697.6
Chloritized granite	NEG18-R2	5.7	0.1	1.1	0.1	0.1	0.0	0.2	0.0	1.9	0.1	17.3	0.8	413.3	56.8	181.5
Milonite	NEG18-R3	5.9	0.1	1.5	0.1	0.4	0.0	0.2	0.0	2.4	0.0	14.1	0.8	263.5	44.5	343.7
Dyke host granite	NEG18-R4-ENC	4.5	0.1	0.5	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	1.9	0.0	12.4	1.3	68.5	15.2	580.8
Dyke (lamprophyre)	NEG18-R4-FIL	2.5	0.1	0.6	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	1.1	0.0	4.6	0.3	176.8	26.2	210.2
Granite	NEG18-R5	4.6	0.1	0.3	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	2.3	0.0	11.0	1.2	167.6	25.8	98.4

### III - C. Données additionnelles de spectroscopie d'absorption des rayons X

Quelques données supplémentaires d'absorption X (XAS) sur des sédiments du lac Nègre sont présentées ici afin de compléter l'étude parue dans *PNAS*. Ces spectres n'ont pas été publiés dans l'article soit parce qu'ils ont été acquis après la publication (sections III – C.1 et C.2), soit parce qu'ils n'ont pas été jugés pertinents pour l'article (III – C.3).

#### III - C.1. Sédiment ancien oxydé à l'air libre

Un échantillon de sédiment de la carotte NEG18-06, ouverte et stockée à l'air libre pendant 16 mois, a été analysé par XAS au seuil  $L_3$  de U (un spectre) afin d'évaluer la transformation des phases porteuses de U en termes d'état d'oxydation et de spéciation. Cet échantillon a été prélevé à une profondeur de 125 cm sur le segment B de la carotte 06, soit une profondeur totale de 210.5 cm et un âge de  $8137 \pm 78$  ans. Il contient  $1026 \pm 39$   $\mu\text{g/g}$  d'uranium et a une composition isotopique similaire aux échantillons de la carotte NEG18-07 (voir Chapitre IV). Ainsi, il est raisonnable de penser que la spéciation de U y a évolué de la même manière que les sédiments de la carotte NEG18-07, voire de façon plus poussée vu son âge. Il est donc supposé que cet échantillon NEG18-06B 125 cm contenait avant séchage de l'uranium réduit (environ 100 % U(IV)) sous forme de polymères U-Si avec une structure proche de la coffinite.

Le spectre XANES de cet échantillon a été *fitté* par combinaison linéaire (LC-LS) de la même façon que les sédiments de la carotte NEG18-07, avec la torbernite comme référence de U(VI) et le sédiment NEG18-07 184-189 cm comme référence de U(IV). La torbernite ne donnant pas un *fit* optimal, une autre référence a été utilisée, à savoir un complexe tricarbonaté de U(VI) dont le spectre a été acquis sur la ligne P64 de DESY (voir la section de Méthodes II – B.5 et le Chapitre V). Les deux *fits*, bien qu'imparfaits, fournissent un état d'oxydation de U identique :  $83 \pm 7$  % et  $84 \pm 5$  % de U(VI) respectivement (Figure III-1). Ces résultats montrent qu'une grande partie de l'uranium est sensible à la ré-oxydation. Une fraction d'environ 16 % de U total semble néanmoins résistante à l'oxydation, et pourrait correspondre à des polymères U-Si voire des nano-coffinites suffisamment cristallisées pour rester stables en présence d'oxygène. Il ne peut néanmoins pas être exclu que la cinétique d'oxydation soit limitée par la vitesse de pénétration de l'oxygène dans le sédiment humide ; selon cette hypothèse, la fraction de U réduit résiduelle aurait été protégée de l'oxydation par un apport limité en  $\text{O}_2$  et non par résistance à l'oxydation.

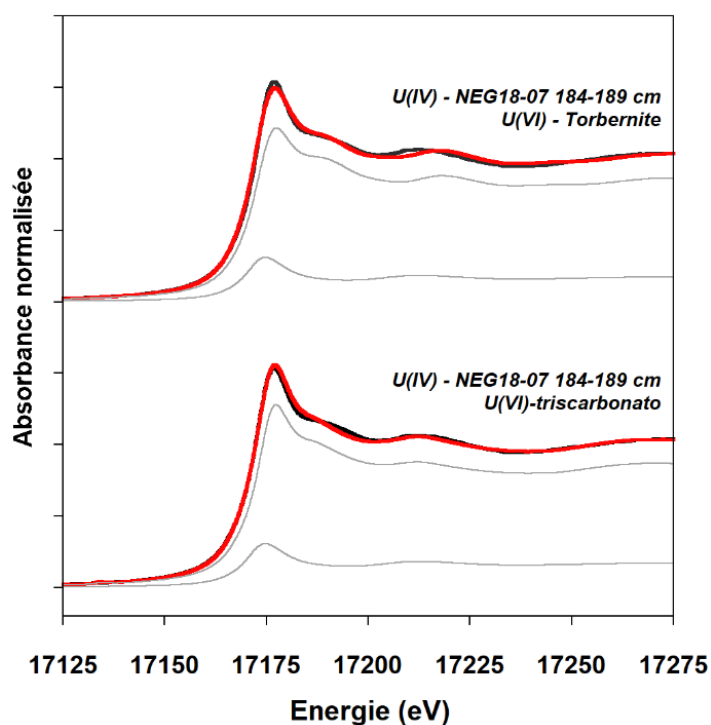


Figure III-1 – Fits par combinaison linéaire du spectre XANES d'un échantillon de sédiment de la carotte NEG18-06B (125 cm) séché à l'air libre. Des spectres d'un sédiment réduit (NEG18-07 184-189 cm) et de torbernite (haut) ou de complexe tricarbonaté de U(VI) (bas) ont été utilisés comme références de U(IV) et U(VI) respectivement. La courbe expérimentale est représentée en noir, le fit en rouge, et les composantes pondérées de U(IV) et U(VI) en gris.

Afin d'évaluer l'évolution de la spéciation de U lors du séchage à l'air, le spectre EXAFS de l'échantillon NEG18-06B 125 cm a été comparé à celui du sédiment le plus ancien de la carotte NEG18-07 (194-198 cm,  $3062 \pm 242$  ans), acquis lors du même temps de faisceau (Figure III-2). Les ondulations des spectres EXAFS diffèrent beaucoup, ce qui s'explique aisément par la différence d'état d'oxydation. Cette différence de redox est également visible dans les pics des premiers voisins O sur les transformées de Fourier (O axiaux de U(VI) à  $1.78 \text{ \AA}$  pour l'échantillon NEG18-06B 125 cm). Au niveau des seconds voisins, la différence la plus notable est la forte atténuation du pic à  $2.7 \text{ \AA}$  ( $R+\Delta R$ ), correspondant aux voisins Si à  $3.13 \text{ \AA}$  en coordination bidentate. Cela signifie qu'une proportion importante des polymères U-Si s'est transformée lors du séchage. On observe également l'apparition d'un pic marqué à  $3.6 \text{ \AA}$  ( $R+\Delta R$ ), qui pourrait correspondre à des voisins Si vers  $3.8 \text{ \AA}$ , voire à des voisins U à une distance similaire, du même ordre que dans la structure cristalline de la coffinite (voir le Tableau 1 de l'article plus haut).

Ces observations sont cohérentes avec les résultats des extractions au bicarbonate sur les sédiments de NEG18-07 (Figures 3 et S23 de l'article plus haut) qui montrent qu'une grande partie des polymères U-Si est facilement remobilisable. Ces phases non-cristallines seraient donc tout autant sensibles à l'oxydation. Une fraction (de l'ordre de 15 à 20 % de U total) serait néanmoins suffisamment cristallisée pour résister à l'oxydation et à la dissolution par les ions bicarbonate.

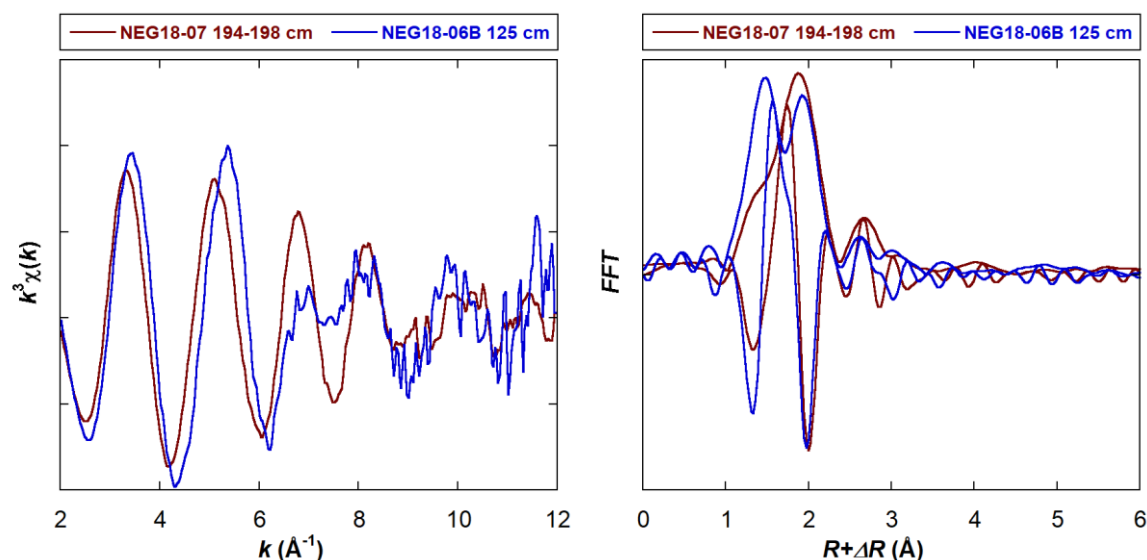


Figure III-2 – Comparaison des spectres EXAFS (gauche) et de leurs transformées de Fourier rapides (FFT, droite) acquis sur un sédiment ancien conservé en anoxie (NEG18-07 194-198 cm, rouge bordeaux) et un sédiment ancien séché à l'air (NEG18-06B 125 cm, bleu).

### III - C.2. Résidu d'extraction au bicarbonate d'un échantillon de sédiment

Un spectre XAS au seuil  $L_3$  de U a également été obtenu pour le résidu solide après extraction au bicarbonate 1 M de l'échantillon de sédiment NEG18-07 184-189 cm, contenant  $141 \pm 5 \mu\text{g/g}$  U. L'état d'oxydation de cet échantillon a été évalué par combinaison linéaire du spectre XANES avec les spectres du complexe tricarbonaté de U(VI) et du sédiment originel NEG18-07 184-189 cm, comme références de U(VI) et U(IV) respectivement. Après extraction au bicarbonate du sédiment contenant 100 % de U(IV) (par définition, s'agissant de la référence de U(IV)), les phases résiduelles de U montrent un état d'oxydation moyen de  $86 \pm 5$  % U(IV) (Figure III-3). Ceci montre soit que l'extraction est partiellement oxydante, soit que le sédiment originel contenait déjà une faible proportion de U(VI) cristallin non détectable par la spectroscopie XANES. Cette dernière hypothèse est tout à fait envisageable dans la mesure où les 14 % de U(VI) dans le résidu après extraction correspondent à seulement 3 % de tout U initial ( $603 \pm 23 \mu\text{g/g}$ ).

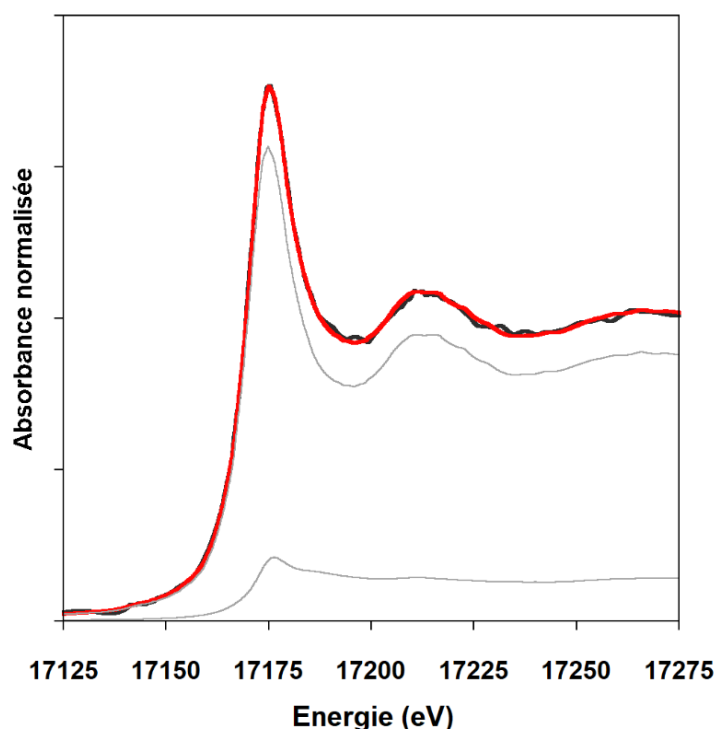


Figure III-3 – Fit par combinaison linéaire du spectre XANES du résidu d'extraction au bicarbonate 1 M d'un échantillon de sédiment de la carotte NEG18-07 (184-189 cm). Des spectres d'un sédiment réduit (NEG18-07 184-189 cm) et de complexe tricarbonaté de U(VI) ont été utilisés comme références de U(IV) et U(VI) respectivement. La courbe expérimentale est représentée en noir, le fit en rouge, et les composantes pondérées de U(IV) et U(VI) en gris.

A cause de la faible concentration en U et du temps limité d'acquisition, le spectre EXAFS du résidu après extraction est très bruité et exploitable seulement jusqu'à  $k = 7$  (Figure III-4). L'interprétation de la spéciation de ce résidu est par ailleurs compliquée par la possibilité que U résiduel soit incorporé pour tout ou partie dans des grains de carbonate de calcium néo-précipités, comme observé dans les sols de la zone humide (voir Chapitre V, section V - C). Quoiqu'il en soit, la comparaison des transformées de Fourier (FFT) du résidu et du sédiment originel montre une forme similaire au premier ordre. On remarque toutefois dans le résidu une forte augmentation de la contribution des seconds voisins vers  $2.8 \text{ \AA}$  ( $R+\Delta R$ ) qui correspondent dans le sédiment originel à des voisins Si bidentates à  $3.15 \text{ \AA}$  (voir le Tableau S4 de l'article plus haut). En supposant que la contribution du carbonate de calcium néoformé à la spéciation de U résiduel est mineure, cette spéciation semble cohérente avec les conclusions de l'article ci-dessus, selon lesquelles les phases résistantes à la dissolution par les ions bicarbonates sont des phases nanocristallines de coffinite ou des phases de U-Si amorphes dont la polymérisation est suffisamment avancée.

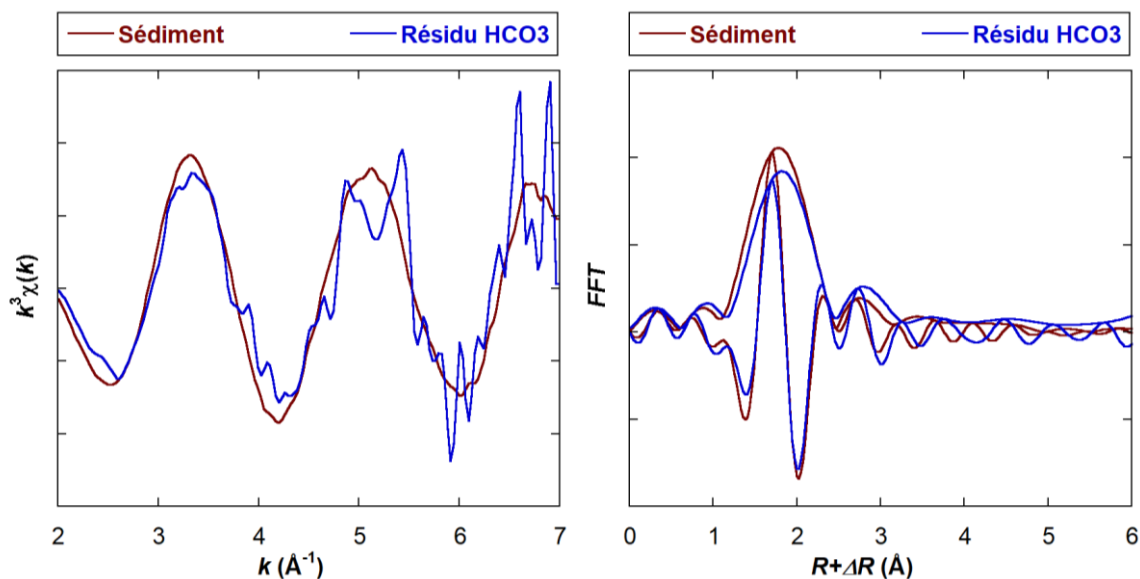


Figure III-4 – Comparaison des spectres EXAFS (gauche) et de leurs transformées de Fourier rapides (FFT, droite) entre  $k = 2$  et  $7 \text{ \AA}^{-1}$  acquis sur le sédiment NEG18-07 184-189 cm (rouge bordeaux) et son résidu après extraction au bicarbonate 1M (bleu).

### III - C.3. État d'oxydation et spéciation du fer dans les sédiments du lac

Des données de XAS acquises au seuil  $K$  de Fe sur quatre échantillons de la carotte NEG18-07 (0-1.5, 3-4.5, 174-179 et 194-198 cm) permettent de dresser un aperçu de l'état d'oxydation et de la spéciation du fer dans les sédiments. Les sédiments récents (unité  $T$ ) contiennent légèrement plus de Fe que les sédiments anciens de l'unité  $B$  (3.3 wt% contre 2.6 à 3.0 wt%). Les spectres XANES des échantillons mais aussi de références de minéraux porteurs de Fe ont été analysés par combinaison linéaire de spectres de composés de talc de synthèse contenant Fe(II) ou Fe(III) (Stetten et al., 2018b). Les spectres EXAFS ont été traités de façon comparable, par combinaison linéaire de 5 composés de référence : du triphosphate de Fe(II), de la chlorite, de l'illite, de la goéthite et de la pyrite (pour l'échantillon 194-198 cm seulement). Ces composés variés, choisis après des essais sur un large jeu de références, permettent de prendre en compte la diversité des phases porteuses de Fe dans les sédiments du lac.

Les proportions de Fe(II)-Fe(III) issues du XANES sont quasiment identiques à celles obtenues à partir des *fits* EXAFS prenant en compte le redox des références (Tableau III-1, Figure III-5). Les sédiments récents contiennent plus de Fe(II) (environ 60 %) que les sédiments profonds (environ 45 %). Une part importante de Fe est associée à la matière organique, représentée par le triphosphate de Fe(II) (35-41 % de Fe total), et aux argiles (illite, 27-38 % de Fe). Les principales différences entre les sédiments des unités  $T$  et  $B$  sont exprimées par de plus fortes teneurs en phyllosilicates (de type chlorite, potentiellement issue de l'altération des micas du granite environnant) dans les



sédiments récents, la présence d'(oxyhydrox)oxydes de fer (goethite) en profondeur et d'un peu de pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) dans le sédiment le plus profond, comme observé au MEB (Figure S8 de l'article plus haut).

La différence d'état d'oxydation du Fe est étonnante dans la mesure où les sédiments profonds ont été affectés par la diagenèse précoce lors de laquelle le fer est progressivement réduit (Stetten et al., 2018b), comme en attestent ici les fortes concentrations en Fe(II) dissous dans les eaux porales sus-jacentes (Figure II-9). Ce constat paradoxal peut s'expliquer par la différence de spéciation du fer, qui s'exprime principalement par de plus fortes teneurs en phyllosilicates de type chlorite dans les sédiments récents. Cette observation est cohérente avec les résultats du Chapitre IV qui montrent une augmentation des apports sédimentaires détritiques de matériel altéré sur les derniers milliers d'années. Dans ce cadre, une variation de la nature et de la taille de grains des minéraux porteurs de Fe accumulés dans les sédiments au cours du temps permet d'expliquer de façon plausible les données XAS au seuil *K* de Fe. La persistance de fortes quantités de Fe(III) dans les sédiments profonds serait ainsi due à la présence de gros grains porteurs de Fe(III) dont le cœur est difficilement réductible, par exemple des (oxyhydrox)oxydes de fer. A l'inverse, les minéraux ferriques apportés par l'érosion au cours des dernières décennies (unité *T*) seraient déjà plus altérés et par conséquent plus réductibles.

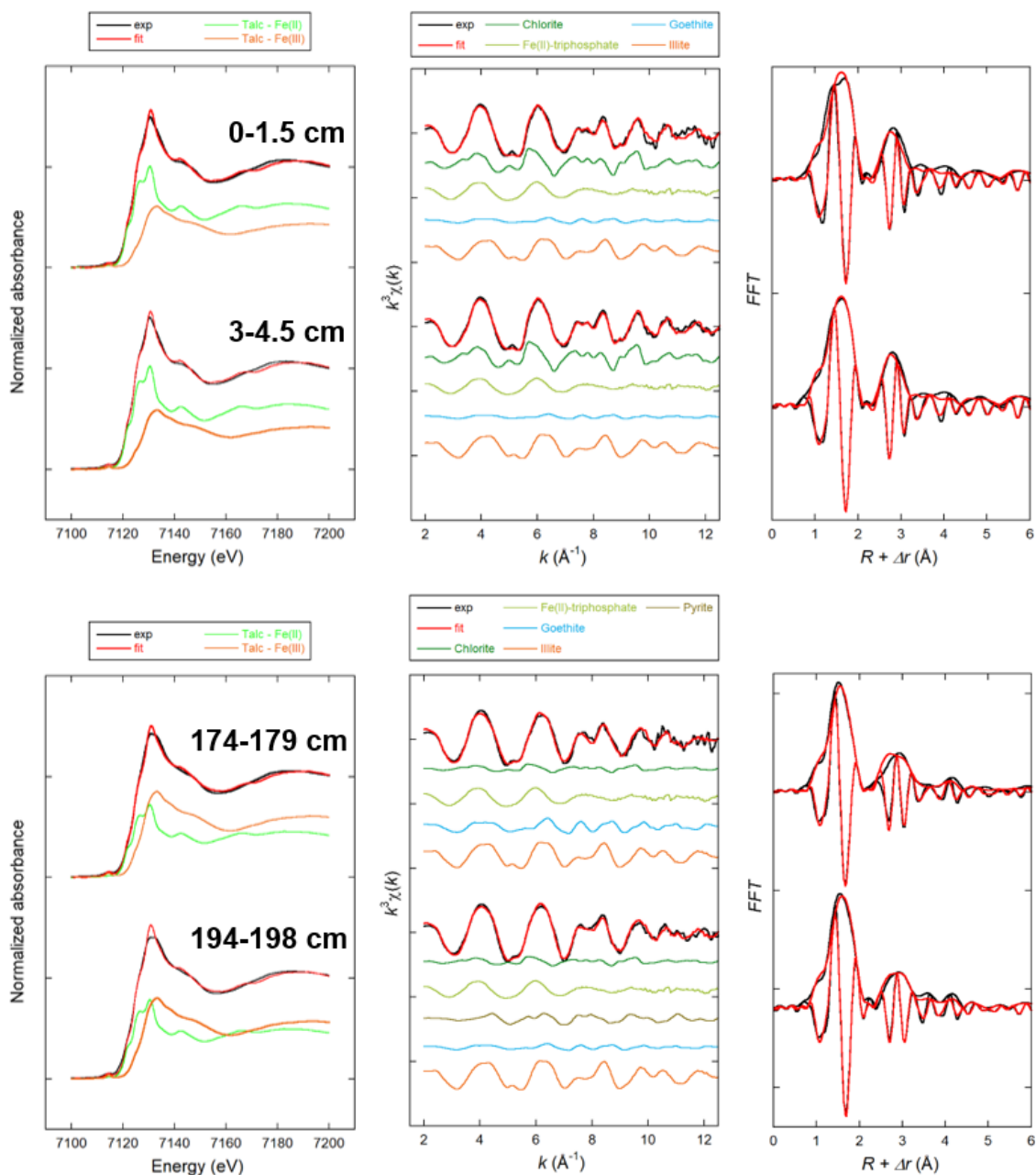


Figure III-5 – Fits par combinaison linéaire (LC-LS) des spectres XANES (gauche) et EXAFS (milieu) au seuil K du fer de sédiments du lac Nègre (carotte NEG18-07, unités T (haut) et B (bas)). Les Transformées de Fourier rapides (FFT) des spectres EXAFS sont représentées à droite. Les profondeurs des échantillons de sédiments sont indiquées à gauche. Les résultats des fits sont détaillés dans le [Tableau III-1](#). Les courbes expérimentales et de fit sont représentées respectivement en noir et en rouge. Les contributions des composantes de fit (spectres de références) sont représentées par des courbes de couleur : pour le XANES, le talc-Fe(II) (vert) et le talc-Fe(III) (orange) ; pour l'EXAFS, la chlorite (vert foncé), le triphosphate de Fe(II) (vert clair), la pyrite (marron), la goethite (bleu) et l'illite (orange).

Tableau III-1 – Résultats des fits par combinaison linéaire (LC-LS) des spectres XANES (haut) et EXAFS (bas) au seuil K du fer de sédiments du lac Nègre (carotte NEG18-07). Les proportions de Fe(II) et Fe(III) des références utilisées en EXAFS (fittées avec le Talc Fe(II) et Fe(III)) sont également indiquées. La contribution respective (en % du Fe total) de chaque référence est indiquée avec l'incertitude associée ( $3\sigma$ , niveau de confiance 98 %) entre parenthèses. La pyrite (\*), non fittée en XANES, est considérée comme 100 % Fe(II). Le pourcentage de Fe(II) correspond à la somme des contributions de Fe(II) pondérées de chacune des 5 références. La qualité du fit est estimée avec un R-factor ( $R_f$ ) et un chi-deux réduit ( $\chi^2_R$ ).

<b>XANES</b>		Talc - Fe(II)	Talc - Fe(III)	$R_f$ $\times 10^4$	$\chi^2_R$ $\times 10^2$			
	0-1.5 cm	59(8)	41(8)	4.7	3.6			
Sédiments	3-4.5 cm	60(8)	40(8)	4.5	3.4			
NEG18-07	174-179 cm	42(8)	58(8)	4.7	3.6			
	194-198 cm	46(8)	54(8)	6.5	5.0			
	Fe(II)- triphosphate	71(24)	29(24)	39	29			
Références	Chlorite	100(26)	0(26)	22	18			
EXAFS	Pyrite*	100	0	-	-			
	Illite	11(14)	89(14)	14	10			
	Goethite	9(11)	91(11)	8.4	6.3			
<b>EXAFS</b>								
<i>Sédiments</i>	<i>Fe(II)- triphosphate</i>	<i>Chlorite</i>	<i>Pyrite</i>	<i>Illite</i>	<i>Goethite</i>	<i>%Fe(II)</i>	$R_f$	$\chi^2_R$
<i>NEG18-07</i>							$\times 10^2$	
<i>0-1.5 cm</i>	<i>40(39)</i>	<i>27(17)</i>	<i>-</i>	<i>27(15)</i>	<i>6(0)</i>	<i>58</i>	<i>4.9</i>	<i>3.2</i>
<i>3-4.5 cm</i>	<i>35(49)</i>	<i>29(0)</i>	<i>-</i>	<i>31(22)</i>	<i>5(20)</i>	<i>57</i>	<i>2.5</i>	<i>5.1</i>
<i>174-179 cm</i>	<i>41(26)</i>	<i>8(12)</i>	<i>-</i>	<i>34(0)</i>	<i>17(11)</i>	<i>42</i>	<i>5.0</i>	<i>1.4</i>
<i>194-198 cm</i>	<i>38(56)</i>	<i>9(25)</i>	<i>8(9)</i>	<i>38(23)</i>	<i>7(0)</i>	<i>47</i>	<i>2.9</i>	<i>6.6</i>

## **Chapitre IV**

### **Variations des flux d'uranium vers le lac Nègre au cours de l'Holocène**



*Photo page précédente : P. Blanchart (IRSN)*

## Chapitre IV - Variations des flux d'uranium vers le lac Nègre au cours de l'Holocène

### IV - A. Intérêt et résumé de l'étude

L'étude de la spéciation de l'uranium dans les sédiments du lac Nègre nécessitait – comme détaillé précédemment – la conservation des sédiments en conditions anoxiques, ce qui a été réalisé sur la carotte NEG18-07 de l'étude du Chapitre III, dont les sédiments les plus profonds remontent à 3300 ans. D'autres carottes n'ont pu être préservées de cette façon et ont été ouvertes à l'air libre, comme c'est le cas de la carotte NEG18-06. Or, l'épaisseur aléatoire des sédiments perturbés résultant des explosions réalisées au nord du lac (unité S), moins grande dans la carotte 06 (150.5 cm) que dans la carotte 07 (170.8 cm) a pour conséquence que cette carotte 06 remonte plus loin dans le temps, jusqu'à 9200 ans environ, sans pouvoir pour autant être analysée pour la spéciation de U.

Ce constat a néanmoins créé l'opportunité de réaliser une étude complémentaire parue dans la revue *Science of the Total Environment* en avril 2021. Cette étude paléo-environnementale détaille l'évolution au cours de la majeure partie de l'Holocène de la nature et de l'intensité des apports sédimentaires au lac Nègre. Elle repose entre autres outils sur l'utilisation de profils chimiques à haute résolution (1 mm) des sédiments réalisés à l'aide du core-scanner XRF (Avaatech) du laboratoire EDYTEM (voir la section II – B.2.i). Dans un premier temps, il est montré que les apports en minéraux détritiques, sensibles aux variations climatiques des derniers milliers d'années, ont particulièrement augmenté depuis 4200 ans, en accord avec plusieurs études paléo-environnementales de la région méditerranéenne. Par la suite, les apports en matière organique (MO) sont analysés pour déterminer les contributions relatives de la MO terrigène issue de l'érosion des sols du bassin versant et de la MO « autochtone » issue de la production primaire d'algues et macrophytes dans la colonne d'eau du lac. Des marqueurs chimiques des sources de MO (rapports Br/COT et C/N) permettent de démontrer que les flux de MO au lac ont été dominés au cours de l'Holocène par la MO terrigène, jusqu'à il y a 2400 ans, date à partir de laquelle MO terrigène et autochtone ont contribué de façon équivalente à la MO sédimentaire. Les conclusions tirées de ces analyses permettent d'interpréter les variations des flux d'uranium vers les sédiments du lac, qui sont très bien corrélés aux flux de MO terrigène depuis 7000 ans. Il en est déduit que U est d'abord piégé par la matière organique des sols du bassin versant, avant d'être transporté vers le lac suite à l'érosion physique des sols. La persistance de ce mode d'accumulation de l'uranium est renforcée par l'observation dans les sédiments de rapports isotopiques de U ( $\delta^{238}\text{U}$  et  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ) constants sur cette période.

Ce chapitre permet d'élargir l'intervalle temporel d'étude de la mobilité de l'uranium dans le bassin versant du lac Nègre, sous un angle plus géochimique que minéralogique, et ajoute ainsi une autre dimension à ce travail de thèse, complémentaire du Chapitre III.

De façon anecdotique, quelques analyses supplémentaires de la matière organique sédimentaire ont été réalisées après publication de l'article et sont présentées à la fin de celui-ci en section IV – C.



## IV - B. Article

# Climate-driven fluxes of organic-bound uranium to an alpine lake over the Holocene

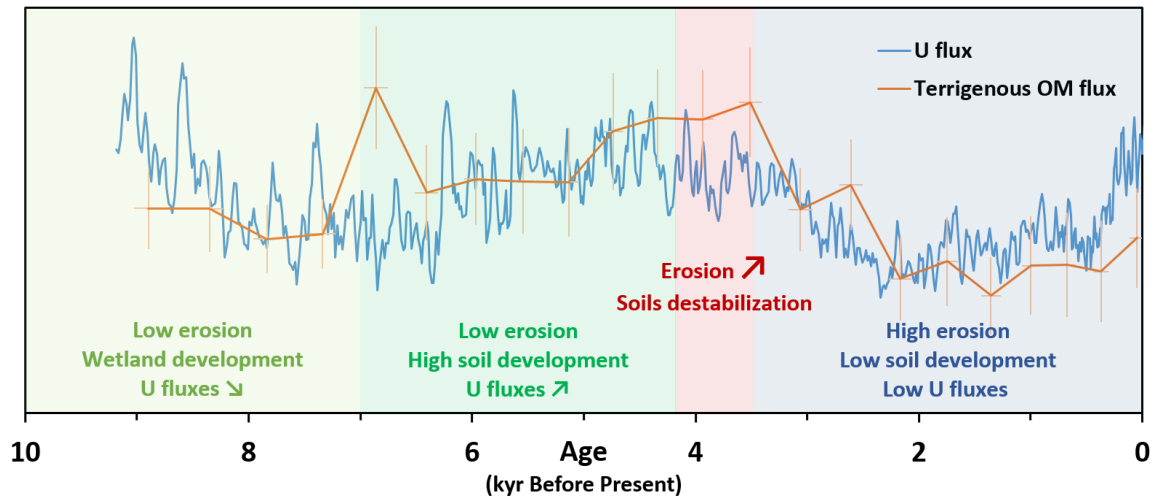
Pierre Lefebvre<sup>\*a</sup>, Pierre Sabatier<sup>b</sup>, Arnaud Mangeret<sup>c</sup>, Alkiviadis Gourgiotis<sup>c</sup>, Pierre Le Pape<sup>a</sup>, Anne-Lise Develle<sup>b</sup>, Pascale Louvat<sup>d</sup>, Olivier Diez<sup>c</sup>, Jean-Louis Reyss<sup>b</sup>, Jérôme Gaillardet<sup>d</sup>, Charlotte Cazala<sup>c</sup>, Guillaume Morin<sup>a</sup>

- a. Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 Sorbonne Université-CNRS-MNHN-IRD, Paris, France
- b. Université Grenoble Alpes-Université Savoie Mont Blanc-CNRS-EDYTEM, UMR 5204, Le Bourget-Du-Lac, France
- c. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV SEDRE, Fontenay-aux-Roses, France
- d. Université de Paris-Institut de Physique du Globe de Paris-CNRS, UMR 7154, Paris, France

\*Corresponding author: Pierre Lefebvre, [pierre.lefebvre@sorbonne-universite.fr](mailto:pierre.lefebvre@sorbonne-universite.fr)

Article published on April 1<sup>st</sup>, 2021 in

*Science of the Total Environment*



## HIGHLIGHTS

1. Weathering and erosion dynamics show major changes at 4.2 kyr BP
2. Terrigenous vs. autochthonous OM inputs are driven by Holocene climatic variations
3. U binding to terrigenous organic matter controlled U sedimentation over 9.2 kyr
4. Lake bottom water oxygenation did not influence U fluxes to the sediments

## **ABSTRACT**

Uranium (U) isotopic signatures and concentration in sediments are widely used as paleo-redox proxies, as the behavior of U is often controlled by bottom water oxygenation. Here, we investigated the processes controlling U accumulation in the sediments of Lake Nègre (Mediterranean Alps, South-East France) over the past 9200 years. Exceptionally high natural U concentrations (350-1250  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) allowed the measurement of U along with other elements by high-resolution X-Ray Fluorescence core-scanning. Weathering and erosion proxies (Ti content, Zr/Al and K/Ti ratios) indicate that sedimentary inputs were controlled by Holocene climatic variations. After a period of low erosion during the Holocene Climatic Optimum, a major regime shift was recorded at 4.2 kyr BP when terrigenous fluxes consistently increased until present with high sensitivity to centennial-scale climatic events. Sedimentary organic matter (OM) inputs were dominated by terrigenous OM from the catchment soils until 2.4 kyr BP, as attested by carbon to nitrogen (C/N) and bromine to organic carbon (Br/TOC) ratios. From 2.4 kyr BP to present, lake primary production and soils equally contributed to sedimentary OM. Uranium fluxes to the sediments were well correlated to terrigenous OM fluxes from 7 kyr BP to present, showing that U supply to the lake was controlled by U scavenging in the soils of the watershed followed by transport of U bound to detrital organic particles. Higher U/OM ratios before 7 kyr BP likely reflect the development of the upstream wetland. The fluctuations of U sedimentary inputs appear to be independent of bottom water oxygenation, as estimated from constant Fe/Mn ratios and  $\delta^{238}\text{U}$  isotopic signatures, and rather controlled by the production, erosion and sedimentation of terrigenous OM. This finding confirms that the use of U (and potentially other metals with high affinity to OM) concentrations alone should be used with caution for paleo-redox reconstructions.

## **KEYWORDS**

Lake watershed; XRF core-scanning; Terrigenous fluxes; Organic matter; Uranium cycle.

## 1 Introduction

Uranium (U) is a redox-sensitive element, very soluble in oxic conditions and poorly soluble when reduced (Langmuir, 1978; Maher et al., 2013), which accumulation and isotopic composition in sediments have been widely used in paleo-redox studies to reconstruct past changes in bottom ocean water oxygenation (e.g., Lau et al., 2019; Tribovillard et al., 2006). In comparison to marine settings, the uranium content of lake sediments is less documented and records more local variations in water oxygenation or U inputs from lake watersheds. Hence, most studies on lacustrine systems have focused on present-day processes of U accumulation at the sediment-water interface in pristine (Chappaz et al., 2010; Och et al., 2016) and U mining-impacted lakes (Dang et al., 2018a; Stetten et al., 2018b; Wang et al., 2019). Only a few studies have investigated the U distribution in lake sediments over long time scales as a tracer of paleo-environmental conditions (Edgington et al., 1996; Goldberg et al., 2010; Whitlock et al., 2012; Yang et al., 2015). U inputs to lakes could be related to past climate variations, as shown for Lake Baikal with higher U fluxes during interglacial than glacial periods (Edgington et al., 1996; Goldberg et al., 2010). Fluctuations in U inputs to the oxic waters of this lake were attributed to regional-scale hydrological variations that impacted the contributions of various U supplying rivers. The various possible mechanisms of U transport and sedimentation in lakes and their response to climatic forcing remains however to be clarified. They may indeed include dissolved or particulate transport/sedimentation, as well uranium trapping via its reduction in the water column or at the sediment-water interface (Anderson et al., 1989; Barnes and Cochran, 1990; Chappaz et al., 2010; McManus et al., 2005). To this end, the Lake Nègre catchment (Mediterranean Alps, South-East France) was chosen as case study since the lake sediments were previously shown to naturally contain exceptionally high U concentrations (Lefebvre et al., 2021a).

Climatic variations (hydrology, temperature) have a direct impact on sedimentary inputs into lakes (Arnaud et al., 2016), especially in mountainous areas that are particularly sensitive to environmental changes (Beniston, 2006). As they drain small watersheds with usually quite simple geologic settings, high-altitude lakes are able to directly and specifically record climatic impacts on elemental inputs, which result in fluctuations between detrital/terrigenous and dissolved/authigenic elemental fluxes (Brisset et al., 2013; Giguet-Covex et al., 2011; Wilhelm et al., 2013). In particular, climate controls the relative intensity of physical and chemical erosion (Arnaud et al., 2012). This physicochemical effect is further complemented by the effect of temperature (T) on the development of land vegetation and lacustrine primary productivity, the latter being also constrained by nutrient availability. In addition, vegetation has an ambivalent impact on erosion as plant root development both facilitates soil weathering and chemical erosion through extension of erodible surfaces and secretion of acidic substances, and limits soil physical erosion through soil stabilization (e.g., Bajard et al., 2017a, 2017b). The development of human activities (agriculture

and pastoralism often coupled to deforestation) in accessible mountainous areas induced increasing soil erosion especially in the past two millennia, until exceeding the soil formation rate (Bajard et al., 2017a, 2017b; Brisset et al., 2013, 2017; Giguët-Covex et al., 2014).

The evolution of temperatures in the Alpine region during the Holocene can be inferred from reconstructed patterns obtained from chironomid records (Heiri et al., 2015; Samartin et al., 2017) and speleothems fluid inclusions in the Central Alps (Affolter et al., 2019) among others. Briefly, after a rapid T increase ( $> +5$  °C) at the end of the Younger Dryas, the beginning of the Holocene (~11.5 kyr BP) was marked by a progressive warming until 9.6 to 9 kyr BP, followed by stable T during the Holocene Thermal Maximum until 6.4 to 4 kyr BP, interrupted by the 8.2 kyr BP cold event. Since 4 kyr BP under the Neoglacial period, temperatures have continuously and slowly decreased until the 20<sup>th</sup> century, influenced by temporary cold events with variable regional significance (Affolter et al., 2019; Bini et al., 2019; Martrat et al., 2014). The last 2000 years are better documented over the Northern Hemisphere, with cold periods during the so-called “Dark Ages” (1400-1100 cal BP) and especially the Little Ice Age (700-100 cal BP) and warmer periods during the Roman era and the Middle Ages (e.g., Affolter et al., 2019). Absolute T variations in the Northern Hemisphere are still debated (e.g., Marsicek et al., 2018) but consistent relative climatic variations are widely reported.

The evolution of rainfall intensity over time was inferred from occurrences of flood deposits in sediments from several alpine lakes and was thus quantified by the evolution of the flood frequency and intensity (Brisset et al., 2017; Sabatier et al., 2017; Wilhelm et al., 2012; Wirth et al., 2013). The general pattern of flood activities in the Southern Alps over the Holocene shows relatively rare extreme rainfall events until shortly before 4 kyr BP, followed by a sharp increase to higher flood frequencies, with variations following short-term climatic variations (Sabatier et al., 2017; Wirth et al., 2013). This global evolution is mainly attributed to the orbital-driven decrease in summer insolation during the Neoglacial (after ~ 4.2 kyr BP) leading to higher rainfall events (Magny et al., 2013; Vannièrè et al., 2013).

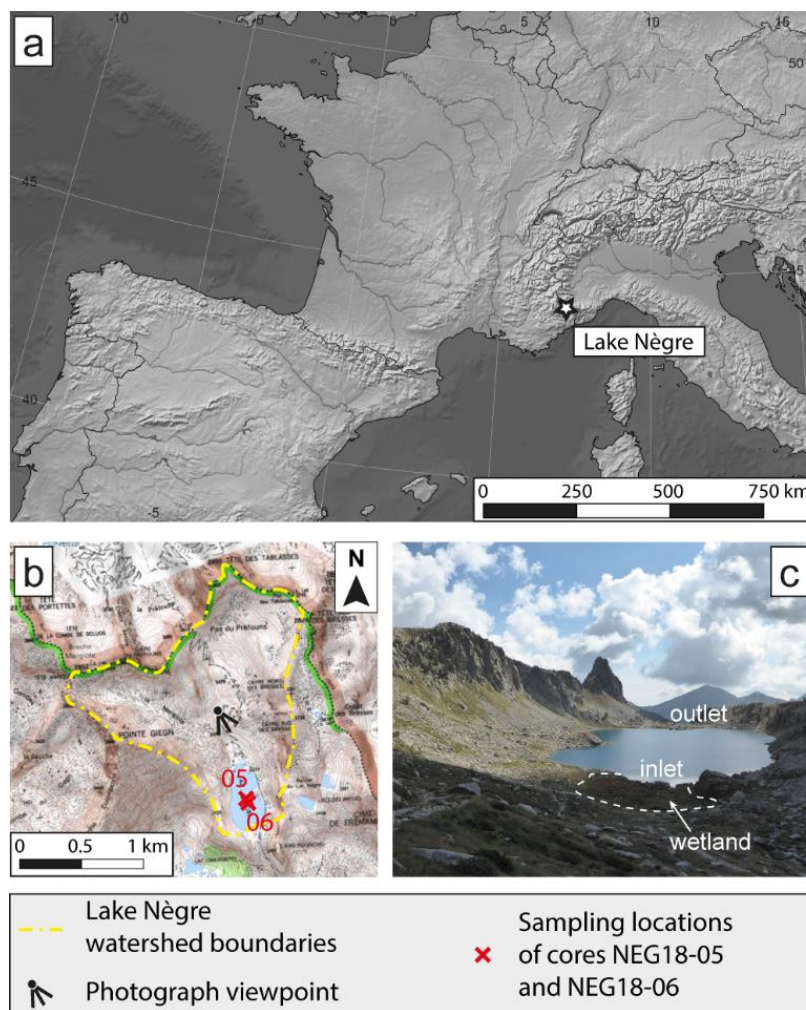
Another major impact of climate changes on mountainous environments is the glacial activity that has a large impact on the production and export of fresh mineral surfaces. In the Mediterranean Alps, the last deglaciation occurred rapidly between 14,500 and 13,000 years cal BP (calibrated age Before Present, i.e., before AD 1950) during the Lateglacial Interstadial (Brisset et al., 2015, 2014) with the last influence of glaciers registered 11,000 years ago (Brisset et al., 2015). Major glacier retreats at the beginning of the Holocene allowed the formation of high-altitude lakes in the Alps, such as Lake Nègre (2354 m above sea level). On the scale of the Alps, global glacier advances are described after 4.2 kyr BP, corresponding to the onset of the Neoglacial period (Le Roy et al., 2017, 2015).

Owing to its small catchment area and negligible anthropic activities, Lake Nègre offers the opportunity to study direct effects of climatic variations in the Mediterranean Alps on U fluxes to the sediments. In particular, its low sedimentation rate (Lefebvre et al., 2021a) reflects its low sensitivity to physical erosion events (Arnaud et al., 2016), hence allowing to decipher the specific impact of chemical erosion and of the dynamics of land vegetation and lake productivity on U inputs. Exceptionally high U concentrations in Lake Nègre sediments enable the use of X-Ray Fluorescence (XRF) core-scanning to measure high-resolution (1-mm steps) sedimentary U profiles, together with other elements. In our previous study (Lefebvre et al., 2021a), we investigated the solid-state speciation of U using X-ray absorption spectroscopy on a sediment core from Lake Nègre dating back to 3300 years BP and found that U initially deposits as non-crystalline organic-bound U before transforming to U-Si polymers through diagenetic aging. As U is thus thought to be deposited after binding on lake biomass or terrigenous organic matter (OM), variations in U sedimentary content are expected to be constrained both by (i) U inputs from the watershed to the lake water, and by (ii) the relative development of soil vegetation and lacustrine biomass.

In this multi-proxy study, we first investigated the responses to climatic variations of physical and chemical erosion processes, as well as inputs from different organic matter sources over the Holocene, as recorded in Lake Nègre sediments. The fluctuations of U inputs to the sediments are then described and interpreted in the light of the reconstructed lake paleo-environmental history.

## 2 Materials and Methods

### 2.1 Study site



**Figure 1 – Lake Nègre location and core sampling locations.** (a) Location of Lake Nègre in the Mercantour-Argentera massif, South-East France. (b) Topographic map of the Lake Nègre watershed; the watershed is delimited by a yellow dashed line, sampling locations of cores NEG18-05 and NEG18-06 are indicated by red crosses; map from BRGM (<http://infoterre.brgm.fr>), updated 02/11/2020. (c) Photograph of Lake Nègre, which viewpoint is indicated in (b), showing positions of the lake inlet and outlet and of the wetland right upstream of the lake, delimited by a white dashed line.

As Lake Nègre was previously described to investigate U mineralogical transformations in sediments over 3300 years, a full description of the study site is provided in the main text and SI appendix of Lefebvre *et al.* (2021a). Briefly, Lake Nègre is located in a remote, high-altitude glacier-carved watershed, at the border between France and Italy in the Mercantour-Argentera Massif, ~50 km north of the Mediterranean Sea (Figure 1). This small watershed is essentially granitic and partially covered by scree and scarce alpine meadows, with rare occurrences of pine trees (Figure 1c). The bottom of the 28-m deep, stratified lake water column was shown to be suboxic at the time of sampling in September 2018.



## 2.2 Sampling and lithology

A series of sediment cores was sampled in September 2018 at the deepest point of Lake Nègre using a hammer-equipped Uwitec gravity corer (63 mm internal diameter). This study focuses on cores NEG18-05 (187.5 cm long, sampled at N 44° 9.49926'; E 7°14.1516') and NEG18-06 (216 cm long, sampled 20 m southward at N 44° 9.48966'; E 7°14.1576'), taken in addition to cores NEG18-04 and NEG18-07 that were specifically stored in anoxic conditions for U speciation analysis and described in Lefebvre *et al.* (2021a). Both cores studied here (NEG18-05 and 06) were cut in two halves in the open air; one half was preserved for sedimentological description and XRF core-scanning, and 1 cm slices were sampled on the other half for chemical analysis. Most analyses were performed on core NEG18-06; the data presented in this article consequently refer to this core, unless stated otherwise.

As described previously (Lefebvre *et al.*, 2021a), the cores consist of three main sedimentary units. Bottom sediments (Unit B) are homogeneous and typical of brown, silty gyttja deposits widely observed in high elevation Alpine lakes following the last deglaciation (Brisset *et al.*, 2015). Two series of seismic shots in the northern part of the lake in 1958 and 1966, performed in an attempt to determine the Moho depth below the Alps (Perrier, 1980), caused slope destabilization of the sediments, leading to the accumulation of thick mass wasted deposits (denoted as Unit S) above the pristine Unit B. The top unit (Unit T) corresponds to the last ~50 years of regular sedimentation and is composed of uncompacted clayey-silty sediments. This study focuses on pristine sediments from Unit B, deposited until the mid-twentieth century.

## 2.3 Geochronology

Radiocarbon dating of 16 and 3 terrestrial plant macro-remains was performed by accelerator mass spectrometry at the Poznan Radiocarbon Laboratory (Poland) along cores NEG18-06 and NEG18-05 respectively in order to build an age-depth model using the *R* software-package “clam” (*R* version 3.6.2, (R Core Team, 2019))(Blaauw, 2010) with the IntCal20 calibration curve (Reimer *et al.*, 2020) and smooth spline interpolation (degree of smoothing of 0.4 and 0.2 for cores NEG18-06 and NEG18-05 respectively). For the age-depth model of core NEG18-05, we used two additional <sup>14</sup>C dates from core NEG18-06 thanks to core correlation based on XRF core-scanner data (Figure SI-1). The latter was complicated by accidental drying of the half core before XRF measurements, leading to several fractures that were artificially corrected (see SI text and Figure SI-2) to obtain a continuous profile, albeit with higher uncertainties.

## 2.4 Chemical characterization

The elemental composition of core NEG18-06 was investigated at high resolution (1 mm steps) with an Avaatech XRF core-scanner at EDYTEM laboratory. Because of its poor conservation, core NEG18-05 was analyzed every 5 mm. Light elements were measured with tube settings at 10 kV and 0.175 mA for 15 s, and heavy elements (including U) at 30 kV and 0.245 mA for 35 s. On core NEG18-06, the data noise was reduced with 3-point moving averages. Uncertainties (2 relative standard deviations – RSD) were calculated from 4-point replicates measured every 4 cm. In order to account for potential matrix effects, element ratios are expressed as logarithms (ln) of XRF counts ratios that are linearly related to the log ratios of corresponding absolute concentrations (Weltje and Tjallingii, 2008). Major, minor (Al, Ca, Fe, Na, K, Mg, Mn, P, Ti) and trace elements (U and Th) concentrations were measured by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission and Mass Spectrometry (ICP-AES and ICP-MS) respectively at the LUTECE laboratory (IRSN), following acid digestion according to protocols detailed in Lefebvre *et al.* (2021a). Silica and other major elements were determined on four samples at the Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM-CRPG, Nancy, France) by optical emission spectrometry (ICP-OES) after LiBO<sub>2</sub> alkali fusion. Calibration of U and Ti XRF counts was performed with 13 sediment samples using concentrations measured by ICP-MS, with respective correlation coefficients (R<sup>2</sup>) of 0.95 and 0.87 and *p*-values < 10<sup>-5</sup> (Figure SI-3).

Organic matter characterization (total C and N concentrations, δ<sup>13</sup>C and δ<sup>15</sup>N) was performed by the Pôle Isotopie-Chimie (UMR SILVA) of INRAE (Champenoux, France) with a Vario Isotope Elemental Analyser – Isotope Ratio Mass Spectrometer (EA-IRMS). Additional organic and inorganic carbon contents were measured with a Vario TOC Elemental carbon analyzer at LUTECE following procedures described in Stetten *et al.* (2018b). No inorganic carbon could be detected, which is consistent with the absence of carbonate rocks in the Lake Nègre watershed, implying that total C is equivalent to total organic carbon (TOC).

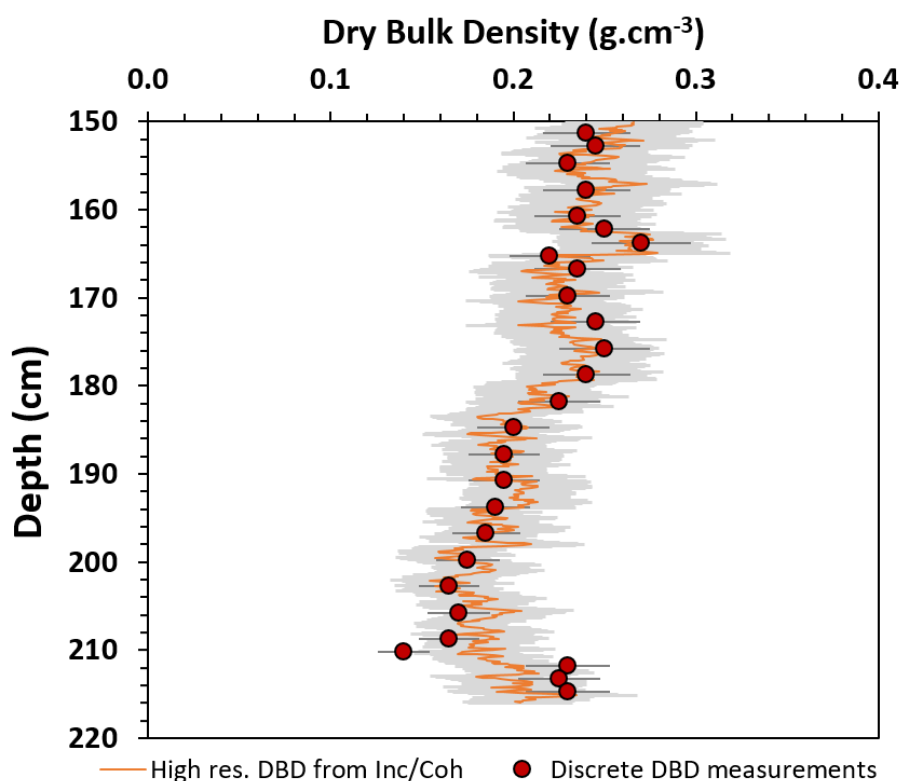
Because of the differential solubility of U (highly soluble) and Th (insoluble) in oxic environments (Missiaen *et al.*, 2018; Nuttin *et al.*, 2013; Yu *et al.*, 1999), detrital U fractions ( $U_{\text{detrital}}$ , in % of the total U pool) could be determined from the U/Th ratios of samples and background rocks as detailed in Lefebvre *et al.* (2021a), following Equation 1:

$$U_{\text{detrital}} [\%] = \frac{\left(\frac{U}{Th}\right)_{\text{rocks}}}{\left(\frac{U}{Th}\right)_{\text{sample}}} \times 100 \quad (1)$$

Radio-elements (<sup>238</sup>U (from <sup>234</sup>Th), <sup>230</sup>Th, <sup>228</sup>Th, <sup>228</sup>Ra, <sup>226</sup>Ra, <sup>210</sup>Pb, <sup>137</sup>Cs, <sup>40</sup>K) were measured on core NEG18-05 by gamma spectrometry at IRSN using a HP Ge detector (EGPC 20, Intertech) according to the protocol described in Mangeret *et al.* (2018) and a well-type high-purity/low-noise

Ge ORTEC GWL Series detector following Reyss *et al.* (1995).  $^{238}\text{U}$  activities measured by gamma spectrometry (in Bq/kg) were converted to U concentrations (in  $\mu\text{g/g}$ ) using the  $^{238}\text{U}$  mass activity (12.44 kBq/g).

The sediment dry bulk density (DBD) was determined at 27 depths in Unit B of core NEG18-06 by determining the dry weight of a known volume. Relative uncertainties were arbitrarily set at 10 %. The ratio of Incoherent (Compton) over Coherent (Rayleigh) scattered intensities (Inc/Coh) obtained from XRF scanning (Figure SI-4), which is a rough proxy of sediment texture (density, porosity, water content), has been shown to correlate with organic matter content (TOC, loss on ignition) in some sediments (Chawchai *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2013; Sáez *et al.*, 2009; Woodward and Gadd, 2019) but not well enough in organic-rich gyttja sediments (Chawchai *et al.*, 2016) such as those of Lake Nègre. Here, we found the Inc/coh ratio to be satisfyingly correlated to DBD ( $r^2 = 0.75$ ,  $p < 10^{-5}$ ; Figure SI-5), probably thanks to the homogeneity of Unit B sediments. A high-resolution (1-mm step) DBD profile was reconstructed by linear regression using the relationship between DBD and the Inc/Coh ratio, with an average propagated uncertainty of 14 % (Figure 2). The reconstructed profile is in good agreement with measured DBDs, except at the bottom of the core (210-216 cm) where a little discrepancy is noted but lies within uncertainties.



**Figure 2** – Sediment dry bulk density (DBD) of core NEG18-06. Discrete measurements (red circles) and reconstructed high-resolution DBD profile (orange line) inferred from the ratio of XRF Incoherent/Coherent scattered intensities. Error bars and grey shading represent 2SD uncertainties.

In order to take into account (i) the effects of sediment compaction and (ii) the variations in sediment accumulation rates, we calculated the flux or mass accumulation rate  $F_X$  (in  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ ) of element X following Equation 2:

$$F_X = [X] \times \tau_{acc} \times DBD \quad (2)$$

Where [X] is the concentration of element X in the dry solid phase of the sediment (in weight % (wt%) or  $\mu\text{g}/\text{g}$ ),  $\tau_{acc}$  is the sediment accumulation rate (in  $\text{mm}\cdot\text{yr}^{-1}$ ) inferred from the age-depth model and DBD is the dry bulk density of the sediment (in  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), reconstructed *via* linear regression. For fluxes calculations, uncertainties on accumulation rates were estimated at 5 %.

## 2.5 Isotopic measurements

In order to correct from instrumental and analytical mass biases, samples from core NEG18-06 were double-spiked with IRMM-3636a standard with a spike/sample ratio ( $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ ) of  $\approx 2$ -3, right after sample digestion. Following procedures detailed in Lefebvre *et al.* (2021a), U was then separated from other dissolved elements using column chromatography with UTEVA resin (Eichrom Technologies, LLC). Isotopic ratios  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  were measured on the ThermoScientific Neptune Multi-Collector (MC) ICP-MS of the PARI platform (IPGP) with  $10^{11}$ -ohm amplifiers for  $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  and a  $10^{13}$ -ohm amplifier for  $^{234}\text{U}$ . ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios were calculated by multiplying isotopic ratios with the ratio of the respective radioactive decay constants. The  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  ratios of the samples are presented in the delta-notation ( $\delta^{238}\text{U}$ , in ‰) following Equation 3:

$$\delta^{238}\text{U} = \left( \frac{(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{sample}}}{(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{IRMM-184}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (3)$$

The bracketing standard IRMM-184 was used for the delta-notation calculation and in order to refer our data to the internationally recognized  $\delta$ -zero standard CRM-145/CRM-112a (Andersen *et al.*, 2017), all  $\delta^{238}\text{U}$  data were corrected with an offset of -1.10 ‰ (IRMM, 2005; NBL, 2010). Uncertainties were calculated as two standard deviations (2SD) of all 3-5 replicates per sample. Three standards (BCR-2, AGV-2, HU-1) were measured along with the samples in order to control the method accuracy, and correspond to previously published values (see Lefebvre *et al.*, 2021a). Procedural blanks were found to be negligible in U contents ( $< 0.2$  ng) compared to the U amounts processed for sample isotopic analyses ( $> 3000$  ng).

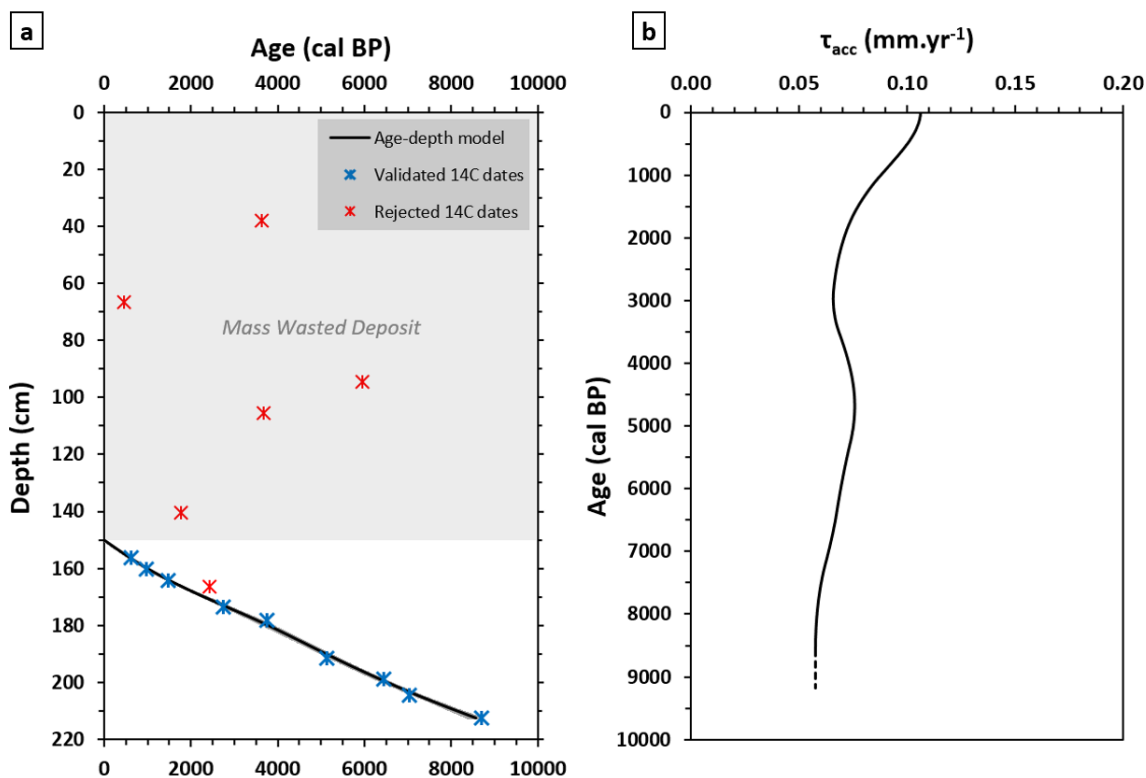
## 3 Results and Discussion

### 3.1 Geochronology

The calibrated radiocarbon dates obtained with the IntCal20 calibration curve are displayed in [Table 1](#). Six dates showing age inversions due to the large mass wasted deposit (Unit S) were rejected, as well as one outlier date in Unit B (166.3 cm) which was obviously too old and probably reworked from the watershed ([Table 1](#)). The age-depth model of core NEG18-06 is shown in [Figure 3a](#). The model provides a very low sedimentation rate that increased over time from 0.06 mm/yr to 0.11 mm/yr with smooth variations ([Figure 3b](#)). The deeper radiocarbon age measured at 212.5 cm was determined to be  $8700 \pm 110$  cal BP. By extension of the age-depth model, the bottom of the core (216 cm depth) was dated at  $\sim 9184$  cal BP. The age of the most recent Unit B sediments actually corresponds to the period of seismic shots in the second half of the 20<sup>th</sup> century. The mass wasted deposit seemingly did not significantly erode surface sediments as peak lead (Pb) accumulation corresponding to modern emission (Renberg et al., 2001; Elbaz-Poulichet et al., 2020) is still present ([Figure SI-1](#)).

**Table 1 – Radiocarbon datation of core NEG18-06.** <sup>14</sup>C ages (years BP) and associated ranges of calibrated <sup>14</sup>C ages (cal BP) thanks to the IntCal20 calibration curve on cores NEG18-06 and NEG18-05. Calibrated age ranges correspond to the most probable age intervals. Rejected ages are indicated in italic grey. The sample age at 48.5 cm is expressed as percent modern carbon (pMC), indicating a modern age posterior to 1950 AD. Nine consistent dates were validated and used in the age-depth model of core NEG18-06; 3 consistent dates were used for core NEG18-05, in addition to two dates from core NEG18-06 (\*) thanks to core correlation based on XRF profiles ([Figure SI-1](#)).

Core	Lab. code	Depth (cm)	<sup>14</sup> C age (years BP)	Calibrated <sup>14</sup> C age 2σ range (cal BP)
NEG18-06	Poz-108396	38	3375 ± 35	3548 – 3693
NEG18-06	Poz-108398	48.5	104.92 ± 0.33 pMC	(modern)
NEG18-06	Poz-108399	66.5	370 ± 30	424 – 498
NEG18-06	Poz-108400	94.5	5170 ± 40	5888 – 5999
NEG18-06	Poz-108401	105.4	3445 ± 30	3620 – 3734
NEG18-06	Poz-108402	140.5	1820 ± 30	1695 – 1797
NEG18-06	Poz-118687	156.4	570 ± 30	588 – 642
NEG18-06*	Poz-118688	160.4	1070 ± 30	925 – 1006
NEG18-06	Poz-118565	164.4	1615 ± 30	1410 – 1539
NEG18-06	Poz-108403	166.3	2385 ± 30	2345 – 2491
NEG18-06*	Poz-118566	173.4	2595 ± 35	2701 – 2771
NEG18-06	Poz-108477	178.2	3480 ± 35	3686 – 3838
NEG18-06	Poz-118567	191.4	4550 ± 40	5050 – 5197
NEG18-06	Poz-108404	199	5660 ± 35	6388 – 6503
NEG18-06	Poz-118568	204.4	6130 ± 40	6931 – 7158
NEG18-06	Poz-108453	212.5	7890 ± 50	8590 – 8810
NEG18-05	Poz-126158	122	3645 ± 35	3874 – 4085
NEG18-05	Poz-126159	147	7160 ± 50	7920 – 8039
NEG18-05	Poz-126160	186	9680 ± 70	11,060 – 11,233



**Figure 3 – Geochronology of core NEG18-06.** (a) Age-depth profile of core NEG18-06 as modeled by the R “clam” package (Blaauw, 2010) using calibrated  $^{14}\text{C}$  ages, with uncertainties in grey shading; validated dates are shown in blue, rejected dates in red; Unit S (instantaneous mass wasted deposit) is represented in grey. (b) Sediment accumulation rate ( $\tau_{\text{acc}}$ , in  $\text{mm}\cdot\text{yr}^{-1}$ ) of core NEG18-06 inferred from the age-depth model and extrapolated as constant over the last 600 years (dashed line).

Because of the use of correlated  $^{14}\text{C}$  dates from another core in its upper part, along with uncertainties on correlated depths caused by accidental drying, the age-depth model of core NEG18-05 (Figure SI-1) presents high age uncertainties estimated at  $\pm 300$  years. Thanks to a thinner Unit S (bottom at 90.3 cm depth), sediments of core NEG18-05 extend down to the beginning of the Holocene, the deepest radiocarbon age (186 cm) being measured at  $11147 \pm 87$  cal BP. As for core NEG18-04 (Lefebvre et al., 2021a), the top of Unit B on core 05 is marked by a hiatus of  $\sim 11.2$  cm (corresponding to  $\sim 980$  years) due to erosion by the mass wasted deposit, as attested by the absence of the modern Pb peak (Figure SI-1).

### 3.2 Weathering and erosion fluctuations over the Holocene

#### IV - A.1.i) 3.2.1 Physical erosion fluxes indicated by terrigenous inputs

High-resolution elemental XRF core-scanner profiles (14-year average steps) displayed in Figure 4 provide complementary information on the evolution of element fluxes over the last 9200 years in Lake Nègre. Titanium (Ti), which is well measured by XRF, is known to be a lithogenic conservative element as well as Al, Zr and Rb for example (Boès et al., 2011) and is therefore a relevant proxy of terrigenous silicate inputs to lake sediments (Arnaud et al., 2012).

Terrigenous fluxes inferred from Ti fluxes variations (Figure 4a) were stable between 9.2 and 5.7 kyr cal BP, during the Holocene Thermal Maximum, then slightly increased to a plateau until 4.2 kyr BP where a major rise in erosive fluxes is recorded. This shift is synchronous with the so-called “4.2 kyr BP event” recorded elsewhere in the Mediterranean area (Bini et al., 2019; Brisset et al., 2013) and characterized by global drying and cooling along with an intensification of extreme rainfall events (Sabatier et al., 2017; Wirth et al., 2013). After a short period of stability, erosive inputs increased again at 3.7 kyr BP before fluctuating until 1600 cal BP (AD 350), when a major erosive peak – with a twofold increase of Ti fluxes – is recorded until 1200 cal BP (AD 750) during the Early Middle Age (“Dark Ages”). The Mediaeval Climate Anomaly, corresponding to slightly increasing temperatures over Europe (Affolter et al., 2019), is characterized at first by lower terrigenous inputs between 1200 and 850 cal BP (AD 750-1100), followed by a bump of detrital fluxes at 850 cal BP (AD 1100) with a peak between 700 and 650 cal BP (AD 1250-1300). Detrital inputs then decrease at the onset of the Little Ice Age (LIA) before rising ultimately at 300 cal BP (AD 1650) to reach high modern levels. Most of the major increases in erosive fluxes coincide with glacier advances in the Southern Alps as recorded in the Ecrins-Pelvoux massif, especially at 4.2, 3.6, 1.3 and 0.87 kyr cal BP (Le Roy et al., 2017).

#### *IV - A.1.ii) 3.2.2 Characterization of the terrigenous inputs*

Variations of the Ti content that reflects terrigenous inputs (Figure 3a) are well correlated to those of the Zr/Al ratio (Figure 4b, Figure SI-6) that is a raw indicator of grain size, as Zr is essentially incorporated in coarse zircon grains and Al in finer-grained minerals (clays) (Arnaud et al., 2016; Sabatier et al., 2017). In addition, negative correlations are observed between both Ti and Zr/Al and the K/Ti ratio (Figure 4c, Figures SI-7 and SI-8) that is known to decrease when increasing the degree of weathering of terrigenous inputs (Figure 3c, Figure SI-7) (Arnaud et al., 2012; Bajard et al., 2017a).

This indicates that the global rise of terrigenous inputs over the Late Holocene was accompanied by both a growing supply of coarse grains and of chemically weathered material from the watershed regolith. Such a rise has been evidenced in many other lakes in the Alps (Arnaud et al., 2016). This evolution corresponds to the onset of the Neoglacial and appears to be directly linked to climatic forcing such as rainfall and temperature, and more specifically to the increase in flood frequency as described in other Alpine lakes (Brisset et al., 2017; Sabatier et al., 2017; Wilhelm et al., 2012; Wirth et al., 2013). Globally, the trend of soil erosion in the Lake Nègre watershed can be described as follows, in agreement with other lakes in the French Alps (Brisset et al., 2013; Bajard et al., 2015): (i) very low detrital inputs in the Early to Mid-Holocene (9.2 to 4.2 kyr BP), probably due to soil stabilization by a developed vegetation and low extreme precipitation events; (ii) strong destabilization at the onset of the Neoglacial (4.2 kyr BP) due to

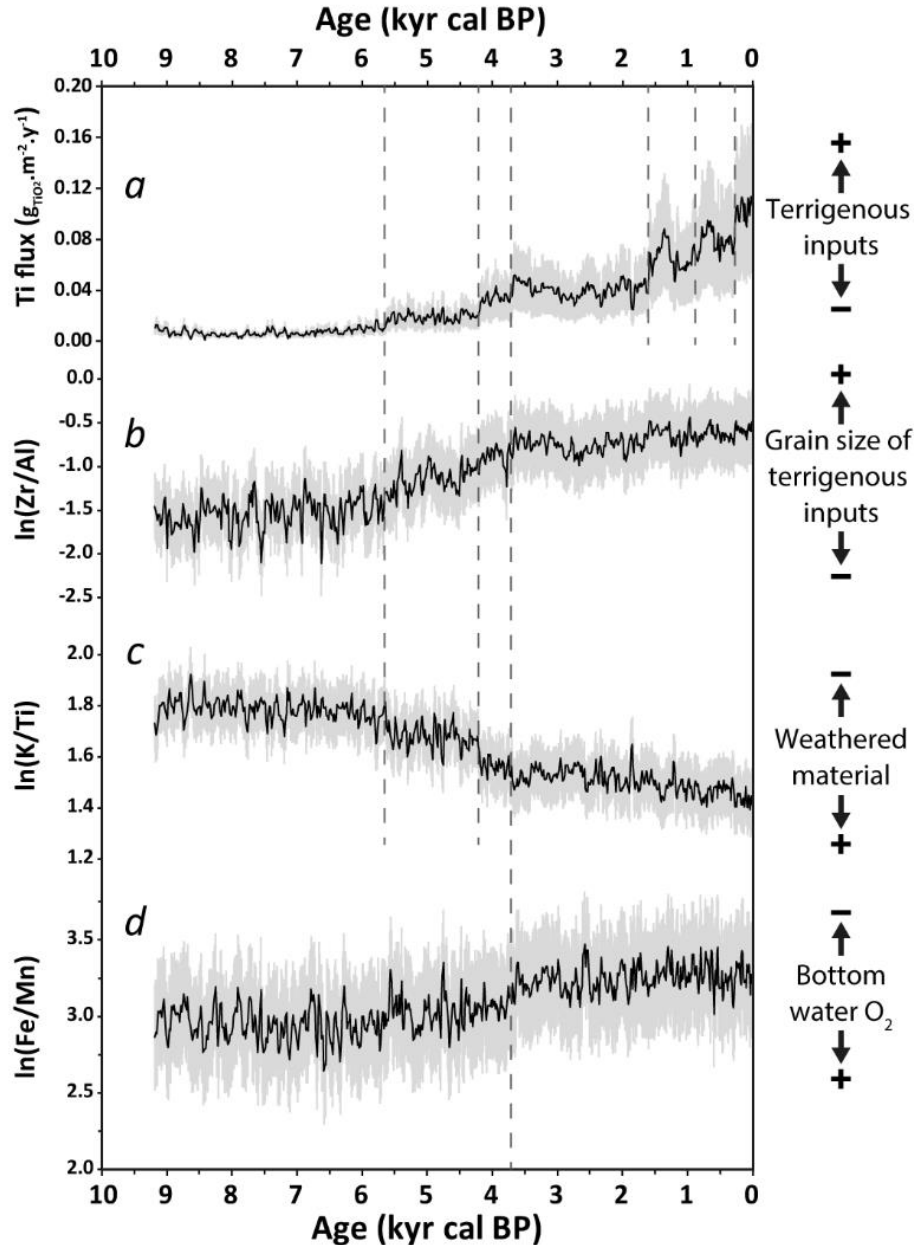


increasing flood activity, resulting in inputs of moderately weathered material, originating from the incision of deeper soil horizons; (iii) globally increased erosion during the last 4200 years, supplying consistently more weathered material corresponding to soil sheet erosion. This regime shift is further strengthened by changes in the correlation relationships at 4.2 kyr BP (Figures SI-6, SI-7 and SI-8).

The global rise of terrigenous inputs over time resulted in a concomitant upcore increase of the sediment DBD (Figure 2), hiding the effects of sediment compaction that would have normally induced an inverse density profile. Anecdotally, peak inputs of coarser material could have resulted in slightly increasing sediment accumulation rates that could not be resolved in the smooth age-depth profile (Figure 3b): such potential effects would have further amplified elemental fluxes during peak terrigenous inputs.

In parallel to these climatic variations, oxygenation of the lake bottom water remained quite stable with a little decrease recorded at 3.7 kyr BP as witnessed by a slight increase of Fe/Mn in the sediments (Naehler et al., 2013) (Figure 4d). This trend is consistent with observations in Lake Robert in the French Alps (Elbaz-Poulichet et al., 2020).

The impact of human activities on erosion in the Lake Nègre catchment is hard to distinguish from climatic causes. Overall, the anthropogenic influence is thought to be low (if any), as the lake is remote from the current inhabited valleys and rather difficult to access. Moreover, the catchment relief and rocky cover prevents any crop culture. The human footprint should therefore have been restricted to limited pastoralism and deforestation. Although climatic factors should have been of primary importance in the variations of erosive fluxes described above, it is impossible to rule out anthropogenic impacts, that could have participated to or even triggered erosion increases, especially during the Bronze Age and the Middle Ages (Brisset et al., 2013; Giguët-Covex et al., 2014; Walsh et al., 2007).



*Figure 4 – XRF profiles of erosion and weathering indicators in Lake Nègre sediments over 9200 years. (a) The flux (mass accumulation rate) of Titanium (Ti) is a proxy for terrigenous inputs; (b)  $\ln(\text{Zr}/\text{Al})$  (log ratio) is roughly correlated to the average grain size of terrigenous material; (c)  $\ln(\text{K}/\text{Ti})$  indicates the degree of weathering of terrigenous inputs; (d)  $\ln(\text{Fe}/\text{Mn})$  is an indicator of lake bottom water oxygenation at the time of deposition. Vertical grey dashed lines indicate major rises of terrigenous inputs and the concomitant evolution of other indicators. Grey shading corresponds to 2SD uncertainties.*

### 3.3 Reconstructing past contributions of land-derived and autochthonous organic matter

In our first study on Lake Nègre sediments on two other cores spanning 3300 years (Lefebvre et al., 2021a), we observed a strong correlation between total organic carbon and uranium

accumulation. Additionally, ultrafiltration of the lake water showed that U was transported in the colloidal ( $< 0.2 \mu\text{m}$ ) fraction. Based on these indicators, we inferred that U was transported into the lake via organic colloids that were subsequently deposited in the sediments. This hypothesis was strengthened by invariant  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  isotopic ratios and by the association of non-crystalline U to organic moieties in the upper sediments. This finding shows that organic matter probably plays a major role in U mobility within the lake watershed, and in turn in U inputs to the sediments. In order to understand the variations in U accumulation through the Holocene, it therefore appeared necessary to characterize OM inputs and sources to the sediments.

#### IV - A.1.iii) 3.3.1 Variations of bulk sedimentary OM inputs

The evolution of TOC deposition in Lake Nègre sediments over the last 9200 years is displayed in Figure 5. We observe substantial variations in the OM flux ( $F_{\text{TOC}}$ ) over the Holocene, starting with an initial drop from  $1.7 \text{ g}_{\text{TOC}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$  to  $1.2 \text{ g}_{\text{TOC}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$  between 8.4 and 8.1 kyr BP, which could correspond to the 8.2 kyr BP cold event (Alley et al., 1997). After that, TOC inputs progressively increased twofold (up to  $2.3 \text{ g}_{\text{TOC}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ ) from 8.2 to 3.5 kyr BP, with a period of peak OM accumulation between 7.2 and 6.3 kyr BP resulting in up to 19.4 wt% TOC. The deposition of organic compounds then decreased down to low levels ( $1.5 \text{ g}_{\text{TOC}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ ) stable from 2.2 to 1.0 kyr BP, before a slow increase over the last 1000 years up to 20<sup>th</sup> century levels of  $\sim 2 \text{ g}_{\text{TOC}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ . Such variations over the Holocene may be caused by climate-driven fluctuations in OM production. For instance, the net decrease of OM inputs in the Late Holocene (after 3.5 kyr BP) could be related to lower temperatures during the Neoglacial that reduced vegetation development in the watershed or biomass productivity in the lake. In order to decipher the relative impact of OM sources variations, we estimated the contributions of global OM sources to total OM sedimentary inputs over the Holocene, as described in the next section.

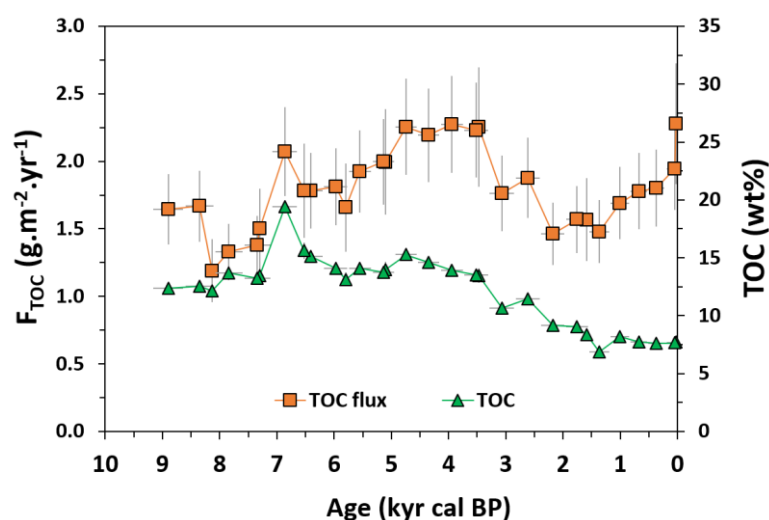


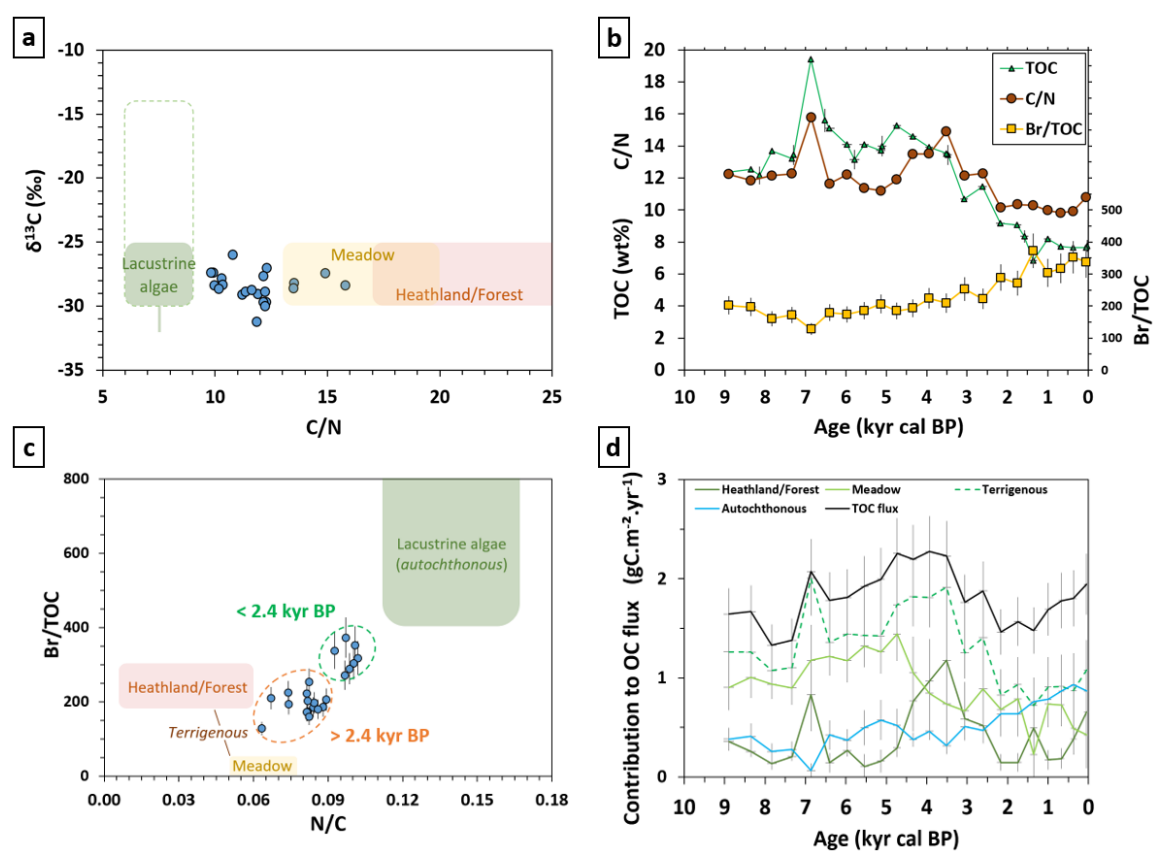
Figure 5 – Organic matter supply to Lake Nègre sediments over the Holocene. Temporal evolution of Total organic carbon (TOC) content (wt%, in green) and TOC flux  $F_{\text{TOC}}$  ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ , in orange). Error bars correspond to 2SD uncertainties.

#### *IV - A.1.iv) 3.3.2 Contributions of autochthonous and terrigenous OM sources*

Organic matter sources can be described at first order by two categories: autochthonous OM from primary production (algae and macrophytes) and terrigenous/land-derived OM from soils and land vegetation (Meyers and Teranes, 2001). Relative contributions from both sources can be assessed from biogeochemical proxies for which these sources have distinct signatures. Among such proxies are the widely-used C/N atomic ratio and  $\delta^{13}\text{C}$  isotopic signature. Lacustrine autochthonous OM resulting from primary production (phytoplankton and aquatic macrophytes) in the water column has a low C/N ratio typically between 6 and 9, while terrigenous OM originating from the watershed (in our case from the wetland zone at the lake inlet (Figure 1c), from meadows and poorly developed soils across the watershed) displays higher C/N ratios (Meyers and Teranes, 2001). From a paleo-environmental perspective and in the case of high-altitude alpine environments, terrigenous OM may originate from meadow-type environments with low-cellulose plants that are characterized by intermediate C/N ratios (typically between 13 and 15), and from heathland/forest environments with more cellulose-rich plants that will result in OM with higher C/N (ca. 17 and higher) (Meyers and Teranes, 2001; Seeber and Seeber, 2005). Even if at present only scattered trees are present in the watershed, during the early to mid-Holocene when temperatures were milder we cannot exclude the presence of more abundant trees at this altitude (Talon, 2010). The  $\delta^{13}\text{C}$  signatures of lacustrine OM is less clearly defined in the literature and may be site-dependent. In their review, Meyers and Teranes indicate that, in contrast to marine OM, the  $\delta^{13}\text{C}$  of lacustrine algae may not be clearly distinguishable from terrigenous OM, with comparable values between -25 and -30 ‰; under certain circumstances (supply of dissolved inorganic carbon with low  $\delta^{13}\text{C}$ ), lacustrine algae may display lower isotopic signatures as low as -32 to -33 ‰ (Meyers and Teranes, 2001). On the other hand, modern algae from alpine Meidsee lake displayed less negative  $\delta^{13}\text{C}$  signatures of  $\sim -15$  ‰ (Thevenon et al., 2012). C4 plants have higher C/N and  $\delta^{13}\text{C}$  compositions but they are not expected to be in significant proportion in the Alps (Pyankov et al., 2010). The isotopic signature of nitrogen ( $\delta^{15}\text{N}$ ) may also be an indicator of OM sources but with more complicated interpretations (Meyers and Teranes, 2001).

All analyzed sediments ( $n = 22$ ) display intermediary C/N ratios (between 9.8 and 15.8) and low  $\delta^{13}\text{C}$  (-26.0 to -31.2 ‰) as shown in Figure 6a. The measured C/N ratios indicate at first order that the Lake Nègre sedimentary OM has always been composed of a mixture of autochthonous and land-derived organic material in comparable proportions over the Holocene. Nevertheless, the lack of clear co-variations between C/N,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  (Figure 6a, Figure SI-9) prevents the use of isotopic signatures as an indicator of OM sources. In order to better decipher between terrigenous and autochthonous OM sources, we used Br as an additional proxy.

Because of the high affinity of bromine (Br) to organic matter (Leri et al., 2010; Leri and Myneni, 2012) and to diatoms in particular (Kerfoot et al., 1999; Phedorin et al., 2000), it has been shown that sedimentary Br amounts are closely related to OM accumulation, the Br/OM ratio being dependent on OM sources (Gilfedder et al., 2011; Guevara et al., 2019; Mayer et al., 2007, 1981; Ziegler et al., 2008). We therefore calculated semi-quantitative Br/TOC ratios by dividing Br obtained by XRF analysis (in fluorescence counts) by TOC contents (in wt%). No reliable Br/TOC endmember values for OM sources in lacustrine environments could be found in the literature – in part because Br XRF signal depends on XRF counting time without Br calibration – but autochthonous organic matter is expected to accumulate more Br (i.e., display a higher Br/TOC) than terrigenous OM (Gilfedder et al., 2011; Mayer et al., 2007, 1981; Ziegler et al., 2008).



**Figure 6 – Signatures and sources of organic matter (OM) in Lake Nègre sediments.** (a)  $\delta^{13}\text{C}$  versus C/N signatures with OM sources endmembers from the literature (Meyers and Teranes, 2001; Seeber and Seeber, 2005; Thevenon et al., 2012); the  $\delta^{13}\text{C}$  isotopic signature of lacustrine algae is expected between -25 and -30 ‰ or even down to -32 ‰ (Meyers and Teranes, 2001), but could also be less negative, up to -14 ‰ (Thevenon et al., 2012). (b) Evolution over time of C/N (red) and Br/TOC (yellow) signatures compared with TOC contents (green). (c) Br/TOC versus N/C signatures (to highlight potential mixing lines) with OM sources endmembers constrained by literature and experimental data; terrigenous OM comprises OM from both meadow- and heathland/forest-type environments; dashed ovals indicate sediments deposited before (orange) or after (green) 2.4 kyr cal BP. (d) Evolution over time of organic carbon (OC) fluxes to the sediments from the identified OM sources; terrigenous fluxes (dashed green) correspond to the sum of meadow- (light olive green) and heathland-originating (dark olive green) OM fluxes; total OC fluxes (black) correspond to the sum of autochthonous (blue) and terrigenous OM. Error bars indicate 2SD uncertainties.

Consequently, the observed variations in the C/N and Br/TOC ratios over time in Lake Nègre sediments (Figure 6b) can be attributed to fluctuating contributions of OM sources. Br/TOC ratios appear to be roughly correlated to N/C ratios (Figure 6c), an observation that is consistent with literature data (e.g., Ziegler et al., 2008). Sediments deposited before ~ 2.4 kyr BP that display low Br/TOC and relatively high C/N (i.e., low N/C) ratios can be clearly distinguished from those deposited after 2.4 kyr BP that show higher Br/TOC and lower C/N (i.e., higher N/C) ratios. These observations indicate that the relative contribution of terrigenous OM to total OM has decreased after 2.4 kyr BP. However, the data point scattering on Figure 6c suggests that a simple two-endmember mixing model – that would have resulted in a straight mixing line – cannot account for all samples. Three endmembers appear necessary to describe the whole dataset, as reported previously in marine sediments from the Gulf of Mexico (Gordon and Goñi, 2003). We thus ran a three-endmember mixing model, involving autochthonous OM and two terrigenous OM sources corresponding to past environments: meadow- and heathland/forest-type soils. Terrigenous contributions were consequently obtained by summing both contributions. The endmember values intervals displayed in Figure 6c were constrained both by literature data and by the sample values (see the discussion in SI). We took into account a range of endmember values (Table SI-1, Figure SI-10) that all show similar variations in the proportions of OM sources contributions (Figure SI-11). The results presented in Figure 6d correspond to the average contributions obtained with two representative sets of endmembers, namely “tight endmembers” with C/N and Br/TOC values as close as possible to the sediment data and “wide endmembers” with extreme values (Figure SI-12). The respective average endmember C/N and Br/TOC couples are 7 and 600 for autochthonous OM, 13.5 and 35 for meadow-derived OM and 60 and 225 for heathland/forest-derived OM. For comparison, a simple two-endmember mixing model (with a single terrigenous OM source) was also ran and showed comparable trends (Figures SI-13 to SI-16). It should be noted that the resulting contributions of the different OM types are associated to high uncertainties on their absolute values but are thought to be qualitatively consistent in terms of relative variations over the Holocene.

Our results indicate that the organic matter of Lake Nègre sediments has been dominated (between 70 and 100 %) by terrigenous inputs – especially from meadow environments – over most of the Holocene before 2.4 kyr BP, whereafter terrigenous and autochthonous OM reached similar proportions (~ 50 % each) (Figure 6d, Figure SI-12). Fluctuations in sedimentary OM contents were driven by variations in terrigenous OM inputs until 2.4 kyr BP, as lake primary production remained relatively low and stable over this period. A peak input of terrigenous OM occurred at 6.9 kyr BP, likely originating from the development of heathland or even forest soils, in agreement with the most important conifer forest extension in altitude in the Southern French Alps with an upper forest belt elevation between 2400 m and 2810 m (Talon, 2010). Another remarkable event is the period

between ~ 4.5 and 2.4 kyr BP, when the watershed was covered by heathlands or forests. The quick drop of these land plant contributions after 3.5 kyr BP – that resulted in a global decrease of sedimentary OM accumulation – occurs simultaneously with a sharp increase of erosive inputs (Figure 4a) and could indicate a rapid forest opening as reported elsewhere in the French Alps (Giguet-Covex et al., 2011; Bajard et al., 2017b), potentially due to either natural factors (e.g., treeline lowering due to decreasing temperature in the Neoglacial) or human-induced deforestation. This drop of terrigenous OM inputs starting at 3.5 kyr BP is concomitant with a progressive threefold increase of autochthonous primary production until reaching half of the sedimentary OM accumulation from 2.4 kyr BP to present. The growing diatom abundance resulting from increasing primary production is however not observable in the Si/Ti ratio variations (Figure SI-17), probably because of the major rise of erosive inputs that occurs simultaneously (Figure 4) and hides Si/Ti variations induced by diatom blooms (Chawchai et al., 2016; Martin-Puertas et al., 2012). One should keep in mind that although high relative variations in the quantity and composition of sedimentary inputs have been recorded over time, the sedimentation rate in such a high-altitude lake remained as low as  $\sim 0.1 \text{ mm.yr}^{-1}$  (Figure 3b).

The dominance of terrigenous OM inputs in the Mid-Holocene has been observed extensively in the Alps and corresponds to a period of enhanced soil development and soil stabilization by vegetation (Bajard et al., 2017b, 2015; Brisset et al., 2013; Elbaz-Poulichet et al., 2020; Mourier et al., 2010) that has been designated as the “Holocene Pedogenetic Optimum” in the French Northern Alps (Poulenard, 2011). The onset of the Neoglacial (Late Holocene) with a colder and wetter climate led to increasing erosion and a drop of sedimentary TOC coupled to a relative increase in the proportion of autochthonous OM (Elbaz-Poulichet et al., 2020; Giguet-Covex et al., 2011). Our observations are however contrasting with those recorded in sediments of more distant Lake Meidsee (Southwestern Swiss Alps) where organic matter was dominated by primary production prior to 5.1 kyr BP, the proportion of terrigenous OM increasing only after 5 kyr BP (Thevenon et al., 2012).



#### *IV - A.1.v) 3.3.3 Responses of the lake watershed to climate changes over the Holocene*

In the light of our results, in agreement with another study in this alpine area (Brisset et al., 2013), a history of the Lake Nègre catchment responses to climatic variations over the last 9200 years can be synthesized as follows:

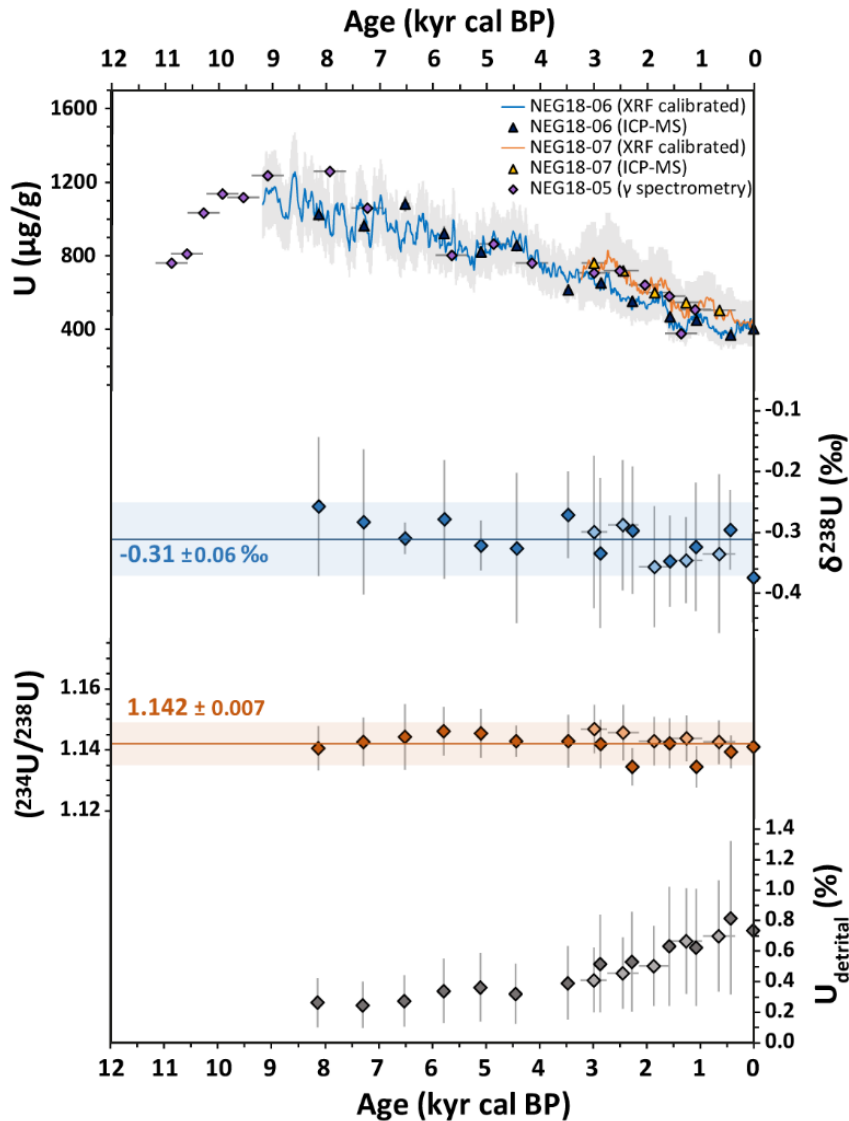
1. From 9.2 to 4.2 kyr BP, corresponding to the Holocene Pedogenetic Optimum, the Lake Nègre watershed was characterized by low erosion and increasing terrigenous OM from alpine meadows, as a consequence of soil stabilization due to vegetation development and overall low precipitation. This stable period was occasionally marked by lower-scale variations, such as short-term fluctuations in OM accumulation (lowering during the 8.2 kyr BP event, increasing at 6.9 kyr BP) and a slight increase in terrigenous inputs at 5.7 kyr BP.
2. A major change in the lake environment occurred at the onset of the Neoglacial period, starting at 4.2 kyr BP with a major rise of erosive fluxes, and the sustained development of a heathland/forest-type vegetation. This change was further emphasized by another erosive event at 3.7 kyr BP associated to forest opening, probably responsible for the destabilization of the catchment soils. The latter event is also associated to a slight decrease of the lake bottom water oxygenation, that could be due to enhanced oxygen consumption by the coincidentally growing primary production, caused by increasing nutrients supply by chemical erosion.
3. From ~3.5 kyr BP to present, the lake catchment showed a higher sensitivity to climatic changes, as soil erosion remained at higher levels than prior to 4.2 kyr BP and even further increased over the last 1600 years, with a high sensitivity to centennial climatic variations (Dark Ages, Middle Ages, LIA). Primary production continuously increased, as a probable consequence of persisting higher nutrient supply by erosive inputs. The impact of human activities on this erosion increase cannot be deciphered and may have played a significant role like elsewhere in the Mediterranean Alps, especially in the past 1600 years (Brisset et al., 2017, 2015, 2013).

### 3.4 Fluctuations of OM-bound uranium inputs to Lake Nègre over the Holocene

#### *IV - A.1.vi) 3.4.1 Assessment of U sources, transport and deposition in the sediments*

Over the past 9200 years, sedimentary U concentrations of core NEG18-06 were exceptionally high and continuously decreased by a factor of three, from ~ 1100-1200 to ~ 350  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Figure 7a). Such U contents in natural lake sediments are unexpected compared to typical sedimentary ranges and to the watershed background rocks (Lefebvre et al., 2021a). Thanks to these high U amounts, we could measure the uranium profile at high temporal resolution (time steps 10-20 years) using the quick and cost-effective XRF core-scanner technique. A 20-year resolution U profile was measured in Lake Baikal sediments by (Phedorin and Goldberg, 2005) but with less accessible and more time-consuming synchrotron-radiation XRF (SR-XRF). In the latter study, low U concentrations ( $< 30 \mu\text{g/g}$ ) resulted in a higher discrepancy between XRF and ICP-MS measurements.

The XRF profile of U, calibrated with ICP-MS data, for the well-preserved and long core NEG18-06 is consistent with similar measurements performed on the NEG18-07 core (Lefebvre et al., 2021a) and by gamma spectrometry data on core NEG18-05 (this study), as shown in Figure 7a. The high resolution profile from core NEG18-07 spanning 3300 years closely matches that of core NEG18-06, with a little offset attributed to differences in sedimentation rates and/or sediment density. In particular, centennial-scale U fluctuations due to climatic variations over the last 2000 years as described above are also recorded on this core. Furthermore, the first order variations of U profiles in cores NEG18-05 and NEG18-06 are in good agreement. Core NEG18-05 additionally offers the opportunity to go further back in time, up to 11.2 kyr BP. Gamma spectrometry measurements show a net increase of U accumulation between 11.2 and 9.1 kyr BP, at the onset of the Holocene, up to ~ 1250  $\mu\text{g/g}$  at 9.1 kyr BP.



**Figure 7 – Evolution of uranium geochemical proxies in Lake Nègre sediments over 9200 years.** (a) Uranium concentrations ( $\mu\text{g/g}$ ) measured in three sediments cores taken in the same area of Lake Nègre: NEG18-06 (blue), NEG18-07 (orange) and NEG18-05 (purple); U signals from XRF were calibrated with concentration data from ICP-MS for cores NEG18-06 and -07 (triangles); on core NEG18-05, U was measured by gamma spectrometry (purple diamonds). (b)  $\delta^{238}\text{U}$  isotopic signatures, with an average value of  $-0.31 \pm 0.06 \text{ ‰}$  (blue line, 2SD uncertainties in blue shading). (c)  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  activity ratios, with an average value of  $1.142 \pm 0.007$  (orange line, 2SD uncertainties in orange shading). (d) Detrital U fraction ( $U_{\text{detrital}}$ , in % of total U) inferred from U/Th ratios. In (b) to (d) figures, dark diamonds correspond to samples from core NEG18-06 (this study), light diamonds from NEG18-07 (Lefebvre et al., 2021a). Error bars indicate 2SD uncertainties.

The sources and modes of deposition of U in Lake Nègre sediments were investigated using U isotopic signatures (Figure 7). The trend observed over 3300 years on core NEG18-07 (Lefebvre et al., 2021a) is consistent over the entire 9200-year period on core NEG18-06. Mixing equations based on  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  ratios showed that the exceptional amounts of sedimentary U are non-detrital (> 99 %, Figure 7d). We observe a slight increase in detrital U fractions over time that is attributed to the concomitant global increase in detrital inputs as inferred from Ti fluxes (Figure 4a). Constant

( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios along the core, with an average value equal to  $1.142 \pm 0.007$  (Figure 7c), indicate that U consistently originated from chemical weathering of the watershed granitic rocks and was initially transported under dissolved forms (Andersen et al., 2009; Chabaux et al., 2003).  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  ratios (expressed as  $\delta^{238}\text{U}$ ) also display constant values (average  $-0.31 \pm 0.06 \text{ ‰}$ ) along the core within uncertainties (Figure 7b). This signature, which is a proxy of U redox and sorption reactions (see the review by Andersen et al., 2017), is in the range of the watershed granite and slightly lower than the lake inlet water (Lefebvre et al., 2021a). This result underlines the potential role of U adsorption onto suspended particles in the lake water column (Hinojosa et al., 2016) and excludes any substantial contribution from dissolved U(VI) reduction when penetrating the sediment pore water (e.g., Andersen et al., 2014). In conclusion, despite variations in amplitude, the nature of U inputs (from transport to deposition) to Lake Nègre sediments remained comparable over the last 9200 years.

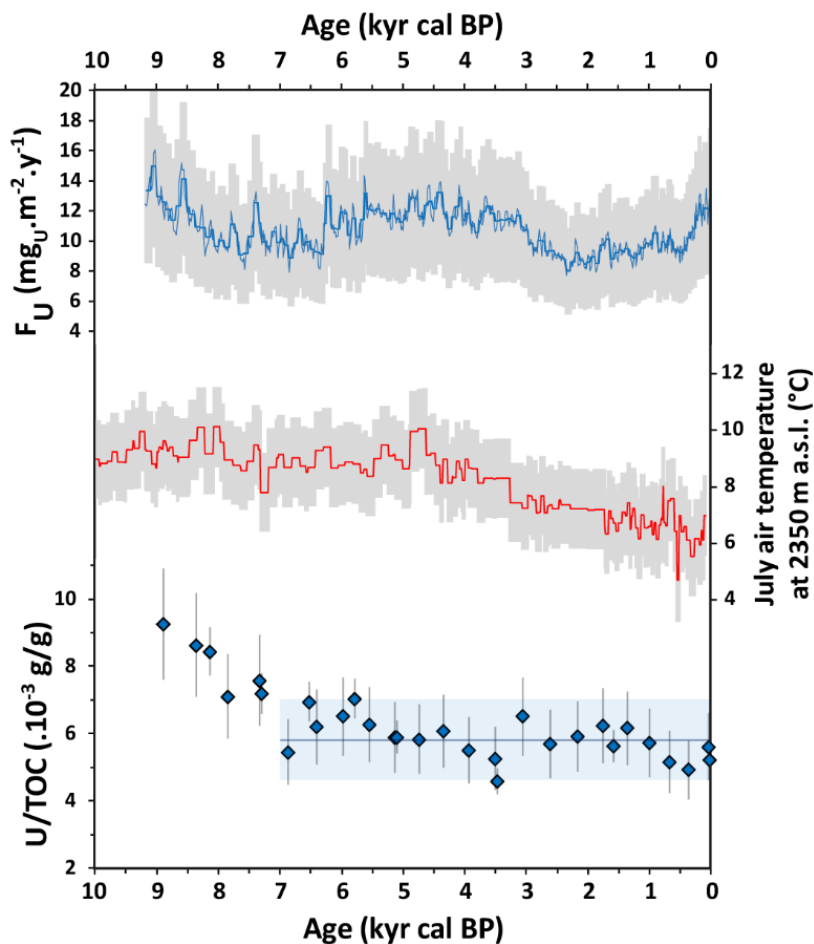
Although climatic variations occurred through the Holocene, we do not observe variations in the ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) signature like those noted by Goldberg et al. (2010) in Lake Baikal sediments over the past 150 kyr. In the latter study, significant variations in authigenic ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) concomitant with major climatic changes such as Glacial and Interglacial periods were explained by climate-induced redistribution of rivers discharge over the large Lake Baikal watershed, resulting in variable U sources to the lake. The small size of the Lake Nègre catchment and the relative homogeneity of its bedrock (Lefebvre et al., 2021a), combined with less intense climatic variations during the Holocene with respect to those of the last 150 kyr, explain the absence of resolvable isotopic variability in non-detrital U inputs.

#### IV - A.1.vii) 3.4.2 Variations in U fluxes to the sediments

The evolution of U inputs to Lake Nègre sediments over most of the Holocene can be interpreted in the light of the variations in the sediment biogeochemical characteristics described above. A high-resolution profile of U mass accumulation rate – i.e., U flux ( $F_U$ ) – over the Holocene, as calculated from calibrated XRF core-scanner data, is shown in Figure 8a. Uranium fluxes varied less than U concentrations because sediment density and accumulation rates globally increased over time, balancing the decreasing U contents. A major decrease in U accumulation is observed from 9.2 to ~7 kyr BP, followed by an increase until ~4.5 kyr BP, a second drop from 4.5 to 2.5 kyr BP and a last increase until present, especially in the last 500 years. Overall, the Holocene trend of U flux roughly resembles that of temperature in the Alpine region (Figure 8b, Figure SI-18; adapted from Heiri *et al.* (2015)). The most remarkable common feature is the main bump around 4.5 kyr BP in both U flux and temperature. Shorter-scale U fluctuations are also recorded, especially in the past two millennia, that coincide with climatic variations not well recorded in the chironomid record of Heiri *et al.* (2015) (Figure 8b) but widely reported in Europe (e.g., Affolter et al., 2019): higher U

supply occurred during warm periods (Roman, Mediaeval and modern periods) and lower U flux during colder phases (Dark Ages, LIA) (Figure 8a). Although U fluxes could not be calculated on low-resolution core NEG18-05, an increase in U concentrations was noted in the Early Holocene (Figure 7a). During this period, temperatures continued to rise after the quick warming at the end of the Younger Dryas, up to maximal temperatures corresponding to the Holocene Thermal Maximum (Affolter et al., 2019; Heiri et al., 2015; Samartin et al., 2017). This finding is again in agreement with the correspondence between increasing temperature and higher U accumulation.

Overall, the average U flux to Lake Nègre sediments over the Holocene was equal to  $10.7 \pm 3.0 \text{ mg}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ , equivalent to  $4.5 \pm 1.3 \text{ nmol}_U \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ . Although on a different spatial scale, this flux is for instance  $\sim 20$  times greater than U fluxes to the California margin (McManus et al., 2005) and more than two orders of magnitude higher than U fluxes to the Black Sea sediments (Anderson et al., 1989).



**Figure 8** – U flux ( $F_U$ ) to Lake Nègre sediments, compared to temperature and OM supply. (a) Evolution over time of U fluxes over 9200 years, at high resolution from XRF measurements (thin blue line) and with 5-point averages (thick blue line). (b) Evolution of July air temperatures at 2350 m above sea level (a.s.l.) for the Alpine region over the past 10,000 years inferred from chironomid records, adapted from Heiri et al. (2015) with a temperature lapse rate of  $6 \text{ }^\circ\text{C}$  per 1000 m. (c) Evolution of U/TOC ratios over the past 9200 years, with an average value of  $5.8 \pm 1.2 \text{ mg}_U \cdot \text{g}_{\text{TOC}}^{-1}$  for the last 7 kyr BP (blue line). Error bars and shading correspond to 2SD uncertainties.

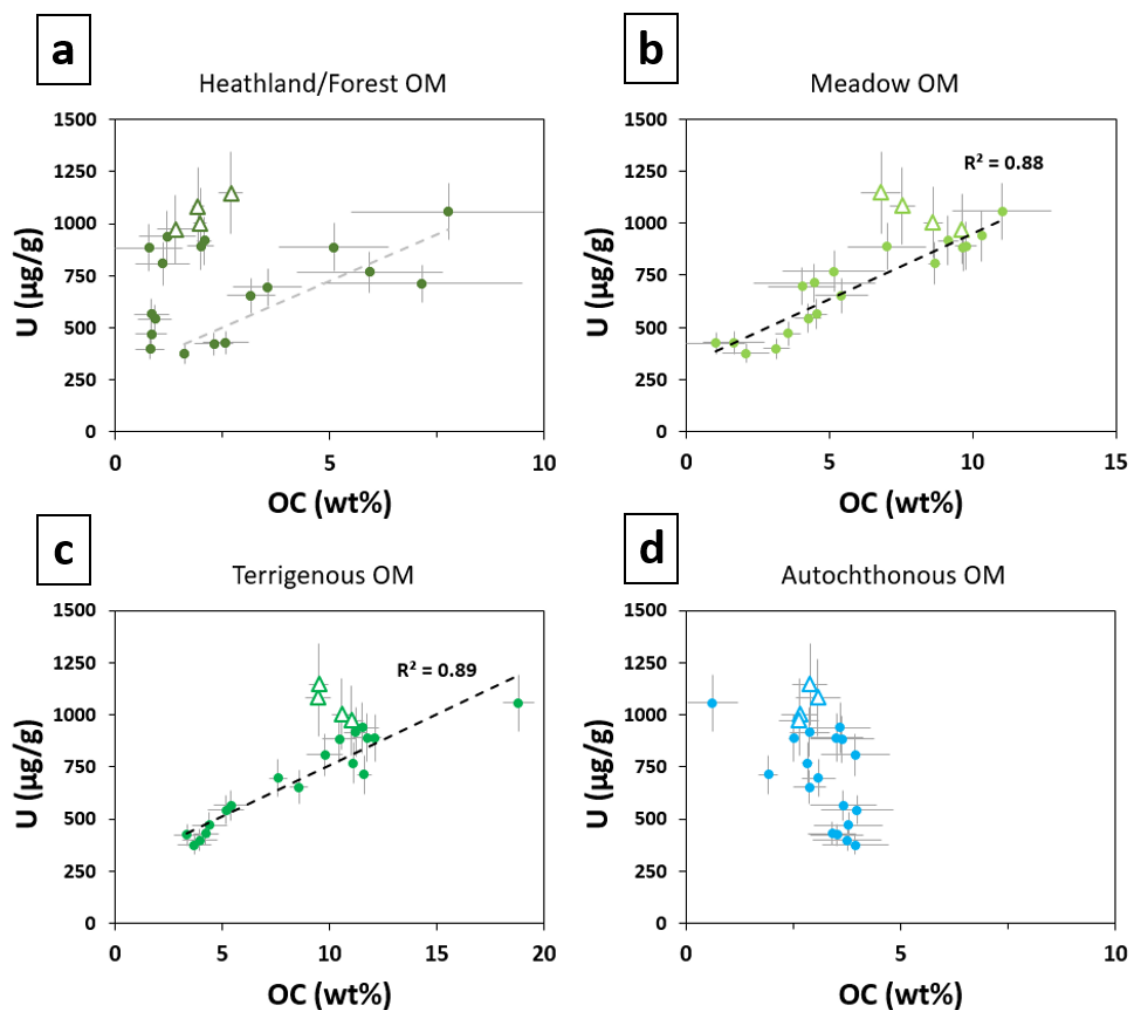
#### IV - A.1.viii) 3.4.3 Organic matter controls on U supply and deposition in the sediments

Lefebvre *et al.* (2021a) demonstrated from sequential ultra-filtration analysis along with geochemical and isotopic proxies that U was probably associated to organic colloids in the Lake Nègre water before settling down in the sediments. This finding was consistent with the solid-state U speciation of recently deposited sediments in this lake, consisting of non-crystalline U bound to organic moieties (Lefebvre *et al.*, 2021a). In this light, the association of U to OM was investigated through the evolution of U/TOC ratios. Sedimentary U/TOC decreased in the Early Holocene until ~7 kyr BP and then remained rather stable until present, with an average value of  $5.8 \pm 1.2 \text{ mg}_{\text{U}} \cdot \text{g}_{\text{TOC}}^{-1}$  (Figure 8c, Figure SI-19). Such a correlation between non-detrital U and TOC accumulation was observed in the sediments of Lake Holland in Eastern Canada (Chappaz *et al.*, 2010) and in oceanic environments (Anderson *et al.*, 1998; Chase *et al.*, 2001; McManus *et al.*, 2005; Zheng *et al.*, 2002). Considering the substantial fluctuations of U and TOC contents alone (Figure 5 and 8a), this observation tends to show that after a transitory period in the aftermath of the Late Glacial period, U association to organic matter followed a similar pattern over the last 7000 years.

In more detail, it appears that U accumulation is well correlated to the contribution of meadows to bulk OM ( $R^2 = 0.88$ ,  $p < 10^{-5}$ ), and more globally to terrigenous OM ( $R^2 = 0.89$ ,  $p < 10^{-5}$ ) after 7 kyr BP (Figure 9). For heathland/forest environments, periods of negligible contributions ( $\leq 2 \text{ wt}\%$ ) show no relationship with U, while periods of forest development (especially at 6.9 kyr BP and between 4.5 and 2.4 kyr BP) are associated to a similar U enrichment than meadow-type environments. In contrast, there is no apparent link between lake primary productivity and U accumulation. Overall, these trends tend to demonstrate that U supply to Lake Nègre sediments has been controlled by the supply of terrigenous OM for the last 7000 years. Moreover, one may infer that U was initially trapped in soils because of its affinity to the soil organic compounds (e.g., Owen and Otton, 1995), before being exported to the lake by soil erosion, under the form of U bound to organic colloids and particles (Regenspurg *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2013). This hypothesis is consistent with the ability of mountainous soils and wetlands to naturally accumulate high quantities of U (Owen and Otton, 1995; Peña *et al.*, 2020; Regenspurg *et al.*, 2010). However, it is seemingly contrasting with data from Lake Baikal where U seems to preferentially bind – if at all – to autochthonous OM (Och *et al.*, 2016).

In this light, fluctuations of the U flux (Figure 8a) after 7 kyr BP can be directly linked to variations in the development of soils and vegetation and thus in terrigenous OM supply to the lake (Figure 6d). The period of high U flux values culminating at ~4.5 kyr BP corresponds to the Holocene Pedogenetic Optimum (Poulenard, 2011) where soils were more developed and accumulated more U, resulting in higher U supply to the lake through soil erosion. At the onset of

the Neoglacial, the lower development and accentuated weathering of soils (Figure 4) caused a global lowering of U fluxes, with slight increases during warmer periods.



**Figure 9 – Impact of OM sources on U supply to the sediments.** Relationship between bulk sedimentary U and OC contribution from each OM source, as calculated from C/N and Br/TOC ratios (section 3.3.2, Figure 5d), before (open triangles) and after (solid circles) 7 kyr BP: (a) Heathland/forest environments, (b) Meadows, (c) Terrigenous OM (sum of heathlands and meadows) and (d) autochthonous OM. For meadow environments and terrigenous OM after 7 kyr BP, a linear relationship is observed (black dashed lined), with corresponding correlation coefficients  $R^2$ . For heathland environments, a potential trend (when the OC contribution is significant) is indicated by a grey dashed line. Error bars correspond to 2SD uncertainties.

After U entered the lake water, carried by terrigenous organic particles, additional processes may occur such as desorption followed by adsorption on other particles such as algae (Fisher et al., 1987; Kalin et al., 2005; Mann and Fyfe, 1985, 1984). The potential involvement of inorganic particles in U sedimentation is considered minor as no positive correlation was observed between U and Fe, Zr, Si or Al (Figure SI-20). However, understanding the processes controlling U deposition in the sediments from the lake water would require further investigation of the water column with isotopic proxies ( $\delta^{238}\text{U}$ ). It is noteworthy to indicate that U scavenging in the lake



sediments is not quantitative, as a significant dissolved U proportion is exported through the lake outlet that contains U concentrations only slightly inferior to those of the lake inlet water ( $2.3 \pm 0.1$  and  $2.6 \pm 0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  respectively (Lefebvre et al., 2021a)).

In summary, organic matter probably plays a dual role in the control of sedimentary U accumulation, through (i) the control of U supply to the lake (bound to terrigenous OM) and (ii) the hypothetical control of U fixation and settlement in the water column (by all types of OM) through exchanges between the dissolved and suspended U pools. A minor contribution from dissolved U(VI) reduction at the sediment-water interface cannot be excluded.

#### *IV - A.1.ix) 3.4.4 A transitory period in U association to OM before 7 kyr BP*

A period of particular interest is the transitory interval between 9.2 and 7 kyr BP when U/TOC decreased before reaching its constant level of  $5.8 \pm 1.2 \text{ mg}_U\cdot\text{g}_{\text{TOC}}^{-1}$  (Figure 8c). No significant change in erosion and weathering processes is detected during this period (Figure 4). This drop appears to be caused by a decrease of the U supply (-30 % of the U flux, Figure 8a) that is relatively higher than the terrigenous organic carbon (OC) decrease (-15 % of the terrigenous OC flux, Figure 6d) and may thus find its origin in the evolution of a specific U-controlling process. Considering that the main evolution in the distribution of OM sources is a moderately growing contribution of meadow-type OM inputs (Figure 6d), a possible explanation is that this transition reflected the development of the wetland upstream of the lake (Figure 1c). This wetland may act as a hotspot of U scavenging among the soils of the watershed (Regenspurg et al., 2010) and retain a significant fraction of U fluxes (Owen and Otton, 1995) before exporting lower U amounts associated to OM, by erosion. A less developed wetland in the Early Holocene after the Late Glacial period would have been less efficient in terms of U filtration on its path to the lake, resulting in exceeding U inputs to the lake. In such a case, this excess fraction of U inputs would not be associated to terrigenous OM and would enter the lake as dissolved (potentially complexed) U species. An additional mechanism of U scavenging in the sediments may then have been at stake, ultimately resulting in a higher U/OM ratio, such as adsorption to OM with higher U affinity (such as autochthonous OM), or another unidentified mechanism such as dissolved U(VI) reduction and precipitation at the sediment-water interface that could not be detected with our low temporal resolution  $\delta^{238}\text{U}$  analysis (only two data points older than 7 kyr BP). In this scenario, the wetland would have been fully established about 7000 years ago, with a stable U scavenging process, leading to constant U/TOC ratios in the sediments until present.

Another hypothesis is that the deglaciation 13,000-14,500 years ago (Brisset et al., 2015, 2014) could have exposed an important source of U-enriched material, resulting in excess U supply compared to terrigenous OM production. Under such circumstances, the transitory period would have lasted several thousand years, until U supply from the watershed reached a stable level.

## 4 Environmental Implications

Through the description of the fluctuations in mineral and organic inputs to the sediments of Lake Nègre, our study underlines the major impacts of Holocene climatic variations on weathering and erosion regimes as well as vegetation development in a small, high-altitude watershed. Regime shifts in rainfall and temperature such as those recorded at 4.2 and 3.7 kyr BP have substantial impacts on the supply of detrital material and on the relative development of terrestrial vegetation and lacustrine biomass.

One of the main findings of this study is that U accumulation in Lake Nègre sediments is not controlled by water oxygenation. High fluctuations in U supply are recorded while the lake bottom water oxygenation remained almost constant as attested by the Fe/Mn ratio (Figure 4d). This observation questions the use of U concentrations (and potentially of other redox-sensitive metals with high affinity to OM, such as molybdenum) as a reliable proxy for bottom water O<sub>2</sub>. Other tracers such as U and Mo isotopes ( $\delta^{238}\text{U}$  and  $\delta^{98}\text{Mo}$ ) (Asael et al., 2013; Brüske et al., 2020) or Fe/Mn ratio (e.g., Naeher et al., 2013) should be measured in parallel to ensure that U (or Mo) variations are not driven by OM fluxes rather than bottom O<sub>2</sub>. For example, intervals of high U, Mo and S accumulation in sediments of Crevice Lake (USA) are interpreted as markers of past year-round anoxia (Whitlock et al., 2012). However, these elements are well correlated to TOC contents, and might thus be indicators of high OM supply rather than water oxygen deficiency.

Our multi-proxy study also strengthens the identification of factors controlling U enrichments and may contribute to the understanding of the formation of sedimentary U ores, which often display an association between U and OM (Cumberland et al., 2016; Landais, 1996; Spirakis, 1996).

Several questions about the U cycle in the Lake Nègre watershed remain unanswered. For example, the original source of uranium is still unidentified. ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios show that U initially originates from weathering of the watershed granites. However, as sampled granites contain relatively low U amounts (Lefebvre et al., 2021a), it is impossible to determine if such a high U supply to the lake is caused either by weathering of large volumes of background rocks, for example through an extended network of fractures, or by U dissolution from an unidentified U-enriched rock body. Additionally, intermediate U accumulation zones between the bedrock and the lake – acting as secondary U sources to the lake – may be at stake, especially the wetland located right upstream of the lake which potential role in U sequestration has been discussed above. Finally, a persisting grey area is the behavior of U within the water column, between its supply through the lake inlet and wetland to its deposition in the bottom lake sediments.

## **Acknowledgements**

We thank Gilles Alcalde, Cyrielle Jardin, Mathilde Zebracki and Pascale Blanchart (IRSN), Emmanuel Malet (EDYTEM), Didier Jézéquel and Barthélémy Julien (IPGP) for their help in sampling and chemical analyses. We thank Thierry Allard (IMPMC) for assistance in U-bearing samples handling at IMPMC. The Parc National du Mercantour is greatly acknowledged for having provided access and sampling authorizations to Lake Nègre. Funding: this work was supported by IRSN through collaborative research program n° LS 20942; by the Programme National EC2CO-BIOHEFFECT/ECODYN (PUMA); by IPGP multidisciplinary program PARI; and by Paris-IdF Region [SESAME Grant no. 12015908]. This study contributes to the IdEx Université de Paris ANR-18-IDEX-0001. This is PATERSON, the IRSN's mass spectrometry platform, contribution no. 10.

This paper is dedicated to all victims of the floods of October 2020 in the Vésubie Valley.



Supporting Information for

# Climate-driven fluxes of organic-bound uranium to an alpine lake over the Holocene

Pierre Lefebvre<sup>\*a</sup>, Pierre Sabatier<sup>b</sup>, Arnaud Mangeret<sup>c</sup>, Alkiviadis Gourgiotis<sup>c</sup>, Pierre Le Pape<sup>a</sup>, Anne-Lise Develle<sup>b</sup>, Pascale Louvat<sup>d</sup>, Olivier Diez<sup>c</sup>, Jean-Louis Reyss<sup>b</sup>, Jérôme Gaillardet<sup>d</sup>, Charlotte Cazala<sup>c</sup>, Guillaume Morin<sup>a</sup>

- e. Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 Sorbonne Université-CNRS-MNHN-IRD, Paris, France
- f. Université Grenoble Alpes-Université Savoie Mont Blanc-CNRS-EDYTEM, UMR 5204, Le Bourget-Du-Lac, France
- g. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV SEDRE, Fontenay-aux-Roses, France
- h. Université de Paris-Institut de Physique du Globe de Paris-CNRS, UMR 7154, Paris, France

\*Corresponding author: Pierre Lefebvre, [pierre.lefebvre@sorbonne-universite.fr](mailto:pierre.lefebvre@sorbonne-universite.fr)

*List of Supplementary Figures:*

- 1- Geochronology of core NEG18-05
- 2- Depth corrections of fractures on core NEG18-05
- 3- Calibration of U and Ti XRF signals
- 4- Ratio of Incoherent/Coherent scattered intensities from XRF (Inc/Coh)
- 5- Correlation between the dry bulk density (DBD) and the Inc/Coh ratio
- 6- Correlation between the Zr/Al ratio and the Ti content
- 7- Correlation between the K/Ti ratio and the Ti content
- 8- Correlation between the K/Ti ratio and the Zr/Al ratio
- 9- Data distribution of organic matter signatures (C/N,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ )
- 10- Distribution of different tested sets of OM endmembers on a Br/TOC versus N/C diagram (3-endmember mixing model)
- 11- Proportions of terrigenous OM calculated from different sets of endmember values (3-endmember mixing model)
- 12- Contributions to sedimentary OM of the three OM sources (3-endmember mixing model)
- 13- Distribution of different tested sets of OM endmembers on a Br/TOC versus N/C diagram (2-endmember mixing model)
- 14- Proportions of terrigenous OM calculated from different sets of endmember values (2-endmember mixing model)
- 15- Contributions to sedimentary OM of the two OM sources (2-endmember mixing model)
- 16- Comparison of organic carbon fluxes to the sediments from OM sources resulting from the 3- and the 2-endmember mixing models
- 17- Temporal evolution of the Si/Ti ratio
- 18- Distribution of U fluxes against July air temperature
- 19- Comparison of U and TOC accumulation in the sediments
- 20- XRF signals of U compared to Fe, Zr, Si and Al

*List of Supplementary Tables:*

- 1- Tested sets of endmembers (3-endmember mixing model)
- 2- Tested couples of endmembers (2-endmember mixing model)

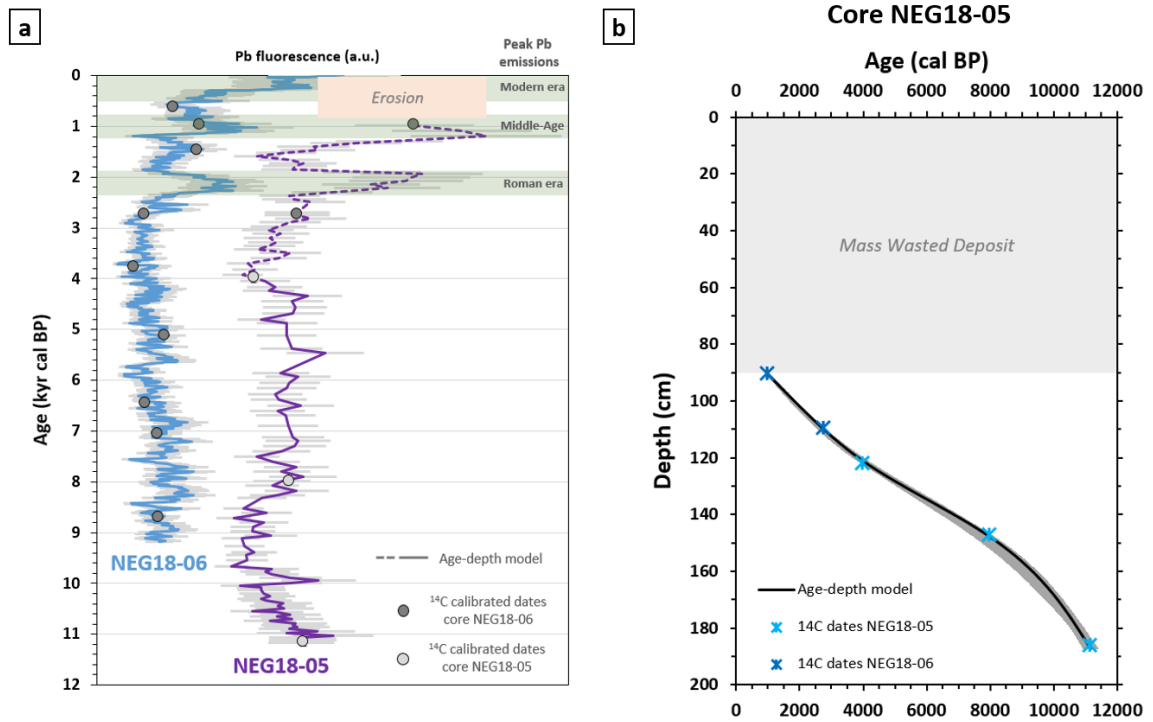


Figure SI-1 - (a) Pb fluorescence (XRF) profiles of cores NEG18-06 and NEG18-05 after core correlation, showing peak emissions during the Roman era (400 BC to 50 AD), the Middle Ages (800-1170 AD) and the Modern era (1500 AD to the mid-20<sup>th</sup> century);  $^{14}\text{C}$  calibrated ages positions are represented by grey circles (see Table 1); erosion by the mass wasted deposit (11.2 cm  $\approx$  980 years) is shown in orange. (b) Age-depth profile of core NEG18-05 as modeled by the “clam” package (Blaauw, 2010) using three on-core radiocarbon dates (dark blue dots) and 2 correlated radiocarbon dates from core NEG18-06 (light blue dots); Unit S (instantaneous mass wasted deposit) is represented in grey.



## Depth correction for core NEG18-05 following accidental drying

Due to improper storage, the half-core of NEG18-05 dedicated to XRF core-scanning accidentally dried prior to the analysis, leading to the formation of numerous fractures. In order to compensate for sediment shrinkage, we applied a translation model that artificially re-closes the fractures: after this operation, corrected depths of XRF measurements are expected to approximately match the original depths of the wet core. Considering that the largest fractures never exceed 3 cm and that the sediment accumulation rate is on the order of  $0.1 \text{ mm.yr}^{-1}$ , the maximum age errors due to accidental drying are estimated to be  $< 300$  years.

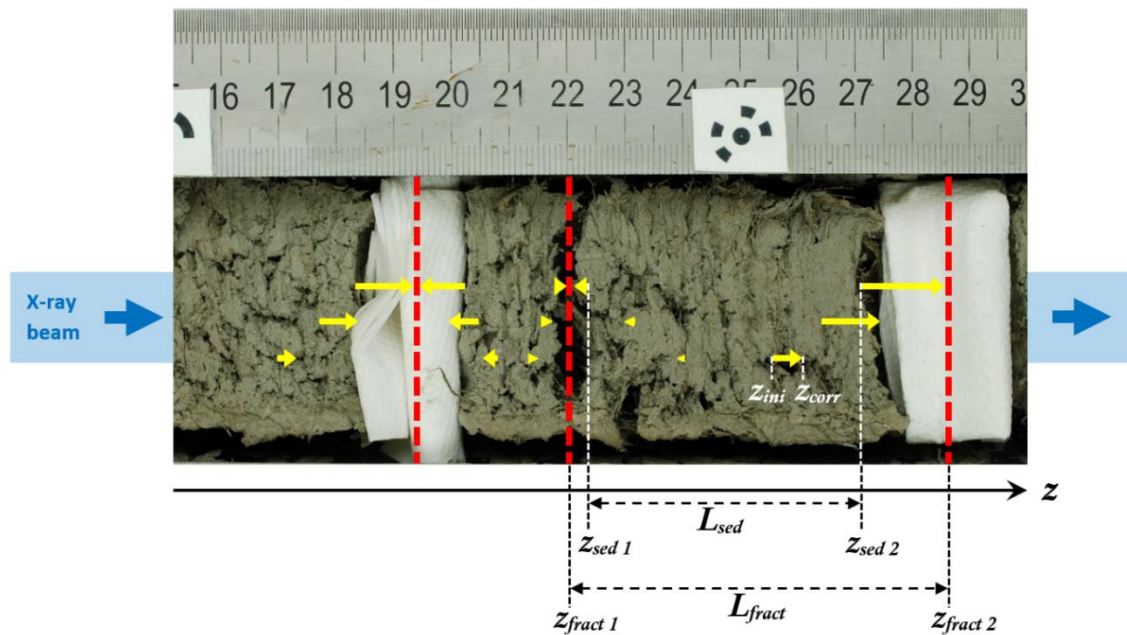


Figure SI-2 – Illustration of the depth correction of sediment fractures on core NEG18-05. The movement of the 16-mm wide X-Ray beam of the XRF core-scanner is represented in blue. The three fractures on this photograph are highlighted by red dashed lines in their middle. The parameters used in Equation S1 are indicated along the  $z$  axis. The amplitude of depth corrections resulting from the model are represented by yellow arrows: the boundary of each dry sediment section is translated to the middle of the fracture, and the amplitude of depth corrections is higher close to the boundaries of sediment sections than in their middle. The depth correction is higher around large fractures (on the right and left sides for example) than around narrow fractures (in the middle).

For this model, we hypothesized by simplification that each fracture caused a sediment shrinkage proportional to its width on the two dry sediment sections on both sides of the said fracture. The depth correction described in Figure SI-2 consists in extending a dry sediment section on both extremities up to the middle of the two fractures that delimit this section. Hence the corrected sediment depth  $z_{corr}$ , associated to the initial depth  $z_{ini}$  (on the dry sediment, corresponding to the position of XRF measurements) is obtained by a translation involving the width of the dry sediment section  $L_{sed}$  and the distance between the middle of both fractures  $L_{fract}$ , according to Equation S1.

$$z_{corr} = z_{fract} + (z_{ini} - z_{sed}) \times \frac{L_{fract}}{L_{sed}} \quad (S1)$$

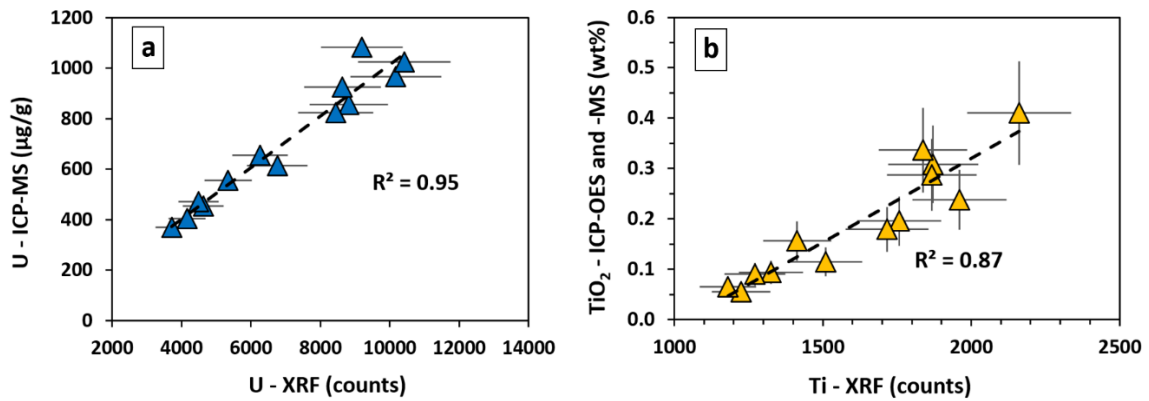


Figure SI-3 – Calibration of (a) U and (b) Ti XRF signals of core NEG18-06 by quantitative ICP-MS and ICP-OES measurements. The linear relationships used for calibration are represented by black dashed lines, with respective correlation coefficients ( $R^2$ ). Error bars correspond to 2SD uncertainties.

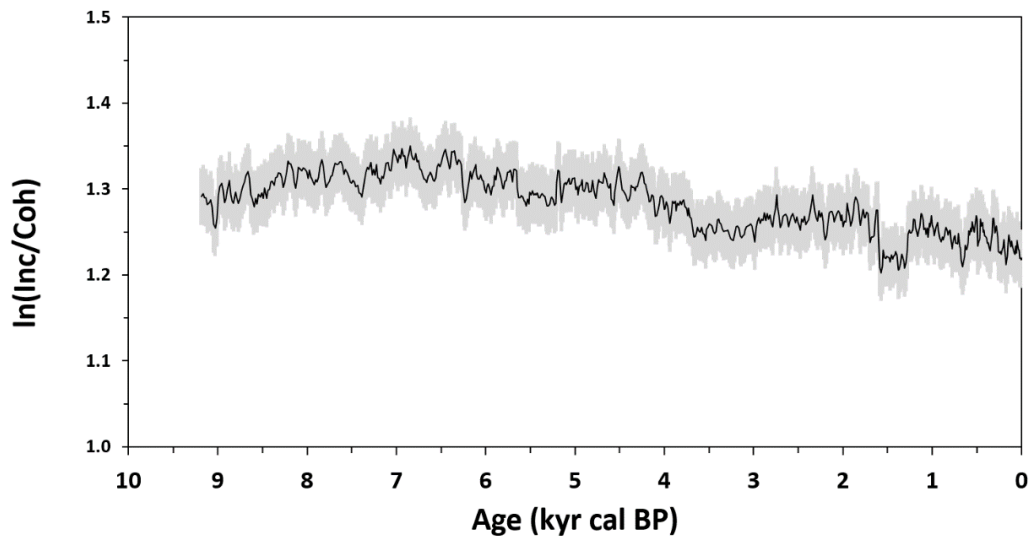


Figure SI-4 – Evolution over time of the ratio of Incoherent versus Coherent scattered intensities from XRF (Inc/Coh) along core NEG18-06. Error bars correspond to 2SD uncertainties.

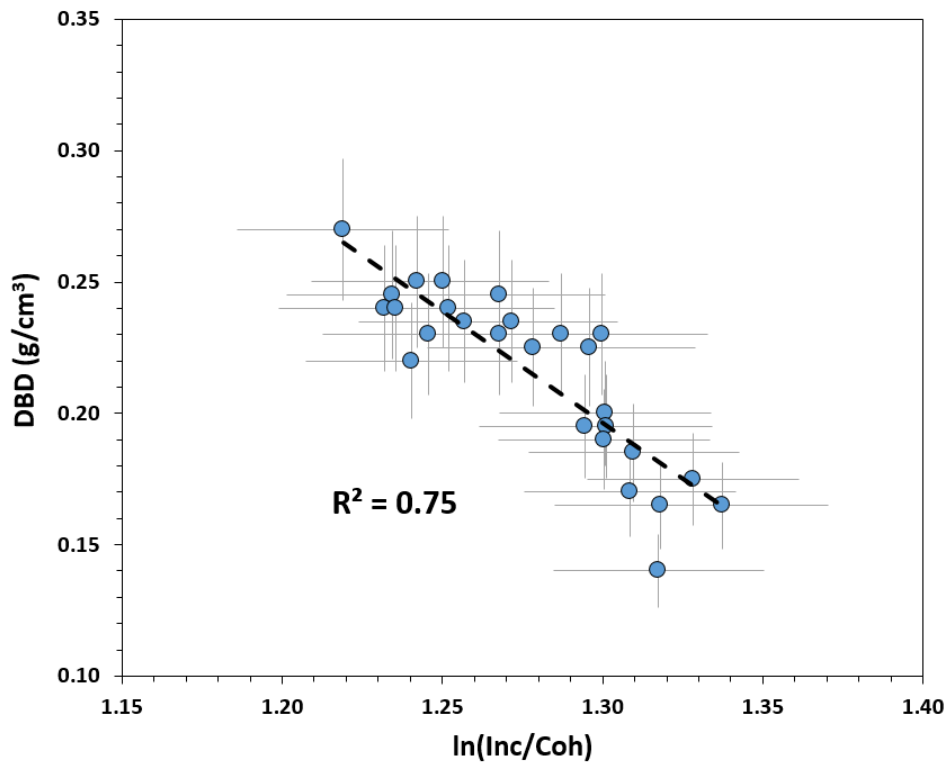


Figure SI-5 – Correlation between the sediment dry bulk density (DBD) and the XRF Inc/Coh log ratio. Error bars correspond to 2SD uncertainties, estimated at 10 % for DBD.

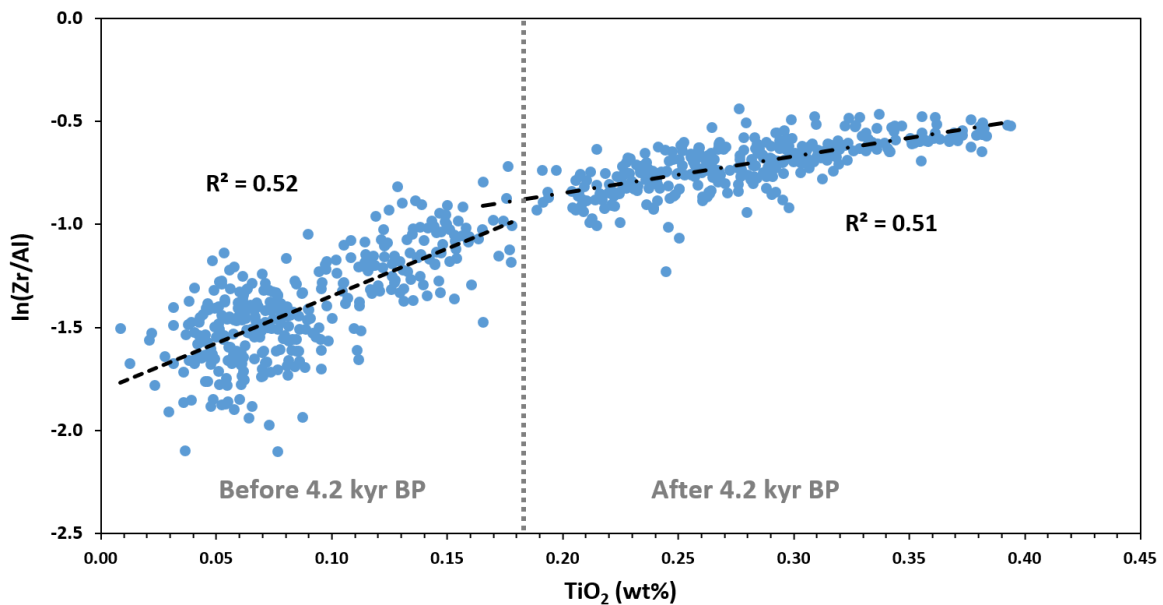


Figure SI-6 – Correlation between the Zr/Al log ratio and the TiO<sub>2</sub> content of core NEG18-06 as measured by XRF. The vertical grey dashed line delimits the sediments deposited before (left) and after (right) 4.2 kyr BP. Correlations between ln(Zr/Al) and TiO<sub>2</sub> before and after 4.2 kyr BP are shown by black dashed lines with corresponding coefficient of correlation R<sup>2</sup>.

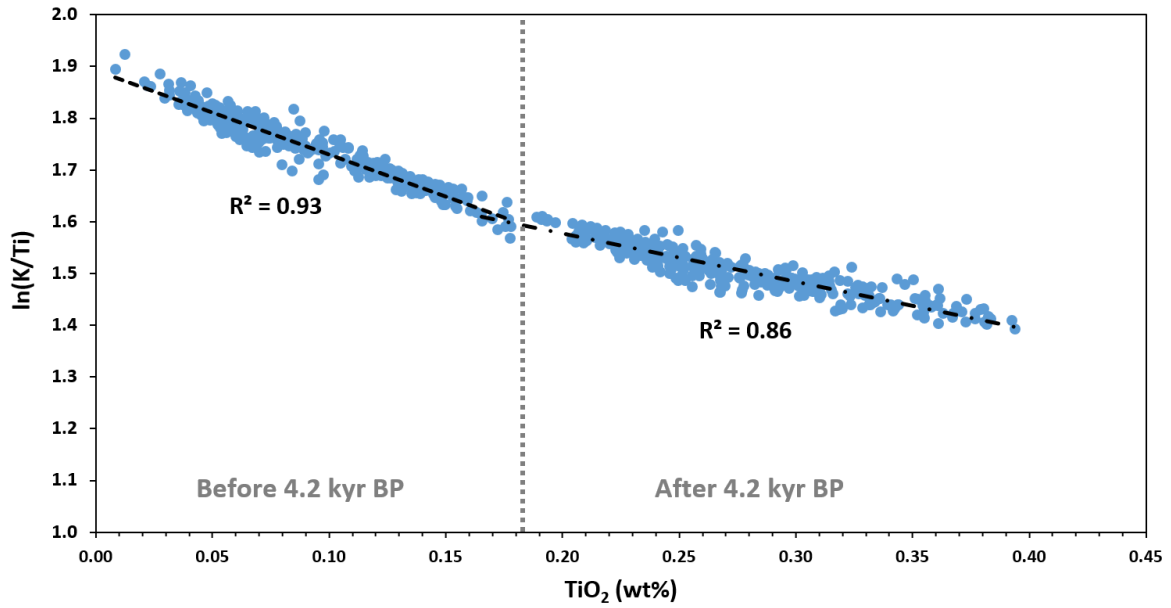


Figure SI-7 – Correlation between the K/Ti log ratio and the  $\text{TiO}_2$  content of core NEG18-06 as measured by XRF. The vertical grey dashed line delimits the sediments deposited before (left) and after (right) 4.2 kyr BP. Correlations between  $\ln(\text{K}/\text{Ti})$  and  $\text{TiO}_2$  before and after 4.2 kyr BP are shown by black dashed lines with corresponding coefficient of correlation  $R^2$ .

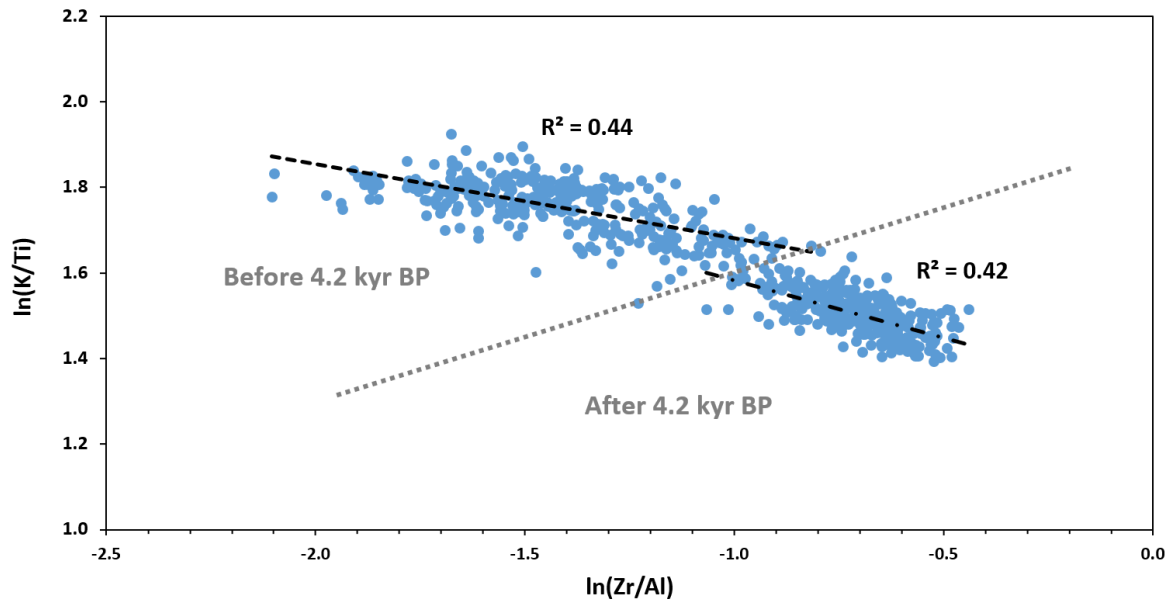


Figure SI-8 – Correlation between the K/Ti log ratio and the Zr/Al log ratio of core NEG18-06 as measured by XRF. The grey dashed line delimits the sediments deposited before (left) and after (right) 4.2 kyr BP. Correlations between  $\ln(\text{K}/\text{Ti})$  and  $\ln(\text{Zr}/\text{Al})$  before and after 4.2 kyr BP are shown by black dashed lines with corresponding coefficient of correlation  $R^2$ .

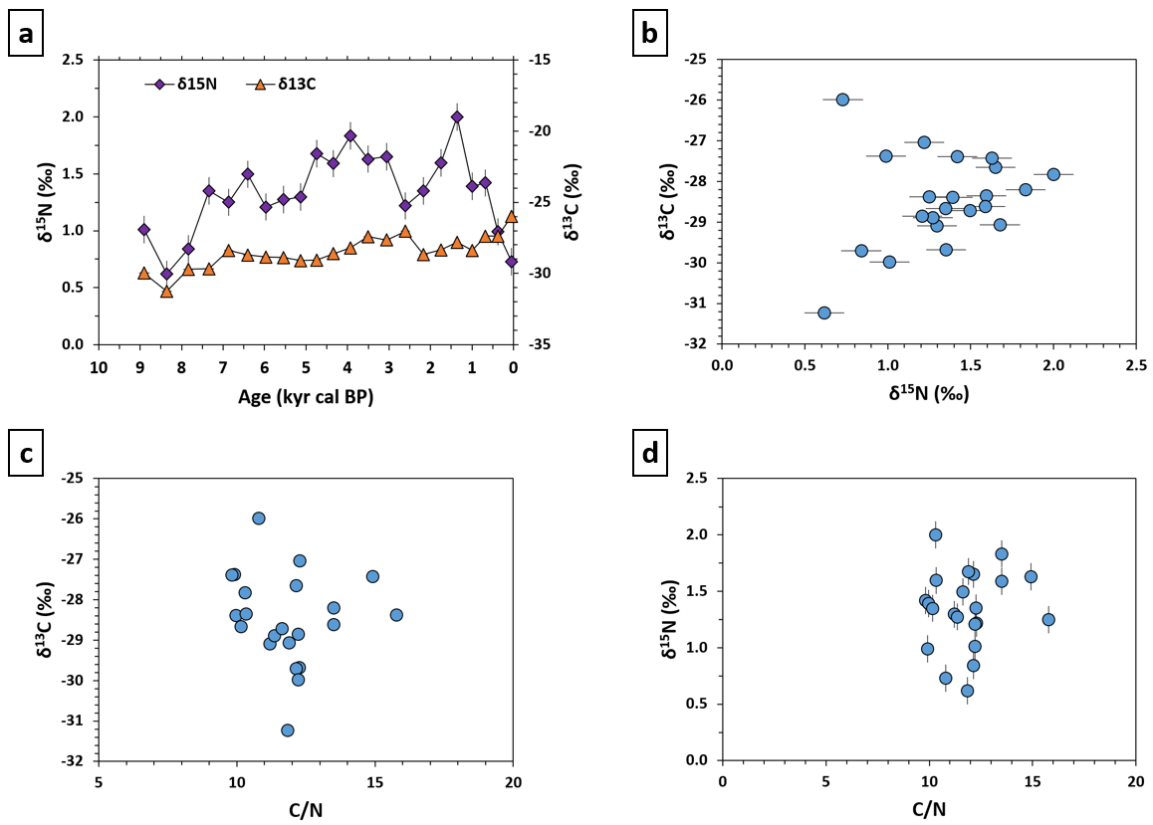


Figure SI-9 – Distribution of organic matter signatures, showing the absence of clear relationships: (a) Temporal evolution of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ; (b)  $\delta^{13}\text{C}$  against  $\delta^{15}\text{N}$ ; (c)  $\delta^{13}\text{C}$  against C/N (same as Figure 6a, zoomed); (d)  $\delta^{15}\text{N}$  against C/N. Error bars correspond to 2SD uncertainties.

## Mixing model to determine contributions of OM sources

### A. 3-endmember mixing model

A three-endmember mixing model was run in order to calculate the contributions of autochthonous and terrigenous OM to bulk sedimentary OM over the Holocene. Terrigenous OM is composed of OM originating from meadow- and heathland/forest-type environments, in variable proportions over time. Mixing equations were applied to sediment Br/TOC and N/C ratios, using several sets of endmember values spanning Br/TOC and N/C ranges constrained both by literature data (see Section 3.2.2, main text) and by sediment data. N/C ratios were used instead of C/N ratios for homogeneity, so that denominators are common (total carbon being equivalent to organic carbon in our case, with negligible inorganic carbon).

Mixing equations were set according to mass conservation principles, as follows:

$$\begin{cases} F_{heath} \cdot \left(\frac{Br}{TOC}\right)_{heath} + F_{meadow} \cdot \left(\frac{Br}{TOC}\right)_{meadow} + F_{autoch} \cdot \left(\frac{Br}{TOC}\right)_{autoch} = \left(\frac{Br}{TOC}\right)_{sed} & (S2.1) \\ F_{heath} \cdot \left(\frac{N}{C}\right)_{heath} + F_{meadow} \cdot \left(\frac{N}{C}\right)_{meadow} + F_{autoch} \cdot \left(\frac{N}{C}\right)_{autoch} = \left(\frac{N}{C}\right)_{sed} & (S2.2) \\ F_{heath} + F_{meadow} + F_{autoch} = 1 & (S2.3) \end{cases}$$

Where  $F_{heath}$ ,  $F_{meadow}$  and  $F_{autoch}$  are the carbon fraction of total sedimentary OC contributed from each of the three OM sources (heathland/forest, meadows, lake autochthonous OM);  $\left(\frac{Br}{TOC}\right)_{heath}$ ,  $\left(\frac{Br}{TOC}\right)_{meadow}$ ,  $\left(\frac{Br}{TOC}\right)_{autoch}$  and  $\left(\frac{N}{C}\right)_{heath}$ ,  $\left(\frac{N}{C}\right)_{meadow}$ ,  $\left(\frac{N}{C}\right)_{autoch}$  are the signatures of the three endmembers;  $\left(\frac{Br}{TOC}\right)_{sed}$  and  $\left(\frac{N}{C}\right)_{sed}$  are the signatures of the considered sediment sample.

The system of [equations S2](#), with three equations and three unknowns, was then resolved to obtain the OC fractions contributed from each OM source:

$$\begin{cases} F_{heath} = \frac{\left[\left(\frac{Br}{TOC}\right)_{sed} - \left(\frac{Br}{TOC}\right)_{autoch}\right] \left[\left(\frac{N}{C}\right)_{meadow} - \left(\frac{N}{C}\right)_{autoch}\right] - \left[\left(\frac{Br}{TOC}\right)_{meadow} - \left(\frac{Br}{TOC}\right)_{autoch}\right] \left[\left(\frac{N}{C}\right)_{sed} - \left(\frac{N}{C}\right)_{autoch}\right]}{\left[\left(\frac{Br}{TOC}\right)_{sed} - \left(\frac{Br}{TOC}\right)_{autoch}\right] \left[\left(\frac{N}{C}\right)_{meadow} - \left(\frac{N}{C}\right)_{autoch}\right] - \left[\left(\frac{Br}{TOC}\right)_{meadow} - \left(\frac{Br}{TOC}\right)_{autoch}\right] \left[\left(\frac{N}{C}\right)_{heath} - \left(\frac{N}{C}\right)_{autoch}\right]} & (S3.1) \\ F_{meadow} = \frac{\left[\left(\frac{Br}{TOC}\right)_{sed} - \left(\frac{Br}{TOC}\right)_{autoch}\right] \left[\left(\frac{N}{C}\right)_{heath} - \left(\frac{N}{C}\right)_{autoch}\right] - \left[\left(\frac{Br}{TOC}\right)_{heath} - \left(\frac{Br}{TOC}\right)_{autoch}\right] \left[\left(\frac{N}{C}\right)_{sed} - \left(\frac{N}{C}\right)_{autoch}\right]}{\left[\left(\frac{Br}{TOC}\right)_{sed} - \left(\frac{Br}{TOC}\right)_{autoch}\right] \left[\left(\frac{N}{C}\right)_{heath} - \left(\frac{N}{C}\right)_{autoch}\right] - \left[\left(\frac{Br}{TOC}\right)_{heath} - \left(\frac{Br}{TOC}\right)_{autoch}\right] \left[\left(\frac{N}{C}\right)_{meadow} - \left(\frac{N}{C}\right)_{autoch}\right]} & (S3.2) \\ F_{autoch} = 1 - F_{heath} - F_{meadow} & (S3.3) \end{cases}$$

We applied these equations to our 22 data points with a range of endmembers testing different extreme values, as displayed in [Table SI-1](#) and in [Figure SI-10](#). All 9 sets of endmembers display comparable variations in the contributions of the three OM sources, as shown in [Figure SI-11](#) with

the example of terrigenous OM (sum of heathland/forest and meadow OM). Only one set of endmembers (“*Autochthonous C/N = 9*”) provides significantly lower (~20-30 %) terrigenous OM contributions than the other tests, however with the same temporal variations (Figure SI-11, dark green line). This set of endmembers represents the extreme situation where autochthonous OM has a high C/N of 9, requiring high C/N values for both terrigenous endmembers in order to fit the data. This case highlights the potentially high uncertainties associated to absolute OM contributions obtained by this mixing model in the absence of well-constrained endmembers. On the other hand, the relative variations of OM contributions are very similar with all sets of endmembers and are therefore considered reliable.

Ultimately, we chose to average the contributions obtained with two selected representative sets of endmembers, namely “tight endmembers” with C/N and Br/TOC values as close as possible to the sediment data and “wide endmembers” with extreme values (Table SI-1, Figure SI-12). The uncertainties on the calculated contributions of OM sources were propagated from both the deviation between the two averaged outputs (from “tight” and “wide” endmembers) and the uncertainties on TOC contents and fluxes.

Table SI-1 – Sets of endmember Br/TOC and C/N values for the three OM sources, tested within the 3-endmember mixing model. C/N values are provided instead of N/C (used in the equations) for comparison with the discussion in the main text (section 3.2.2). The color code corresponds to that of Figures SI-10 and SI-11.

OM source	Heathland/Forest		Meadow		Autochthonous	
	Br/TOC	C/N	Br/TOC	C/N	Br/TOC	C/N
<b>Wide endmembers</b>	250	100	20	13	700	6
<b>Tight endmembers</b>	200	18	50	14	490	8
<b>Autochthonous C/N = 6, high Br/TOC</b>	200	18	50	14	830	6
<b>Autochthonous C/N = 6, low Br/TOC</b>	300	22	50	14	500	6
<b>Autochthonous C/N = 9</b>	210	100	0	13	400	9
<b>Meadow C/N = 13</b>	200	18	0	13	550	7.5
<b>Meadow C/N = 15</b>	200	18	10	15	550	7.5
<b>Heathland/Forest C/N = 17.4</b>	180	17.4	50	14	550	7.5
<b>Heathland/Forest C/N = 100</b>	200	100	50	14	550	7.5



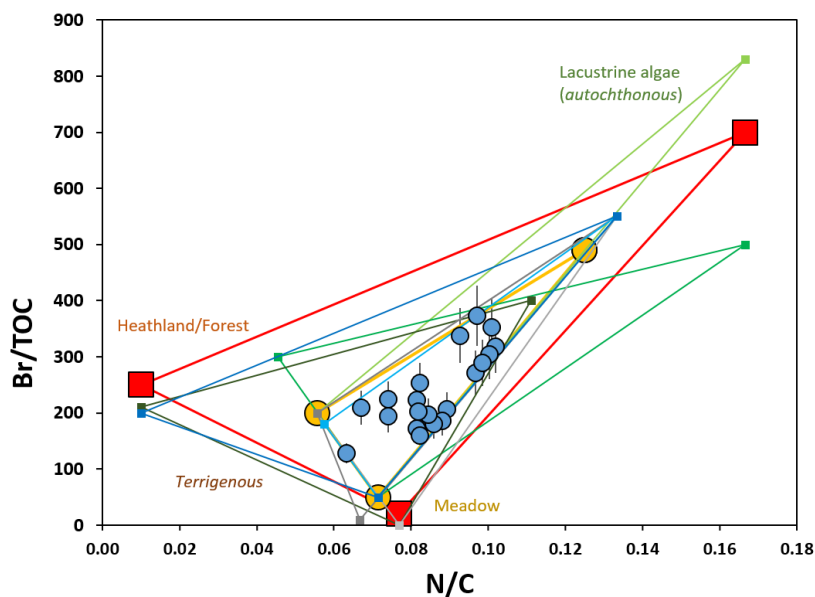


Figure SI-10 – Distribution of different tested sets of OM endmembers on a Br/TOC versus N/C diagram. Data points are represented with blue circles (2SD error bars). The vertices of colored triangles represent the three endmembers of each combination used in the mixing model. The two chosen sets of endmembers (“wide” and “tight” endmembers) are shown with red squares and yellow circles respectively.

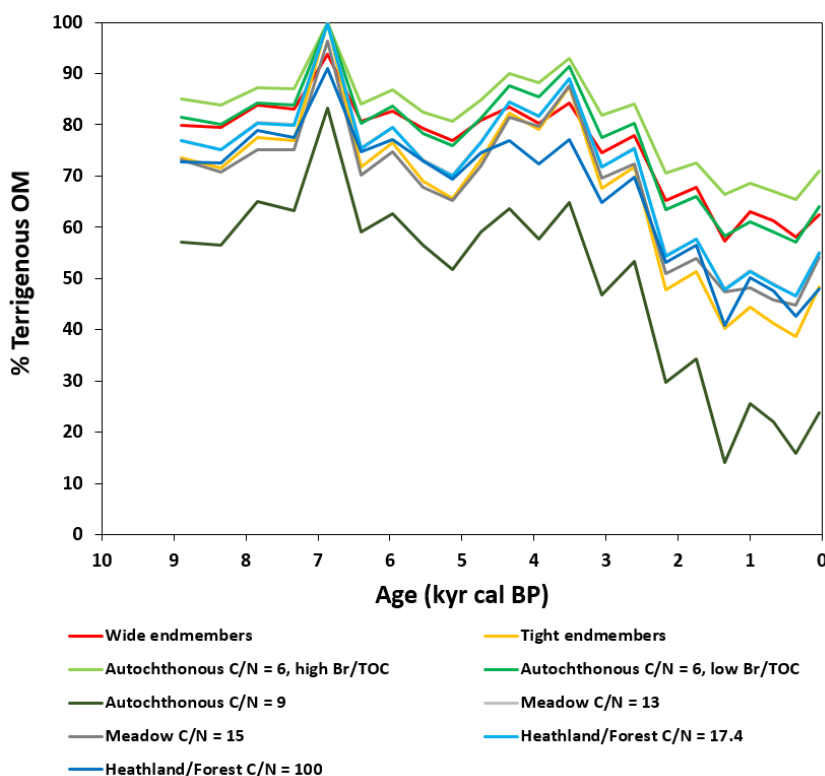


Figure SI-11 – Temporal evolution of the proportions of terrigenous OM (in % of bulk sedimentary OM) as calculated with different sets of endmember values, resulting from the 3-endmember mixing model. The color codes correspond to the endmembers represented on Figure SI-10. The two chosen sets of endmembers (“wide” and “tight” endmembers) are shown with red and yellow thick lines respectively.

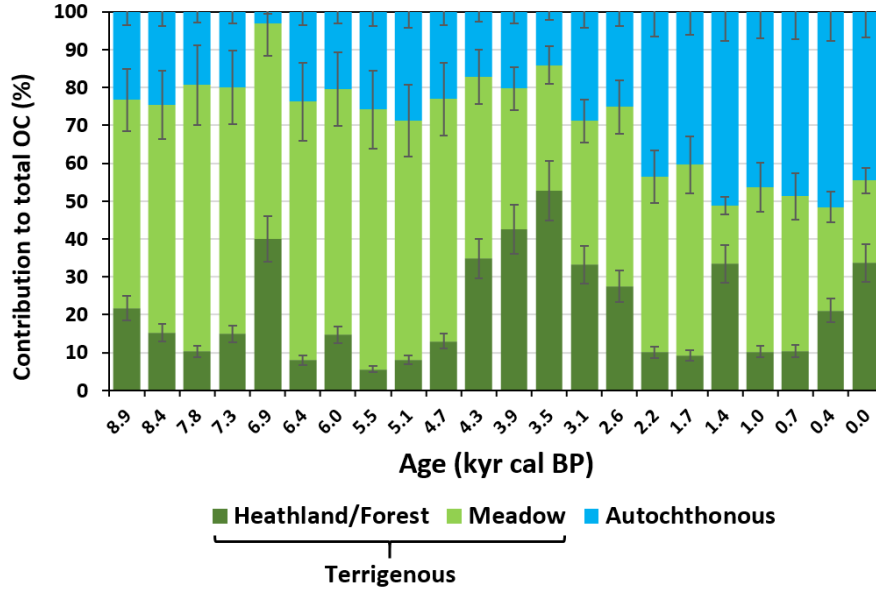


Figure SI-12 – Evolution over time of the contributions to sedimentary OM of the three OM sources resulting from the 3-endmember mixing model: autochthonous (blue), heathland/forest environment (dark olive green) and meadows (light olive green). These proportions result from the average values obtained with “wide” and “tight” endmembers, shown in Figure SI-10 and SI-11. Error bars correspond to 2SD uncertainties.

### B. 2-endmember mixing model

For comparison with the 3-endmember model described above, a simple 2-endmember mixing was tested, using two OM sources: terrigenous and autochthonous.

Again, the mixing equations were set according to mass conservation principles, as follows:

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{terrigen} \cdot \left( \frac{Br}{TOC} \right)_{terrigen} + F_{autoch} \cdot \left( \frac{Br}{TOC} \right)_{autoch} = \left( \frac{Br}{TOC} \right)_{sed} \end{array} \right. \quad (S4.1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{terrigen} \cdot \left( \frac{N}{C} \right)_{terrigen} + F_{autoch} \cdot \left( \frac{N}{C} \right)_{autoch} = \left( \frac{N}{C} \right)_{sed} \end{array} \right. \quad (S4.2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{terrigen} + F_{autoch} = 1 \end{array} \right. \quad (S4.3)$$

Where “terrigen” refers to terrigenous OM. The system was resolved as follows:

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{terrigen} = \frac{\left( \frac{Br}{TOC} \right)_{sed} - \left( \frac{Br}{TOC} \right)_{auth}}{\left( \frac{Br}{TOC} \right)_{terrigen} - \left( \frac{Br}{TOC} \right)_{auth}} \end{array} \right. \quad (S5.1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{autoch} = 1 - F_{terrigen} \end{array} \right. \quad (S5.2)$$

As data points are not distributed on a single mixing line, an orthogonal projection was performed prior to applying the mixing equations. Note that Equation S5.1 could have been equivalently written with N/C ratios; the outputs would have been equal since projected data points are distributed on a straight line. Several sets of endmember values were tested, which all fall on the mixing line. Br/TOC and C/N couples displayed in Table SI-2 and Figure SI-13 are therefore constrained by the equation of the mixing straight line. Terrigenous contributions to total OC obtained with the different sets of endmembers are shown in Figure SI-14. They all show the exact same trend but absolute terrigenous fractions vary more than with the 3-endmember mixing model. We selected two plausible sets of endmembers (light and dark blue, Table SI-2, Figure SI-14 and SI-15) to obtain average contributions (Figure SI-15) that were compared with outputs from the 3-endmember model (Figure SI-16).

Table SI-2 – Sets of endmember Br/TOC and C/N values for both OM sources, tested within the 2-endmember mixing model. C/N values are provided instead of N/C (used in the equations) for comparison with the discussion in the main text (section 3.2.2). The color code corresponds to that of Figures SI-13 and SI-14.

OM source	Terrigenous		Autochthonous	
	Br/TOC	C/N	Br/TOC	C/N
Autoch 7.5 / Terrig 20	58	20	466	7.5
Autoch 6 / Terrig 25	9	25	629	6
Autoch 8.7 / Terrig 20	58	20	376	8.7
Autoch 6 / Terrig 20	58	20	629	6
Autoch 7.5 / Terrig 15.8	123	15.8	466	7.5
Autoch 7.5 / Terrig 25	9	25	466	7.5
Autoch 8.7 / Terrig 15.8	123	15.8	376	8.7

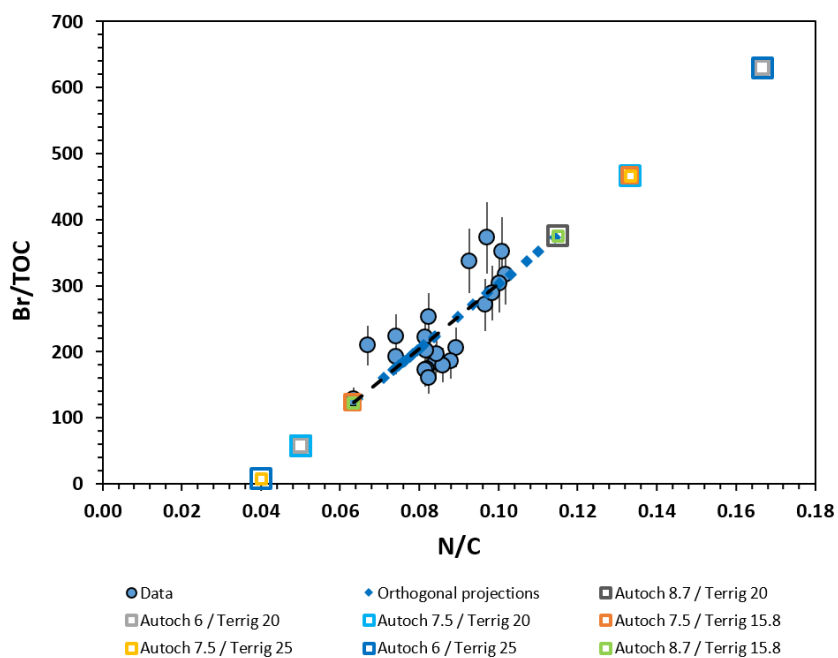


Figure SI-13 – Distribution of different tested couples of OM endmembers on a Br/TOC versus N/C diagram. Data points are represented with blue circles (2SD error bars); orthogonal projections of the data points on the 2-endmember mixing line are shown with blue diamonds. The colored squares represent the two endmembers of each combination used in the mixing model. The two chosen sets of endmembers are shown with light and dark blue squares.

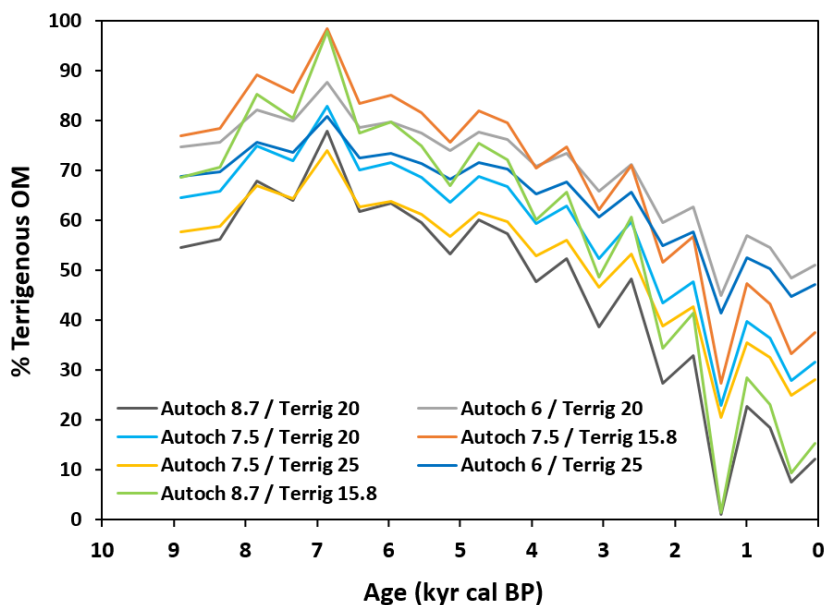


Figure SI-14 – Temporal evolution of the proportions of terrigenous OM (in % of bulk sedimentary OM) as calculated with different sets of endmember values, resulting from the 2-endmember mixing model. The color codes correspond to the endmembers represented on Figure SI-13. The two chosen sets of endmembers are shown with light and dark blue lines.

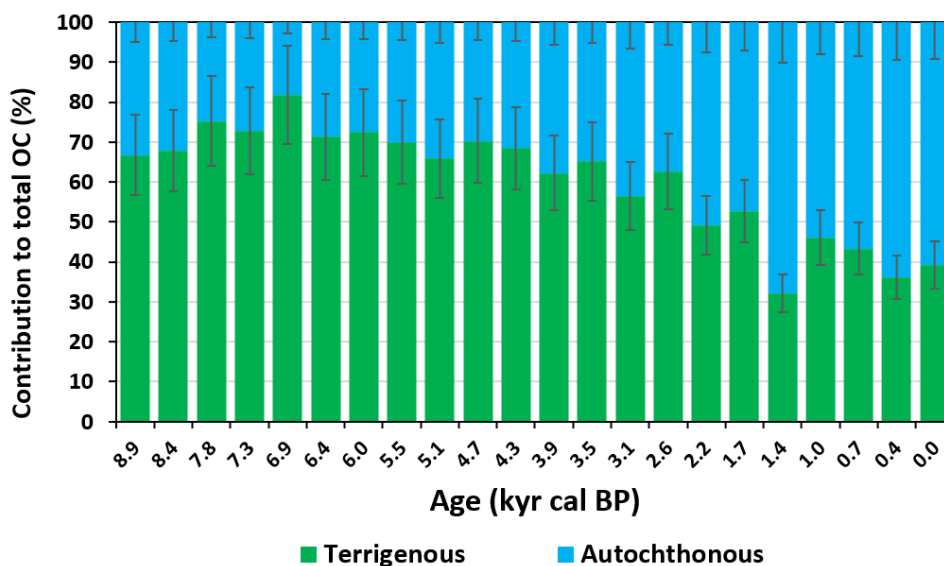


Figure SI-15 – Evolution over time of the contributions to sedimentary OM of both OM sources: autochthonous (blue) and terrigenous (green), resulting from the 2-endmember mixing model. These proportions result from the average values obtained with two sets of endmembers, represented by light and dark blue lines in Figure SI-13 and SI-14.

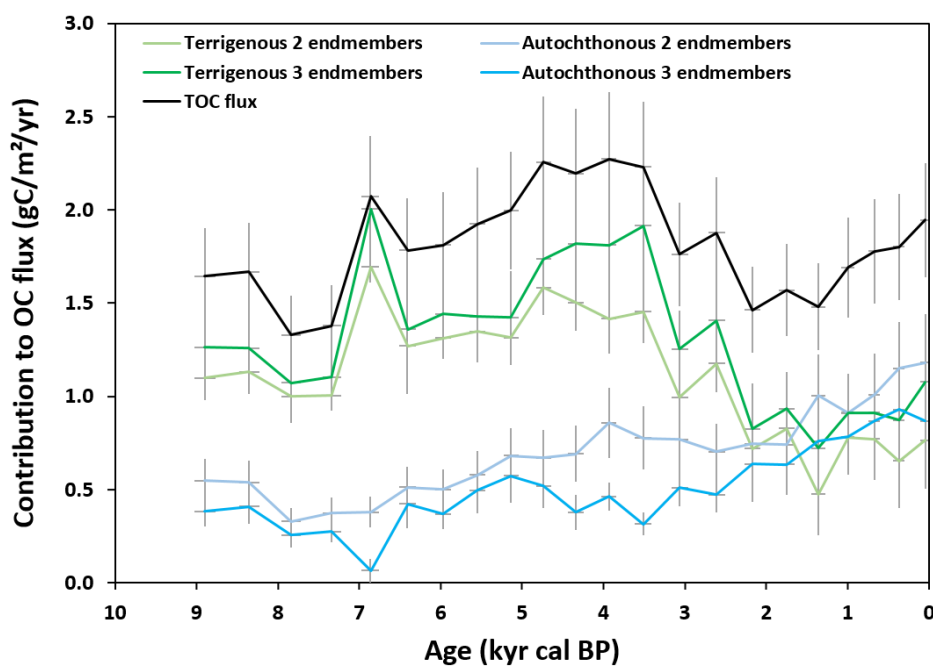


Figure SI-16 – Comparison of organic carbon fluxes to the sediments from autochthonous (blue) and terrigenous (green) OM sources resulting from the 3-endmember (dark colors) and the 2-endmember (light colors) mixing models. Total OC fluxes (black) correspond to the sum of autochthonous and terrigenous OM. Error bars correspond to 2SD uncertainties.

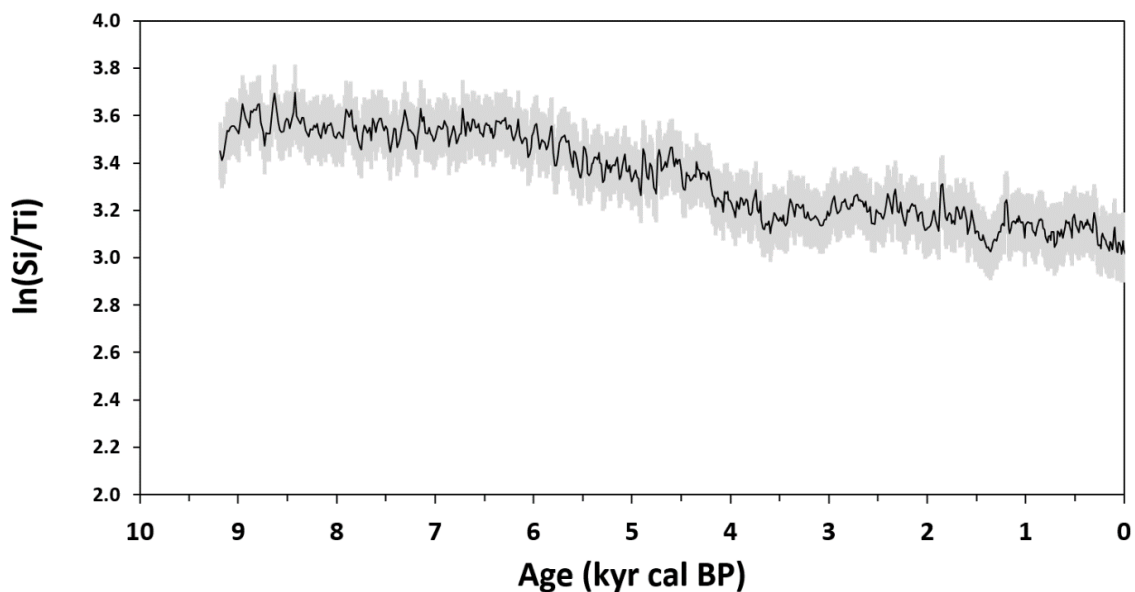


Figure SI-17 – Evolution over time of the Si/Ti log ratio along core NEG18-06. Grey shading corresponds to 2SD uncertainties.

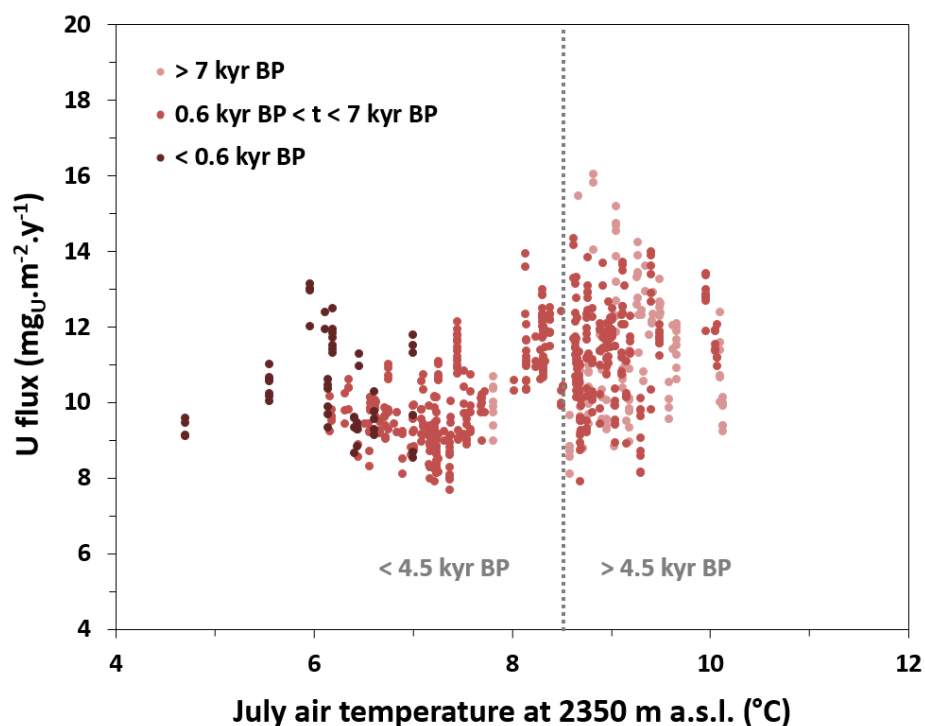


Figure SI-18 – Distribution of U fluxes to the sediments against July air temperatures at 2350 m a.s.l., adapted from Heiri et al. (2015). Data corresponding to the period anterior to 7 kyr BP is represented in light red, data from 7 to 0.6 kyr BP in medium red and after 0.6 kyr BP in dark red. The vertical grey dashed line approximately delimits the sediments deposited before (right) and after (left) 4.5 kyr BP.

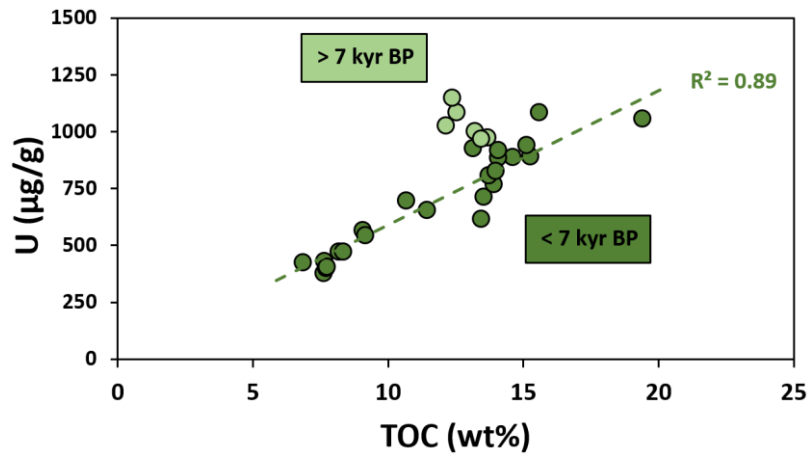


Figure SI-19 – Comparison of U and TOC accumulation in the sediments of core NEG18-06. A correlation is observed for sediments deposited after 7 kyr BP (dark olive green), with corresponding coefficient of correlation  $R^2$  of 0.89 (with  $p$ -value  $< 10^{-5}$ ), as shown by constant U/TOC in Figure 8c (main text).

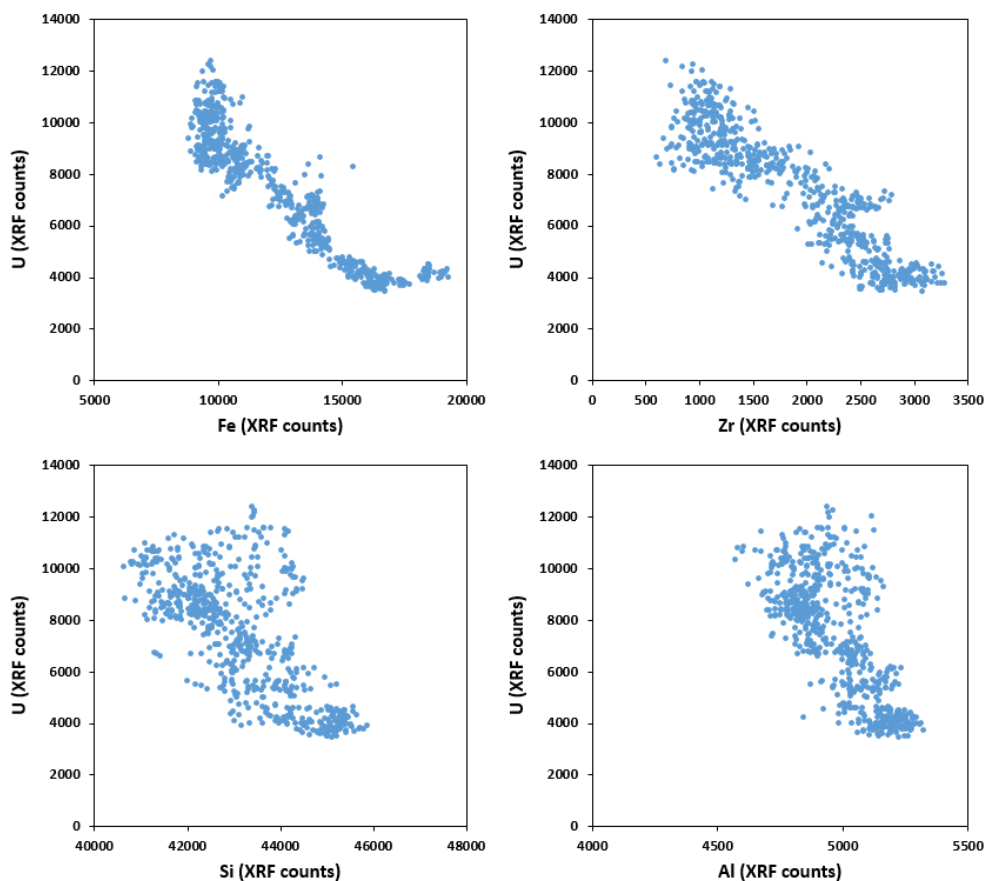


Figure SI-20 – XRF signals of U compared to Fe, Zr, Si and Al. The absence of positive correlation rules out any significant contribution of inorganic particles in U settling within the water column. The negative correlations noted between U and Fe or Zr are consistent with the global decrease in U concentrations along with increasing detrital inputs over the Holocene (Figures 4 and 7).



# Supplementary Dataset

## Wet chemistry and ICP-MS/OES analyses

SD = Standard Deviation

### U content and isotopes

Core	Depth	Age (kyr cal BP)	Age interval	U ( $\mu\text{g/g}$ )	2SD	Th ( $\mu\text{g/g}$ )	2SD	$\delta^{238}\text{U}$ (‰)	2SD	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	2SD	U/Th (atomic)	2SD	$U_{\text{detrital}}$ (%)	2SD	
NEG18-06	150.5	0.018	0.038	404	15	10.7	10.7	0.7	-0.37	0.07	1.141	0.010	35.7	3.7	0.74	0.45
NEG18-06	155.5	0.445	0.045	370	14	10.1	10.1	0.7	-0.30	0.06	1.139	0.005	32.2	3.3	0.82	0.50
NEG18-06	161.5	1.085	0.053	454	17	9.5	9.5	0.6	-0.32	0.11	1.134	0.007	42.3	4.4	0.62	0.38
NEG18-06	165.5	1.581	0.059	471	18	10.6	10.6	0.7	-0.35	0.07	1.142	0.008	41.6	4.3	0.63	0.39
NEG18-06	170.5	2.277	0.066	557	21	9.8	9.8	0.6	-0.30	0.10	1.134	0.006	49.6	5.1	0.53	0.33
NEG18-06	174.5	2.872	0.069	656	25	11.5	11.5	0.7	-0.33	0.12	1.142	0.008	50.8	5.2	0.52	0.32
NEG18-06	178.5	3.474	0.066	615	23	8.9	8.9	0.6	-0.27	0.07	1.143	0.009	67.2	6.9	0.39	0.24
NEG18-06	185.5	4.441	0.060	856	33	9.4	9.4	0.6	-0.33	0.12	1.143	0.005	81.9	8.4	0.32	0.20
NEG18-06	190.5	5.103	0.060	825	31	11.0	11.0	0.7	-0.32	0.04	1.145	0.008	72.4	7.5	0.36	0.22
NEG18-06	195.5	5.791	0.064	925	35	11.3	11.3	0.7	-0.28	0.10	1.146	0.008	77.0	7.9	0.34	0.21
NEG18-06	200.5	6.520	0.068	1083	41	10.9	10.9	0.7	-0.31	0.03	1.144	0.011	96.4	9.9	0.27	0.17
NEG18-06	205.5	7.297	0.073	966	37	8.8	8.8	0.6	-0.28	0.12	1.143	0.008	106.1	10.9	0.25	0.15
NEG18-06	210.5	8.137	0.078	1026	39	10.0	10.0	0.6	-0.26	0.11	1.141	0.007	100.1	10.3	0.26	0.16

### Gamma spectrometry

Core	Depth (cm)	Age (kyr cal BP)	Age interval	$^{238}\text{U}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	SD	$^{234}\text{Th}$ (Bq/kg)	SD	$^{238}\text{U}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	2SD	
NEG18-05	92	1.113	0.300	6310	40	507	6			6
NEG18-05	95	1.375	0.300	4691	30	377	5			5
NEG18-05	97.5	1.595	0.300	7239	107	582	17			17
NEG18-05	102.5	2.043	0.300	8009	59	644	9			9
NEG18-05	107.5	2.509	0.300	8949	121	720	19			19
NEG18-05	112.5	3.001	0.300	8823	131	709	21			21
NEG18-05	122.5	4.159	0.300	9476	78	762	13			13
NEG18-05	127.5	4.874	0.300	10769	137	866	22			22
NEG18-05	132.5	5.65	0.300	9987	134	803	22			22
NEG18-05	142.5	7.223	0.300	13215	59	1063	9			9
NEG18-05	147.5	7.935	0.300	15671	38	1260	6			6
NEG18-05	157.5	9.085	0.300	15387	117	1237	19			19
NEG18-05	162.5	9.543	0.300	13916	75	1119	12			12
NEG18-05	167.5	9.939	0.300	14149	198	1138	32			32
NEG18-05	172.5	10.288	0.300	12854	88	1034	14			14
NEG18-05	177.5	10.601	0.300	10098	116	812	19			19
NEG18-05	182.5	10.892	0.300	9475	65	762	10			10

*Major and minor elements*

Core	Depth	Age (kyr cal BP)	Age interval	SiO <sub>2</sub> (wt%)	2SD	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	2SD	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	2SD	MnO (wt%)	2SD	MgO (wt%)	2SD
NEG18-06	150.5	0.018	0.038		9.2	0.5	3.0	0.3	0.034	0.008	1.22	0.14	
NEG18-06	155.5	0.445	0.045										
NEG18-06	161.5	1.085	0.053										
NEG18-06	165.5	1.581	0.059		8.3	0.5	2.1	0.2	0.027	0.006	0.93	0.06	
NEG18-06	170.5	2.277	0.066										
NEG18-06	174.5	2.872	0.069										
NEG18-06	178.5	3.474	0.066	55.7	7.6	0.8	1.7	0.2	0.023	0.005	0.87	0.13	
NEG18-06	185.5	4.441	0.060										
NEG18-06	190.5	5.103	0.060	55.4	5.5	0.6	1.5	0.1	0.022	0.004	0.45	0.09	
NEG18-06	195.5	5.791	0.064		4.5	0.7	1.1	0.1	0.018	0.004	0.24	0.03	
NEG18-06	200.5	6.520	0.068	53.5	4.4	0.4	1.3	0.1	0.019	0.004	0.24	0.05	
NEG18-06	205.5	7.297	0.073	59.1	3.2	0.3	1.2	0.1	0.015	0.003	0.15	0.03	
NEG18-06	210.5	8.137	0.078		3.4	0.7	1.2	0.1	0.017	0.004	0.14	0.02	

Core	Depth	Age (kyr cal BP)	Age interval	CaO (wt%)	2SD	Na <sub>2</sub> O (wt%)	2SD	K <sub>2</sub> O (wt%)	2SD	TiO <sub>2</sub> (wt%)	2SD	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (wt%)	2SD
NEG18-06	150.5	0.018	0.038	0.46	0.00	0.45	5.6	0.01	0.01	0.3	0.41	0.10	0.02
NEG18-06	155.5	0.445	0.045								0.24	0.06	
NEG18-06	161.5	1.085	0.053								0.31	0.08	
NEG18-06	165.5	1.581	0.059	0.42	0.02	0.45	4.8	0.01	0.01	0.2	0.34	0.08	0.01
NEG18-06	170.5	2.277	0.066								0.20	0.05	
NEG18-06	174.5	2.872	0.069								0.18	0.04	
NEG18-06	178.5	3.474	0.066	0.54	0.08	0.29	1.1	0.07	0.07	0.1	0.29	0.07	0.04
NEG18-06	185.5	4.441	0.060								0.11	0.03	
NEG18-06	190.5	5.103	0.060	0.55	0.08	0.28	0.7	0.07	0.07	0.1	0.16	0.04	0.05
NEG18-06	195.5	5.791	0.064	0.49	0.02	0.24	1.8	0.00	0.00	0.0	0.09	0.02	0.02
NEG18-06	200.5	6.520	0.068	0.52	0.08	0.21	0.5	0.05	0.05	0.1	0.09	0.02	0.06
NEG18-06	205.5	7.297	0.073	0.54	0.08	0.15	0.3	0.04	0.04	0.1	0.06	0.01	0.05
NEG18-06	210.5	8.137	0.078	0.54	0.01	0.19	1.2	0.01	0.01	0.1	0.07	0.02	0.02

Core NEG18-06		Uncertainties		2SD	2SD	RSD (%)	RSD (%)	RSD (%)	RSD (%)
				0.04	0.12	0.61	0.77	1.39	14.5
Depth	Age (kyr cal BP)	Age interval	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	N (wt%)	C (wt%)	C/N	Br/TOC	
151.25	0.047	0.066	-25.98	0.73	0.83	7.64	10.79	338	
154.75	0.371	0.069	-27.37	0.99	0.90	7.64	9.92	352	
157.75	0.673	0.073	-27.38	1.42	0.92	7.72	9.82	317	
160.75	0.998	0.080	-28.39	1.39	0.96	8.19	9.97	304	
163.75	1.357	0.088	-27.82	2.00	0.78	6.86	10.30	373	
166.75	1.748	0.095	-28.35	1.60	1.02	9.06	10.34	271	
169.75	2.168	0.101	-28.66	1.35	1.05	9.16	10.15	289	
172.75	2.609	0.105	-27.04	1.22	1.09	11.46	12.28	222	
175.75	3.062	0.106	-27.65	1.65	1.03	10.68	12.15	253	
178.75	3.510	0.103	-27.42	1.63	1.06	13.54	14.91	210	
181.75	3.935	0.097	-28.20	1.83	1.20	13.92	13.51	224	
184.75	4.341	0.094	-28.61	1.59	1.26	14.61	13.50	193	
187.75	4.738	0.092	-29.07	1.68	1.50	15.26	11.90	185	
190.75	5.136	0.094	-29.09	1.30	1.43	13.73	11.20	206	
193.75	5.545	0.098	-28.89	1.27	1.45	14.08	11.36	186	
196.75	5.970	0.101	-28.86	1.21	1.34	14.08	12.22	174	
199.75	6.408	0.104	-28.71	1.50	1.52	15.12	11.63	180	
202.75	6.861	0.108	-28.37	1.25	1.43	19.41	15.78	128	
205.75	7.337	0.114	-29.68	1.35	1.26	13.23	12.27	172	
208.75	7.837	0.119	-29.70	0.84	1.31	13.68	12.14	160	
211.75	8.352	0.122	-31.24	0.62	1.24	12.55	11.85	197	
214.75	8.898	0.130	-29.98	1.01	1.18	12.38	12.22	202	

Depth	Age (kyr cal BP)	Age interval	TOC (wt%)	2SD
150.5	0.018	0.038	7.8	0.4
165.5	1.581	0.059	8.4	0.4
178.5	3.474	0.066	13.4	0.6
190.5	5.103	0.060	14.0	0.6
195.5	5.791	0.064	13.1	0.6
200.5	6.520	0.068	15.6	0.7
205.5	7.297	0.073	13.5	0.6
210.5	8.137	0.078	12.2	0.6

**Additional DBD measurements**

Depth	DBD (g/cm <sup>3</sup> )	ln(Inc/Coh)
152.75	0.245	1.23
162.25	0.250	1.24
165.25	0.220	1.24
210.25	0.140	1.32
213.25	0.225	1.30

	Estimated RSD (%) 2SD		Estimated RSD (%)		RSD (%)					
	10	0.033	5	15.77						
Depth	DBD (g/cm <sup>3</sup> )	ln(Inc/Coh)	Accumulation rate (mm/y)	TOC flux (gC/m <sup>2</sup> /yr)	U (µg/g) calibrated	2SD	U/TOC (10 <sup>-3</sup> g/g)	2SD		
151.25	0.240	1.23	0.106	1.94	428	73	5.6	1.0		
154.75	0.230	1.25	0.102	1.80	376	64	4.9	0.9		
157.75	0.240	1.24	0.096	1.78	398	68	5.2	0.9		
160.75	0.235	1.26	0.088	1.69	469	80	5.7	1.0		
163.75	0.270	1.22	0.080	1.48	423	72	6.2	1.1		
166.75	0.235	1.27	0.074	1.57	564	96	6.2	1.1		
169.75	0.230	1.27	0.069	1.46	542	93	5.9	1.1		
172.75	0.245	1.27	0.067	1.88	654	112	5.7	1.0		
175.75	0.250	1.25	0.066	1.76	695	119	6.5	1.2		
178.75	0.240	1.25	0.069	2.23	712	122	5.3	0.9		
181.75	0.225	1.28	0.073	2.27	768	131	5.5	1.0		
184.75	0.200	1.30	0.075	2.19	887	151	6.1	1.1		
187.75	0.195	1.30	0.076	2.25	890	152	5.8	1.0		
190.75	0.195	1.29	0.075	2.00	807	138	5.9	1.0		
193.75	0.190	1.30	0.072	1.92	883	151	6.3	1.1		
196.75	0.185	1.31	0.070	1.81	917	156	6.5	1.2		
199.75	0.175	1.33	0.067	1.78	939	160	6.2	1.1		
202.75	0.165	1.34	0.065	2.07	1057	180	5.4	1.0		
205.75	0.170	1.31	0.061	1.38	1002	171	7.6	1.4		
208.75	0.165	1.32	0.059	1.33	972	166	7.1	1.3		
211.75	0.230	1.30	0.058	1.67	1083	185	8.6	1.5		
214.75	0.230	1.29	0.058	1.64	1147	196	9.3	1.7		

	RSD (%) 10		RSD (%) 5		RSD (%) 19.6					
Depth	DBD (g/cm <sup>3</sup> )	Acc. rate (mm/y)	TOC flux (gC/m <sup>2</sup> /yr)	U (µg/g) calibrated	2SD	U/TOC (10 <sup>-3</sup> g/g)	2SD			
150.5	0.28	0.106	2.28	404	15	5.2	0.4			
165.5	0.25	0.076	1.57	471	18	5.6	0.5			
178.5	0.25	0.068	2.25	615	23	4.6	0.4			
190.5	0.19	0.075	1.99	825	31	5.9	0.5			
195.5	0.18	0.070	1.66	925	35	7.0	0.6			
200.5	0.17	0.067	1.78	1083	41	6.9	0.6			
205.5	0.18	0.062	1.50	966	37	7.2	0.6			
210.5	0.17	0.058	1.19	1026	39	8.4	0.7			

Contributions to OC flux (gC/m<sup>2</sup>/yr) from the different OM sources (3-endmember mixing model)

Depth	Heathland/Forest	2SD	Meadow	2SD	Autochthonous	2SD	Terrigenous	2SD		
151.25	0.65	0.23	0.42	0.33	0.87	0.27	1.08	0.31		
154.75	0.38	0.07	0.49	0.26	0.93	0.32	0.87	0.31		
157.75	0.19	0.10	0.73	0.22	0.87	0.31	0.91	0.32		
160.75	0.17	0.10	0.74	0.20	0.78	0.28	0.91	0.30		
163.75	0.50	0.17	0.23	0.26	0.76	0.25	0.72	0.24		
166.75	0.15	0.09	0.79	0.18	0.63	0.23	0.93	0.28		
169.75	0.15	0.08	0.68	0.17	0.64	0.23	0.83	0.26		
172.75	0.52	0.17	0.89	0.29	0.47	0.13	1.41	0.28		
175.75	0.59	0.22	0.67	0.29	0.51	0.14	1.25	0.26		
178.75	1.18	0.56	0.74	0.46	0.32	0.09	1.91	0.34		
181.75	0.97	0.42	0.84	0.42	0.46	0.09	1.81	0.30		
184.75	0.77	0.31	1.05	0.37	0.38	0.07	1.82	0.30		
187.75	0.29	0.09	1.44	0.27	0.52	0.17	1.74	0.36		
190.75	0.16	0.12	1.26	0.22	0.57	0.20	1.42	0.34		
193.75	0.11	0.12	1.32	0.22	0.50	0.18	1.43	0.32		
196.75	0.27	0.06	1.17	0.22	0.37	0.11	1.44	0.28		
199.75	0.14	0.10	1.22	0.19	0.42	0.15	1.36	0.29		
202.75	0.83	0.37	1.18	0.36	0.07	0.07	2.01	0.38		
205.75	0.21	0.05	0.90	0.17	0.28	0.08	1.10	0.22		
208.75	0.14	0.06	0.94	0.15	0.26	0.08	1.07	0.21		
211.75	0.26	0.06	1.00	0.21	0.41	0.13	1.26	0.27		
214.75	0.36	0.09	0.90	0.23	0.38	0.11	1.26	0.25		

## IV - C. Données additionnelles de caractérisation de la matière organique

Des mesures supplémentaires de teneurs en carbone organique total (COT) et de rapports C/N sur des sédiments du lac Nègre ont été réalisées après la parution de l'article dans *Science of the Total Environment* et sont présentées succinctement ci-dessous.

Ces analyses ont été réalisées avec l'analyseur élémentaire CHNS de l'IRSN (voir la section II – B.2.iv des Méthodes) sur des sédiments de la carotte NEG18-06, et sont comparées ici aux valeurs publiées dans l'article, mesurées par l'INRAE à d'autres profondeurs de la même carotte (Figure IV-1). On remarque que les valeurs mesurées sont en excellent accord, ce qui fournit un profil à encore plus haute résolution du COT et de C/N et confirme les interprétations de l'article.

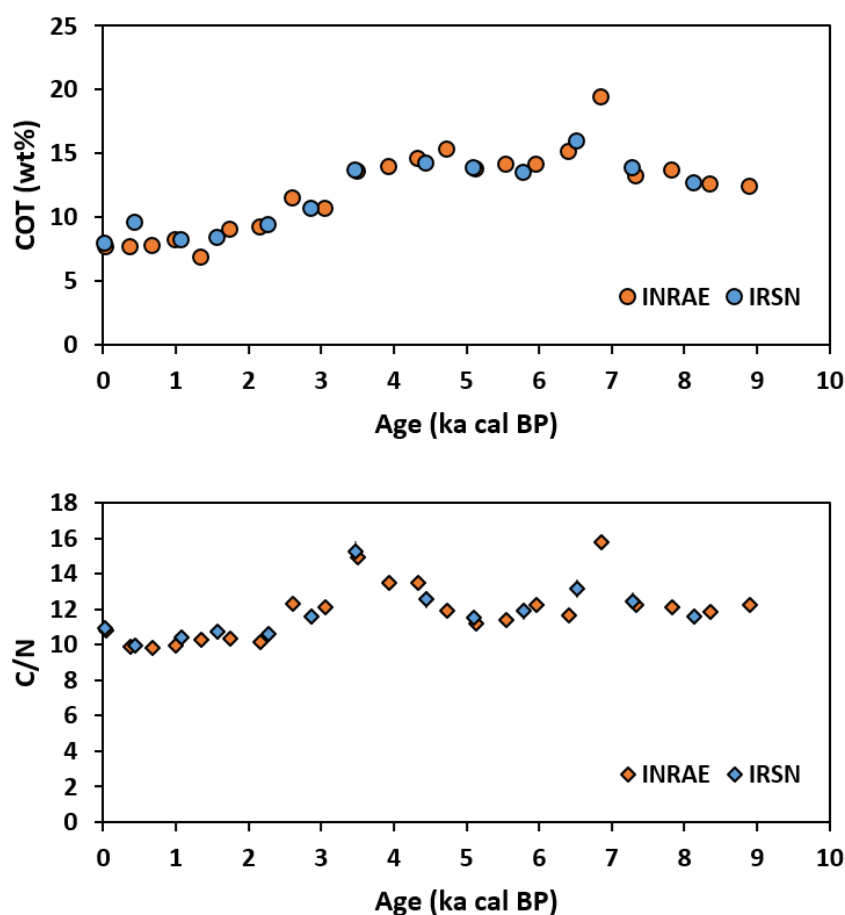


Figure IV-1 – Profils des teneurs en COT (haut) et des rapports atomiques C/N (bas) en fonction de l'âge (en milliers d'années avant le présent) le long de la carotte NEG18-06. Les données publiées dans l'article (Lefebvre et al., 2021b) mesurées par l'INRAE sont représentées en orange, les nouvelles données acquises à l'IRSN après publication sont en bleu.

## **Chapitre V**

### **Mécanismes d'accumulation de l'uranium dans les sols de la zone humide en amont du lac Nègre**



*Photo page précédente : P. Blanchart (IRSN)*



## Chapitre V - Mécanismes d'accumulation de l'uranium dans les sols de la zone humide en amont du lac Nègre

### V - A. Intérêt et résumé de l'étude

Après avoir caractérisé en détail l'accumulation d'uranium dans les sédiments du lac Nègre par le biais d'analyses minéralogiques et géochimiques dans les Chapitres III et IV, une méthodologie similaire a été mise en œuvre sur les sols de la zone humide ZH1 sur la rive nord (amont) du lac Nègre. Cet environnement, qui appartient à la classification SDAGE 7 (« zones humides de bas-fonds en tête de bassin versant ») (Motta, 2015), consiste en une étendue plate couverte d'herbes hautes, inondée par endroits et traversée de cours d'eau méandreux. Les sols y sont développés sur une épaisseur de plusieurs dizaines de centimètres mais ne semblent pas tourbeux. Ce type d'environnement, organique et potentiellement réducteur, est réputé favorable à l'accumulation de U (voir par exemple Owen et Otton, 1995). De plus, les conclusions du Chapitre IV suggèrent que U est transporté vers le lac par érosion de la matière organique (MO) des sols, après que celle-ci a piégé l'uranium. Il semblait donc opportun de chercher à décrire les mécanismes d'accumulation de U dans les sols de ZH1. Cette étude est présentée sous la forme d'un article destiné à être soumis à la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Deux carottes de sols de 30 cm (NEG18-ZH1-C1 et C2) ont été prélevées lors de la première mission de septembre 2018. Toutes deux montrent de très fortes teneurs en U, en particulier la carotte C1 (jusqu'à 5200 µg/g). Une vaste série d'analyses chimiques, isotopiques, microscopiques et spectroscopiques a été appliquée aux échantillons de ces carottes, pour mieux comprendre comment U y est accumulé. Il en ressort que l'uranium est présent essentiellement sous sa forme oxydée U(VI), de façon homogène à l'échelle microscopique (sur un échantillon), bien qu'à certaines profondeurs la proportion de U(IV) puisse atteindre jusqu'à 50 %. Toujours à l'échelle microscopique, l'uranium se trouve dispersé sur différents substrats organiques, dont l'affinité pour U semble variable. Ces observations sont cohérentes avec l'analyse de la spéciation de U à l'échelle de l'échantillon, grâce à la spectroscopie EXAFS au seuil  $L_3$  de U, qui indique que U est présent sous des formes essentiellement mononucléaires, liées de façon monodentate à la matière organique (voisins C à  $\sim 3.45$  Å). Il apparaît également qu'une fraction de U se trouve sous forme de polymères de U(VI), dont la présence pourrait s'expliquer par une forme de vieillissement des phases mononucléaires accumulées depuis plusieurs milliers d'années. Par ailleurs, la comparaison des signatures isotopiques ( $\delta^{238}\text{U}$ ) des sols et de l'eau d'un ruisseau en entrée et sortie de la zone humide confirme que la sorption (par la MO) est le processus principal d'accumulation de U. Ce

constat suggère également que la réduction partielle de U(VI) en U(IV) a lieu après fixation de U(VI) par la matière organique.

Cette étude, qui combine pour la première fois des analyses XAS avec la mesure des rapports isotopiques de U sur des échantillons de sols, permet de compléter de précédentes études sur des zones humides uranifères (Regenspurg et al., 2010; Wang et al., 2013, 2014; Li et al., 2015; Mikutta et al., 2016; Stetten et al., 2018a, 2020; Fuller et al., 2020; Le Pape et al., 2020), notamment en confirmant de façon rigoureuse que la complexation de U par la MO est bien le mode d'accumulation principal, et en précisant la chronologie relative de cette complexation et de la réduction de U(VI) en U(IV).

Par ailleurs, un potentiel biais expérimental lors des extractions au bicarbonate 1 M (visant à dissoudre l'uranium non-cristallin) a été mis en évidence au cours de la réalisation de cette étude. Cet effet, qui nécessiterait de plus amples investigations, est décrit après l'article en section V – C.

## V - B. Article

# Uranium(VI) sorption and long-term evolution in a pristine alpine wetland

Pierre Lefebvre<sup>\*a</sup>, Pierre Le Pape<sup>a</sup>, Arnaud Mangeret<sup>b</sup>, Alkiviadis Gourgiotis<sup>b</sup>, Pierre Sabatier<sup>c</sup>, Pascale Louvat<sup>d</sup>, Olivier Diez<sup>b</sup>, Olivier Mathon<sup>e</sup>, Myrtille O.J.Y. Hunault<sup>f</sup>, Camille Baya<sup>a</sup>, Louise Darricau<sup>b</sup>, Charlotte Cazala<sup>b</sup>, John R. Bargar<sup>g</sup>, Jérôme Gaillardet<sup>d</sup>, Guillaume Morin<sup>a</sup>

- a. Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 CNRS-Sorbonne Université-MNHN-IRD, Paris, France
- b. Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN), PSE-ENV SEDRE, Fontenay-aux-Roses, France
- c. Université Grenoble Alpes-Université Savoie Mont Blanc-CNRS-EDYTEM, UMR 5204, Le Bourget-Du-Lac, France
- d. Université de Paris-Institut de Physique du Globe de Paris-CNRS, UMR 7154, Paris, France
- e. ESRF, The European Synchrotron, Grenoble, France
- f. Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin, Gif-sur-Yvette, France
- g. Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL), SLAC National Accelerator Laboratory, Menlo Park, CA, USA

*To be submitted to Geochimica et Cosmochimica Acta*

\*Corresponding author: Pierre Lefebvre, [pierre.lefebvre@sorbonne-universite.fr](mailto:pierre.lefebvre@sorbonne-universite.fr)

## ABSTRACT

Understanding the controls on uranium (U) mobility in the environment is key to improve the management of sites contaminated by U mining activities. Previous research has shown that natural or engineered wetlands are particularly able to scavenge high amounts of U(VI) and U(IV) under noncrystalline forms. However, questions remain on the roles of sorption and reduction processes in the removal of U from running waters in wetlands, as well as on the long-term stability of U storage. Here, we applied a series of geochemical, isotopic ( $\delta^{238}\text{U}$ ,  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ), microscopic (SEM-EDXS, EPMA) and spectroscopic ( $\mu\text{-XRF}$ ,  $\mu\text{-XAS}$ , XANES and EXAFS at the U  $L_3$  and  $M_4$ -edges and Fe  $K$ -edge) techniques to determine the modes of U accumulation and infer U mobility in a natural U-rich (up to 5000  $\mu\text{g/g}$ ) wetland on the shore of Lake Nègre (Mediterranean Alps, France). Uranium (VI) was largely dominant along the two studied soil cores, with a few samples containing as much as ~50 % U(IV) proportions. At the micro-scale, U showed homogeneous redox state, and was associated to a variety of organic constituents of the soil matrix. Accordingly, EXAFS spectroscopy at the U  $L_3$ -edge shows that U is mostly mononuclear, with dominant monodentate binding to organic moieties (C neighbors at  $\sim 3.45 \text{ \AA}$ ). A minor fraction of U under polymeric forms was particularly evidenced from wavelet (CCWT) analysis of the EXAFS data. These observations were reinforced by 1 M bicarbonate extractions that result in the dissolution of 82-96 % of total U, including polymeric U-Si species. At the wetland scale, similar or slightly fractionated isotopic ratios ( $\delta^{238}\text{U}$ ) between the wetland-feeding creek waters and the wetland soils are observed, confirming that U(VI) sorption on organic matter is the primary U scavenging mechanism from running waters. Furthermore, it indicates that partial U(VI) reduction to U(IV) occurs as a second step, after sorption. Analysis of U decay chain disequilibria also suggests that U accumulation in this wetland could have lasted for several thousand years, which could help explain the observed formation of polymeric U(VI) species. Thus, the wetland acts as an active reactor where U is long-term scavenged, including in U(VI) forms associated to organic matter and partly exported to the lake through soil erosion.

## KEYWORDS

Noncrystalline Uranium; U(VI) polymeric species; Wetland; Uranium speciation; Uranium isotopes

## 1. INTRODUCTION

Past uranium (U) mining activities have raised worldwide environmental, health, remediation and long-term management concerns (Abdelouas, 2006; Newsome et al., 2014), including in France (GEP, 2010; IRSN, 2019). As part of the global strategy to improve the management of U-contaminated sites, particularly to strengthen the projections on the short- and long-term U behavior, it is critical to understand the factors controlling the speciation and mobility of U in natural environments (e.g., Regenspurg et al., 2010; Campbell et al., 2012; Wang et al., 2013; Morin et al., 2016; Mikutta et al., 2016; Gourgiotis et al., 2020). In that context, the Lake Nègre catchment in the Mercantour-Argentera massif (Mediterranean Alps, South-East France) is a valuable study area since exceptionally high U concentrations of natural origin were observed in the lake sediments and in the watershed streams (AERMC, 2008; Lefebvre et al., 2021a, b). In this pristine environment, the processes involving U species can be observed at several scales of time and space. In the long term, U speciation provided important clues about climatic and mineralogical controls on the sources, composition and diagenetic fate of U in the lake sediments since the last deglaciation (Lefebvre et al., 2021a, b). These previous studies also highlighted the potential role of the wetland located right upstream of Lake Nègre, along with the watershed soils, in controlling U inputs to the lake through U scavenging by organic matter (OM) followed by U export to the lake through soil erosion (Lefebvre et al., 2021b).

Uranium accumulation in wetlands has been well documented (e.g., Owen and Otton, 1995) and several studies over the past decade have contributed to improve our understanding of micro-scale processes responsible for this phenomenon (Regenspurg et al., 2010; Wang et al., 2013, 2014; Li et al., 2015; Mikutta et al., 2016; Stetten et al., 2018a, 2020; Fuller et al., 2020; Le Pape et al., 2020). In addition to the description of already contaminated wetlands, one of the targets of these studies was to evaluate the potential of artificial wetlands to attenuate U release from highly contaminated sites such as mine tailings (e.g., Schöner et al., 2009; Fuller et al., 2020). In pristine environments, U usually originates from the leaching of a U-rich igneous source rock (e.g., Regenspurg et al., 2010; Fuller et al., 2020) and is subsequently trapped downstream by the soil OM. In organic-rich soils, U accumulation can reach several thousand parts per million ( $\mu\text{g/g}$ ) and is present under both its oxidized (U(VI)) and reduced (U(IV)) states, usually with U(VI) dominating, as well as under noncrystalline (also known as mononuclear) species bound to organic moieties (Regenspurg et al., 2010; Mikutta et al., 2016; Fuller et al., 2020). Similar observations were made in U mining-contaminated wetlands with even higher U accumulation, primarily originating from mine waste piles but also locally from redistribution from U particles-rich discharge layers (Schöner et al., 2009; Wang et al., 2013, 2014; Mangeret et al., 2018; Stetten et al., 2018a, 2020; Gourgiotis et al., 2020; Le Pape et al., 2020; Martin et al., 2020).

Several questions remain unsolved regarding the exact mechanisms leading to both U(IV) and U(VI) fixation by wetland soil OM. Among these, the relative importance of sorption and microbially-mediated reduction and the timing of both reactions need to be further investigated (Mikutta et al., 2016). In that purpose, we combined a series of complimentary analyses including U isotope ratios ( $\delta^{238}\text{U}$  and  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ), gamma spectrometry, micro-and meso-scale U solid state redox and speciation data (determined by  $(\mu\text{-})\text{X-Ray}$  Absorption Spectroscopy) along with micro-X-Ray Fluorescence ( $\mu\text{-XRF}$ ), scanning electron microscopy (SEM-EDXS) and electron microprobe (EPMA) analyses on two pedologically distinct cores from the Lake Nègre wetland. We show that the wetland accumulated extremely high U amounts (up to  $> 5000 \mu\text{g/g}$ ) and we discuss (i) the molecular-scale mechanisms responsible for such a remarkable enrichment and (ii) the current U redox and sorption dynamics in this waterlogged soil.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Study site and sampling

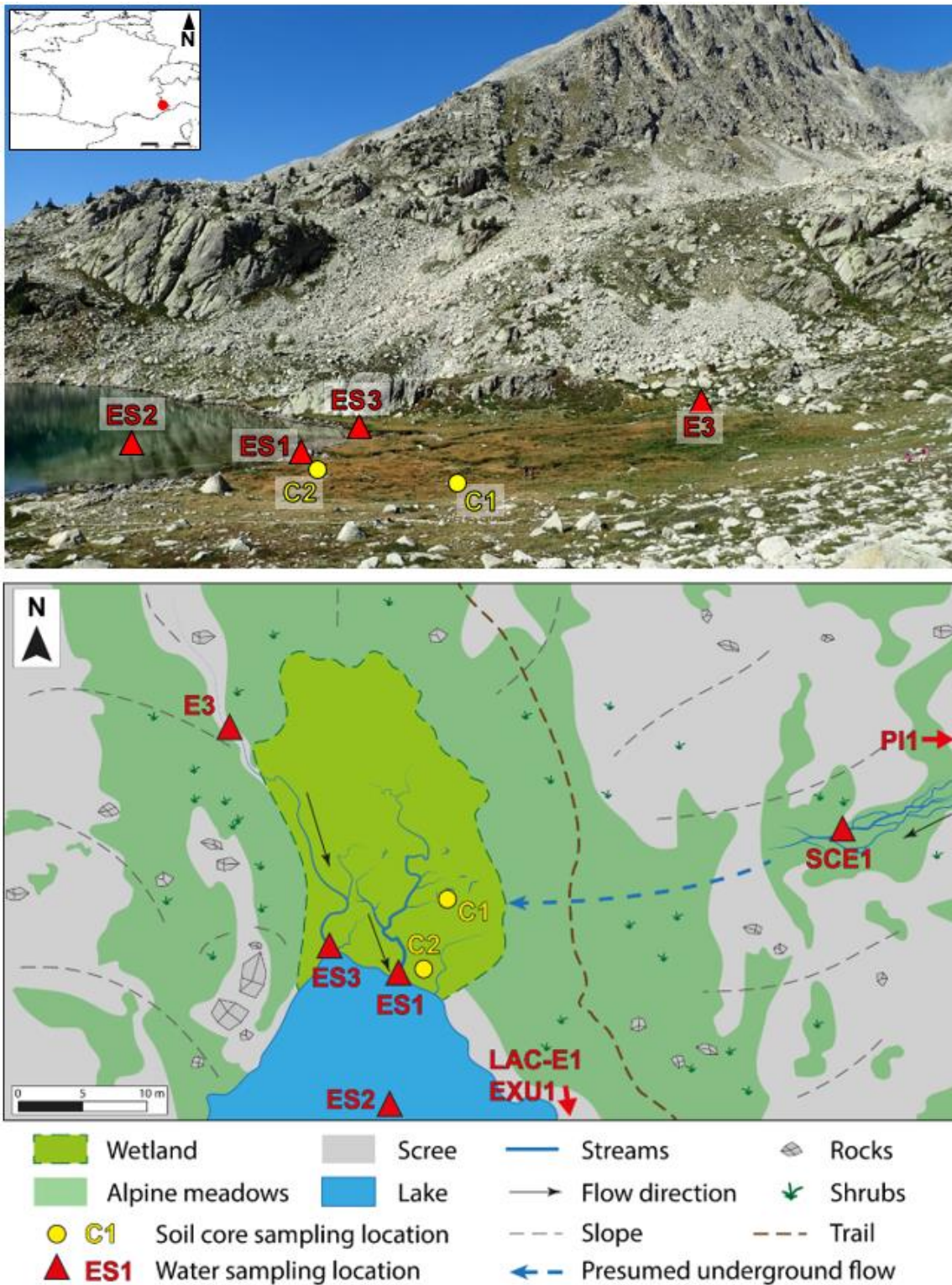
#### 2.1.1. Soil cores sampling

Lake Nègre is located at the outlet of a high-altitude catchment (alt. 2356 m) with scarce alpine meadows covering a granitic bedrock, as described in Lefebvre et al. (2021a, b). The wetland studied here is located on a flat area north of the lake where two creeks meander on the eastern and western sides of the wetland before flowing into the lake (Figure 1). The organic-rich, non-peaty waterlogged soils of the wetland (that might be considered as sediments, see Discussion section 4.1.1) are covered by herbaceous plants and are variably water-saturated. In September 2018, two soil cores of 30 cm (NEG18-ZH1-C1 and C2) were sampled by push coring (PVC tubes) down to the bedrock and immediately conditioned into sealed aluminized plastic bags purged with N<sub>2</sub> (Figure S1). Core C1 was sampled in a flooded area covered with stagnant water; core C2 was collected in a dry creek bed and was partially water-saturated (water level 5 cm below ground surface). Both cores are located on the eastern side of the wetland, downstream of a discontinuous stream which flows partially underground and is presumed to resurge in the cores sampling area (Figure 1). The cores were transported and stored at ~4 °C before being opened at the laboratory in a Jacomex anaerobic glovebox (O<sub>2</sub> < 10 ppm) and cut into 2 cm slices (except C2 between 24 and 30cm: one sample). These slices were cut into two halves: one half was vacuum-dried and stored in sealed vials inside the glovebox for further analyses; the second half was dried in open air at 30 °C in an oven for gamma spectrometry.

#### 2.1.2. Stream waters sampling

In September 2019, we collected stream waters upstream of the wetland and downstream where the creeks flow into the lake (Figure 1). In the eastern creek, we collected water at the spring, downhill of a large scree (PI1), then downstream in the slope overlooking the wetland where the stream is braided over a vegetation-covered soil (SCE1). This stream then disappears and flows underground, probably feeding on a large scale the east side of the wetland where cores C1 and C2 were sampled. Sampling point ES1, at the outlet of the eastern stream crossing the wetland, is therefore thought to be hydrologically connected to PI1 and SCE1. The ES2 sampling point is located in the lake ~20 m downstream of ES1, at the south end of a flat shallow platform where abundant vegetal particles settled on the lake bottom (roughly visible in Figure 1). We also sampled waters up- (E3) and downstream (ES3) of the wetland in the western stream, as well as on the eastern shore of the lake ~100 m from the wetland (LAC-E1) and in the lake outlet stream (EXU1).





*Figure 1 – Sampling locations in the studied wetland upstream of Lake Nègre. (Top) Soil cores (yellow circles) and water (red triangles) sampling points located in a photograph taken from point SCE1); (Bottom) Sketch map of the wetland system with sampling locations. (Photograph courtesy of P. Blanchart, IRSN).*

At three locations up- and downstream of the east side of the wetland (SCE1, ES1, ES2), the waters were vacuum-filtered in the field at 0.2  $\mu\text{m}$  (nitrocellulose filters – GSWP) with a Sartorius filtration unit and subsequently ultrafiltered under positive pressure at 100 kDa with an Amicon

cell equipped with regenerated cellulose ultrafiltration disks. Additional (ultra)filtration steps were done but not retained here: a 0.01  $\mu\text{m}$  filtration because of a filter size similar to 100 kDa, and a 1 kDa ultrafiltration which results are not reliable because of potential U retention by the membrane (Guo et al., 2007). Filtration results at point ES2 were already described in Lefebvre et al. (2021a). At other sites (PI1, E3, ES3, LAC-E1 and EXU1), a single 0.2  $\mu\text{m}$  filtration step was used. The filtration units and sample vials were washed beforehand with nitric acid ( $\text{HNO}_3$  0.1 N). Filtration blanks were realized in the field with ultrapure (milliQ) water. All samples were acidified with distilled (ultrapure)  $\text{HNO}_3$  after subsampling aliquots for anions and dissolved organic carbon (DOC) measurements and stored at 4 °C before analysis. The physicochemical parameters (pH, temperature T, redox potential Eh, dissolved  $\text{O}_2$ , conductivity  $\sigma$ ) of all sampled waters except LAC-E1 and EXU1 were measured onsite at the time of sampling with field WTW 350i and 3420 multi-parameter probes. During the same field trip, i.e., one year after sampling the soil cores, we measured the depth profile of the same parameters at the sampling locations of cores C1 and C2 (see *Supplementary Material*, page 265).

## 2.2. Chemical and mineralogical analyses

### 2.2.1. Chemical and radiochemical analyses

Unless stated otherwise, most chemical analysis protocols used in this study are reported in Lefebvre et al. (2021a). Briefly, a selection of soil samples was ground, sieved ( $\sim 500 \mu\text{m}$ ) and digested with a mix of  $\text{HNO}_3$ , HF and  $\text{HClO}_4$ . Major, minor and trace elements of soils and waters were analyzed by optical and mass spectrometry with a ThermoFisher ICAP 7600 DUO ICP-AES and an Agilent 8800 ICP-MS/MS at the LUTECE laboratory (IRSN). Major anions in the filtered waters were analyzed by ionic chromatography with a Metrohm 930 Compact IC Flex. Total organic and inorganic carbon (TOC, TIC) were measured with a carbon analyzer (Vario TOC Elementar); TIC was found to be negligible in the acidic soils, located in a carbonate-free watershed. Light elements (C, H, N, S) were also analyzed in the soil samples with a ThermoScientific FlashSmart elemental analyzer; the soil TOC contents given below are average values of the two measurements. Gamma spectrometry measurements of radionuclides ( $^{238}\text{U}$  (from  $^{234}\text{Th}$ ),  $^{232}\text{Th}$  (from  $^{228}\text{Ac}$ ),  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{40}\text{K}$ ) were performed along both cores with a well-type high-purity/low-noise Ge ORTEC GWL Series detector. We also analyzed reference compounds RGU-1, RGTh-1, 131SL300 and 161SL300 (from IRSN), IAEA-312 and 314 (from IAEA) to control the detectors efficiency and background noise.  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  activities (in Bq/kg) were converted to mass concentrations (in  $\mu\text{g/g}$ ) using the specific activity values of 12.44 and 4.06 kBq/g respectively.

Because uranium is much more mobile in surface environments than thorium (Th), the proportion of detrital U  $F(U_{\text{detrital}})$  in the core soils can be classically estimated from U/Th ( $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) ratios, using a simple mixing model where all Th is considered detrital (Equation 1):

$$F(U_{\text{detrital}}) [\%] = \frac{\left(\frac{U}{Th}\right)_{\text{det}}}{\left(\frac{U}{Th}\right)_{\text{soil}}} \times 100 \quad (1)$$

Where  $(U/Th)_{\text{soil}}$  is the measured soil atomic ratio and  $(U/Th)_{\text{det}}$  is the detrital atomic ratio corresponding to the bedrock of the studied watershed, measured at  $0.26 \pm 0.13$  (Lefebvre et al., 2021a) in agreement with the average Upper Continental Crust value (Rudnick and Gao, 2003). For calculating  $F(U_{\text{detrital}})$  values, we used U/Th ratios measured by ICP-MS or by gamma spectrometry.

### 2.2.2. Mineralogical observations and analyses

The bulk mineralogical composition of the soils was determined by powder X-Ray Diffraction (XRD) using the Co  $K_{\alpha}$  radiation over the  $4-80^{\circ} 2\theta$  range with a  $0.03^{\circ}$  step. Data was collected in continuous scan mode in Bragg-Brentano geometry using a Panalytical Xpert-Pro diffractometer. For SEM observations, sample powders were included into a Mecaprex MT1 epoxy resin, polished and metallized with carbon. A Zeiss Ultra 55 microscope at IMPMC, equipped with a Field Emission Gun (FEG) and a Bruker Si-drift detector for energy-dispersive X-ray spectrometry (EDXS), was used in back-scattered electron mode with a 15 kV emission and at a working distance of 7.5 mm. EDXS micro-analyses were performed as well as EDXS chemical mapping.

The micro-scale chemical composition of a few samples was additionally quantified using a Cameca SX-Five Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) equipped with 5 Wavelength-Dispersive Spectrometers (WDS) and an Energy Dispersive Spectrometer (EDS), at the CAMPARIS platform (OSU Ecce Terra). The samples were prepared as for SEM-EDXS with an additional C metallization layer. The EPMA was operated with an accelerating voltage of 15 kV and a beam current of 10 nA. Ten elements (Na, Al, Mg, K, Ca, P, Fe, Si, S, U) calibrated with standard minerals were analyzed on several positions of each observed structure. We targeted U-bearing phases previously observed by SEM along with additional phases. Because of the high organic content of the studied soil samples, the total values of EPMA analyses are well below 100 wt% (10 to 35 wt%). Results are thus expressed only in atomic percentages (at%).

## 2.3. Isotopic analyses

For the determination of U isotopic ratios ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  and  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ), digested solids and waters were spiked with a double-tracer (IRMM-3636a) and U fractions were separated on an UTEVA resin column (Eichrom Technologies). The measurements were performed on a Thermo Finnigan Neptune MC-ICP-MS housed at the PARI platform (IPGP). A dual Scott/cyclonic spray chamber

with a micro-flow PFA nebulizer (ESI, USA) were used as the introduction system. All isotope signals were collected simultaneously in Faraday cups equipped with  $10^{11} \Omega$  (for  $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}^+$  and  $^{232}\text{Th}$  isotopes) and  $10^{13} \Omega$  (for  $^{234}\text{U}^+$  isotope and the  $^{239}\text{Pu}^+$  for the estimation of  $^{238}\text{U}^{\text{H}^+}$  formation) feedback resistors. The instrumental settings were optimized before each new analytical session and typical sensitivity for  $^{238}\text{U}^+$  was  $\sim 70 \text{ mV} / \text{ppb}$  of U. The instrumental mass bias was corrected internally using the exponential mass fraction law (Russell et al., 1978) and the corrected ratios were bracketed with the IRMM-184 certified solution in order to express the  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  ratios with the delta notation relative to the more common standard CRM-145 (Equation 2):

$$\delta^{238}\text{U} \text{ [‰]} = \left( \frac{^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_{\text{sample}}}{^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2)$$

( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios were obtained by multiplying the  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotope ratio with the half-life ratio  $T_{238}/T_{234}$  of the isotopes. Each sample was analyzed 3-5 times, the uncertainties (2SD) being calculated on all replicates. Reference materials (BCR-2, HU-1, AGV-2, RGU-1) were processed and analyzed along with the samples: their isotopic composition are in good agreement with published data (see Lefebvre et al., 2021a).

## 2.4. Bicarbonate extractions

In order to quantify the fraction of noncrystalline U, bicarbonate extractions were performed by reacting soils samples with 1 M  $\text{NaHCO}_3$  for 100 h in anoxic conditions using  $\text{O}_2$ -free water, as described in Lefebvre et al. (2021a) following a protocol adapted from Alessi et al. (2012). After two rinsing steps with  $\text{O}_2$ -free milliQ water, the solid residues were centrifuged, vacuum-dried, acid-digested and then analyzed for U and Th by ICP-MS. Duplicate extractions were performed on three samples with consistent results. Based on these three duplicates, the combined uncertainty (2SD) on bicarbonate-extracted fractions (in % of total U) was 9.0 %.

## 2.5. X-Ray Absorption Spectroscopy

### 2.5.1. Bulk U $L_3$ -edge XANES and EXAFS analysis

In order to investigate the U oxidation state and speciation in the wetland soils by XAS, Kapton tape-covered pellets of ground samples were prepared in the glovebox and shipped to synchrotron facilities in air-tight containers to preserve the samples from oxidation. XAS spectra at the U  $L_3$ -edge were collected in December 2018 on bulk soil samples at liquid He temperature on the high-flux undulator beamline P64 (Deutsches Elektronen-Synchrotron – DESY). Five samples of each of the two soil cores C1 and C2 were analyzed. In addition, the Lake Nègre sediment bulk sample NEG18-07 184-189 cm was analyzed and used as U(IV) reference sample (Lefebvre et al.,

2021a). Eventually, a U(VI) triscarbonato complex used as U(VI) reference sample was also analyzed. This synthetic model compound was prepared by dissolving 100 mg of NaHCO<sub>3</sub> in 1.8 mL of milliQ water in a 50 mL glass vial. A volume of 0.5 mL of a 2 mM uranyl nitrate solution was then added and the solution was mixed for 48 h on a rotary shaker. The solution was then evaporated and vacuum dried within a dessicator for 12 h. The solid was gently ground in an agate mortar, which yielded a powder sample with a U concentration of ~2300 µg/g.

The beamline incident energy was selected with a Si(111) double crystal monochromator, and the fluorescence intensity was measured using a Passivated Implanted Planar Silicon total fluorescence detector. The energy range was limited from 17.140 to 17.965 keV because of the absorption K-edges of Y and Zr (17.038 and 17.998 keV respectively) that are naturally present in the soils, which yielded a maximum  $k$  value of 13.5 Å<sup>-1</sup>. Between 5 and 40 XAS scans were acquired in continuous mode (5.5 min per scan) on each sample. Because of moderate but measurable beam-damage, only the first one or two scans were used for X-Ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) analysis. Comparison of the first and last XANES spectra indicated that 7 to at most 28 % of U was reduced by the synchrotron X-ray beam after at most 40 scans. Such beam-damage was not expected to substantially affect the Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) data quality, because of the low sensitivity of EXAFS to minor components. Consequently, all scans were merged for obtaining the highest signal/noise ratio on EXAFS data, keeping in mind that the U speciation may have been slightly altered by beam-damage for the most dilute samples.

Additional U  $L_3$ -edge XAS measurements were performed in June 2021 on the bulk wetland soil samples C1 18-20 cm and 20-22 cm, on solid residues after 1 M bicarbonate extraction of samples C1 20-22 cm and C2 2-4 cm, and on the Lake Nègre sediment bulk sample NEG18-07 184-189 cm used as U(IV) reference sample (Lefebvre et al., 2021a) on the 2-pole wiggler beamline BM23 (European Synchrotron Radiation Facility – ESRF). The beamline was equipped with a Si(111) double-crystal monochromator. The samples were placed in a cryostat at liquid He temperature. XAS measurements were performed in transmission mode for the U-rich soil samples and in fluorescence mode with a Vortex silicon-drift energy-dispersive fluorescence detector for the other samples. The incident beam energy was calibrated by setting to 17,038.0 eV the first inflection point of an yttrium (Y) K-edge transmission spectrum acquired on an Y foil using a double-transmission setup. Between 40 and 121 scans were collected on each sample, in continuous mode at a speed of 6.8 eV/s using a 50 ms sampling time (0.34 eV step). Variable energy ranges within the XANES to EXAFS region were chosen depending on the sample U content, which resulted in 2- to 4-min long XAS scans. No significant beam-damage was observed for samples C1 18-20 cm and C1 20-22 cm acquired in these conditions, the spectra of which being therefore fully reliable.

All spectra were merged, normalized and background-subtracted using the Athena software (Ravel and Newville, 2005). The EXAFS spectra were binned to a  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$   $k$ -step and deglitched when necessary. The U oxidation state was determined by linear combination least-square (LC-LS) fitting of the experimental XANES spectra with U(IV) and U(VI) reference spectra, using a custom-built software based on a Levenberg-Marquardt minimization algorithm (Morin et al., 2016). The best fits were obtained with Lake Nègre U-rich sediments NEG18-07 189-194 cm (DESY) or 184-189 cm (ESRF) as U(IV) references (Lefebvre et al., 2021a) and with the synthetic uranyl triscarbonato complex as U(VI) reference. The LC-LS fit quality was estimated with a R-factor,  $R_f = \Sigma[\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{fit}}]^2 / \Sigma \mu_{\text{exp}}^2$ , where  $\mu$  is the normalized absorbance. For sample C2 24-30 cm, LC-LS fitting of the noisy XANES spectrum required an amplitude correction of the white-line because of the difficulty to properly normalize the absorbance.

U speciation was determined by shell-by-shell fitting of the unfiltered U  $L_3$ -edge  $k^3$ -weighted EXAFS spectra, using a custom-built least-squares fitting software as detailed in Seder-Colomina et al. (2015) and Morin et al. (2016). In this procedure, the EXAFS spectrum is calculated with the plane-wave formalism and uses backscattering amplitude and phase functions calculated with the FEFF8.1 code using the curved-waves theory (Ankudinov et al., 1998). Appropriate backscattering functions were calculated from the crystal structures of torbernite (Locock and Burns, 2003) for U-O (axial and equatorial) and U-P paths, uranyl acetate dehydrate (Howatson et al., 1975) for U-C paths,  $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2$  (Dusausooy et al., 1996) for U-P paths, and coffinite (Fuchs and Gebert, 1958) for U-Si and U-U paths. Fast Fourier Transforms (FFT) of the experimental and fit EXAFS spectra were calculated over a  $k$ -range from 2.5 to  $10\text{-}14.3 \text{ \AA}^{-1}$  depending on the experimental spectrum quality. The fit quality was estimated by a reduced chi-square parameter  $\chi^2_R$  (Morin et al. 2016). Finally, in order to improve the identification of U second neighbors, Continuous Cauchy Wavelet Transforms (CCWT) of the experimental and fitted EXAFS curves were calculated using the Matlab script written by Muñoz et al. (2003, 2005), and visually compared.

### *2.5.2. Micro-XRF and U $L_3$ -edge micro-XANES analysis*

We investigated the micro-scale distribution and redox state of U in soil sample C1 18-20 cm ( $4726 \mu\text{g/g}$  U) at ESRF beamline BM23 by micro-X-Ray Fluorescence ( $\mu$ -XRF) mapping and subsequent  $\mu$ -XANES analysis of identified U-bearing areas of interest. Data were collected at room temperature and the X-ray beam was focused with two mirrors in Kirkpatrick–Baez (KB) geometry to a  $\sim 3 \times 3 \mu\text{m}^2$  full width at half maximum at sample position. An optical microscope focused on sample position was placed right above the beam for proper tracking of the analyzed spot. The sample was embedded in epoxy resin as for SEM observations, covered with Kapton tape to limit oxidation and placed perpendicular to the X-Ray beam. A continuous  $\text{N}_2$  flow was applied



on the sample surface to prevent oxidation by air over the course of the experiment. The Si-drift fluorescence detector was placed at a 45° angle between the beam and the sample plane.

The incident beam energy was selected using a Si(111) double-crystal monochromator and was set to 17.5 keV for  $\mu$ -XRF mapping. The emission spectrum energy was calibrated using the Cu  $K_\alpha$  and  $K_\beta$  emission lines from Cu tape. The XRF spectra were converted to element-specific fluorescence intensity maps with the PyMca software (Solé et al., 2007) through batch curve fitting of emission lines of elements of interest (including U  $L_\alpha$  and Fe  $K_\alpha$ ). We acquired 2x2 mm<sup>2</sup>  $\mu$ -XRF maps with horizontal 5  $\mu$ m steps and vertical 10  $\mu$ m steps, with a counting time of 0.2 s per point. After  $\mu$ -XRF mapping, U-rich areas of interest were analyzed for their U oxidation state by  $\mu$ -XANES at the U  $L_3$ -edge. For this purpose,  $\mu$ -XAS spectra (1000 points, 50 ms/point) were measured from 17.050 to 17.550 keV (17.400 keV for the first spectra), for a total duration of ~66 seconds.

Room-temperature beam-damage kinetics (U(VI) photo-reduction) was estimated by acquiring 7 to 10 successive scans on the same spot, at four different locations. Each scan was LC-LS fitted to determine the evolution of U(VI) and U(IV) proportions over time (Figures S2 and S3). At all spots, the U(IV) proportion significantly increased over time, ultimately exceeding U(VI) at two spots after 4 to 6 minutes. These kinetic measurements showed that the second scans were significantly impacted by beam exposure, while the first scans (66 s acquisition time) were affected by less than 10 % of relative U(VI) reduction. Proper U redox could thus be determined by LC-LS fitting of  $\mu$ -XANES spectra obtained by merging individual first scans acquired on pristine spots of a same U-bearing area through successive displacements of > 10  $\mu$ m between each scan acquisition. To do so, additional  $\mu$ -XRF maps were acquired on selected areas where necessary, with horizontal and vertical 2.5  $\mu$ m steps to obtain more detailed chemical maps.

These  $\mu$ -XANES spectra were rebinned, normalized and merged using the Athena software. LC-LS fitting was done with the same U(VI) and U(IV) standards as for bulk XANES spectra (see above). Energy was calibrated only once using a Y foil in single transmission mode. Monochromator instability – i.e., the deviation of the incident energy during the course of the experiment – was then accounted for by refining an energy shift parameter for the experimental  $\mu$ -XANES spectra to properly fit with the mixture of U(VI) and U(IV) reference spectra. The obtained energy shift values consistently showed a regular deviation trend over time. For two spectra that were out of the deviation trend, the shift value was linearly extrapolated from the previous and next spectra (see Table S2).

### 2.5.3. Bulk U $M_4$ -edge XANES analysis

In order to complement U redox determination by U  $L_3$ -edge XANES and document the possible occurrence of U(V) species, we performed U  $M_4$ -edge High Energy-Resolution



Fluorescence Detected (HERFD)-XANES spectroscopy measurements on the MARS beamline at the SOLEIL synchrotron in July 2020. Five soil samples (3 from core C1 and 2 from core C2) were prepared as thin sample pellets. The measurements were performed at room temperature, in similar conditions as those described in Le Pape et al. (2020). Briefly, the incident beam energy was selected with a double Si(111) crystal monochromator and calibrated by setting the inflexion point of the absorption K-edge of potassium from a KBr pellet at 3608 eV. The U  $M_{\beta}$  emission line was analyzed with a Si(220) crystal analyzer with a curvature radius of 1 m. The measurements were done at the maximum of the  $M_{\beta}$  emission line at 3336.0 eV. As the experiment was performed at low energy (3.7 keV), we sought to avoid attenuation of the incident and fluorescence-emitted X-rays through absorption by thick Kapton tape and scattering by air. To this end, the sample pellets were sealed with thin 12  $\mu\text{m}$  Kapton tape, in addition to another similar Kapton layer on the sample holder for double-containment, and a He-filled bag was placed between the sample holder and the detector. As a development from the protocol of Le Pape et al. (2020), we applied a continuous He flow inside the sample holder to prevent oxidation by air over the course of the experiment.

Substantial photo-reduction (beam-damage) was observed on the successive spectra obtained on soil samples during the experiment. To avoid such effects, the HERFD-XANES spectra were acquired dynamically by continuous displacements over pristine areas of the sample pellet.

A qualitative analysis of the U  $M_4$ -edge HERFD-XANES spectra was done by comparing experimental spectra of the wetland soils with spectra of reference compounds. We selected autunite ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{-}12 \text{ H}_2\text{O}$ ) as U(VI) reference (Le Pape et al., 2020), triuranium octoxide  $\text{U}_3\text{O}_8$  from the IMPMC chemical stocks containing in theory 67 % U(V) and 33 % U(VI) (Kvashnina et al., 2013) that was analyzed with the samples, and biogenic nanocrystalline uraninite  $\text{UO}_2$  as U(IV) reference (Le Pape et al., 2020). This analysis is based on strong differences between the spectral features of U(VI)-uranyl compounds with three main fluorescence peaks at 3727.7, 3729.6 and 3733.4 eV due to the splitting of the  $5f$  orbitals, and the spectral features of U(V)- and U(IV)-uranate with single peaks at distinct energies (3727.5 and 3726.2 eV respectively) (see [Figure 7](#)). The HERFD-XANES spectrum of  $\text{U}_3\text{O}_8$  contains both U(V) and U(VI) contributions (two close peaks), and our biogenic  $\text{UO}_2$  is partly oxidized (Le Pape et al., 2020), although composed of predominant U(IV) with a fraction of U(V) ([Figure 7](#)).

#### *2.5.4. Bulk Fe K-edge XANES and EXAFS analysis*

The redox and speciation of iron (Fe) in four soil samples (2 of each core) was analyzed by XAS at the Fe  $K$ -edge on beamline 4-3 at the Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL, SLAC National Accelerator Laboratory) in January 2020. Sample aliquots were mixed with cellulose and pressed as Kapton-covered pellets that were preserved from oxidation by air. The measurements were performed at liquid  $\text{N}_2$  temperature in transmission detection mode. Incident

energy was calibrated by setting the first inflexion point of Fe metal foil at 7112 eV, using a double-transmission setup.

XANES and EXAFS spectra were analyzed by LC-LS fitting on the Athena software with a wide set of reference Fe compounds. The best fits were obtained with a combination of 5 components accounting for the diversity of Fe-bearing phases in the soils studied: synthetic Fe(II)-triphosphate (Baumgartner et al., 2016) as a proxy of OM-bound Fe(II), synthetic nano-Fe(II)-talc (Zeyen et al., 2019), natural Fe(III)-illite (Ildefonse et al., 1998; Merrot et al., 2019), synthetic Fe(III) 2-lines ferrihydrite (Maillot et al., 2011), and natural Fe(III)-humate (Cosmidis et al., 2014). The fit quality was estimated with a R-factor and a  $\chi^2_R$  (Morin et al., 2017).

### 3. RESULTS

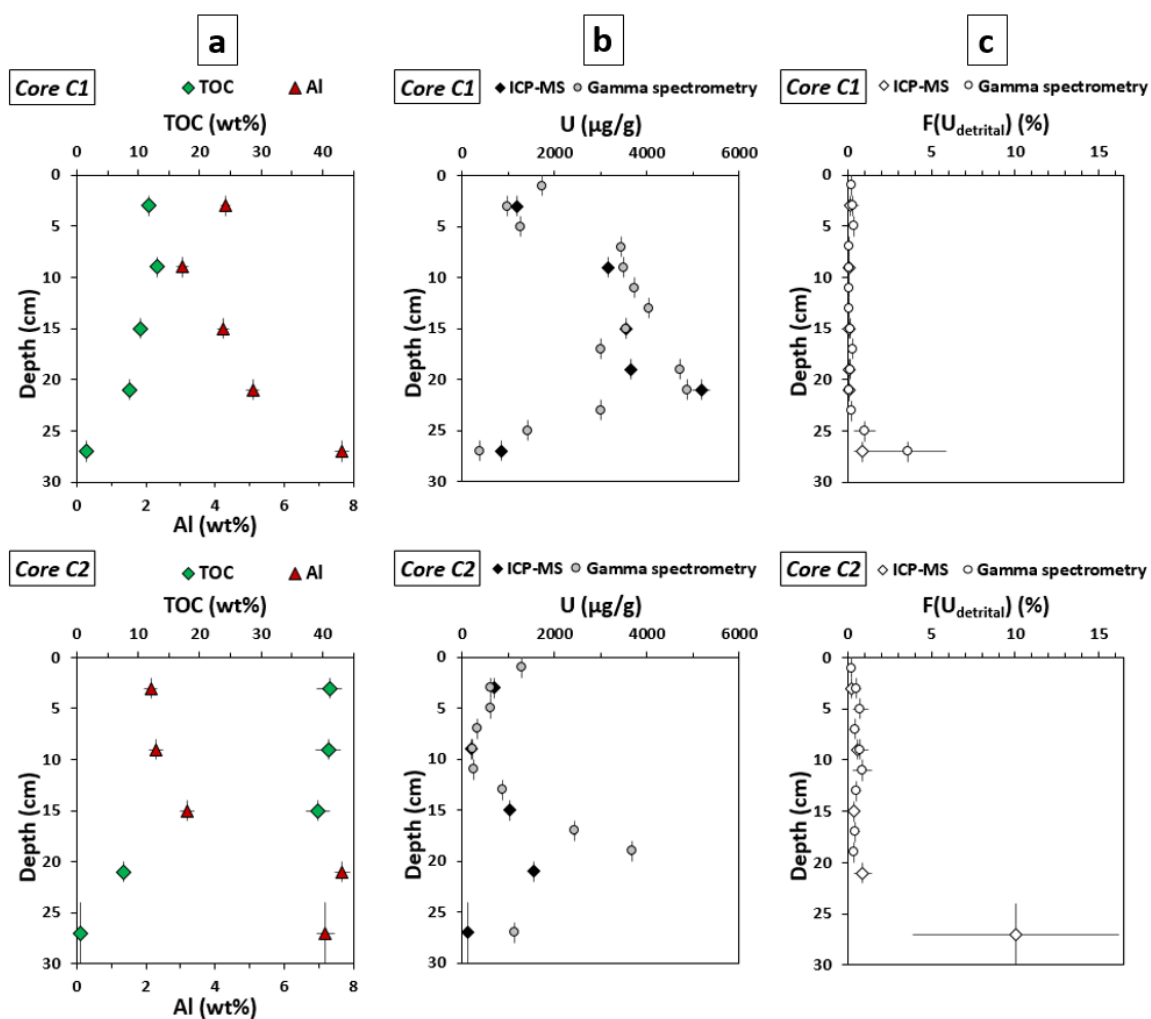
#### 3.1. Bulk mineralogical and chemical content of the soil cores

Because of their distinct morphologies and chemical contents, the two soil cores analyzed in this study can be expected to provide a representative overview of the U cycle in the Lake Nègre wetland.

##### *3.1.1. General geochemical and mineralogical description*

Physicochemical parameters (pH, T, Eh, O<sub>2</sub>,  $\sigma$ ) were measured one year after core sampling at the exact location of the cores (Figure S4). At core C1 location, the stagnant water above the ground was slightly acidic (pH < 6.7) and showed dissolved O<sub>2</sub> and redox potential gradients decreasing down to 2.5 mg/L and 47 mV at the water-soil interface. At core C2 location, the water filling the core-hole was acidic (pH 5.5) and suboxic especially at depth (O<sub>2</sub> from 4 to 0.15 mg/L at 16.5 cm depth) but still with a positive redox potential (50-90 mV). At both locations, the conductivity was low (~50  $\mu$ S/cm).

C1 consists of three ~10 cm layers of dark brown (top) to beige (bottom) colors, overlying the granitic sand in the bottom 3 cm; C2 is homogeneously dark brown in the upper part, the bottom granitic sand being met at 22 cm (Figure S1). Both cores mainly differ in their organic content as attested by TOC concentration profiles (Figure 2a) and by powder XRD patterns (Figure S5). C1 has a moderate and decreasing organic content from top to bottom (10-13 to 1.4 wt% TOC), concomitant with an increase in the proportion of detrital granitic material (represented by Al contents, Figure 2a). C2 is highly organic (~ 40 wt% TOC) in the upper section above the granitic sand met at 22 cm (Figure 2). C1 show a relatively constant C/N atomic ratio around 12.7, except at depth (26-28 cm) with a lower ratio of 9.5 (Figure S6), which may however be linked to higher uncertainties due to a low N content slightly above the limit of quantification. The C/N ratios are higher in core C2, increasing with depth from 17.2 to 25.6 (Figure S6).



**Figure 2 – Chemical composition of the wetland soils from cores C1 (top) and C2 (bottom).** (a) Total organic carbon (TOC, green diamonds) and Al (red triangles) contents; (b) Uranium content measured by ICP-MS after sample digestion (black diamonds) and by gamma spectrometry (gray circles); (c) Detrital U fraction ( $F(U_{\text{detrital}})$ ) estimated from U/Th ratios measured by ICP-MS (diamonds) and gamma spectrometry (circles).

### 3.1.2. Fe oxidation state and speciation

The oxidation state of Fe in the soil cores can be used as an indicator of the prevailing soil redox conditions. The soils contain low Fe amounts, increasing with depth from 0.5 to 2.0 wt% in core C1 and from 0.3 to 1.5 wt% in C2. Results of the LC-LS fitting of the Fe *K*-edge XANES spectra indicates differences in the Fe oxidation state between the C1 and C2 cores (Table S1, Figure S7). The top of core C1 is slightly more reduced than at middle depth ( $21 \pm 8$  % Fe(II) at 2-4 cm *versus*  $12 \pm 3$  % Fe(II) at 14-16 cm); core C2 is overall more reduced with similar Fe redox conditions at 2-4 and 14-16 cm ( $31 \pm 10$  and  $28 \pm 8$  % Fe(II) respectively).

The Fe speciation in the soils deduced from Fe *K*-edge EXAFS spectroscopy indicates that Fe is distributed in a variety of Fe(II)- and Fe(III)-bearing phases (Table S1, Figure S7). Although the

exact contribution of each Fe-bearing phase is subject to uncertainties (Table S1), it appears that a significant proportion of Fe is hosted by clay minerals (represented by our Fe(III)-illite and Fe(II)-talc proxies) accounting for 30 to  $85 \pm 20\%$  of total Fe in all samples. The results also indicate that a significant fraction of Fe is bound to organic matter in the C2 core, with  $45 \pm 30$  to  $68 \pm 19\%$  of Fe accounted for by our Fe(II)-triphosphate and Fe(III)-humate proxies. This observation is consistent with the significant differences in TOC contents of the two cores down to 20 cm depth (Figure 2a).

### 3.1.3. Uranium content

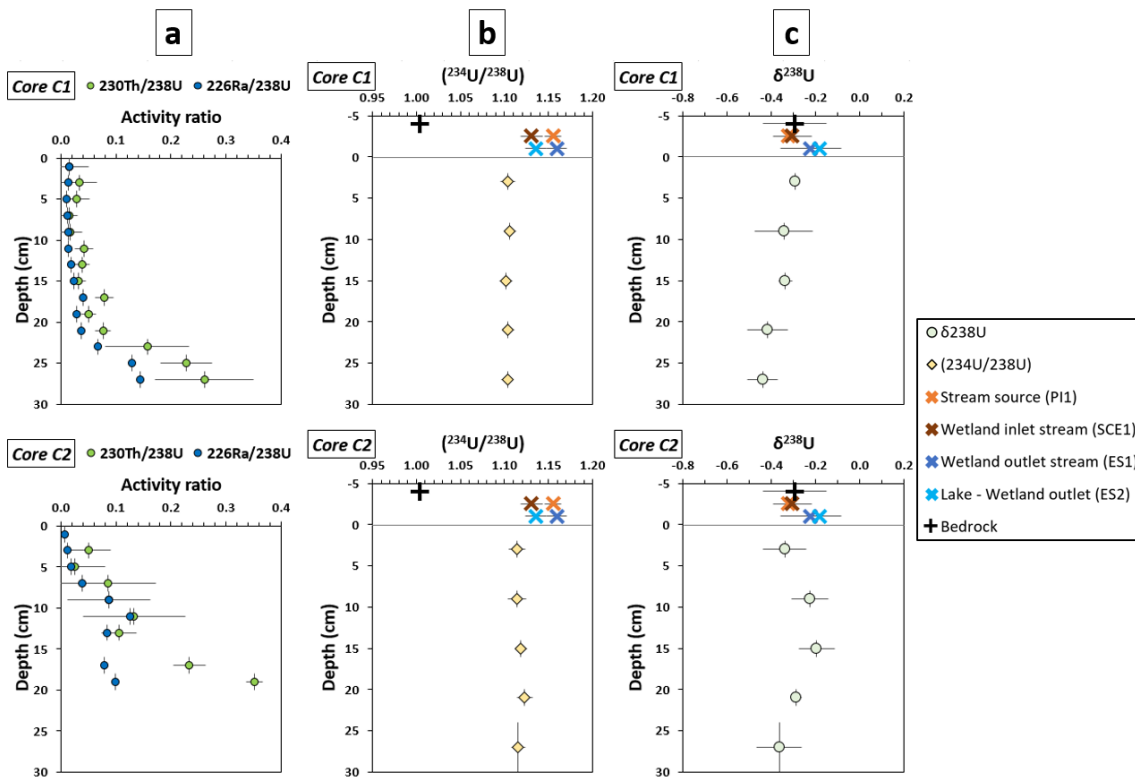
Major differences are also expressed in the uranium content of the two cores (Table 1, Figure 2). Core C1 displays very high U concentrations above 3000  $\mu\text{g/g}$  between 6 and 24 cm – culminating at 20-22 cm with 5180  $\mu\text{g/g}$ , with lower U at the top and bottom. C2 shows a distinct trend with U decreasing from 1280 to 200  $\mu\text{g/g}$  in the upper 12 cm before reaching a peak U content of 3670  $\mu\text{g/g}$  at 18-20 cm, at the transition between the organic-rich, fine-grained upper section and the organic-poor, coarse-grained bottom section, where U contents decrease down to 110  $\mu\text{g/g}$  in the fine (sieved) fraction of the bottom granitic sand. The ICP-MS and gamma spectrometry measurements are overall in good agreement (Figure 2b); the little discrepancies are attributed to horizontal heterogeneity of the sample slices that were cut into two halves for distinct analyses (see Methods section 2.1.1).

As calculated from U/Th ratios, a negligible U fraction ( $< 1\%$ ) is incorporated into detrital minerals, except in the granitic sand at the bottom of both cores, where up to 10 % of U in the fine-grained (sieved) fraction is detrital (Table 1, Figure 2c). This indicates that most U ( $> 99\%$  in general) is authigenic, i.e., has been dissolved prior to its transport and accumulation in the wetland soils.

## 3.2. Radioactive disequilibria in the $^{238}\text{U}$ decay chain

Both cores show major disequilibria in the  $^{238}\text{U}$  decay chain, highlighting differences in the mobility of U and its daughter radionuclides (Figure 3a). Gamma spectrometry measurements allowed the detection of  $^{230}\text{Th}$  and  $^{226}\text{Ra}$  isotopes that are strongly depleted with respect to their parent radionuclide  $^{238}\text{U}$  (at the top of the radioactive decay chain), with ( $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) and ( $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios well below 1 (mostly below 0.3). An apparent regrowth over time is observed as both ratios increase with depth, with the exception of ( $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ ) in core C2 that stabilizes around 0.1 below 10 cm depth. Considering the high amount of authigenic U combined with low detrital U and total Th contents, we assume that most  $^{230}\text{Th}$  measured in the wetland soils originates from onsite regrowth from  $^{238}\text{U}$ . In other words, the fraction of  $^{230}\text{Th}$  originating from upstream U decay followed by particle transport is considered negligible. This hypothesis is

reinforced by high ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) ratios in the soil samples (see *Supplementary Dataset*), well above the detrital ratio of 0.83 (corresponding to a  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  atomic ratio of 0.26). Following this reasoning,  $^{226}\text{Ra}$  is also expected to originate mostly from regrowth in the wetland soils.



**Figure 3 – Activity ratios and U isotopic ratios of the wetland soils from cores C1 (top) and C2 (bottom), compared to the bedrock and waters from the watershed. (a) ( $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) (green circles) and ( $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ ) (blue circles) activity ratios; (b) ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios of the soils (orange diamonds) and (c)  $\delta^{238}\text{U}$  isotopic signatures of the soils (light green diamonds), compared to isotopic signatures of the bedrock (black cross) and waters from the eastern stream up- and downstream of the wetland: at the spring (PI1, light orange cross), right upstream of the wetland (SCE1, dark orange cross), at the wetland outlet (ES1, dark blue cross) and 20 m downstream in the lake (ES2, light blue cross).**

( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios also show a radioactive disequilibrium but in the opposite direction: here, the daughter isotope ( $^{234}\text{U}$ ) is enriched compared to its parent ( $^{238}\text{U}$ ), with activity ratios constantly around 1.10-1.11 (Table 1, Figure 3b). Such values are above the secular equilibrium value of 1, that is measured in the background granite (Lefebvre et al., 2021a). This  $^{234}\text{U}$  excess indicates that U mainly originates from chemical erosion of the bedrock resulting in preferential leaching of  $^{234}\text{U}$  because of alpha recoil, which is consistent with the authigenic origin of U attested by U/Th ratios, as also observed in the sediments of Lake Nègre (Lefebvre et al., 2021a, b).

**Table 1 – Uranium concentrations, isotopic ratios, detrital fractions and oxidation states in bulk soil samples from cores C1 and C2. Uncertainties are given as 2 or 3 standard deviations ( $\sigma$ ). N.A.: not analyzed. Rf: R-factor indicating the  $U L_3$ -edge XANES fit quality. (\*) amplitude correction of the white-line for XANES fitting.**

Sample	U ( $\mu\text{g/g}$ )	$2\sigma$	$\delta^{238}\text{U}$ (‰)	$2\sigma$	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	$2\sigma$	F( $U_{\text{detrital}}$ ) (%)	$2\sigma$	% U(VI)	% U(IV)	$3\sigma$	Rf ( $\cdot 10^{-4}$ )
C1 2-4 cm	1185	45	-0.29	0.01	1.104	0.008	0.16	0.10	57	43	5	1.1
C1 8-10 cm	3171	120	-0.34	0.13	1.106	0.007	0.09	0.05	88	12	5	0.8
C1 14-16 cm	3552	135	-0.34	0.03	1.102	0.007	0.10	0.06	71	29	5	0.8
C1 18-20 cm	3650	142	N.A.		N.A.		0.09	0.05	82	18	14	8.2
C1 20-22 cm	5184	197	-0.42	0.09	1.104	0.007	0.09	0.06	92	8	10	4.2
C1 26-28 cm	835	32	-0.44	0.07	1.104	0.007	0.87	0.54	93	7	11	4.4
C2 2-4 cm	678	26	-0.34	0.10	1.114	0.009	0.22	0.14	49	51	3	0.4
C2 8-10 cm	197	7	-0.22	0.08	1.114	0.011	0.59	0.36	83	17	8	2.7
C2 14-16 cm	1028	39	-0.20	0.08	1.119	0.007	0.39	0.24	83	17	6	1.3
C2 20-22 cm	1550	59	-0.29	0.03	1.123	0.009	0.90	0.55	68	32	6	1.5
C2 24-30 cm*	113	4	-0.36	0.10	1.116	0.008	10.0	6.2	84	16	24	37.0



### 3.3. Uranium isotopic ratios $\delta^{238}\text{U}$ in soil cores

The uranium isotopic ratios  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  – expressed as  $\delta^{238}\text{U}$  – measured in the soils of core C1 display a slightly decreasing trend with depth, with  $\delta^{238}\text{U}$  values of  $-0.29 \pm 0.01$  ‰ at 2-4 cm and  $-0.44 \pm 0.07$  ‰ at 26-28 cm (Table 1, Figure 3c). In core C2, the isotope signatures seem to form a curved trend with higher  $\delta^{238}\text{U}$  at mid-depth (14-16 cm) than in the upper and lower parts, but this trend is not statistically significant as uncertainties overlap. All soil  $\delta^{238}\text{U}$  signatures from cores C1 and C2 lie (within uncertainties) in the range of  $\delta^{238}\text{U}$  values measured in the watershed bedrock ( $-0.29 \pm 0.14$  ‰, n=6) (Lefebvre et al., 2021a).

There is no clear relationship between  $\delta^{238}\text{U}$  and U concentrations, although it seems that the highest  $\delta^{238}\text{U}$  values are recorded only in low U soils of core C2 with slightly higher ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios (Figure S8).

### 3.4. Chemical and isotopic composition of the stream waters

#### 3.4.1. Physicochemical parameters

As reported in the *Supplementary Dataset*, the water of the eastern stream (PI1, SCE1, ES1) show dissolved  $\text{O}_2$  levels (from 7.9 to 6.7 mg/L) below equilibrium with the atmosphere ( $\sim 10$ -10.5 mg/L at 13-16 °C), which may reflect aerobic microbial respiration in the soils. The conductivity is typical of mountainous streams with low values between 31.1 and 34.5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Redox potentials gradually increase from 157 to 216 mV along the stream course and are higher than that of the soil water at the location of cores C1 and C2. The pH of the stream is circumneutral (pH 6.9-7.4) and increases shortly after entering the lake at ES2, up to 8.2, which may be explained by photosynthetic activity in the lake surface water.

Lower  $\text{O}_2$  (4.6-5.6 mg/L),  $\sigma$  and Eh as well as slightly acidic pH values (6.1 and 6.4) were measured in the western stream (E3 and ES3). At the time of sampling, this stream was resurging just before crossing the wetland and thus could not have fully equilibrated with the atmosphere.

#### 3.4.2. Uranium partition in particulate, colloidal and dissolved fractions

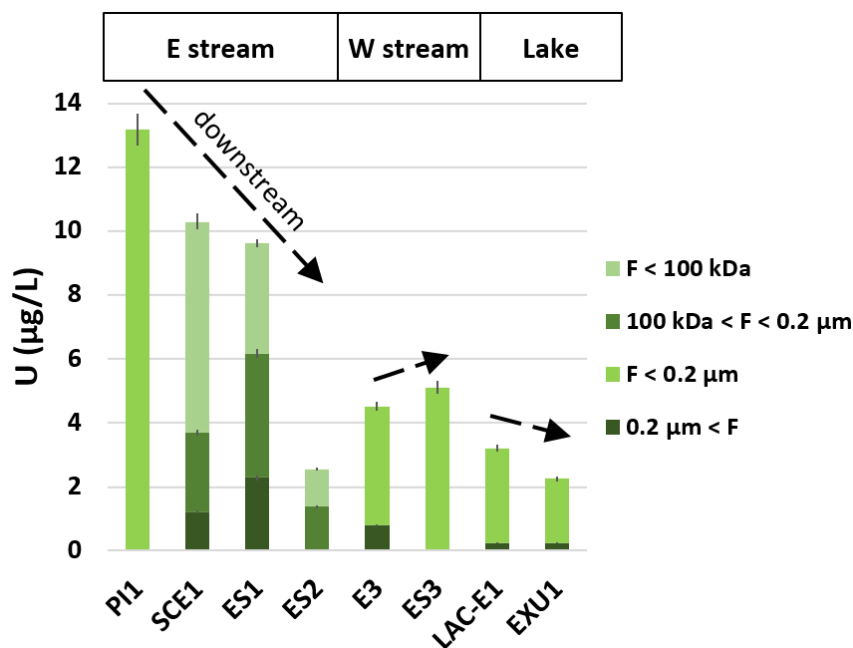
In the ultra-filtered waters (SCE1, ES1, ES2), the partition of U among particles ( $> 0.2$   $\mu\text{m}$ ), colloids (between 0.2  $\mu\text{m}$  and 100 kDa) and dissolved species ( $< 100$  kDa) was determined by measuring U concentrations (in  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) after the different filtration steps (Figure 4). For all other samples (PI1, E3, ES3, LAC-E1 and EXU1), a single 0.2  $\mu\text{m}$  filtration step was applied and only the particulate U fraction was distinguished from the  $< 0.2$   $\mu\text{m}$  fraction, which includes colloidal and dissolved species.

In all sampled waters, most of U ( $> 76$  %) is transported in the colloidal and dissolved fractions (Figure 4). As the eastern stream flows down the mountain slope to the wetland and then to the lake

(P11 to SCE1 to ES1), U concentration decreases by ~24 % (12.6 to 9.6 µg/L) and the colloidal and particulate U fractions increase (from 0 to 24 % in particles). Twenty meters downstream from the stream outlet (ES2, in the lake), dilution in the lake causes a drastic drop of the U concentration (from 9.6 to 2.6 µg/L) and no more significant U-bearing particles are detected.

The western stream contains three times less U than the eastern one, and is slightly enriched in U (+ 13 %) after flowing across the wetland. The proportion of U born by particles decreases from 18 to 1 % in the same interval. The lake water on the eastern shore (LAC-E1) and at the outlet has comparable U levels to ES2, however with significant particulate U fraction (8 and 11 % respectively).

In the studied stream and lake waters, the particles and colloids are thought to be mainly organic (brown to green deposits on the filters), which could not be assessed by DOC measurements because of very low organic carbon contents (< 1 mg/L) barely above the instrumental detection limit.



*Figure 4 – Total uranium concentration in waters sampled up- and downstream of the wetland and its partition among particulate (> 0.2 µm), colloidal (100 kDa < F < 0.2 µm) and dissolved fractions (< 100 kDa or < 0.2 µm). P11 is the spring of the eastern stream (E stream) feeding the wetland through SCE1, before flowing into the lake at ES1, diluted 20 m further at ES2. E3 is located upstream of the western stream (W stream) feeding the wetland, flowing into the lake at ES3. LAC-E1 was taken on the lake shore 100 m downstream from the wetland, EXU1 at the lake outlet. The sampling locations are illustrated in Figure 1.*

### 3.4.3. Uranium isotopic composition of the water samples

The uranium isotopic composition ( $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  and  $\delta^{238}\text{U}$ ) could be determined in the bulk (non-filtered) and 0.2 µm-filtered samples at SCE1, ES1 and ES2 (eastern stream), and in the bulk water

of the eastern spring (PI1). As no significant difference was observed between the isotopic signatures of bulk and filtered samples, we further use the average values of both samples.

All waters display ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios above that of soils from cores C1 and C2 (Figure 3b). The spring water (PI1) has a high ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) value of  $1.155 \pm 0.009$ , typical of U originating from weathered granite with  $^{234}\text{U}$  supply by alpha recoil (e.g., Chabaux et al., 2003; Andersen et al., 2009). Further on the stream course upstream of the wetland (SCE1), the ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ratio decreases to  $1.131 \pm 0.013$ . After flowing through the wetland (ES1), the stream ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) signature increases to  $1.159 \pm 0.011$  and is finally lower again after dilution in the lake (ES2), at  $1.136 \pm 0.012$ .

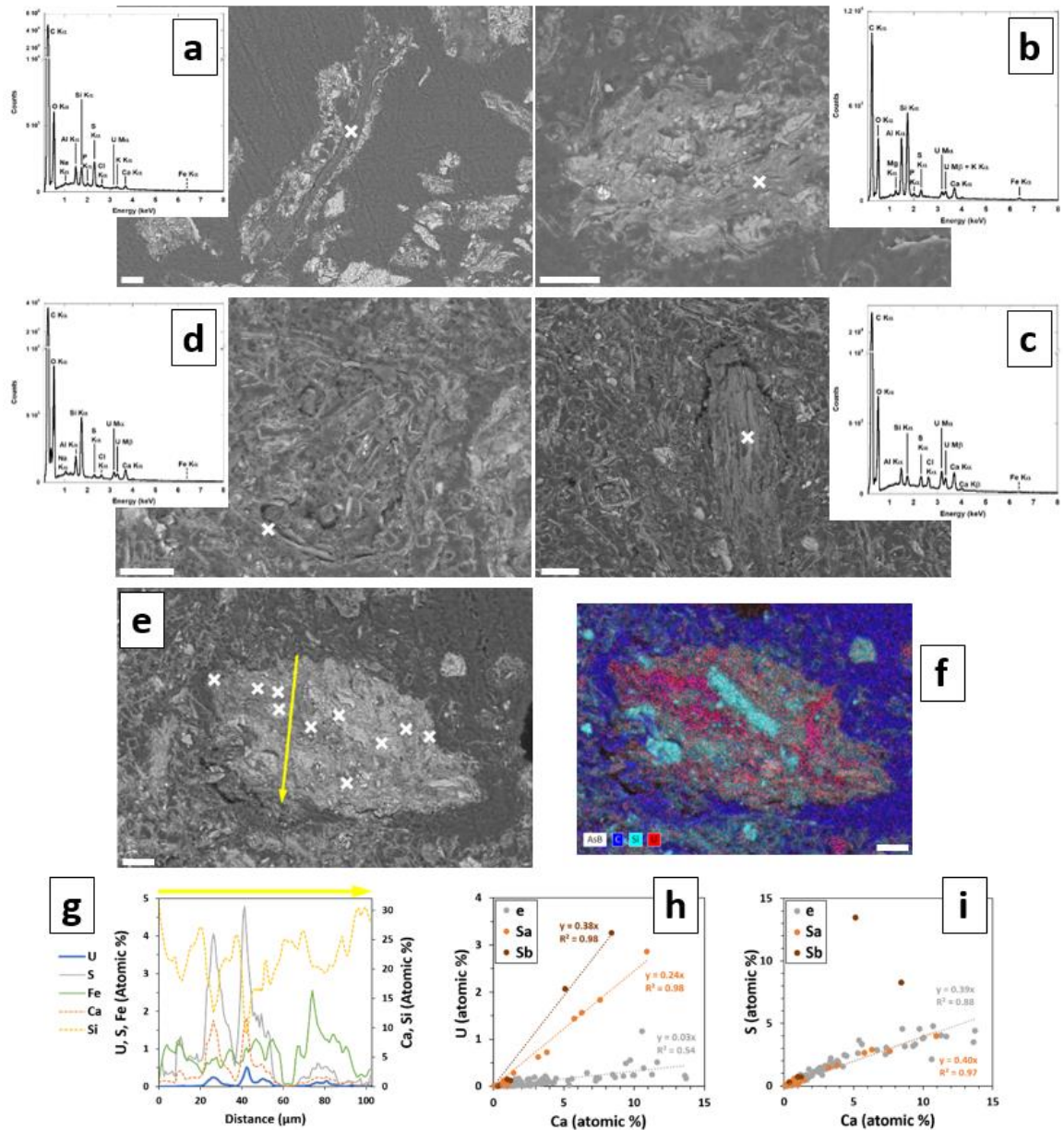
The  $\delta^{238}\text{U}$  signatures of waters shows lower variations: both waters sampled upstream of the wetland (PI1 and SCE1) have similar average  $\delta^{238}\text{U}$  values of  $-0.32 \pm 0.06$  and  $-0.31 \pm 0.09$  ‰ respectively. After flowing through the wetland (ES1 and ES2), the stream displays a slightly higher  $\delta^{238}\text{U}$  of  $-0.23 \pm 0.13$  and  $-0.18 \pm 0.10$  ‰ respectively; this difference is consistently observed among all measured  $\delta^{238}\text{U}$  of the bulk and filtered samples (see *Supplementary Dataset*). All waters  $\delta^{238}\text{U}$  signatures are indistinguishable from that of the soils within uncertainties, except for the lower half of core C1 where the soils are slightly isotopically lighter than the outlet waters ES1 and ES2 (Figure 3c).

### 3.5. Uranium distribution, redox and speciation in the soil samples

#### 3.5.1. Identification of U-bearing phases by SEM, EPMA and micro-XRF mapping

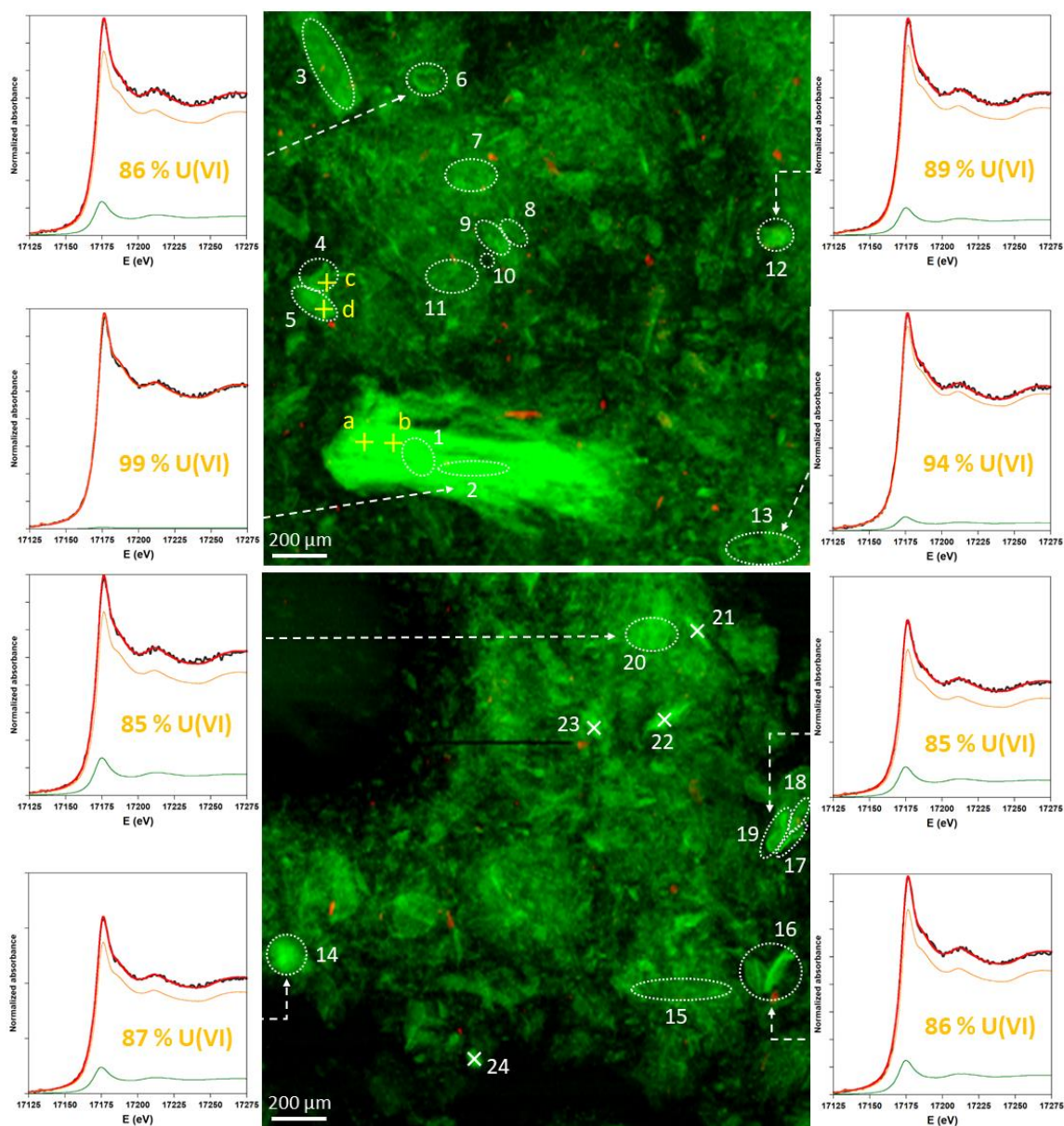
Thanks to the high U content in the soils, investigation of resin-embedded samples by SEM revealed a variety of U-bearing phases detectable by EDXS. Representative examples of such U-rich particles are shown in backscattered electron imaging of Figure 5. Significant U amounts were detected mainly in organic particles of various morphologies, such as vegetal remains (Figure 5a) or organic debris (Figure 5d) some with substantial U enrichment (Figure 5c), as well as organo-mineral aggregates (Figure 5b). Very rare occurrences of detrital grains containing traces of U and/or Th were found, such as zircon and monazite.

Additionally, thorough SEM-EDXS observation showed abundant diatom tests, especially in the C1 core, and scarce isolated sulfide grains (pyrite  $\text{FeS}_2$  or  $(\text{Zn,Fe,Cu})\text{S}_x$ ) in core C1 at depth (18-20 cm) indicating local reducing conditions in the soil cores.



**Figure 5 – SEM images, EDX spectra, and EPMA micro-analyses of uranium-bearing phases in the wetland samples.** (a) Vegetal remain containing trace U and coated by mineral grains, in sample C2 20-22 cm; (b) organo-mineral aggregate, which organic component contains U, in sample C1 20-22 cm; (c) U-rich organic debris in sample C1 14-16 cm; (d) U-rich organic debris in sample C1 18-20 cm. Diatom tests are abundant in core C1 (b-d). White crosses indicate EDX spectra spots in (a-d). (e) Organo-mineral aggregate analyzed with EPMA (white crosses: spots, and yellow arrow: transect of 102- $\mu\text{m}$  length, with 0.8  $\mu\text{m}$  steps); (f) EDX mapping of C (blue), Si (turquoise) and U (red) in the same aggregate that is embedded in a C-rich resin. All scale bars are 20  $\mu\text{m}$ . (g) Chemical composition (U, S, Fe – left axis, Ca, Si – right axis) along the yellow transect in (e). Covariations of U and Ca (h) and S and Ca (i) at all analyzed points on (e) including the transect, and on *Figure S9a* (Sa) and *S9b* (Sb); determination coefficients ( $R^2$ ) and slopes of linear relationships are indicated.





**Figure 6 – Uranium-bearing phases observed by micro-XRF mapping and analyzed by micro-XANES.** These 2x2 mm  $\mu$ -XRF maps show a diversity of U-bearing particles of various sizes and morphologies. U  $L_{\alpha}$  and Fe  $K_{\alpha}$  fluorescence lines intensities are displayed in green and red, respectively. Areas analyzed by  $\mu$ -XANES at the U  $L_{3}$ -edge are delimited by white dashed lines and numbered from 1 to 20. Within each area, several scans collected on pristine spots were merged in order to limit beam-damage. In addition, four single spectra were acquired on U-rich spots and merged (21-24, white crosses). Examples of  $\mu$ -XANES experimental spectra (black) and their corresponding LC-LS fit (red) with contributions of U(VI) (synthetic uranyl triscarbonato complex, orange) and U(IV) (reduced U-rich sediment NEG18-07 184-189 cm, green) components are shown on the sides for areas 2, 6, 12, 13, 14, 16, 19 and 20; the corresponding U(VI) proportions (% of total U) are indicated on each spectrum. U oxidation state obtained from LC-LS fits of the  $\mu$ -XANES spectra (Figure S10) are reported in Table S2. Four spots lettered from a to d (yellow crosses, top) were chosen to estimate the beam-damage kinetics (Figures S2 and S3).

A few U-bearing phases were further analyzed by EPMA (Figures 5e and S9): two organo-mineral aggregates (100-200  $\mu$ m wide) and a mineral-coated vegetal remain (200x500  $\mu$ m). They

show a heterogeneous U distribution, with U mainly associated to organic phases. U contents can reach as much as 3.25 at% in the vegetal remain displayed in [Figure S9](#) with analyses reported in [Figure 5h](#). Interestingly, we observe good correlations between the U, Ca and S contents ([Figure 5g-i](#)) in these organic soil constituents.

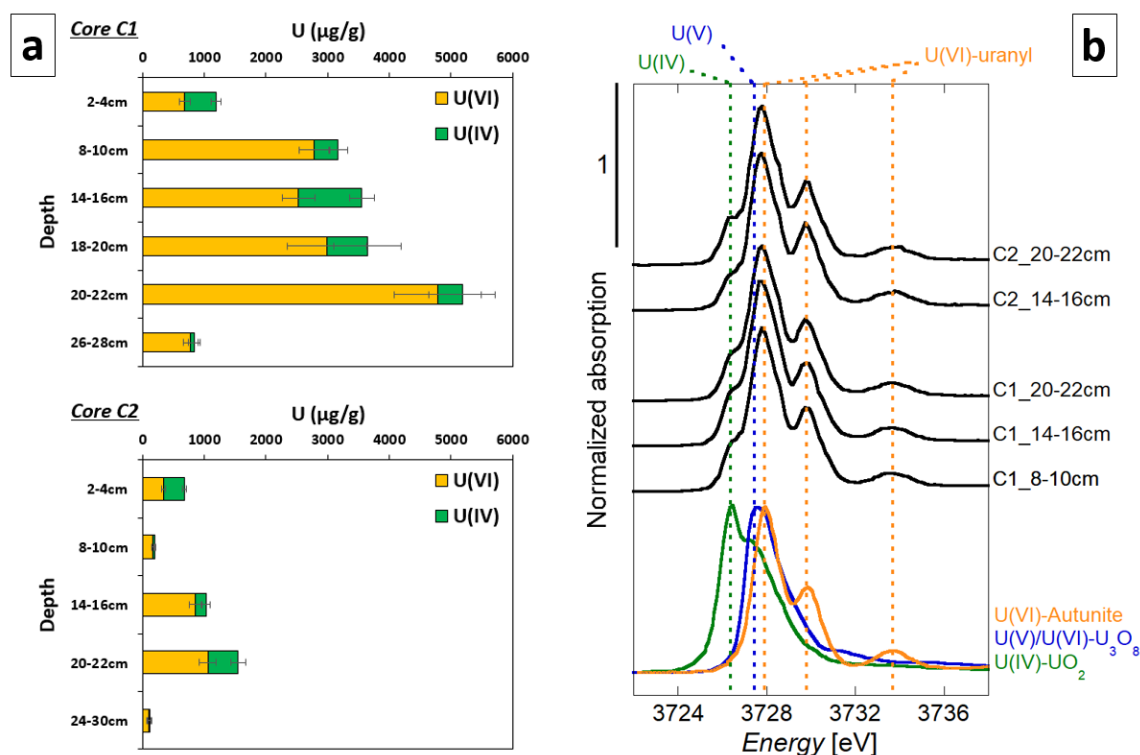
Further investigation of sample C1 18-20 cm by synchrotron-based  $\mu$ -XRF mapping shed light on the micro-scale U distribution with a lower detection limit ([Figure 6](#)). Uranium appears to be broadly distributed within the soil matrix in which U could not be detected by SEM-EDXS. In [Figure 6](#), it should be noted that the U-rich elongated pattern at the bottom of the upper map is likely a vegetal debris whose fluorescence is enhanced by its thickness. Numerous thinner U-rich particles are spread over the sample matrix that contains low but detectable amounts of U.

### 3.5.2. Bulk and micro-scale U redox state determined by ( $\mu$ -)XANES

Experimental U  $L_3$ -edge XANES spectra of bulk soil samples from cores C1 and C2 with their corresponding LC-LS fits are displayed in [Figure S11](#), with U(VI)-U(IV) proportions reported in [Table 1](#). The resulting U(VI) and U(IV) concentrations profiles are represented as a function of depth in [Figure 7a](#). U(VI) is overall dominating at more than 70 % in most samples, with the notable exception of the two upper samples (2-4 cm) of both cores, where U(VI) and U(IV) are found in similar proportions.

U  $M_4$ -edge HERFD-XANES spectra collected for five of the bulk soil samples corroborate the results of U  $L_3$ -edge XANES analysis. U(VI) appears to be dominant as indicated by absorption peaks at 3727.7, 3729.6 and 3733.4 eV similar to the U(VI)-autunite reference spectrum ([Figure 7b](#)). Some U(IV) is also present in all samples as attested by small shoulders at 3726.2 eV similar to the main absorption peak of uraninite. The absence of significant U(V) proportions is attested by the lack of a shoulder at 3727.5 eV, main peak of  $U_3O_8$  ([Figure 7b](#)).

Experimental U  $L_3$ -edge  $\mu$ -XANES spectra of U-rich areas identified by  $\mu$ -XRF in sample C1 18-20 cm are shown with their corresponding LC-LS fits in [Figures 6 and S10](#), with fitting results reported in [Table S2](#). In accordance with U redox state in the bulk sample, U(VI) dominates at all 21 analyzed areas ([Figure 6](#)), with proportions ranging from 84 to 99 %. Owing to the fit uncertainty ( $\pm 9$ -14 %; [Table S2](#)), U oxidation state in the 2x2 mm  $\mu$ -XRF maps in [Figure 6](#) can thus be considered homogeneous. No clear relationship was noted between the redox states and the morphology of the analyzed areas. Comparison of the XANES spectrum of the bulk sample (C1 18-20 cm) with the merge of all  $\mu$ -XANES spectra yields comparable redox state within uncertainties,  $82 \pm 14$  and  $91 \pm 11$  % of U(VI) respectively ([Figure S12](#)). This 9 % difference may be due to LC-LS fitting uncertainties and/or potentially to little oxidation of the resin-embedded sample during  $\mu$ -XRF and  $\mu$ -XANES experiments in spite of the measures taken to prevent oxidation (Kapton tape and  $N_2$  flow, see Methods section 2.5.2)



**Figure 7 – Oxidation state of uranium in soil cores C1 and C2 determined by U L<sub>3</sub>-edge XANES and U M<sub>4</sub>-edge HERFD-XANES spectroscopies.** (a) Depth profiles along cores C1 and C2 of the U(VI) and U(IV) contents (in μg/g) determined from LC-LS fitting of U L<sub>3</sub>-edge XANES spectra. U(VI) concentrations are shown in orange, U(IV) in green. Error bars represent 3σ uncertainties. Fitting results are reported in Table 1. (b) HERFD-XANES spectra at the U M<sub>4</sub>-edge of reference compounds and soil samples from cores C1 and C2. Autunite was used as U(VI) reference, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> contains 67 % U(V) and 33 % U(VI), and UO<sub>2</sub> was used as U(IV) reference (with a fraction of U(V)). Vertical dashed lines indicate the absorption features of U(IV) (green), U(V) (blue) and U(VI) (orange).

### 3.5.3. Bulk U speciation determined by EXAFS

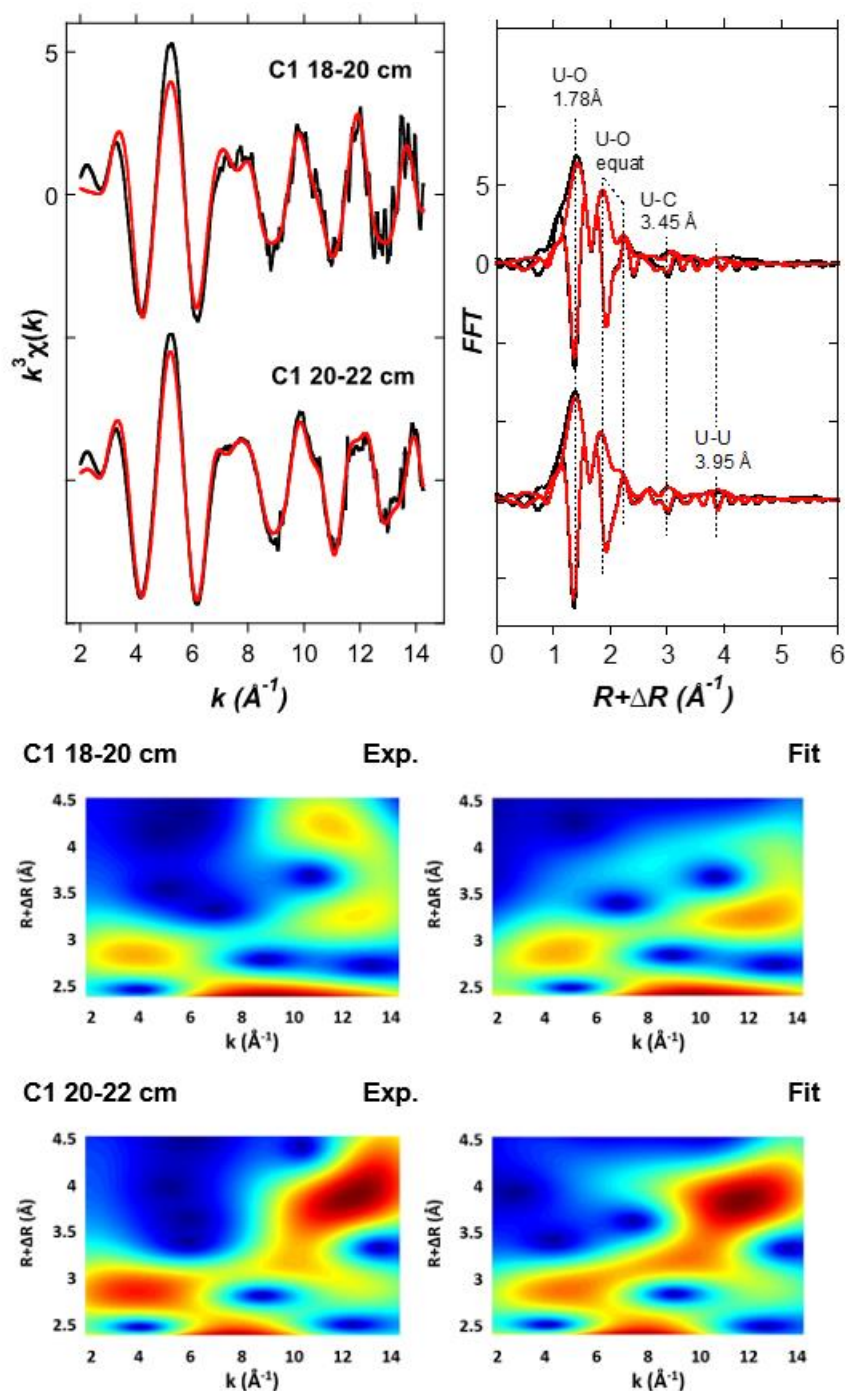
U L<sub>3</sub>-edge EXAFS spectra of the wetland soils samples are displayed in (Figures 8, S13 and S15). Fast Fourier Transforms (FFT) exhibit low contributions from second neighbors beyond the O shells, which indicates that U is mainly non-crystalline. Shell-by-shell fitting of the EXAFS spectra was first conducted over a wide *k*-range, for the U-rich samples C1 18-20 cm and 20-22 cm, for which high-quality EXAFS spectra could be obtained up to 14.3 Å<sup>-1</sup> (Table 2, Figure 8). Fitting results for the first neighbor O shells was consistent with the dominant U(VI) oxidation state of U in these two samples. The coordination number (*CN*) value of the two axial O atoms was scaled to the proportion of U(VI) determined by XANES analysis (Table 1), and kept fixed during the fitting procedure (Table 2), together with the associated multiple scattering paths. Two equatorial shells could be resolved with a total *CN* value of ~5-6 (Table 2). The second neighbor contributions to the EXAFS included a dominant contribution from C neighbors in monodentate (~3.45 Å



coordination, accompanied by Si neighbors in bidentate ( $\sim 3.1$  Å) and monodentate ( $3.9$  Å) coordination and U neighbors at  $\sim 3.9$  Å (Table 2, Figure 8). The U-Si path at  $\sim 3.1$  Å could be replaced by a U-P path without changing the fit quality. This U-Si/P path at  $\sim 3.1$  Å could be also replaced by a U-C path at  $\sim 2.9$  Å, with comparable fitting results in *k*- and R-spaces, but this solution did not match the CCWT as well as the U-Si/P path at  $\sim 3.1$  Å. Including a monodentate Si-C path at  $2.9$  Å together with U-Si/P path at  $\sim 3.1$  Å slightly improved the fit for sample C1 18-20 cm and was needed to match the CCWT (Figure 8). However, according to Rossberg et al. (2009), the U-C path at  $\sim 2.9$  Å is only significant with a  $CN > 1$  since these authors detected this contribution in a C-free system. Consequently, this U-C path is not significant in sample C1 18-20 cm. Attempts to include other elements such as Ca or Fe in second neighbor shells did not produce satisfying results.

These shell-by-shell fitting results indicate that U is mainly present as mononuclear species bound to organic moieties in monodentate linkage geometry (U-C path at  $\sim 3.45$  Å). In addition, a variety of bidentate complexes with mineral (Si neighbors) or organic (C and P neighbors) components may be present, together with a minor but detectable presence of condensed U phases as indicated by a U-U path at  $\sim 4$  Å. This latter signal is particularly observed in the C1 sample at depth 20-22 cm, as attested by the fitting results (Table 2) and the CCWT analysis (Figure 8). The observed U-U and U-Si paths are consistent with the local structure of uranyl silicates such as soddyite  $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , that was for example observed in poorly ordered forms using EXAFS in U- and Si-rich gels from a granitic U-mine (Allard et al., 1999).

For all other samples, shell-by-shell fitting of U  $L_3$ -edge EXAFS spectra was conducted over the  $2.5$ - $10$  Å<sup>-1</sup> *k*-range (Tables S3 and S4, Figures S13 to S16) using the set of paths identified from the wider *k*-range analysis of samples C1 18-20 and C1 20-22 cm (Table 2). The results consistently indicated dominant contributions of monodentate and bidentate complexes with Si/P or C neighbors, together with minor contribution from a U-U path. Monodentate complexation to C moieties (U-C path at  $\sim 3.45$ - $3.5$  Å) was more marked in the C2 core (Table S4) than in C1 (Table S3), in agreement with the higher OM content in the C2 core samples (Figure 2a). The presence of minor contributions from U neighbors is also observed in most samples as evidenced from CCWT analyses (Figures S14 and S16). Nonetheless, the short *k*-range limits the detection of these heavy atom contributions as shown by comparing fitting results obtained for the same samples C1 18-20 and 20-22 cm over the *k*-ranges  $2.0$ - $14.3$  Å<sup>-1</sup> (Table 2, Figure 8) and  $2.5$ - $10$  Å<sup>-1</sup> (Table S3, Figure S13). Altogether, the results of XAS analyses indicate that U(VI) and U(IV) are mainly sorbed to organic matter and potentially mineral surfaces, in agreement with microscopic observations that show U association with organic soil constituents (Figures 5 and 6). They also indicate the minor presence of condensed U phases, the identity of which was complementary assessed through bicarbonate extractions.



**Figure 8 – Shell-by-shell fits of U  $L_3$ -edge EXAFS data of two soil samples from core C1.** (Upper left) Fitting of the unfiltered  $k^3$ -weighted EXAFS data in  $k$ -space. Experimental and fit curves are displayed as black and red color, respectively. (Upper right) Fast Fourier Transform (FFT) of the experimental and fit curves. (Bottom) Continuous Cauchy wavelet transforms (CCWT) of the experimental (left) and fit (right) curves. Fitting parameters are reported in [Table 2](#). The slight mismatch in the CCWT of the C1 18-20 cm sample is mainly due to higher level of noise in the data.

**Table 2 – Results of U L<sub>3</sub>-edge EXAFS shell-by-shell fitting for wetland soil samples C1 18-20 cm and C1 20-22 cm.** Corresponding curves are displayed in [Figure 8](#). The coordination number (CN) of the axial oxygen shells was fixed according to the sample U oxidation state obtained from XANES analysis ([Table 1](#), [Figure 7a](#)). Corresponding fixed multiple-scattering U-O<sub>ax</sub> paths were included (see text) but not reported in the table. Uncertainties on the last digit of each fitting parameter is given in brackets, to 99.7 % confidence and fit quality is estimated by a reduced chi-square ( $\chi^2_R$ ). Notes: R = path distance; CN = coordination number;  $\sigma$  = Debye-Waller factor;  $\Delta E_0$  = energy shift; (\*) fixed parameter; (-) parameter linked to the free parameter reported above in the table. *Italicized paths are only qualitatively significant but were required to match the CCWT.*

Sample	Path	R(Å)	CN	$\sigma$ (Å)	$\Delta E_0$ (eV)	$\chi^2_R$
C1 18-20 cm	U-O	1.797(5)	1.7*	0.049(3)	4(2)	49.2
	U-O	2.37(1)	2.9(5)	-	-	
	U-O	2.53(1)	2.8(7)	-	-	
	<i>U-C</i>	<i>2.81(6)</i>	<i>0.8(8)</i>	-	-	
	U-Si/P	3.09(3)	0.5(3)	-	-	
	U-C	3.45(3)	1.6(10)	-	-	
	<i>U-Si</i>	<i>3.88(5)</i>	<i>0.4(4)</i>	-	-	
	U-U	4.06(3)	0.3(2)	-	-	
C1 20-22 cm	U-O	1.777(3)	1.9*	0.057(2)	0.8(9)	14.3
	U-O	2.337(5)	2.8(2)	-	-	
	U-O	2.484(7)	2.4(2)	-	-	
	U-Si/P	3.09(1)	0.6(1)	-	-	
	U-C	3.46(2)	1.9(6)	-	-	
	U-Si	3.99(4)	0.7(4)	-	-	
	U-U	3.96(1)	0.6(2)	-	-	

### 3.6. Bicarbonate extraction of noncrystalline U

The 1 M bicarbonate extractions of soil samples resulted in the dissolution of most solid-state U: 92 to 96 % in samples from core C1 and 82 to 93 % in samples from core C2 ([Figure 9](#)). This shows that most U was present as sorbed species and/or noncrystalline forms, in accordance with the abundance of mononuclear U species detected by EXAFS spectroscopy. Moreover, extraction of 96% of U in sample C1 20-22 cm indicates that the condensed U phases detected by EXAFS ([Figure 8](#)) were almost completely extracted. This result suggests that these phases are likely noncrystalline and could consist of polymeric/clustered U-Si species dispersed and sorbed to the organo-mineral soil matrix. Similar conclusions can be drawn for all samples in which the signal from polymeric U was suggested by CCWT analysis of the EXAFS data ([Figures 8](#), [S14](#) and [S16](#)). Considering the uncertainty ( $\pm 9\%$  of total U) of the bicarbonate extraction method as estimated from replicates (section 2.4), the residual – non extracted – fraction is almost negligible in core C1 ( $4.8 \pm 9\%$  of total U), but more significant in core C2 ( $7.18 \pm 9\%$  of total U). The residual fraction is expected to be composed of a minor fraction of detrital U (generally  $< 1\%$  of total U as estimated from U/Th ratios) and of insoluble mineral or polymeric U-bearing phases. The detrital U fraction

(Figure 2c) indeed accounts for only 1-11 % of the residual U in all samples, except for sample C2 24-30 cm where a large part of residual U ( $88 \pm 61$  %) is detrital.

LC-LS fitting of the XANES spectra of the two residual solids showed U oxidation states equal to those of the initial samples (Table 1) within uncertainties, i.e.  $91 \pm 7$  % U(VI) in the residue of C1 20-22 cm and  $46 \pm 8$  % U(VI) in the residue of C2 2-4 cm (Table S5, Figure S17). This result shows that the residual U phases after bicarbonate extraction are not enriched in U(IV) with respect to the initial species. EXAFS spectra of the residual solids were of too low quality to allow proper shell-by-shell fitting of the data and to discuss the possible presence of crystalline U phases (*data not shown*).

Interestingly, 10 to 42 % of the initial  $^{232}\text{Th}$  content was found to be leached by the 1 M bicarbonate solution. This indicates that in organic-rich wetland soils, a significant fraction of  $^{232}\text{Th}$  may be incorporated into labile phases, for example into organic colloids (e.g., Bednar et al., 2004). As a consequence, the percentage of detrital U –estimated from  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  ratios to be mostly  $< 1$  % (Table 1, Figure 2c) – may be slightly overestimated.

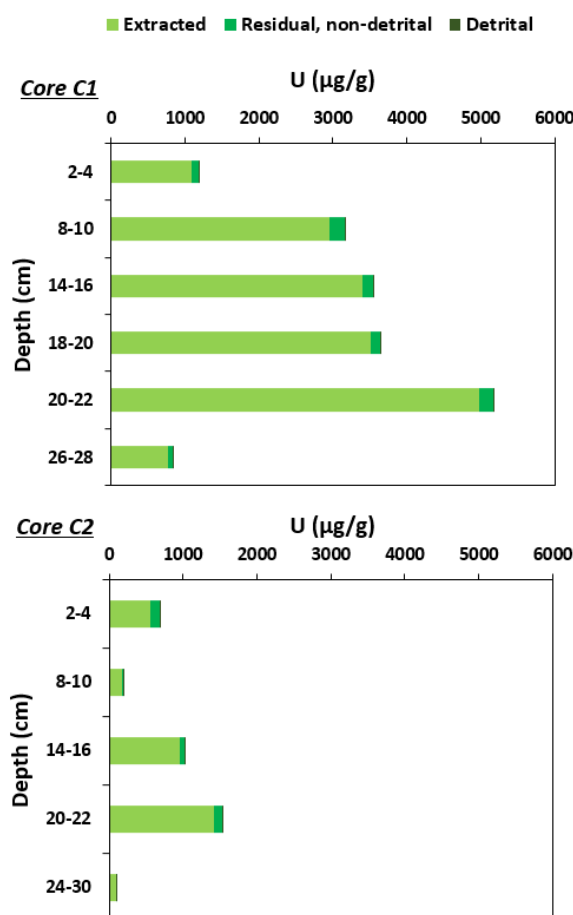


Figure 9 – Results of 1 M bicarbonate extractions of noncrystalline U in soil samples from cores C1 (top) and C2 (bottom). Repartition in µg/g U of the bicarbonate-extracted (light green), residual, non-detrital (medium green) and detrital (dark green) U fractions.

## 4. DISCUSSION

### 4.1. Biogeochemical characterization of the wetland soils

#### 4.1.1. Environmental and redox conditions of the wetland soils

The studied wetland soils might as much be considered as alluvial sediments. They indeed developed on a flat area at the confluence of the two main creeks of the watershed that flow into Lake Nègre (Figure 1). In such a topographic setting, erosion is expected to be low and the main components of the wetland soils are thought to be (i) detrital materials (granitic primary and secondary minerals and vegetal debris) originating from upstream physical erosion and (ii) autochthonous materials, such as organic materials from plants and microorganisms that thrive in the wetland as well as secondary minerals formed by chemical weathering of the detrital granitic material. Such mineral phases have been identified in both cores by XRD and Fe *K*-edge XAS (Figures S5 and S7).

The texture of the cores corroborates this intermediate soil-sediment status, with an apparent stratigraphy (also apparent in the radionuclide regrowth profile, Figure 3) that appears to be overlapped by soil water flow in the underlying granitic sand and vertical penetration of plant roots. Incidentally, the latter prevents any confident radiocarbon dating. For simplicity, we will continue to refer to “soils” in the following discussion.

The soil- and creek-waters contain dissolved O<sub>2</sub>, being either suboxic (at the core sampling points) or partially oxygenated (running waters). The unexpected presence of O<sub>2</sub> in the waterlogged soils at the time of measurements may be explained by a balance between inputs of oxygenated running stream water and the rate of oxygen consumption by microorganisms. This indicates that the soil redox conditions will remain globally oxidizing, although reducing micro-environments may locally occur (e.g., Bone et al., 2017a). This observation should however be considered with caution as the analyzed soil water does not exactly correspond to the pore waters, which may contain less or no dissolved oxygen.

These global oxidizing conditions are in line with the Fe and U oxidation states observed in bulk soil samples, that are dominated by Fe(III) (69 to 88 % of total Fe, Table S1 and Figure S7) and U(VI) (generally > 70 % of total U, Table 1, Figure 7). However, significant proportions of reduced, labile (organic-bound) Fe(II) and U(IV) species are noted, which is consistent with the fact that soil waters are overall suboxic.

#### 4.1.2. Characterization of the soil organic matter

The two soil cores strongly differ in their organic matter content and composition. Core C1 contains relatively low OM amounts (~10 wt%) with low C/N ratios around 12.7 (Figure S6),

indicative of low-cellulose plants, probably driven toward lower C/N by abundant algae such as diatoms (Meyers and Teranes, 2001). The upper half of core C2 is much more organic-rich (~40 wt% TOC) because of abundant cellulose-rich plant remains characterized by high C/N (Meyers and Teranes, 2001). The measured C/N ratios in the wetland soils consistently match the range of “meadow-type environment” determined in our study of the Lake Nègre sedimentary OM (Lefebvre et al., 2021b). C/N values slightly higher than 20 – corresponding to “heathland/forest-type environments” – are recorded at depth in core C2. These ratios could indicate the past development of more cellulose-rich plants (such as shrubs) producing now-buried higher-C/N plant remains, potentially between 4.5 and 2.4 kyr before present (BP) (Lefebvre et al., 2021b).

These differences between cores C1 and C2 are attributed to their contrasting depositional environments (Figure S1). Core C1 was collected under stagnant water, where algae can thrive and where relatively few vegetal remains are produced and deposited. Core C2 was taken in the bed of a seasonal stream, where algae are scarcer and vegetal remains can settle along the flow path.

#### 4.2. Uranium supply to the wetland

As the U concentrations measured in the wetland soils (up to 5200 µg/g) are far above the U content in the bedrock (2-6 µg/g, (Lefebvre et al., 2021a)), it is evident that U was transported from upstream in the watershed and then accumulated in the wetland soils. This is supported by relatively high U concentrations in the creeks (~ 10 µg/L). We hypothesize that U initially originates from an unidentified U-rich body, either non-sampled or located beneath the surface. The high ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios of creek waters and soils, above secular equilibrium (Figure 3), unsurprisingly indicate that U originates from chemical erosion of the bedrock granite and was thus dissolved and transported before binding to particles and accumulating in the soils. This is corroborated by the very low detrital U content in the soil cores (Table 1, Figure 2), which confirm the authigenic origin of U.

The apparent decrease in dissolved U concentrations along the eastern stream path (Figure 4) may be explained either by dilution with lower-U surface waters, or by U scavenging in the soils along the path (between P11 and SCE1) and in the wetland itself (between SCE1 and ES1). The hydrological setting on the field at the time of sampling supports the second hypothesis, as no visible confluent creeks were observed. Following this assumption, the soils and the wetland were acting as a partial U sink at the time of sampling. Along the eastern stream path, a fraction of uranium is scavenged in the soils while physical erosion leads to the transport of U-bearing particles (Figure 4). The drastic drop of U concentrations between sampling points ES1 (wetland outlet) and ES2 (20 m downstream in the lake) can be explained by dilution in the lake of the U-rich creek coupled to the deposition of large U-bearing particles on the lake platform (Figure 1). These observations are in line with our previous hypothesis stating that U was supplied to Lake Nègre



sediments through soil erosion (Lefebvre et al., 2021b). One should however keep in mind that the analyzed waters only provide an instantaneous picture of the U budget at the time of sampling. A full understanding of the U cycle in the Lake Nègre watershed would require high frequency sampling, including during high precipitation events, which was not achievable.

The U concentration in the western stream (points E3, ES3) appears to slightly increase after crossing the wetland (Figure 4). This observation could be explained by seeping of the stream water through the wetland soils leading to minor U export under dissolved species, as no significant U-bearing particles were detected at the outlet (ES3).

### 4.3. Modes of authigenic U accumulation

#### 4.3.1. Sorption on organic matter governs U accumulation

The  $\delta^{238}\text{U}$  isotopic composition of the soil samples from cores C1 and C2 was shown to be indistinguishable from the stream waters sampled upstream of the wetland (PI1 and SCE1, Figure 3). The outlet waters (ES1 and ES2) are slightly isotopically heavier than upstream waters, and are significantly heavier than the deeper soils of core C1. If the sampled waters  $\delta^{238}\text{U}$  were considered representative of the  $\delta^{238}\text{U}$  of the U source to the wetland – which may be questionable but remains consistent regarding the similarity with the bedrock  $\delta^{238}\text{U}$  –, the observation of little positive to no isotopic fractionation between aqueous and solid-phase U is consistent with U sorption to the soils. Uranium sorption to OM and soil minerals indeed results in a 0 to 0.4 ‰ isotopic fractionation, adsorbed U being lighter than aqueous U (Brennecka et al., 2011b; Shiel et al., 2013; Dang et al., 2016; Jemison et al., 2016; Chen et al., 2020). Given the complexity of the soil matrix and considering potential U sorption on particles and colloids prior to scavenging in the wetland soils, it is not surprising to observe such low isotopic effects in the wetland. The measurement of isotopically heavier U in the outlet waters is in line with this sorption hypothesis.

The identification of sorption as the dominant U scavenging mechanism is further reinforced by the U distribution and speciation in the soils. Uranium was shown to be dispersed on a variety of phases, especially organic particles, with variable accumulations that are attributed to heterogeneous affinities of the adsorbing substrates for U (Figures 5 and 6). The U speciation determined by EXAFS to be dominantly mononuclear/noncrystalline, with U bound essentially to organic moieties in monodentate coordination, and the high extent of U extraction by 1 M bicarbonate also support U sorption as the main U fixation process. In addition, the observation of U-U paths could be interpreted as polymers or clusters of U atoms sorbed to organic moieties. Incidentally, this noncrystalline speciation is thought to be the main cause of the observed beam-damage during XAS investigations.



The high U contents recorded on organic particles including vegetal remains (Figures 5 and 6) – up to more than 3 at% – indicates the presence of binding sites with very high affinity for U. The type of U-binding organic moieties could not be determined, but we suspect that S and Ca play a major role, as all three elements contents are well correlated at the micro-scale (Figure 5).

#### 4.3.2. Implications for U redox processes

One interesting finding of this study is that the U oxidation state at the micro-scale in one sample (C1 18-20 cm) was found to be homogeneous despite the variety of observed U-bearing phases (Table S2, Figure 6). We interpret this redox homogeneity as a direct consequence of the U speciation: the dispersion of sorbed U on OM surfaces (mononuclear or even polymeric, rather than incorporated into mineral grains) may favor a spatially homogeneous reduction rate by facilitating the electron transfers. It thus enables all U atoms/complexes to follow the local redox conditions, that are probably driven by dissolved O<sub>2</sub> in our system. To this regard, Stetten et al. (2020) have shown that U sorbed to OM in a heavily U-contaminated wetland could be fully reduced or oxidized within a few weeks during simulated flooding or drying periods, respectively.

Interestingly, the residual U fractions after 1 M bicarbonate extraction have a comparable U oxidation state to that of the initial soil sample and are still dominated by U(VI) (Tables 1 and S5, Figure S17). This residual fraction, which is non-detrital (see Section 3.6), may be composed of crystalline or highly polymeric U phases that could not be observed by microscopic analyses but were detected by EXAFS, with significant U-U path contributions in most samples. These insoluble U phases contain high proportions of U(VI) and are therefore not reduced U(IV) crystalline phases such as UO<sub>2</sub> that could be expected as products of U(VI) reduction (e.g., Noël et al., 2017a).

Although the U oxidation state is dominated by U(VI), significant proportions of U(IV) are detected. As U was supplied to the wetland by well-oxygenated streams, i.e., presumably in U(VI) forms, this means that a fraction of U(VI) was reduced to U(IV) within the wetland. A remaining question is the timing of such U(VI) reduction, before or after U(VI) sorption. Once again,  $\delta^{238}\text{U}$  isotopic ratios are complimentary of the redox and speciation analyses and may help solving this issue. Direct reduction of aqueous U(VI) to U(IV) would have resulted in the precipitation of insoluble U(IV) and to an associated isotopic fractionation of ~1 ‰, whether this reduction be abiotic or microbially-mediated (Basu et al., 2014, 2020; Stirling et al., 2015; Stylo et al., 2015a; Dang et al., 2016; Brown et al., 2018). Conversely, the reduction of already adsorbed U(VI) should not result in any significant fractionation (Brown et al., 2018). Since we don't observe any fractionation between stream waters and soils, neither between soils with different U(IV) contents, we infer that U(VI) reduction occurred after its sorption on the soil matrix. Sorption on organic matter may actually facilitate electron transfers, in conjunction with bacterial activity (Bargar et al., 2013; Bone et al., 2017a). The extent of U reduction may be driven by local redox conditions, either

at the sample (centimetric) scale if the pore waters were actually anoxic, or in micro-environments where low porosity and high oxidant consumption result in reducing conditions. The detection of low but significant U(IV) in many U-bearing phases of sample C1 18-20 cm (Table S2, Figure 6) seems to favor the first hypothesis, but further  $\mu$ -XANES investigation of other samples with higher U(IV) would be necessary to rule out or confirm the role of reducing micro-environments. Higher U(IV) proportions of ~50 % are notably recorded in the upper (2-4 cm) samples of both cores C1 and C2. This observation could indicate that the soil redox conditions are controlled by underground water flow: the more oxidizing conditions at depth could be linked to higher water circulation in more porous layers, whereas lower porosity in the upper layers would result in lower oxidant penetration and thus more reducing conditions. Underground water flow may also play a role in the vertical heterogeneity of soil U concentrations.

Anecdotally, the absence of significant U(V) contribution in the soil samples (Figure 7) as an intermediate state between U(VI) and U(IV) may be explained by the U speciation dominated by mononuclear OM-associated species. This speciation may have prevented any stabilization of the metastable U(V) which has been observed upon U incorporation or sorption in/to Fe minerals (Ilton et al., 2005, 2012; Pidchenko et al., 2017). This finding is in line with previous observations of no to very low U(V) in U mining-impacted wetland soils (Le Pape et al., 2020).

No major differences were noted in the modes of U accumulation in cores C1 and C2, despite a discrepancy in the amplitude of U accumulation (Table 1, Figure 2). We attribute this difference to lower U supply at core C2 than at core C1, due to a different position on the wetland hydrological network. Core C1 was taken in a permanently flooded area where the water residence time is thought to be higher than at core C2, where a seasonal stream and underground water flow are the only potential U sources. Overall, our data indicate that the U accumulation mechanisms are rather homogeneous at both cores locations despite their diverging compositions; we might therefore hypothesize that U accumulation is driven by the same processes at the wetland scale.

#### **4.4. Uranium mobility in the wetland soils**

##### *4.4.1. Mechanisms of U mobility*

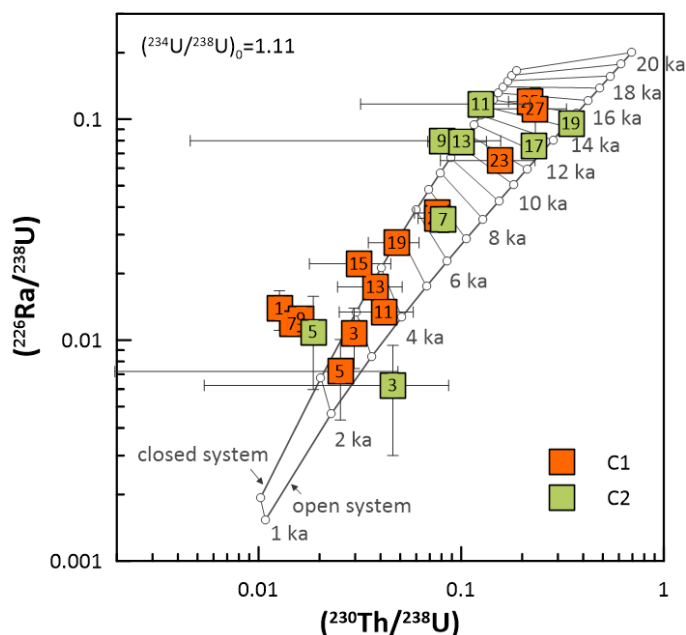
As stated above, the heterogeneous vertical distribution of U concentrations in cores C1 and C2 suggests that the underground water flow is involved in U accumulation. As a corollary, such water circulation may also induce horizontal and vertical U mobility in the wetland soils subject to hydrological fluctuations (Wang et al., 2014; Bone et al., 2017b; Stetten et al., 2018a; Lefebvre et al., 2019; Noël et al., 2019). Seasonal changes in the soil water chemical composition and redox could indeed cause U desorption and further re-sorption elsewhere, i.e., downstream and/or in an upper or lower soil layer where conditions are favorable to U fixation.

Such mechanisms of U mobility in the wetland soils may provide a satisfactory explanation to the soil ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ratios that are lower than the stream waters ratios (1.155 and 1.129) upstream from the wetland (Figure 3). The detrital U fraction at secular equilibrium being very low, such lower ratios could be explained by a loss of  $^{234}\text{U}$  in the wetland soil, assuming that the measured ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) values in the upstream creeks are representative of the U source to the wetland soils. Even in noncrystalline U phases, the alpha-recoil effect during the production of  $^{234}\text{U}$  from  $^{238}\text{U}$  decay may make  $^{234}\text{U}$  more mobile compared to its parent  $^{238}\text{U}$ , especially through direct recoil of  $^{234}\text{Th}$  into the pore water followed by its fast decay to  $^{234}\text{U}$ , or by increasing the releasing ability of  $^{234}\text{U}$  through damaging of the binding site. Following this hypothesis and assuming that the ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ratio of U initially deposited in the wetland would be in the 1.13-1.15 range, the lower activity ratio (1.11) observed in the soils would roughly imply that a major fraction of  $^{234}\text{U}$  produced by  $^{238}\text{U}$  decay over the past ~10 kyr would have been leached. Such an assumption is consistent with the estimated age of the oldest fraction of U found at depth in cores C1 and C2, as discussed in the next section. Alternatively, the low soil ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ratios may possibly result from other sources of U to the wetland, via groundwater circulation.

#### 4.4.2. Age constraints on U accumulation

The radioactive disequilibria in the  $^{238}\text{U}$  decay chain (Figure 3a) were used to estimate age constraints on U accumulation, and roughly assess U and Ra losses caused by several thousand years of chemical erosion of the wetland. Although no precise geochronology was possible, the wetland is thought to have been developing since the end of the last deglaciation that occurred probably between 14,500 and 13,000 years BP in the Mediterranean Alps at this elevation (Brisset et al., 2015). The apparent regrowth with depth of radionuclides of the  $^{238}\text{U}$  decay chain ( $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ) (Figure 3a) can be partially interpreted based on this maximum age. The influence of radionuclide migration on ( $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ ) and ( $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios in the C1 and C2 cores was evaluated using a simple open age model, detailed in the *Supplementary Material* (page 281) and based on the Bateman equations on which first-order rate constants ( $\text{yr}^{-1}$ ) describing the release of radionuclides were added. We corrected the ( $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ ) and ( $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) from their detrital components using ( $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) ratios, assuming secular equilibrium in detrital minerals; the corrected ratios show little to no difference with raw ratios in most samples. Our qualitative model is based on the reasonable assumption that authigenic U ( $^{238}\text{U}$  and  $^{234}\text{U}$ , with an activity ratio of 1.11) was deposited without any daughter  $^{230}\text{Th}$  and  $^{226}\text{Ra}$  (see section 3.2). The processes taken into account were losses of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  and radioactive decay of the  $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{U} \rightarrow ^{230}\text{Th} \rightarrow ^{226}\text{Ra}$  chain.  $^{230}\text{Th}$  was considered as immobile. The intermediate daughter radionuclides of the decay chain ( $^{234}\text{Th}$  and  $^{234}\text{Pa}$ ) were ignored because their half-lives are too short to consider significant diffusion from the production site. Overall, our model relies on strong assumptions and

thus only provides a qualitative overview of the age of U accumulation and of U and Ra mobility in the wetland soils.



**Figure 10** – Age constraints on U accumulation in soils of cores C1 and C2 using radioactive disequilibria ( $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) and ( $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ ). Authigenic activity ratios (corrected from detrital components) are plotted with Concordia curves corresponding to a closed system (upper curve) and an open system accounting for U and Ra losses (lower curve). See text for details on the open system model.

As shown in **Figure 10**, all authigenic ( $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ ) and ( $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios fall in the range of a closed system Concordia curve, confirming that  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{230}\text{Th}$  likely originate from  $^{238}\text{U}$  decay in the wetland soils after U accumulation. Even without accounting for U losses, the apparent maximum age of U deposition is consistent with the expected maximum age of the wetland at ~14500 y BP (Brisset et al., 2015). We then applied our open system model by allowing U and Ra loss constants to vary, in order to fit most of the data points within a maximum age of 14500 y (see *Supplementary Material* pages 281-282). In **Figure 10**, Ra loss results in a downward shift of the Concordia curve, while U release affect the age on a given point: the more U is lost, the younger the Concordia points.

Our model provides an estimation of the mean age of U accumulation in the wetland soils, which may be considered as an approximate age of soil formation, with high uncertainties due to radionuclide losses. Accordingly, the calculated soil ages span a range from 14.5 to 2-3 kyr BP and are consistent with the sample depths: deep soils generally appear to be older than upper soils (**Figure 10**). A few discrepancies are observed, that are attributed to differences in the soil texture and subsequent ability to accumulate and release U through groundwater circulation. For example, the soil in core C2 at 11 cm (sample 10-12 cm, containing 250  $\mu\text{g/g}$  U) seems older than the

underlying soil sample at 13 cm (12-14 cm, 860  $\mu\text{g/g}$  U). This may indicate that the soil layer at 11 cm lost a significant U amount (and no significant Ra) and thus artificially appears older than the soil below.

A few upper soil samples, especially from core C1, appear to have gained Ra as they are plotted above the closed system Concordia (Figure 10). This suggests that while most soil layers released some U and Ra over the past thousand years – thus behaving as U and Ra sources –, some other layers acted as sinks and accumulated a fraction of the released radionuclides, highlighting their vertical mobility.

## 5. CONCLUSIONS

The present study combines for the first time a series of state-of-the-art geochemical and mineralogical techniques that complement each other to provide a comprehensive overview of the U scavenging mechanisms in a natural mountainous wetland. We discuss methodological constraints that appear during XAS and  $\mu$ -XAS analysis of noncrystalline U at the U  $L_{3-}$  and  $M_4$ -edges, in particular beam-damage (photo-reduction) for which specific measures such as dynamic acquisition of quick spectra on different spots were performed.

In the Lake Nègre wetland, U is thought to originate from a (yet unidentified) U-rich source rock which interaction with meteoric waters supplies dissolved U that is transported to the surface and subsequently to the wetland by running stream waters. This continuous U supply over thousands of years resulted in considerable U accumulation in the wetland soils, essentially in noncrystalline/mononuclear forms.

Bulk and  $\mu$ -XAS revealed that U is mostly present as mononuclear U(VI) sorbed to carboxyl groups of organic matter, and, to a lesser extent, as polymeric U(VI)-Si species at least in the U-richest samples (3000 – 5000  $\mu\text{g/g}$  U). Nevertheless, both mononuclear and polymeric phases were extracted by bicarbonate (82-96 %). According to  $\mu$ -XRF and MEB-EDX analyses U was found to be dispersed on a large variety of mostly organic structures, with different concentrations attributed to variable affinity of U for the binding sites. Measurement of U isotopic ratios ( $\delta^{238}\text{U}$ ) within the inlet/outlet waters and soils unambiguously confirmed that U sorption is the primary U scavenging mechanism in the studied organic wetland soil. Analyses of isotopic disequilibria in the U decay chain also revealed that a fraction of U may have been scavenged for several thousand years in the wetland, especially in the deepest layers of the studied cores. Such long storage could explain the formation of polymeric U(VI)-Si species that are detected by EXAFS spectroscopy and which may result from the aging of sorbed U mononuclear species, in a U- and Si-rich medium. Such an evolution toward U(IV)-Si polymeric species was recently reported as a result of diagenetic evolution of mononuclear U(IV) in the anoxic Lake Nègre sediments (Lefebvre et al. 2021a). The difference here is that the observed polymeric phases consist mostly of U(VI) and may have developed under oxidizing or fluctuating suboxic conditions.

The combination of mineralogical and isotopic techniques also enabled to rule out any significant direct reduction of aqueous U(VI) to solid U(IV) as the U scavenging process in the wetland soils. Such process, if any, is thus not responsible for the exceptional U accumulation in the Lake Nègre wetland, but rather is the sorption of U(VI) onto OM, and its subsequent partial evolution toward polymeric U species. The observed U(IV) proportions, that can reach ~50 % in the upper soil layers, are essentially due to reduction occurring after U(VI) sorption. The U oxidation state was found to be homogeneous at the micro-scale, which tends to indicate that the

redox of mononuclear U is only a function of the ambient redox conditions at the sample (centi- or millimeter) scale.

The wetland soils act as an active reactor where chemically eroded U supplied by the watershed creeks is scavenged through sorption to organic matter in the wetland soils/sediments and is then exported through physical erosion. At the time of the creeks water sampling, the wetland was globally acting as a U sink. Better estimating the current U budget of the wetland would require to monitor U transfers at the annual scale, including extreme erosion events. Depending on the relative importance of erosion intensity and of the rate of U-binding sites renewal (vegetation and OM in general), the wetland could either be in steady state, i.e., scavenge as much U as it exports, either be a global sink of U (if vegetation develops more than is eroded) or a global source (if soil erosion is faster than renewal).



## Acknowledgements

The authors thank Mathilde Zebracki, Pascale Blanchart, Didier Jézéquel, Fériel Skouri-Panet and Jean-Louis Reyss for their help in field sampling, Cyrielle Jardin, Lucas Nouveau, Gilles Alcalde, Emmanuelle Raimbault, Ludovic Delbès, Imène Estève, Barthélémy Julien, Michel Fialin for their help in laboratory analyses. This study was realized with the approval of the Director of the Parc National du Mercantour. We greatly acknowledge the Parc National and Marie-France Leccia for enabling access to and sampling in the Lake Nègre watershed.

We acknowledge the European Synchrotron Radiation Facility for provision of synchrotron radiation facilities and we would like to thank Thomas Buslaps and Joao Elias Figueiredo Soares Rodrigues for their assistance in using beamline BM23. Deutsches Elektronen-Synchrotron (Hamburg, Germany), a member of the Helmholtz Association of German Research Centers is acknowledged for the provision of experimental facilities and travel support. Parts of this research were carried out at PETRA III beamline P64 and we thank Wolfgang Caliebe for assistance during experiments. We acknowledge SOLEIL for provision of synchrotron radiation facilities on beamline MARS under proposal 20191337. We thank Ryan Davis, Matthew Root and Marcia Torres for their assistance in measurements and sample management at Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL) beamline 4-3. The SSRL, Stanford Linear Accelerator Center National Accelerator Laboratory, is a national user facility supported by the United States Department of Energy, Office of Science, and Office of Basic Energy Sciences under Contract No. DE-AC02-76SF00515. We acknowledge the France–Stanford program “International Collaboration for Mitigating Mine Wastes for Improved Groundwater” for travel support.

Parts of this work were supported by IPGP multidisciplinary program PARI and by Paris–IdF Region SESAME Grant no. 12015908. This study contributes to the IdEx Université de Paris ANR-18-IDEX-0001. This work was supported by IRSN through collaborative research program n° LS 20942, and by the Programme National EC2CO-BIOHEFFECT/ECODYN (PUMA). This is PATERSON, the IRSN’s mass spectrometry platform, contribution no. XX.

## Appendix A. Supplementary Material

*Supplementary text, figures and tables: field sampling, additional chemical and mineralogical soil data, additional XAS data, U decay model.*

XAS and  $\mu$ -XRF data acquired at ESRF beamline BM23 will be available online from 2024 at DOI: 10.15151/ESRF-ES-439498784



*Supplementary Material for*

# Uranium(VI) sorption and long-term evolution in a pristine alpine wetland

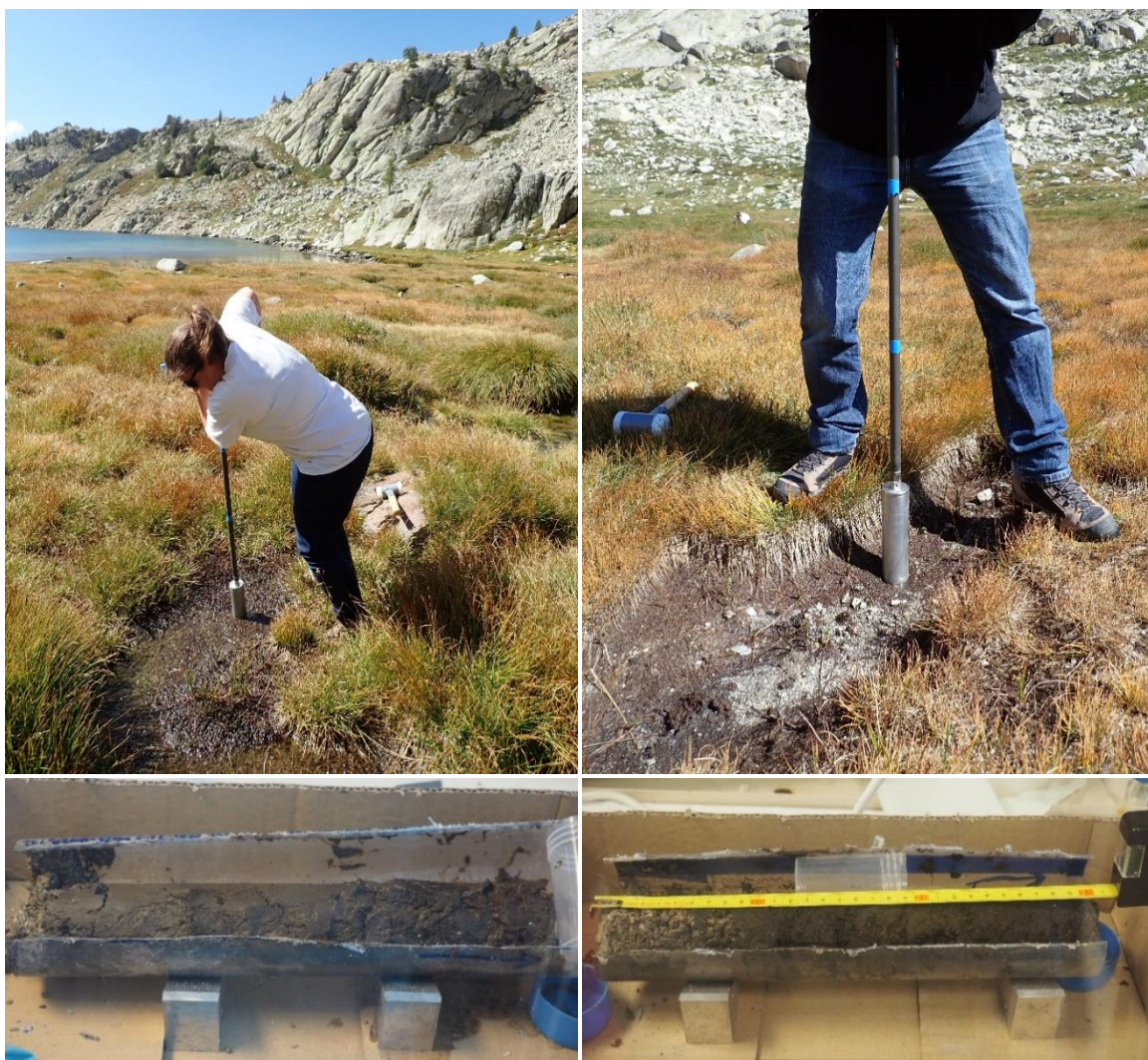
Pierre Lefebvre<sup>\*a</sup>, Pierre Le Pape<sup>a</sup>, Arnaud Mangeret<sup>b</sup>, Alkiviadis Gourgiotis<sup>b</sup>, Pierre Sabatier<sup>c</sup>,  
Pascale Louvat<sup>d</sup>, Olivier Diez<sup>b</sup>, Olivier Mathon<sup>e</sup>, Myrtille O.J.Y. Hunault<sup>f</sup>, Camille Baya<sup>a</sup>, Louise  
Darricau<sup>b</sup>, Charlotte Cazala<sup>b</sup>, John R. Bargar<sup>g</sup>, Jérôme Gaillardet<sup>d</sup>, Guillaume Morin<sup>a</sup>

- a. Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 CNRS-Sorbonne Université-MNHN-IRD, Paris, France
- b. Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN), PSE-ENV SEDRE, Fontenay-aux-Roses, France
- c. Université Grenoble Alpes-Université Savoie Mont Blanc-CNRS-EDYTEM, UMR 5204, Le Bourget-Du-Lac, France
- d. Université de Paris-Institut de Physique du Globe de Paris-CNRS, UMR 7154, Paris, France
- e. ESRF, The European Synchrotron, Grenoble, France
- f. Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin, Gif-sur-Yvette, France
- g. Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL), SLAC National Accelerator Laboratory, Menlo Park, CA, USA

*To be submitted to Geochimica et Cosmochimica Acta*

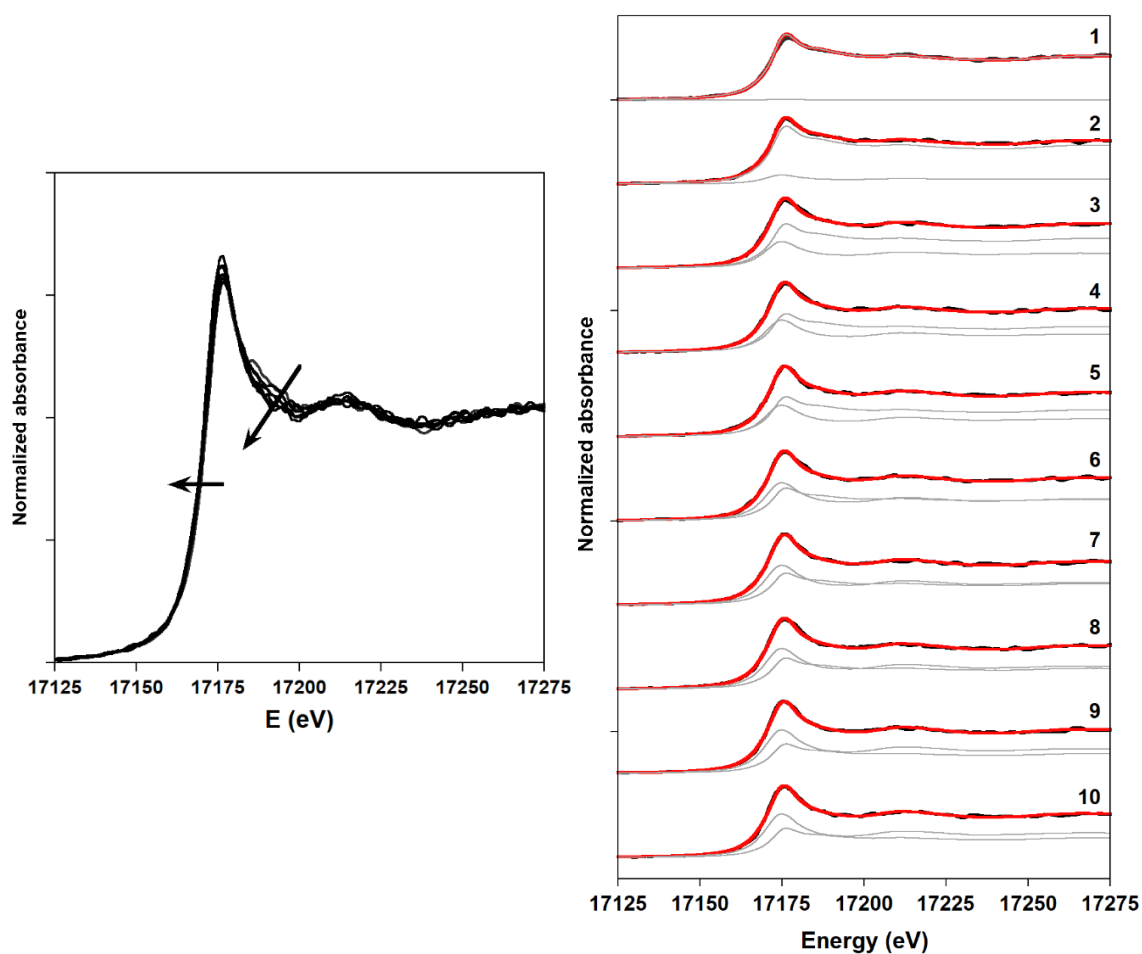
\*Corresponding author: Pierre Lefebvre, [pierre.lefebvre@sorbonne-universite.fr](mailto:pierre.lefebvre@sorbonne-universite.fr)

## Soil cores sampling



*Figure S1 – Sampling and opening of soil cores NEG18-ZH1-C1 (left) and C2 (right) in September 2018. The 30-cm cores were collected by push coring down to the bedrock and immediately conditioned into sealed aluminized plastic bags purged with N<sub>2</sub>. They were further opened in an anaerobic glovebox in the laboratory (bottom).*

## Beam-damage kinetics



*Figure S2 – Example of beam-damage data during micro-XANES measurements at the U L<sub>3</sub>-edge at room temperature on the BM23 beamline. (Left) Evolution of the shape of the U L<sub>3</sub> absorption edge (whiteline) over 10 consecutive  $\mu$ -XANES spectra on point d on [Figure 6](#), indicated by arrows that underline the main photo-reduction features, i.e., the edge displacement toward lower energies and the attenuation of the uranyl shoulder (17180-17200 eV). (Right) LC-LS fits of the corresponding U L<sub>3</sub>-edge  $\mu$ -XANES spectra over the beam-damage kinetics analysis. A synthetic uranyl triscarbonato complex and a reduced U-rich sediment (NEG18-07 184-189 cm) were used as fitting components for U(VI) and U(IV) respectively. Experimental and fit curves are displayed in black and red respectively. The weighted fitting components are displayed in grey. Corresponding U(VI)-U(IV) proportions are shown in [Figure S3](#).*

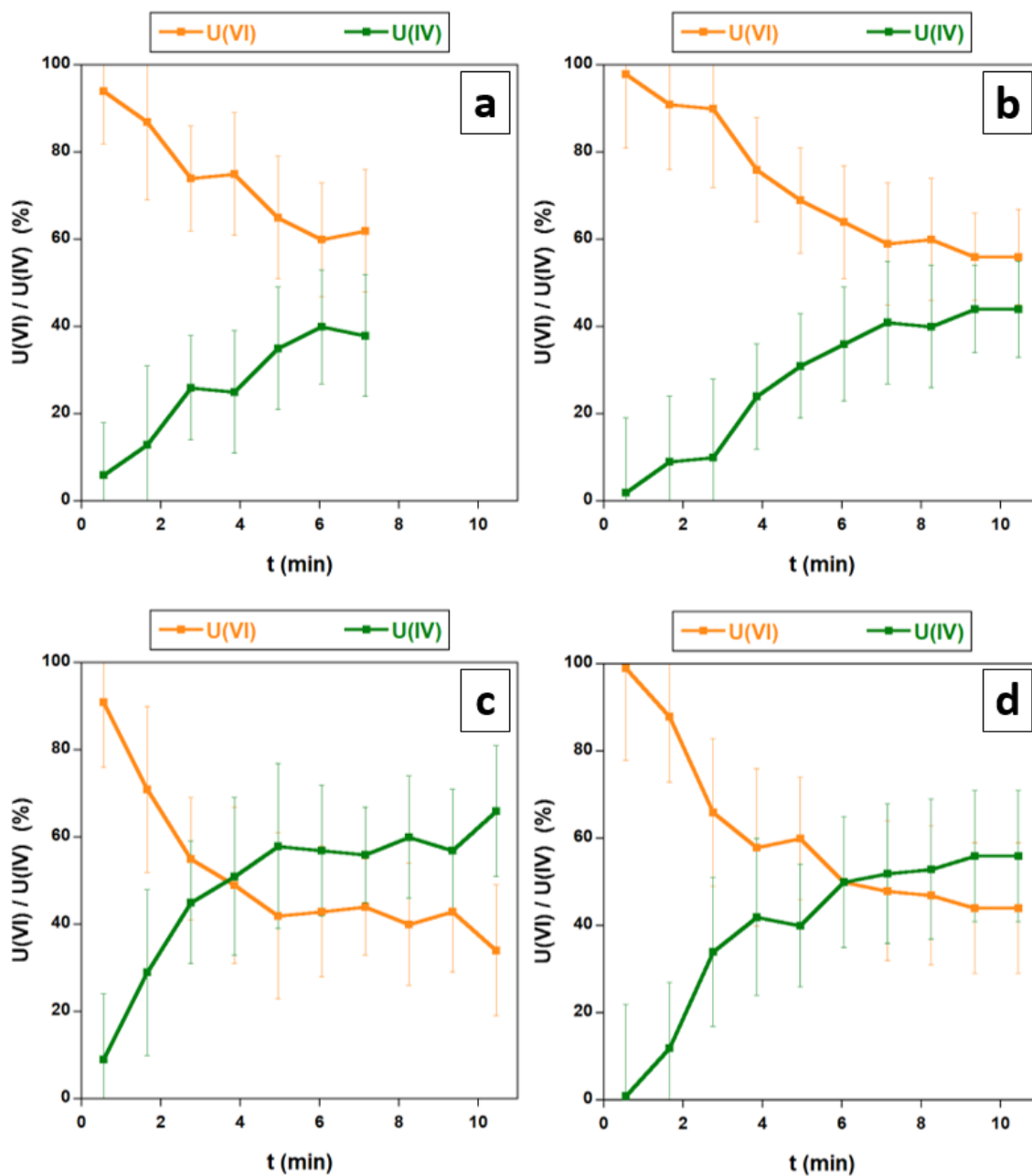


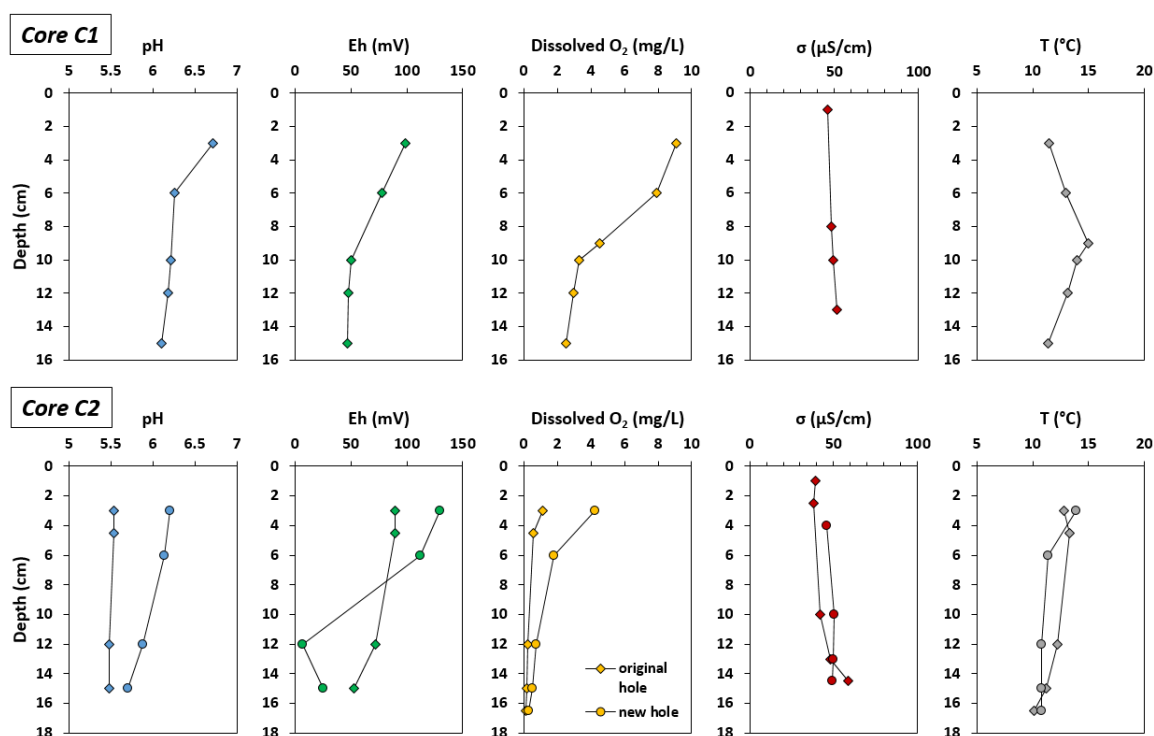
Figure S3 – Beam-damage kinetics during micro-XANES measurements at the U  $L_3$ -edge at room temperature on the BM23 beamline. Evolution over time of the relative proportions of U(VI) and U(IV) obtained by LC-LS fitting of U  $L_3$ -edge  $\mu$ -XANES spectra acquired consecutively on spot a, b, c and d in Figure 6, on sample C1 18-20cm.

## Measurements of physico-chemical parameters in waters at the cores sampling locations

Measurements of pH, temperature  $T$ , redox potential  $Eh$ , dissolved  $O_2$  and conductivity  $\sigma$  were done at the sampling locations of cores C1 and C2 in September 2019, i.e., one year after sampling the cores. Three probes were used simultaneously: one for  $O_2$ ,  $\sigma$  and  $T$  (with conductivity electrodes placed 2 cm above the  $O_2$  probe), one for  $Eh$  and  $T$  and one for pH (calibrated before the measurements). The probes were introduced together in the water to measure the physico-chemical parameters at the same depth, except for  $\sigma$  that is shifted by 2 cm.

Core C1 is located under stagnant water; the parameters could thus only be measured in the overlying water and not at depths corresponding to the soil profile.

Core C2 is located in a seasonally dry streambed (dry during both field trips in September 2018 and 2019). In 2019, the coring hole from 2018 was still intact and filled with water. The parameters were first measured in this original hole. A new hole was then dug ~50 cm from the original hole, and water was allowed to fill it for half an hour. The parameters were then measured again in this “fresh” water. Both measurements are shown in [Figure S4](#).



*Figure S4 – Physico-chemical parameters (pH, redox potential  $Eh$ , dissolved  $O_2$ , conductivity  $\sigma$ , temperature  $T$ ) of stagnant water overlying core C1 (top) and of waters in the original (diamonds) and new (circles) holes at core C2 location (bottom). Temperature was taken from the  $O_2$  probe.*



## X-ray diffraction patterns

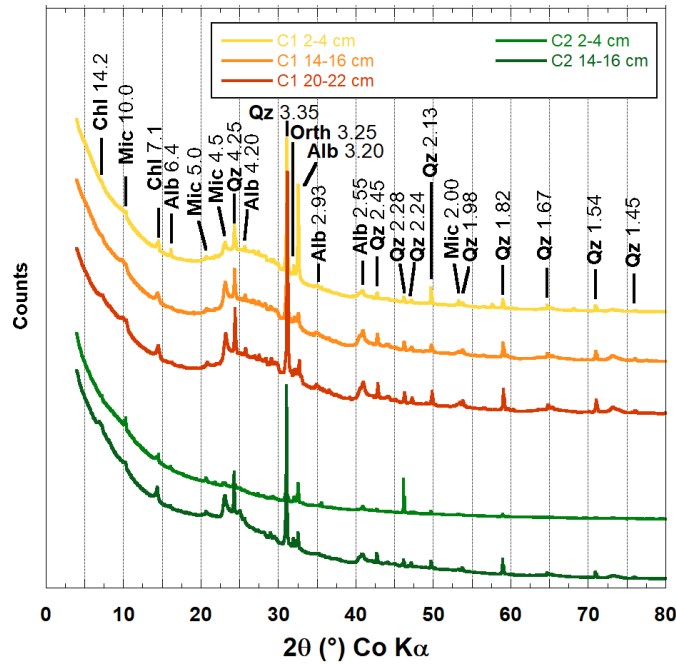


Figure S5 – Powder X-Ray Diffraction patterns of soil samples from cores C1 and C2, collected with Co  $K_{\alpha}$  radiation in Bragg-Brentano geometry. The main Bragg peaks and their corresponding distance (in Å) are identified. Chl: chlorite, Mic: micas/illite, Alb: albite, Qz: quartz, Orth: orthose/microcline. Low intensities on the pattern of sample C2 2-4 cm is partly due to low quantity of analyzed material.

## Organic matter characterization

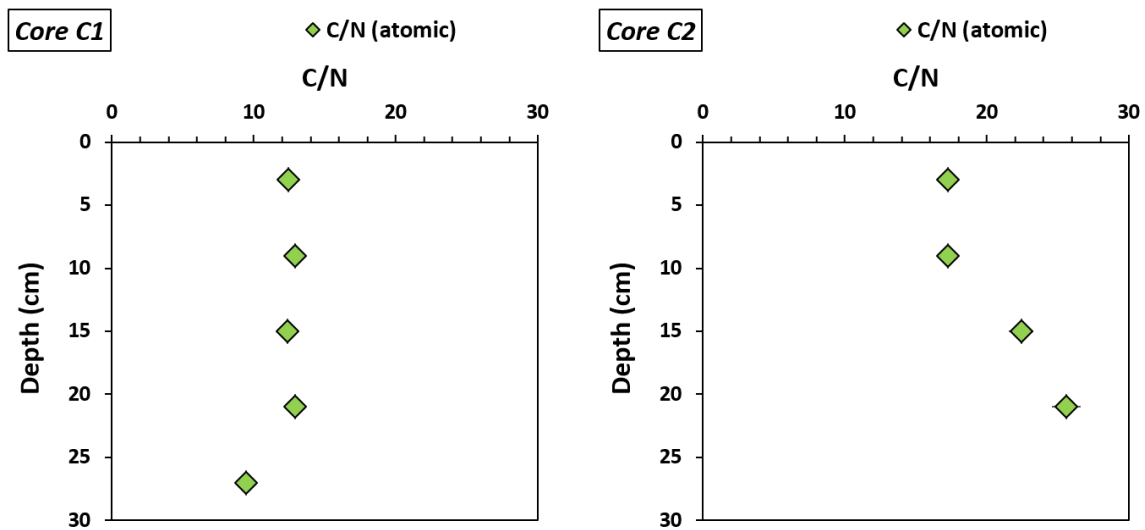
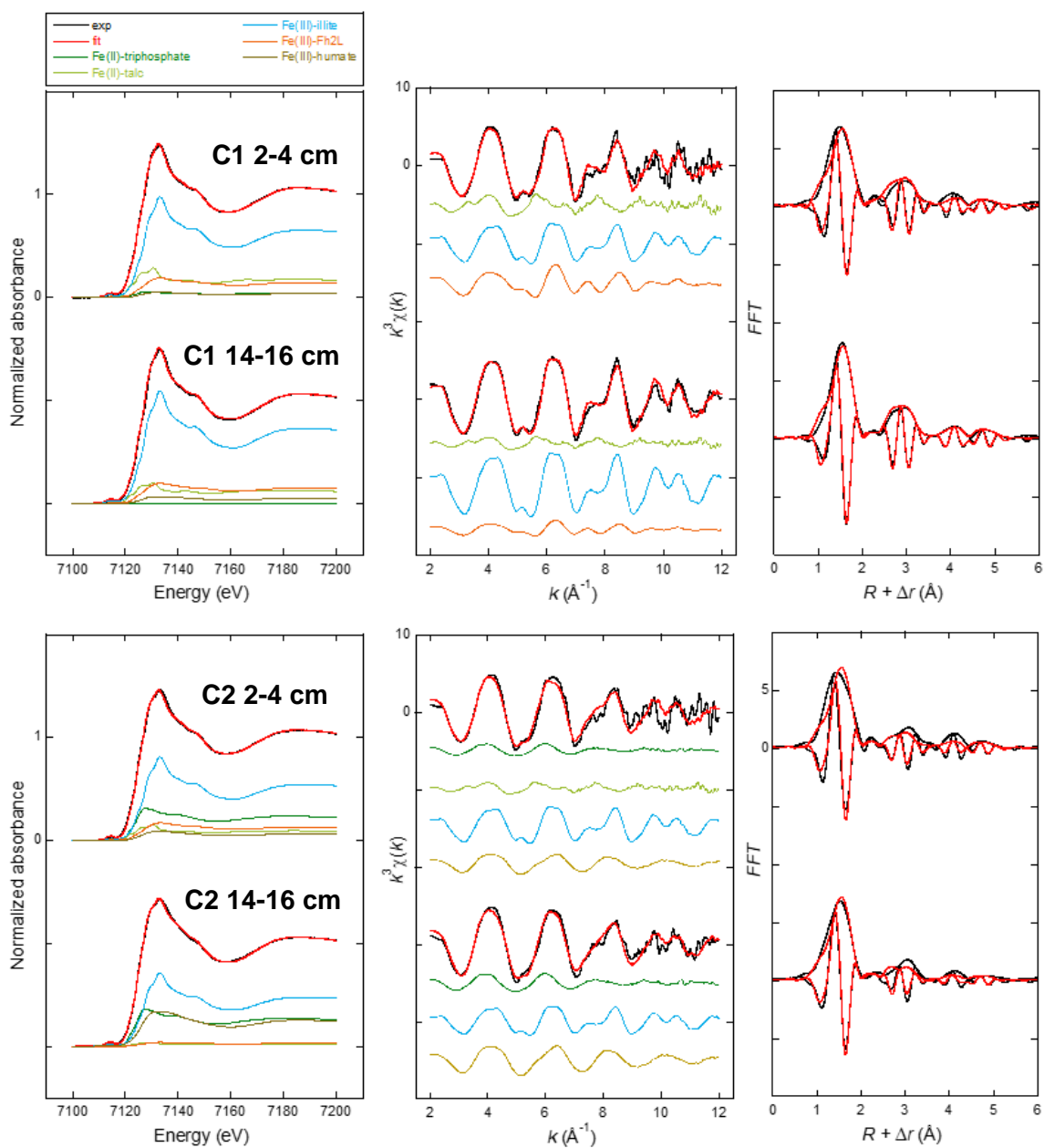


Figure S6 – Profiles of C/N atomic ratios of the organic matter in soils from cores C1 and C2.

## Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy



**Figure S7** – LC-LS fits of Fe K-edge XANES and EXAFS spectra from soils of cores C1 (top) and C2 (bottom). (Left) Fitting of the XANES spectra; (middle) fitting of the unfiltered  $k^3$ -weighted EXAFS data in  $k$ -space; (right) Fast Fourier Transform (FFT) of the experimental and fit curves. Fitting results are reported in [Table S1](#). Experimental and fit curves are displayed in black and red, respectively. Contributions of the fitting components to XANES and EXAFS spectra are represented with thin colored lines: Fe(II)-triphosphate (dark green), Fe(II)-talc (olive green), Fe(III)-illite (blue), Fe(III)-2-lines ferrihydrite (Fh2L, orange) and Fe(III)-humate (brown).

*Table S1 – Results of the LC-LS fits of Fe K-edge XANES (top) and EXAFS (bottom, italic) spectra of soils from cores C1 and C2. The respective contribution (in % of total Fe) of each of the 5 fitting components is indicated with uncertainties ( $2\sigma$ ) in brackets. The Fe(II) proportion (%Fe(II), percentage of total Fe) corresponds to the sum of Fe(II)-triphosphate and Fe(II)-talc contributions. The fit quality is estimated by a R-factor ( $R_f$ ) and a reduced chi-square ( $\chi^2_R$ ).*

Sample	Fe(II)- triphosphate	Fe(II)- talc	Fe(III)- illite	Fe(III)- Fh2L	Fe(III)- humate	Sum	%Fe(II)	$R_f$	$\chi^2_R$
								$\times 10^4$	$\times 10^3$
<b>XANES</b>									
ZH1-C1 2-4 cm	4(7)	17(4)	61(9)	14(6)	4(7)	100	21(8)	0.8	0.9
ZH1-C1 14-16 cm	0	12(3)	69(11)	15(8)	5(11)	100	12(3)	1.8	1.9
ZH1-C2 2-4 cm	22(9)	9(5)	51(11)	13(8)	6(12)	101	31(10)	1.3	1.5
ZH1-C2 14-16 cm	26(7)	2(4)	45(9)	3(6)	24(10)	100	28(8)	0.8	0.9
<b>EXAFS</b>									
<i>ZH1-C1 2-4 cm</i>	-	<i>27(6)</i>	<i>44(9)</i>	<i>42(14)</i>	-	<i>113</i>	<i>24(6)</i>	<i>997</i>	<i>1647</i>
<i>ZH1-C1 14-16 cm</i>	-	<i>16(13)</i>	<i>69(14)</i>	<i>20(22)</i>	-	<i>105</i>	<i>15(19)</i>	<i>291</i>	<i>389</i>
<i>ZH1-C2 2-4 cm</i>	<i>22(25)</i>	<i>15(15)</i>	<i>40(15)</i>	-	<i>23(17)</i>	<i>100</i>	<i>37(29)</i>	<i>1420</i>	<i>3857</i>
<i>ZH1-C2 14-16 cm</i>	<i>33(14)</i>	-	<i>31(12)</i>	-	<i>35(13)</i>	<i>99</i>	<i>33(14)</i>	<i>573</i>	<i>2784</i>

## Uranium isotopic ratios of the soil samples

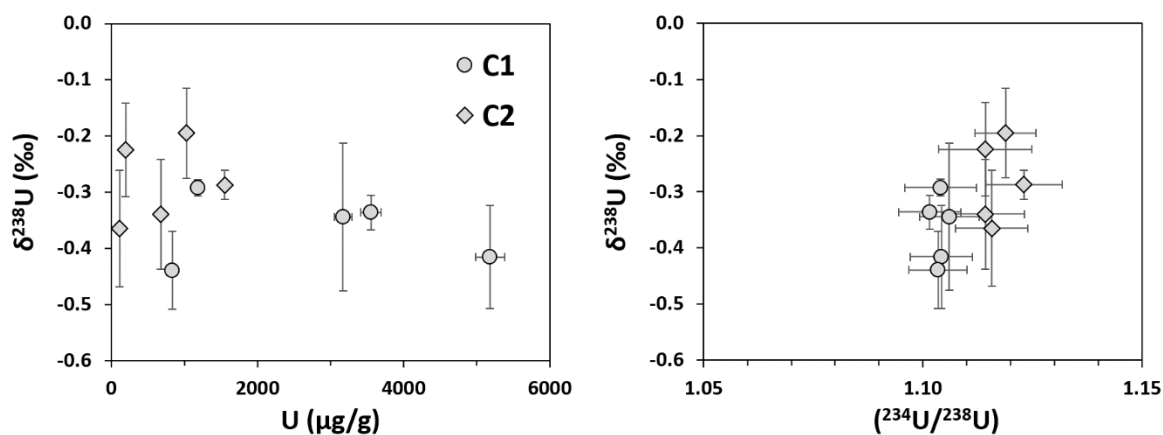


Figure S8 –  $\delta^{238}\text{U}$  isotopic signatures of soil samples from core C1 (circles) and C2 (diamonds) plotted versus U concentrations (left) and  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  activity ratios (right).

## EPMA micro-analysis of soil particles

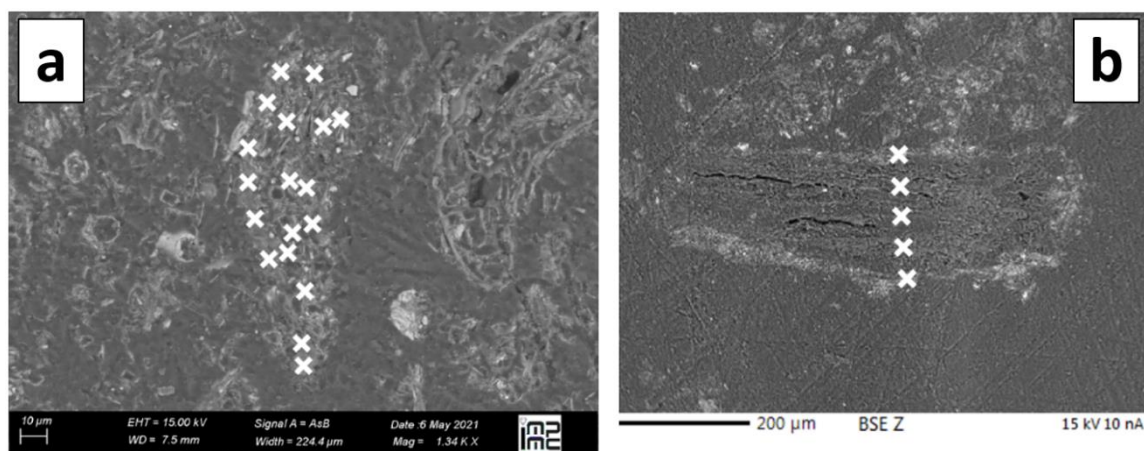


Figure S9 – Location of spots analyzed by EPMA in soil sample C1 14-16cm on (a) an organo-mineral aggregate (SEM image) and (b) a mineral-coated vegetal remain (EPMA image). White crosses indicate the analyzed spots, which chemical composition (U, Ca, S) is plotted on [Figure 5h-i](#) (main text).

## Fitting of micro-XANES spectra

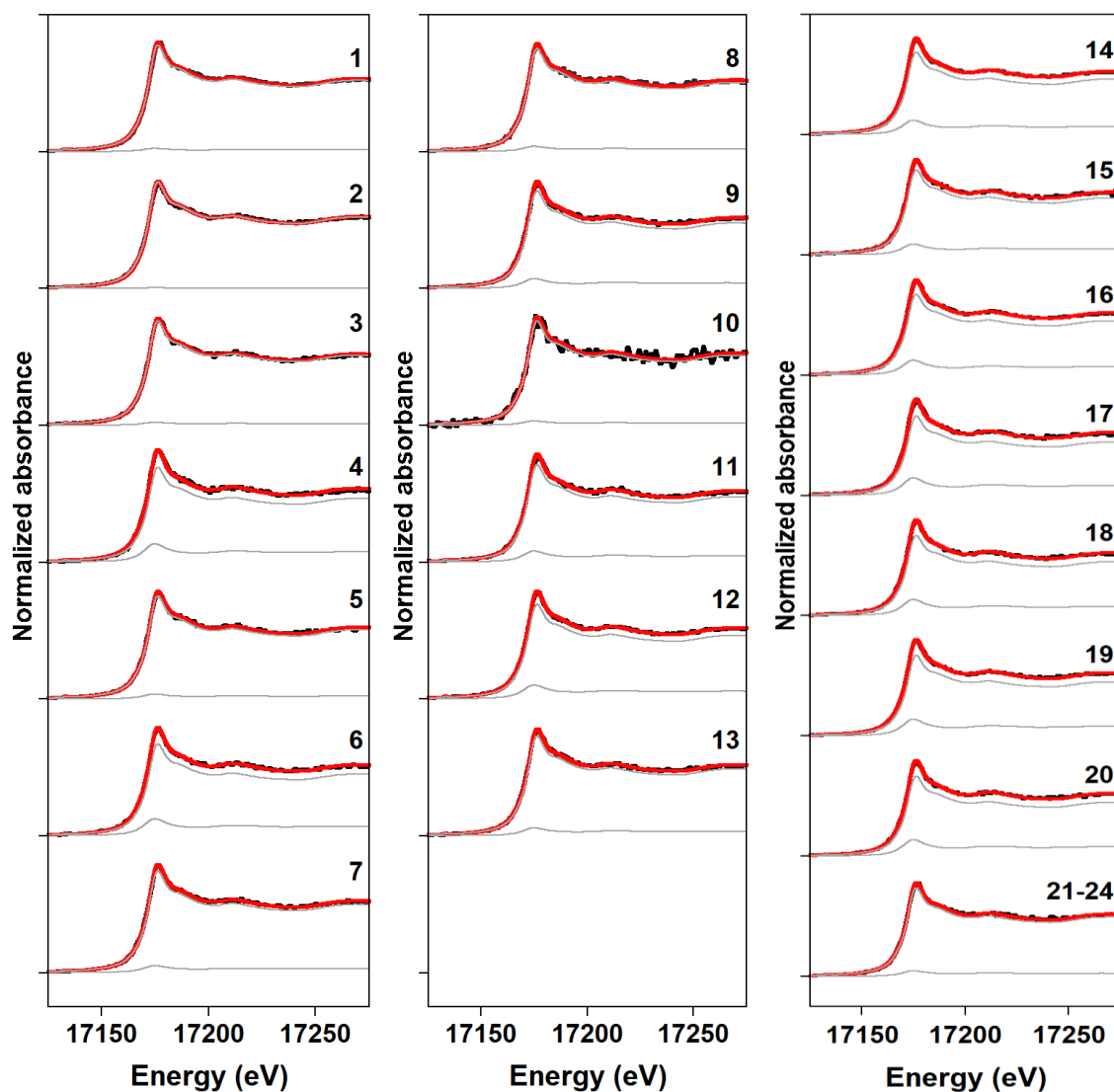
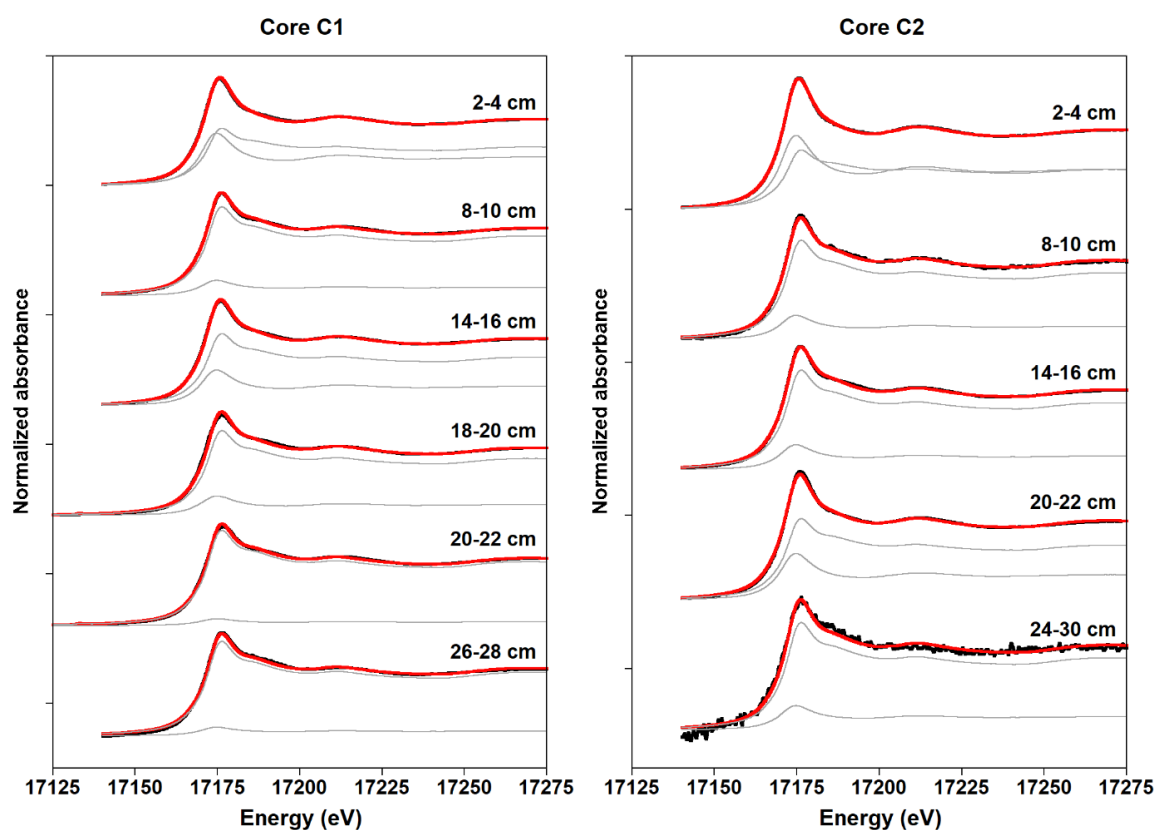


Figure S10 – LC-LS fits of U  $L_3$ -edge  $\mu$ -XANES spectra at spots 1 to 24 on [Figure 6](#) on sample [CI 18-20cm](#). A synthetic uranyl triscarbonato complex and a reduced U-rich sediment (NEG18-07 184-189 cm) were used as fitting components for U(VI) and U(IV) respectively. Experimental and fit curves are displayed in black and red respectively. The weighted fitting components are displayed in grey. Corresponding results are reported in [Table S2](#).

**Table S2 – Uranium oxidation states obtained by micro-XANES at the U L<sub>3</sub>-edge in U-bearing phases identified by micro-XRF. U(VI) and U(IV) proportions were obtained by LC-LS fitting of  $\mu$ -XANES spectra acquired on areas 1 to 24 identified in Figure 6 (main text). Uncertainties are given as 3 standard deviations ( $3\sigma$ ).  $\Delta E_0$ : energy shift of the experimental spectrum, free or fixed (\*). R<sub>f</sub>: R-factor indicating the fit quality.**

Area #	Description	% U(VI)	% U(IV)	$3\sigma$	$\Delta E_0$ (eV)	R <sub>f</sub> (.10 <sup>-4</sup> )
1	Thick vegetal remain, high U	97	3	9	-1.164 *	3.2
2	Thick vegetal remain, high U	99	1	12	-0.777	2.2
3	Vegetal remain, low U	98	2	12	-0.647	2.5
4	U-enveloped object	86	14	14	-1.117	3.7
5	U-rich matrix	96	4	12	-0.935	2.8
6	U-enveloped object	86	14	11	-0.590	2.1
7	U-rich matrix	95	5	11	-0.776	1.9
8	U-poor matrix	96	4	14	-0.726	4.6
9	U-enveloped object	92	8	12	-0.675	2.5
10	U-depleted matrix	97	3	26	-0.658 *	27.3
11	U-poor matrix	91	9	13	-0.708	3.0
12	U and Fe-rich matrix	89	11	9	-0.770	1.4
13	U-poor matrix	94	6	13	-0.578	3.0
14	U-rich matrix	87	13	9	0.540	1.2
15	U-poor matrix	90	10	11	0.745	2.1
16	U-enveloped objects	86	14	9	0.553	1.3
17	U-enveloped object	84	16	13	0.830	2.8
18	U-enveloped object	85	15	11	0.553	2.0
19	U-enveloped object	85	15	10	0.595	1.5
20	U-rich matrix	85	15	11	0.657	2.0
21-24	U-rich matrix, 4 points	95	5	13	0.635	3.3

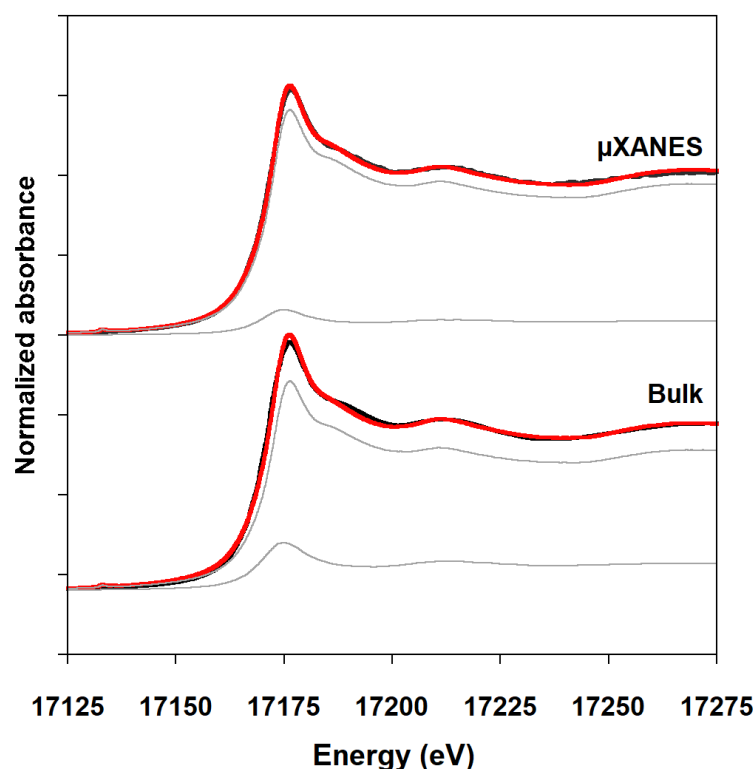
## Fitting of bulk XANES spectra



*Figure S11 – LC-LS fits of U L<sub>3</sub>-edge XANES spectra of bulk soil samples from cores C1 (left) and C2 (right). A synthetic uranyl triscarbonato complex and a reduced U-rich sediment (NEG18-07 189-194 cm at DESY, 184-189 cm at ESRF) were used as fitting components for U(VI) and U(IV) respectively. Experimental and fit curves are displayed in black and red respectively. The weighted fitting components are displayed in grey. Corresponding results are reported in Table 1 (main text). All spectra were acquired at DESY beamline P64 except for samples C1 18-20 cm and 20-22 cm that were acquired at ESRF beamline BM23.*

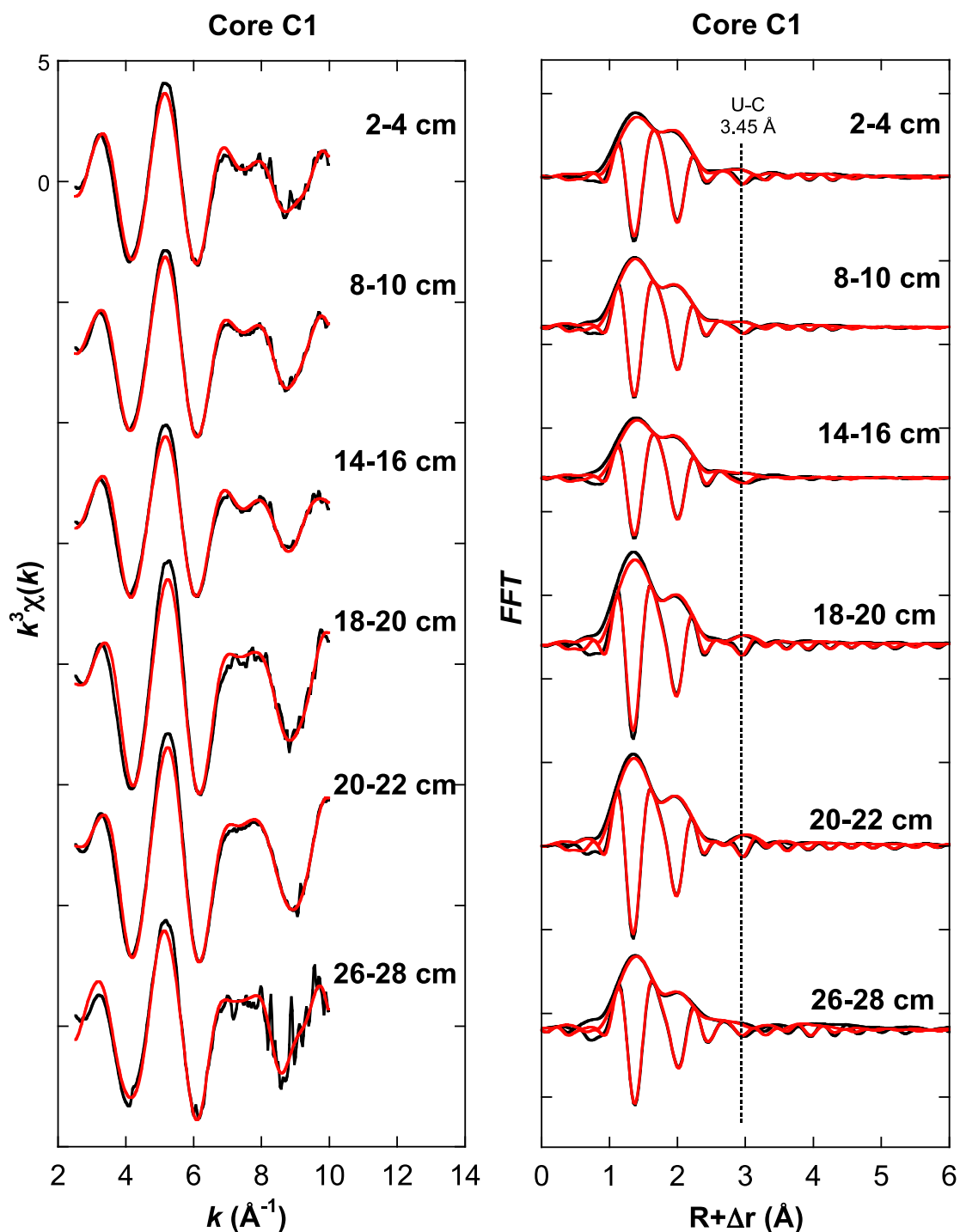


## Comparison of bulk and merged micro-XANES spectra of sample C1 18-20 cm



*Figure S12 – Comparison of U oxidation state determined from micro- and bulk-XANES analyses for sample C1 18-20 cm. The average of every  $\mu$ -XANES spectra over the 24 areas in Figure 6 are compared with the bulk spectrum of the same sample (black curves). LC-LS fit of the data (red curves) are displayed together with the weighted U(VI) and U(IV) fitting components (grey curves): a synthetic uranyl triscarbonato complex and a reduced U-rich sediment (NEG18-07 184-189 cm), respectively. The fitted proportions of U(VI) were  $82 \pm 14$  and  $91 \pm 11$  % for the  $\mu$ -XANES and bulk analyses respectively.*

## Shell-by-shell fitting of bulk EXAFS spectra of soil samples



*Figure S13 – Shell-by-shell fits of U  $L_3$ -edge EXAFS data of soils from core C1 over the 3-10  $\text{\AA}^{-1}$   $k$ -range. (Left) Fitting of the unfiltered  $k^3$ -weighted EXAFS data in  $k$ -space. (Right) Fast Fourier Transform (FFT) of the experimental and fit curves. Fitting parameters are reported in [Table S3](#). Experimental and fit curves are displayed in black and red, respectively. The first main peaks at  $\sim 1.4$  and  $2 \text{\AA}$  (uncorrected for phase shift) on the FFT curves corresponds to the U-O axial and equatorial shells respectively. Second neighbor shells are indicated for samples C1 18-20 cm and 20-22 cm.*

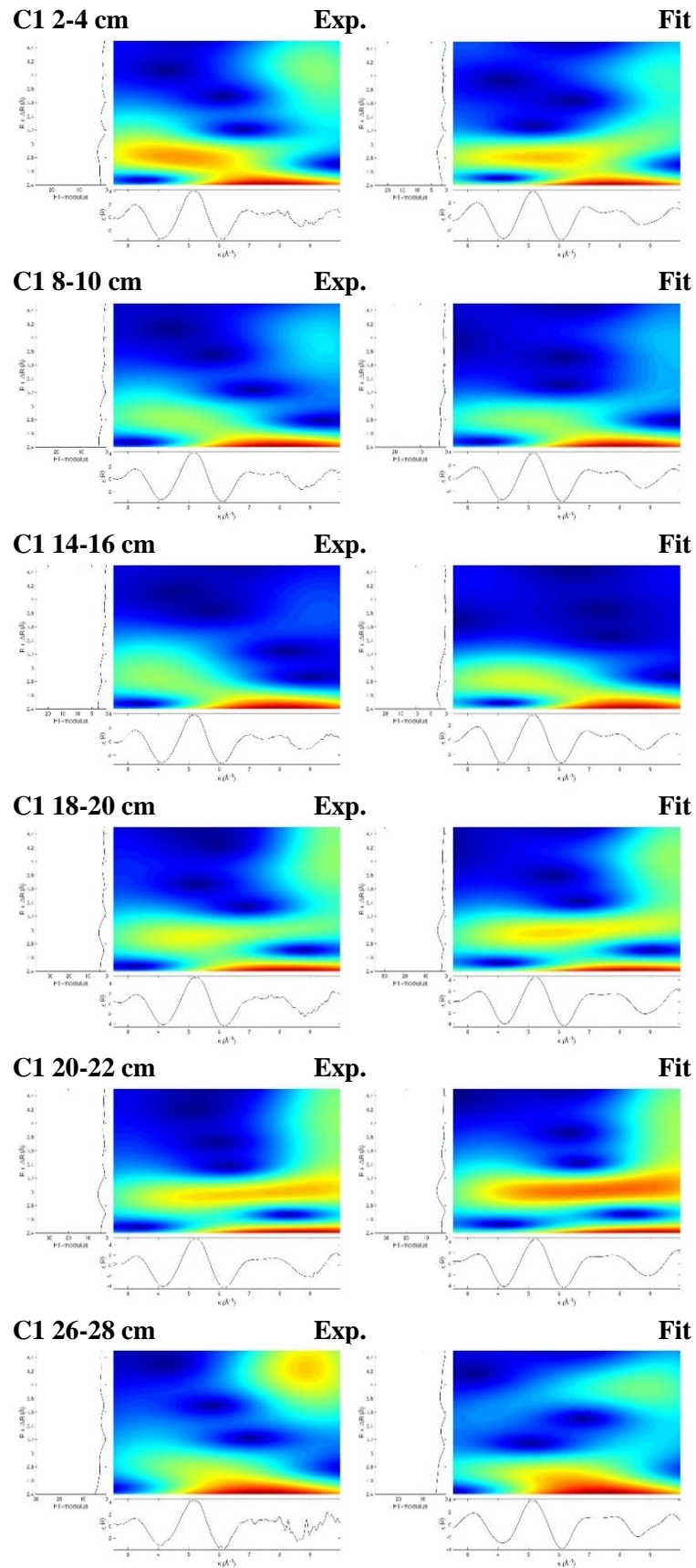
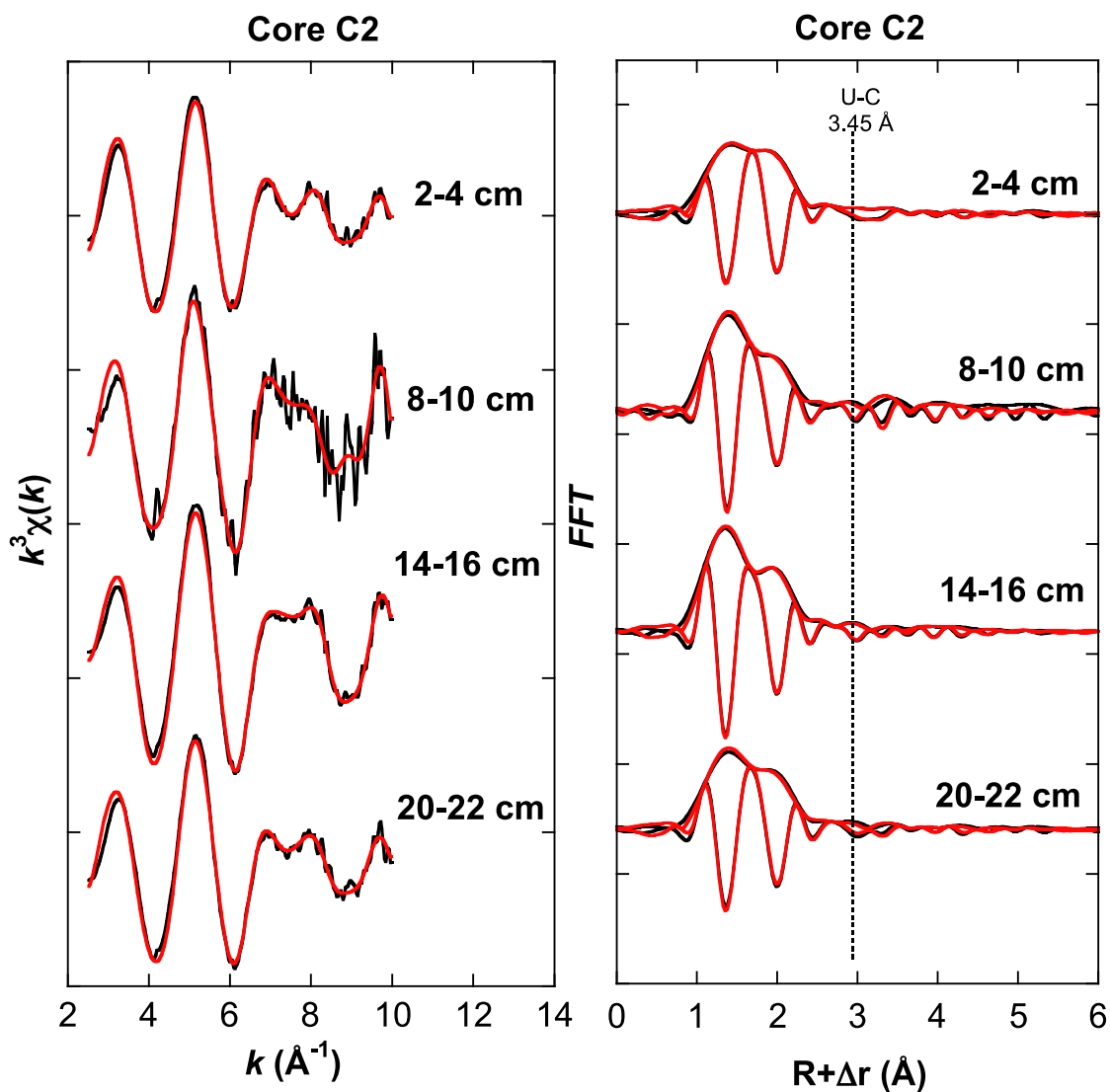


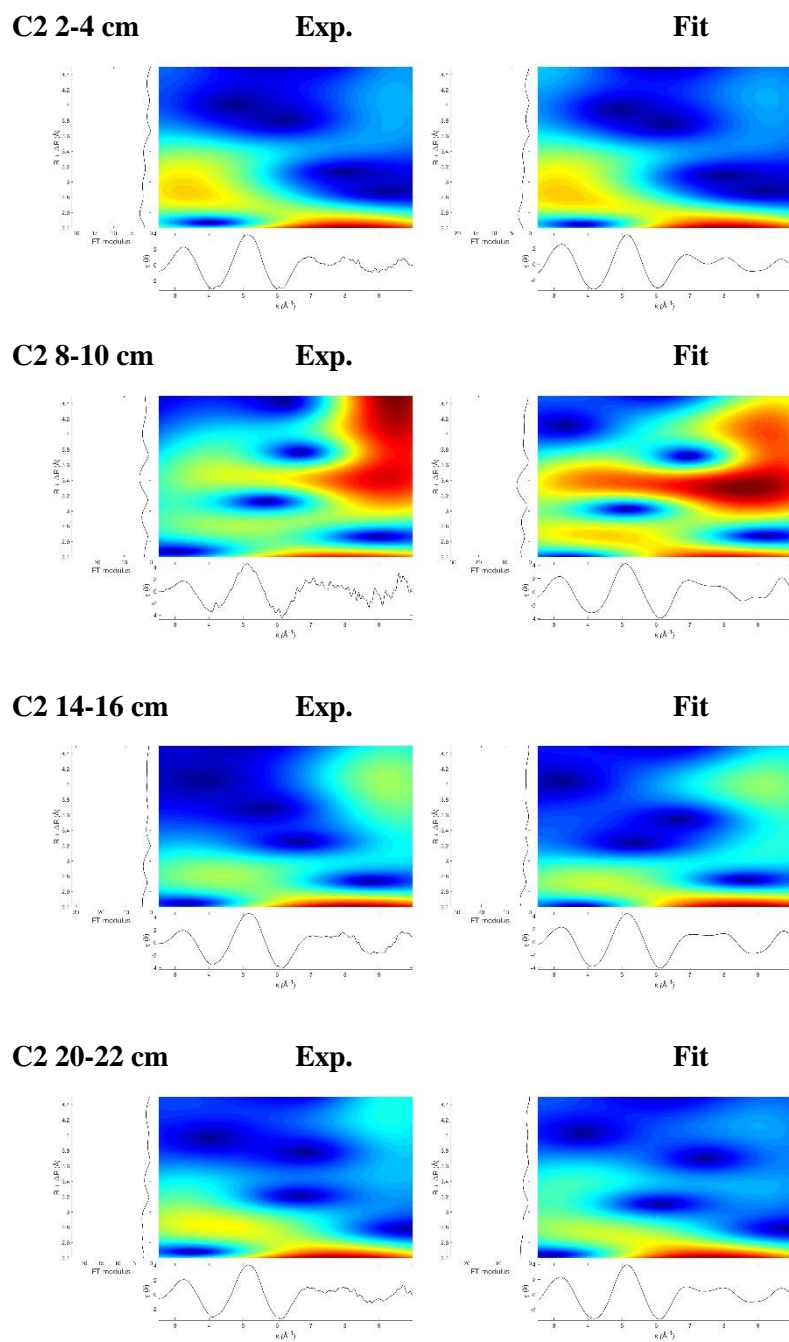
Figure S14 – Continuous Cauchy wavelet transforms (CCWT) of the experimental and fitted EXAFS data of soil samples from core C1 over the 2.5-10 Å<sup>-1</sup> *k*-range, and 2.4-4.5 Å *R*-range. Corresponding EXAFS spectra and FFT curves are displayed in Figure S13.

**Table S3 – Results of U L<sub>3</sub>-edge EXAFS shell-by-shell fitting for soil samples from core C1 over the 3-10 Å<sup>-1</sup> k-range.** Corresponding curves are displayed in **Figure S13**. Uncertainty on the last digit of each fitting parameters is given in brackets to 99.7 % confidence, and fit quality is estimated by a reduced chi-square ( $\chi^2_R$ ). Notes: R = path distance; CN = coordination number;  $\sigma$  = Debye-Waller factor;  $\Delta E_0$  = energy shift; (\*) fixed parameter; (-) parameter linked to the free parameter reported above in the table. Fixed multiple-scattering U-O<sub>ax</sub> paths contributions were included (see main text, section 3.5.3) but not reported in the table. Italicized paths are only qualitatively significant but are necessary to match the CCWT patterns (**Figure S14**).

Sample	Path	R (Å)	CN	$\sigma$ (Å)	$\Delta E_0$ (eV)	$\chi^2_R$
C1 2-4 cm	U-O	1.78*	1.14*	0.041(9)	-1.8(8)	5.0
	U-O	2.32(1)	2.8(3)	-	-	
	U-O	2.48(2)	2.8(3)	-	-	
	U-Si/P (C)	3.10*	0.4(2)	-	-	
	U-C	3.45*	1.1(6)	-	-	
	<i>U-Si</i>	3.95*	<i>0.4(3)</i>	-	-	
	<i>U-U</i>	3.95*	<i>0.3(2)</i>	-	-	
C1 8-10 cm	U-O	1.78*	1.75*	0.069(3)	-3.0(7)	1.8
	U-O	2.28(2)	2.1(2)	-	-	
	U-O	2.48(3)	3.6(4)	-	-	
	U-Si/P (C)	3.10*	0.7(2)	-	-	
	<i>U-C</i>	3.45*	<i>0.7(6)</i>	-	-	
	<i>U-Si</i>	3.95*	<i>0.5(3)</i>	-	-	
	<i>U-U</i>	3.95*	<i>0.4(2)</i>	-	-	
C1 14-16 cm	U-O	1.78*	1.4*	0.069(5)	-2.5(9)	2.6
	U-O	2.29(2)	2.4(3)	-	-	
	U-O	2.46(3)	3.4(5)	-	-	
	U-Si/P (C)	3.10*	0.6(2)	-	-	
	<i>U-C</i>	3.45*	<i>0.5(6)</i>	-	-	
C1 18-20 cm	U-O	1.78*	1.7*	0.035(7)	-1.9(7)	9.9
	U-O	2.33(3)	2.6(4)	-	-	
	U-O	2.49(3)	2.3(6)	-	-	
	U-Si/P (C)	3.10*	0.5(2)	-	-	
	<i>U-C</i>	3.45*	<i>0.9(9)</i>	-	-	
	<i>U-Si</i>	3.95*	<i>0.3(4)</i>	-	-	
	<i>U-U</i>	3.95*	<i>0.5(2)</i>	-	-	
C1 20-22 cm	U-O	1.78*	1.9*	0.045(4)	0.8(5)	4.0
	U-O	2.34(2)	2.6(4)	-	-	
	U-O	2.49(3)	2.0(4)	-	-	
	U-Si/P (C)	3.10*	0.5(2)	-	-	
	U-C	3.45*	1.0(4)	-	-	
	<i>U-Si</i>	3.95*	<i>0.3(2)</i>	-	-	
	<i>U-U</i>	3.95*	<i>0.2(2)</i>	-	-	
C1 26-28 cm	U-O	1.78*	1.9*	0.076(6)	-5.5(18)	18.2
	U-O	2.24(3)	3.0(5)	-	-	
	U-O	2.43(2)	4.7(8)	-	-	
	<i>U-Si/P (C)</i>	<i>3.1*</i>	<i>1.1(3)</i>	-	-	
	U-C	3.45*	2.0(14)	-	-	
	<i>U-Si</i>	3.95*	<i>1.1(6)</i>	-	-	
	<i>U-U</i>	3.95*	<i>1.2(4)</i>	-	-	



*Figure S15 – Shell-by-shell fits of U  $L_3$ -edge EXAFS data of soils from core C2 over the 3-10  $\text{\AA}^{-1}$   $k$ -range. (Left) Fitting of the unfiltered  $k^3$ -weighted EXAFS data in  $k$ -space. (Right) Fast Fourier Transform (FFT) of the experimental and fit curves. Fitting parameters are reported in [Table S4](#). Experimental and fit curves are displayed in black and red, respectively. The first main peaks at  $\sim 1.4$  and  $2 \text{\AA}$  (uncorrected for phase shift) on the FFT curves corresponds to the U-O axial and equatorial shells respectively.*



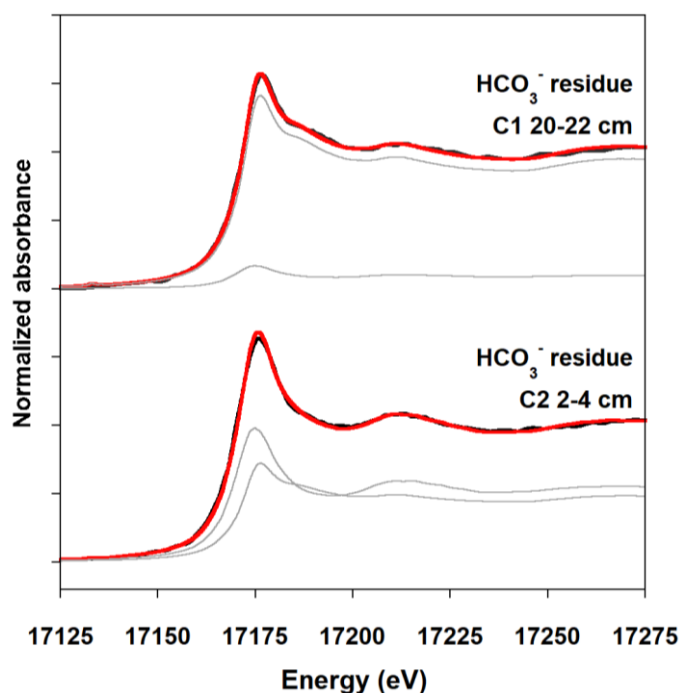
*Figure S16 – Continuous Cauchy wavelet transforms (CCWT) of the experimental and fitted  $U$   $L_3$ -edge EXAFS data of soil samples from core C2. Corresponding EXAFS spectra and FFT curves are displayed in [Figure S15](#).*

**Table S4 – Results of U L<sub>3</sub>-edge EXAFS shell-by-shell fitting for soil samples from core C2 over the 3-10 Å<sup>-1</sup> k-range.** Corresponding curves are displayed in [Figure S15](#). Uncertainty on the last digit of each fitting parameters is given in brackets to 99.7 % confidence, and fit quality is estimated by a reduced chi-square ( $\chi^2_R$ ). Notes: R = path distance; CN = coordination number;  $\sigma$  = Debye-Waller factor;  $\Delta E_0$  = energy shift; (\*) fixed parameter; (-) parameter linked to the free parameter reported above in the table. *Italicized paths are only qualitatively significant but are necessary to match the CCWT patterns (Figure S16).*

Sample	Path	R (Å)	CN	$\sigma$ (Å)	$\Delta E_0$ (eV)	$\chi^2_R$
C2 2-4 cm	U-O	1.78*	1.1*	0.055(6)	-3.5(7)	2.8
	U-O	2.31(1)	3.6(2)	-	-	
	U-O	2.49(1)	3.6(3)	-	-	
	U-Si (/P/C)	3.07(3)	0.8(2)	-	-	
	U-C	3.50(2)	2.8(9)	-	-	
	<i>U-Si</i>	<i>3.92(3)</i>	<i>1.1(3)</i>	-	-	
	<i>U-U</i>	<i>3.95*</i>	<i>0.4(2)</i>	-	-	
C2 8-10 cm	U-O	1.78*	1.7*	0.064(7)	-4.5(8)	27
	U-O	2.29(2)	3.3(6)	-	-	
	U-O	2.46(2)	3.6(8)	-	-	
	U-S (/P/C)	3.04(2)	0.9(4)	-	-	
	U-C	3.45*	3.5(15)	-	-	
	<i>U-Si</i>	<i>3.95*</i>	<i>2.2(6)</i>	-	-	
	<i>U-U</i>	<i>3.95*</i>	<i>1.3(5)</i>	-	-	
C1 14-16 cm	U-O	1.78*	1.65*	0.069(4)	-4.3(5)	2.9
	U-O	2.30(1)	3.1(2)	-	-	
	U-O	2.46(1)	3.4(3)	-	-	
	U-Si (/P/C)	3.05*	0.8(2)	-	-	
	U-C	3.45*	1.9(7)	-	-	
	<i>U-Si</i>	<i>3.95*</i>	<i>0.7(3)</i>	-	-	
	<i>U-U</i>	<i>3.95*</i>	<i>0.7(2)</i>	-	-	
C1 20-22 cm	U-O	1.76(1)	1.4*	0.069(6)	-4.6(20)	3.6
	U-O	2.29(3)	3.4(3)	-	-	
	U-O	2.46(3)	3.8(7)	-	-	
	U-Si (/P/C)	3.08(2)	0.9(2)	-	-	
	U-C	3.49(3)	2.8(12)	-	-	
	<i>U-Si</i>	<i>3.95*</i>	<i>1.3(5)</i>	-	-	
	<i>U-U</i>	<i>3.95*</i>	<i>0.7(3)</i>	-	-	



## Bicarbonate extractions



*Figure S17 –LC-LS fits of U  $L_3$ -edge XANES spectra of solid residues after 1 M bicarbonate extraction of soil samples C1 20-22 cm and C2 2-4 cm. A synthetic uranyl triscarbonato complex and a reduced U-rich sediment (NEG18-07 184-189 cm) were used as fitting components for U(VI) and U(IV) respectively. Experimental and fit curves are displayed in black and red respectively. The weighted fitting components are displayed in grey. Corresponding results are reported in Table S5.*

*Table S5 – Uranium oxidation states in solid residues after 1 M bicarbonate extraction of soil samples C1 20-22 cm and C2 2-4 cm, obtained by LC-LS fitting of U  $L_3$ -edge XANES spectra. A synthetic uranyl triscarbonato complex and a reduced U-rich sediment (NEG18-07 184-189 cm) were used as fitting components for U(VI) and U(IV) respectively. Uncertainties are given as 3 standard deviations ( $3\sigma$ ). Rf: R-factor indicating the fit quality.*

Solid residue	% U(VI)	% U(IV)	$3\sigma$	Rf ( $\cdot 10^{-4}$ )
C1 20-22 cm	91	9	7	2.0
C2 2-4 cm	46	54	8	2.3

## Uranium decay chain disequilibria

### A. Correction of the detrital components

Activities of  $^{230}\text{Th}$  and  $^{226}\text{Ra}$  measured in soils samples were corrected from their fraction incorporated into detrital minerals from the bedrock granite, in which  $^{230}\text{Th}$  and  $^{226}\text{Ra}$  are assumed to be at secular equilibrium with  $^{238}\text{U}$ . The detrital fraction was estimated from the granite ( $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) activity ratio of  $0.83 \pm 0.43$  ( $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  atomic ratio of  $0.26 \pm 0.13$  (Lefebvre et al., 2021a)). The correction was done following Equation S1 with the example of  $^{226}\text{Ra}$ :

$$^{226}\text{Ra}_{\text{corr}} = ^{226}\text{Ra}_{\text{tot}} - ^{232}\text{Th}_{\text{tot}} \times \left( ^{238}\text{U} / ^{232}\text{Th} \right)_{\text{det}} \quad (\text{S1})$$

Where  $^{226}\text{Ra}_{\text{corr}}$  is the  $^{226}\text{Ra}$  activity corrected from the detrital fraction,  $^{226}\text{Ra}_{\text{tot}}$  the total measured  $^{226}\text{Ra}$  activity,  $^{232}\text{Th}_{\text{tot}}$  the total  $^{232}\text{Th}$  activity, and  $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})_{\text{det}}$  the detrital activity ratio.

### B. Open system model

The open system model equations follow the next form:

$$\frac{dN_{238}}{dt} = -\lambda_{238}N_{238} - kN_{238} \quad (\text{S2.1})$$

$$\frac{dN_{234}}{dt} = \lambda_{238}N_{238} - \lambda_{234}N_{234} - kN_{234} \quad (\text{S2.2})$$

$$\frac{dN_{230}}{dt} = \lambda_{234}N_{234} - \lambda_{230}N_{230} \quad (\text{S2.3})$$

$$\frac{dN_{226}}{dt} = \lambda_{230}N_{230} - \lambda_{226}N_{226} - pN_{226} \quad (\text{S2.4})$$

Where  $N_{238}$ ,  $N_{234}$ ,  $N_{230}$  and  $N_{226}$  are the number of nuclides,  $\lambda_{238}$ ,  $\lambda_{234}$ ,  $\lambda_{230}$ ,  $\lambda_{226}$  are the radioactive decay constants for  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$  and  $^{226}\text{Ra}$  respectively; and  $t$  is the time before present.  $k$  and  $p$  are first-order rate constants ( $\text{yr}^{-1}$ ) describing the release of U and Ra respectively. The same constant  $k$  was used for  $^{238}\text{U}$  and  $^{234}\text{U}$  as we consider no fractionation between the U isotopes.

### C. U and Ra loss constants

The U and Ra release constants estimated from our model provide first-order approximations of these radionuclides mobility in the wetland soils. The U loss constant ( $k$ ) that was constrained by the maximum wetland age is equal to  $1.14 \cdot 10^{-4} \text{ yr}^{-1}$ , which well above radioactive the decay

constants of  $^{238}\text{U}$  ( $1.55 \cdot 10^{-10} \text{ yr}^{-1}$ ) and even  $^{234}\text{U}$  ( $2.82 \cdot 10^{-6} \text{ yr}^{-1}$ ). The Ra release constant ( $p$ ) that accounts for the data points distribution below the closed system Concordia (Figure 10) has a value of  $1.06 \cdot 10^{-3} \text{ yr}^{-1}$ , which is 2.4 times the  $^{226}\text{Ra}$  decay constant ( $4.33 \cdot 10^{-4} \text{ yr}^{-1}$ ). These values indicate that significant U and Ra release occurred, which impact is well above that of radioactive decay.

# Supplementary Dataset

*SD = standard deviation*

Lake Nègre wetland soils		Organic matter										Major, minor and trace elements															
Core	Sample depth	TOC (wt%)	2SD	C/N (atomic)	2SD	[Al] (wt%)	2SD	[Fe] (wt%)	2SD	[Mg] (wt%)	2SD	[Ca] (wt%)	2SD	[Al] (wt%)	2SD	[K] (wt%)	2SD	[Na] (wt%)	2SD	[Mn] (µg/g)	2SD	[P] (µg/g)	2SD	[Th] (µg/g)	2SD	U/Th (atomic)	2SD
NEG18-ZH1-C1	2-4 cm	11.8		0.8	12.4	0.5	4.3	0.2	0.5	0.0	0.2	0.0	0.3	0.0	0.3	0.0	0.5	34.2	7.1	0.8	1000.2	34.2	7.1	0.5	0.5	162	17
NEG18-ZH1-C1	8-10 cm	13.2		0.9	12.9	0.5	3.1	0.2	0.7	0.1	0.3	0.0	0.5	0.0	0.9	0.1	0.3	151.0	10.2	0.1	1056.9	151.0	10.2	0.7	300	31	
NEG18-ZH1-C1	14-16 cm	10.4		0.8	12.4	0.5	4.2	0.2	0.9	0.1	0.4	0.0	0.4	0.0	0.4	0.1	0.9	68.2	13.1	0.0	1137.6	68.2	13.1	0.9	262	27	
NEG18-ZH1-C1	18-20 cm	8.6		0.8	12.9	0.5	5.1	0.2	1.1	0.1	0.5	0.0	0.5	0.0	0.5	0.1	0.8	59.4	11.9	0.3	1029.6	59.4	11.9	0.8	296	30	
NEG18-ZH1-C1	20-22 cm	1.7		0.7	9.5	0.4	7.7	0.2	2.0	0.2	0.4	0.0	0.5	0.0	0.4	0.2	1.1	68.6	26.7	1.0	776.7	68.6	26.7	1.7	286	29	
NEG18-ZH1-C1	26-28 cm	41.1		2.0	17.3	0.7	2.1	0.2	0.3	0.0	0.1	0.0	0.9	0.0	0.9	0.1	0.3	154.6	5.6	0.2	1125.9	154.6	5.6	0.4	118	12	
NEG18-ZH1-C2	2-4 cm	40.9		2.0	17.2	0.7	2.3	0.2	0.5	0.0	0.1	0.0	0.9	0.1	0.9	0.1	0.3	146.2	4.3	0.4	1054.2	146.2	4.3	0.3	45	5	
NEG18-ZH1-C2	8-10 cm	39.2		1.9	22.4	0.9	3.2	0.2	0.7	0.1	0.1	0.0	0.8	0.0	0.8	0.1	0.9	89.2	14.7	1.8	1118.6	89.2	14.7	1.0	68	7	
NEG18-ZH1-C2	14-16 cm	7.7		0.7	25.6	1.0	7.7	0.2	0.9	0.1	0.3	0.0	0.7	0.1	0.7	0.1	0.3	110.7	51.2	0.4	833.6	110.7	51.2	3.3	29	3	
NEG18-ZH1-C2	20-22 cm	0.5		0.6			7.2	0.3	1.5	0.2	0.3	0.0	0.5	0.0	0.3	0.2	1.5	15.8	41.6	1.2	830.1	15.8	41.6	2.7	2.6	0.3	
NEG18-ZH1-C2	24-30 cm																										

Lake Nègre wetland soils		Organic matter										Major, minor and trace elements															
Core	Sample depth	TOC (wt%)	2SD	C/N (atomic)	2SD	[Al] (wt%)	2SD	[Fe] (wt%)	2SD	[Mg] (wt%)	2SD	[Ca] (wt%)	2SD	[Al] (wt%)	2SD	[K] (wt%)	2SD	[Na] (wt%)	2SD	[Mn] (µg/g)	2SD	[P] (µg/g)	2SD	[Th] (µg/g)	2SD	U/Th (atomic)	2SD
NEG18-ZH1-C1	2-4 cm	80.3		28.3	0.89	8.6	0.8	1000.2	34.2	7.1	0.5	0.5	0.3	0.0	0.3	0.02	8.6	28.3	0.89	80.3	0.8	1000.2	34.2	7.1	0.5	17	
NEG18-ZH1-C1	8-10 cm	77.0		28.2	0.22	2.6	0.1	1056.9	151.0	10.2	0.7	0.0	0.3	0.0	0.3	0.02	2.6	28.2	0.22	77.0	0.1	1056.9	151.0	10.2	0.7	31	
NEG18-ZH1-C1	14-16 cm	96.6		36.0	0.28	3.3	0.0	1137.6	68.2	13.1	0.9	0.0	0.3	0.0	0.3	0.01	3.3	36.0	0.28	96.6	0.0	1137.6	68.2	13.1	0.9	27	
NEG18-ZH1-C1	18-20 cm	107.9		37.2	0.31	4.4	0.3	1029.6	59.4	17.5	1.1	0.0	0.3	0.0	0.3	0.02	4.4	37.2	0.31	107.9	0.3	1029.6	59.4	17.5	1.1	30	
NEG18-ZH1-C1	20-22 cm	444.8		77.5	1.75	12.1	1.0	776.7	68.6	26.7	1.7	0.0	0.3	0.0	0.12	12.1	77.5	1.75	444.8	1.0	776.7	68.6	26.7	1.7	29		
NEG18-ZH1-C1	26-28 cm	38.9		19.1	0.23	1.4	0.2	1125.9	154.6	5.6	0.4	0.0	0.3	0.0	0.3	0.02	1.4	19.1	0.23	38.9	0.2	1125.9	154.6	5.6	0.4	3	
NEG18-ZH1-C2	2-4 cm	45.4		21.9	0.21	1.9	0.4	1054.2	146.2	4.3	0.3	0.0	0.3	0.0	0.3	0.02	1.9	21.9	0.21	45.4	0.4	1054.2	146.2	4.3	0.3	12	
NEG18-ZH1-C2	8-10 cm	60.7		24.1	0.15	1.8	0.1	1118.6	89.2	14.7	1.0	0.0	0.3	0.0	0.3	0.02	1.8	24.1	0.15	60.7	0.1	1118.6	89.2	14.7	1.0	5	
NEG18-ZH1-C2	14-16 cm	313.4		55.5	1.67	9.7	0.4	833.6	110.7	51.2	3.3	0.0	0.3	0.0	0.3	0.07	9.7	55.5	1.67	313.4	0.4	833.6	110.7	51.2	3.3	7	
NEG18-ZH1-C2	20-22 cm	448.1		84.9	1.97	12.5	1.2	830.1	15.8	41.6	2.7	0.0	0.3	0.0	0.3	0.06	12.5	84.9	1.97	448.1	1.2	830.1	15.8	41.6	2.7	3	
NEG18-ZH1-C2	24-30 cm																										

Gamma spectrometry		Activities (Bq/kg)		Activities (Bq/g)		U concentration								
Core	Sample depth	$^{238}\text{U}$ ( $^{234}\text{Th}$ )	SD	$^{230}\text{Th}$	SD	$^{226}\text{Ra}$ ( $^{214}\text{Pb} + ^{214}\text{Bi}$ )	SD	$^{137}\text{Cs}$	SD	$^{232}\text{Th}$ ( $^{228}\text{Th}$ )	SD	$^{238}\text{U}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	2SD	
NEG18-ZH1-C1	0-2 cm	21416		117	316	383	1875	50	1155	11	54	1722	19	
NEG18-ZH1-C1	2-4 cm	12211		55	402	197	951	24	2185	9	49	982	9	
NEG18-ZH1-C1	4-6 cm	15597		54	449	179	748	21	1325	6	66	1254	9	
NEG18-ZH1-C1	6-8 cm	42806		101	665	321	1282	36	317	5	46	3441	16	
NEG18-ZH1-C1	8-10 cm	43471		153	750	479	1280	53	160	6	51	3494	25	
NEG18-ZH1-C1	10-12 cm	46329		121	1962	377	1193	42	102	4	48	3724	19	
NEG18-ZH1-C1	12-14 cm	50333		106	1936	330	1120	36	51	4	39	4046	17	
NEG18-ZH1-C1	14-16 cm	44256		91	1445	295	1314	32	37	3	70	3558	15	
NEG18-ZH1-C1	16-18 cm	37467		91	2951	315	1371	34	28	3	125	3012	15	
NEG18-ZH1-C1	18-20 cm	58796		120	2930	390	1681	43	13	4	109	4726	19	
NEG18-ZH1-C1	20-22 cm	60542		128	4656	429	2123	46	7	4	82	4867	21	
NEG18-ZH1-C1	22-24 cm	37244		115	5853	1395	1684	45	<14		108	2994	18	
NEG18-ZH1-C1	24-26 cm	17699		91	4024	392	1329	41	21	3	218	1423	15	
NEG18-ZH1-C1	26-28 cm	4580		43	1194	194	636	25	14	2	203	368	7	
NEG18-ZH1-C2	0-2cm	15984		44	<276		314	15	1334	7	50	1285	7	
NEG18-ZH1-C2	2-4cm	7705		48	392	153	266	18	8	2	47	619	8	
NEG18-ZH1-C2	4-6cm	7543		60	197	205	452	25	5	2	69	606	10	
NEG18-ZH1-C2	6-8cm	3986		45	341	170	452	23	<4		20	320	7	
NEG18-ZH1-C2	8-10cm	2736		24	239	101	569	14	3	1	24	220	4	
NEG18-ZH1-C2	10-12cm	3106		34	413	139	709	21	3	1	33	250	5	
NEG18-ZH1-C2	12-14cm	10703		43	1128	167	1557	22	2	1	66	860	7	
NEG18-ZH1-C2	14-16cm													
NEG18-ZH1-C2	16-18cm	30260		103	7051	417	2368	44	<6		154	2432	17	
NEG18-ZH1-C2	18-20cm	45632		73	16024	311	3538	32	6	2	196	3668	12	

Gamma spectrometry		Raw activity ratios				Atomic ratio				Authigenic activity ratios-corrected from detrital components					
Core	Sample depth	$(^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U})$	$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$F(U_{\text{detrital}})$ (%)	2SD	$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$	2SD	$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})_{\text{auth}}$	2SD	$(^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U})_{\text{auth}}$	2SD	$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})_{\text{auth}}$	2SD
NEG18-ZHI-C1	0-2 cm	0.0160	0.0009	0.04	9.2	126	90	0.2	0.2	0.014	0.003	0.01	0.04		
NEG18-ZHI-C1	2-4 cm	0.0140	0.0008	0.03	5.7	79	33	0.3	0.3	0.011	0.003	0.03	0.03		
NEG18-ZHI-C1	4-6 cm	0.0107	0.0005	0.02	3.6	75	21	0.3	0.3	0.007	0.003	0.03	0.02		
NEG18-ZHI-C1	6-8 cm	0.0127	0.0003	0.02	12.3	297	221	0.1	0.1	0.012	0.001	0.01	0.02		
NEG18-ZHI-C1	8-10 cm	0.0135	0.0005	0.02	10.8	272	55	0.1	0.1	0.0125	0.0009	0.02	0.02		
NEG18-ZHI-C1	10-12 cm	0.0142	0.0004	0.02	11.3	308	53	0.1	0.1	0.0134	0.0007	0.04	0.02		
NEG18-ZHI-C1	12-14 cm	0.0180	0.0004	0.01	13.6	412	86	0.1	0.0	0.0174	0.0006	0.04	0.01		
NEG18-ZHI-C1	14-16 cm	0.0234	0.0004	0.01	8.3	202	81	0.1	0.1	0.022	0.001	0.03	0.01		
NEG18-ZHI-C1	16-18 cm	0.0403	0.0006	0.02	5.2	96	22	0.3	0.2	0.038	0.002	0.08	0.02		
NEG18-ZHI-C1	18-20 cm	0.0291	0.0004	0.01	8.0	172	58	0.2	0.1	0.028	0.001	0.05	0.01		
NEG18-ZHI-C1	20-22 cm	0.0367	0.0005	0.01	18.4	235	110	0.1	0.1	0.036	0.001	0.08	0.01		
NEG18-ZHI-C1	22-24 cm	0.067	0.001	0.08	21.4	110	35	0.2	0.2	0.065	0.003	0.16	0.08		
NEG18-ZHI-C1	24-26 cm	0.129	0.003	0.05	3.2	26	4	1.0	0.7	0.120	0.008	0.22	0.05		
NEG18-ZHI-C1	26-28 cm	0.144	0.005	0.09	1.3	7	1	3.6	2.3	0.111	0.027	0.23	0.10		
NEG18-ZHI-C2	0-2cm	0.0065	0.0003	0.04	3.6	102	9	0.3	0.1	0.004	0.002	0.05	0.04		
NEG18-ZHI-C2	2-4cm	0.0113	0.0009	0.05	8.3	52	5	0.5	0.3	0.006	0.003	0.02	0.06		
NEG18-ZHI-C2	4-6cm	0.018	0.001	0.05	2.9	35	4	0.7	0.4	0.011	0.005	0.08	0.09		
NEG18-ZHI-C2	6-8cm	0.039	0.003	0.09	17.1	64	14	0.4	0.3	0.035	0.004	0.08	0.08		
NEG18-ZHI-C2	8-10cm	0.087	0.004	0.08	10.0	36	7	0.7	0.5	0.080	0.007	0.13	0.09		
NEG18-ZHI-C2	10-12cm	0.125	0.006	0.09	12.5	30	4	0.9	0.6	0.117	0.009	0.13	0.09		
NEG18-ZHI-C2	12-14cm	0.084	0.002	0.03	17.1	52	4	0.5	0.3	0.079	0.004	0.10	0.03		
NEG18-ZHI-C2	14-16cm	0.079	0.001	0.03	45.8	63	13	0.4	0.3	0.076	0.004	0.23	0.03		
NEG18-ZHI-C2	16-18cm	0.0989	0.0007	0.01	81.8	74	9	0.4	0.2	0.096	0.003	0.35	0.02		

## Solid residues after 1 M bicarbonate extraction of soil samples

Core	Sample depth	Residual U		% extracted U	Th ( $\mu\text{g/g}$ )	U/Th (atomic)	2SD	2SD	2SD
		U ( $\mu\text{g/g}$ )	2SD						
NEG18-ZH1-C1	2-4 cm	92	92	3	9	0.4	6.4	14	1
NEG18-ZH1-C1	8-10 cm	218	93	8	9	0.6	9.0	24	2
NEG18-ZH1-C1	14-16 cm	147	96	45	9	1.6	7.9	18	2
NEG18-ZH1-C1	18-20 cm	135	96	4	9	0.5	9.8	13	1
NEG18-ZH1-C1	20-22 cm	199	96	41	9	2.2	11.7	17	2
NEG18-ZH1-C1	26-28 cm	67	92	3	9	1.1	17.7	4	0
NEG18-ZH1-C2	2-4 cm	123	82	25	9	0.5	4.0	30	3
NEG18-ZH1-C2	8-10 cm	29	85	1	9	0.3	3.8	7	1
NEG18-ZH1-C2	14-16 cm	77	93	3	9	0.8	11.7	6	1
NEG18-ZH1-C2	20-22 cm	138	91	5	9	1.9	29.8	4	0
NEG18-ZH1-C2	24-30 cm	13	89	0	9	1.9	28.9	0.43	0
Extracted U									
Core	Sample depth	U ( $\mu\text{g/g}$ )		Residual, non-detrital U	U ( $\mu\text{g/g}$ )	2SD	2SD	Th loss during extraction	2SD
		U ( $\mu\text{g/g}$ )	2SD						
NEG18-ZH1-C1	2-4 cm	1094	98	90	8	10	1	1	
NEG18-ZH1-C1	8-10 cm	2952	266	215	19	12	2	2	
NEG18-ZH1-C1	14-16 cm	3405	306	144	13	40	11	11	
NEG18-ZH1-C1	18-20 cm	3515	316	131	12	18	1	1	
NEG18-ZH1-C1	20-22 cm	4985	449	194	17	33	8	8	
NEG18-ZH1-C1	26-28 cm	768	69	60	5	34	4	4	
NEG18-ZH1-C2	2-4 cm	555	50	122	11	28	5	5	
NEG18-ZH1-C2	8-10 cm	168	15	28	3	10	1	1	
NEG18-ZH1-C2	14-16 cm	951	86	73	7	20	3	3	
NEG18-ZH1-C2	20-22 cm	1413	127	124	11	42	5	5	
NEG18-ZH1-C2	24-30 cm	100	9	1	0	31	4	4	



Stream waters of the Lake Nègre watershed

Description	Sample name	Filterate	U concentration and isotopic composition in filtered fractions				U-bearing size fractions		Physico-chemical parameters							
			[U] (µg/L)	2SD	$\delta^{238}\text{U}$ (‰)	2SD ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ )	2SD	Fraction	[U] fraction (µ% U fraction)	Dissolved O <sub>2</sub> (mg/L)	σ (µS/cm)	T (°C)	Eh (mV)	pH		
Eastern stream spring	NEG19-P11	Bulk* < 0.2 µm	12.6	0.5	-0.32	0.06	1.155	0.009	0.2 µm < F	0.0	7.9	31.1	13.6	157	7.4	
			13.2	0.9					F < 0.2 µm	13.2	100					
Wetland eastern inlet stream	NEG19-SCE1	Bulk < 0.2 µm < 100 kDa	10.3	0.4	-0.31	0.04	1.129	0.009	0.2 µm < F	1.2	6.7	32.2	15.8	191	6.9	
			9.08	0.35	-0.30	0.08	1.132	0.009	100 kDa < F < 0.2 µm	2.5						
Wetland eastern outlet stream	NEG19-ZH1-ES1	Bulk < 0.2 µm < 100 kDa	6.59	0.02					F < 100 kDa	6.6						
			9.62	0.37	-0.23	0.11	1.157	0.008	0.2 µm < F	2.3	6.7	34.5	12.8	216	7.3	
Lake inlet water 20 m from ES1	NEG19-ZH1-ES2	Bulk* < 0.2 µm < 100 kDa	7.34	0.28	-0.23	0.08	1.162	0.008	100 kDa < F < 0.2 µm	3.9						
			3.45	0.13					F < 100 kDa	3.5						
Wetland western inlet stream	NEG19-ZH1-E3	Bulk < 0.2 µm	2.55	0.10	-0.15	0.05	1.132	0.007	0.2 µm < F	0.0	6.3	25.1	16	204	8.2	
			2.55	0.10	-0.22	0.08	1.139	0.009	100 kDa < F < 0.2 µm	1.4						
Wetland western outlet stream	NEG19-ZH1-E33	Bulk < 0.2 µm	1.17	0.04					F < 100 kDa	1.2						
			4.52	0.17					0.2 µm < F	0.8	4.6	18.7	15.6	158	6.1	
Lake water, eastern shore	NEG19-LAC-E1	Bulk < 0.2 µm	3.73	0.14					F < 0.2 µm	3.7						
			5.11	0.19					0.2 µm < F	0.0	5.6	24.8	16.7	173	6.4	
Lake outlet water	NEG19-EXU1	Bulk < 0.2 µm	5.08	0.19					F < 0.2 µm	5.1						
			3.20	0.12					0.2 µm < F	0.2						
			2.95	0.11					F < 0.2 µm	3.0						
			2.26	0.09					0.2 µm < F	0.3						
			2.01	0.08				F < 0.2 µm	2.0							

\*as U is lower in the bulk than in the 0.2 µm-filtered fraction (equal within uncertainties), we considered that there is no U in the > 0.2 µm fraction

*Dissolved anions*

Sample name	F (mg/L)	2SD	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	2SD	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	2SD	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	2SD	
NEG19-PI1	0.42		0.11	0.37	0.06	1.51	0.22	1.50	0.21
NEG19-SCE1	0.46		0.11	0.24	0.05	1.34	0.27	1.50	0.36
NEG19-ZH1-ES1	0.34		0.09	0.22	0.05	1.01	0.20	1.63	0.38
NEG19-ZH1-ES2	0.17		0.07	0.33	0.07	0.31	0.08	0.87	0.17
NEG19-ZH1-E3	0.20		0.05 < LQ	/	0.49	1.02	0.07	1.02	0.14
NEG19-ZH1-ES3	0.27		0.06	0.19	0.03	0.47	0.07	1.26	0.18
NEG19-LAC-E1	0.14		0.05	0.18	0.03	0.24	0.05	0.88	0.12
NEG19-EXU1	0.14		0.05	0.25	0.04	0.34	0.06	0.88	0.12

*Dissolved cations*

Sample name	[Mg] (mg/L)	2SD	[Ca] (mg/L)	2SD	[Na] (mg/L)	2SD	[K] (mg/L)	2SD	[P] (mg/L)	2SD	[S] (mg/L)	2SD	[Si] (mg/L)	2SD		
NEG19-PI1	0.09		0.01	5.71	0.11	0.73	0.02	0.91	0.02	0.02	0.03	0.01	0.36	0.11	1.96	0.09
NEG19-SCE1	0.11		0.01	4.61	0.18	0.73	0.06	0.71	0.07	0.07	0.03	0.02	0.06	0.01	2.15	0.09
NEG19-ZH1-ES1	0.13		0.01	4.83	0.07	0.79	0.12	0.76	0.28	0.28	0.03	0.01	0.06	0.01	2.21	0.06
NEG19-ZH1-ES2	0.09		0.00	3.18	0.24	0.62	0.06	0.81	0.07	0.07	0.03	0.03	0.07	0.01	0.92	0.03
NEG19-ZH1-E3	0.09		0.01	3.12	0.03	0.58	0.01	0.57	0.01	0.01	0.02	0.02	0.38	0.10	1.98	0.09
NEG19-ZH1-ES3	0.11		0.01	4.01	0.02	0.65	0.01	0.68	0.01	0.01	0.03	0.01	0.25	0.06	1.92	0.07
NEG19-LAC-E1	0.08		0.01	3.01	0.05	0.41	0.00	0.50	0.01	0.01	0.02	0.01	0.31	0.11	0.89	0.09
NEG19-EXU1	0.08		0.01	2.99	0.06	0.44	0.01	0.54	0.01	0.01	0.02	0.01	0.63	0.21	0.89	0.07

**Physico-chemical parameters measured in subsurface waters at cores C1 and C2 locations (September 2019)**

***Location of core NEG18-ZH1-C1, in overlying stagnant water***

Depth (cm)	pH (at 25°C)	Eh (mV)	T(Eh probe) (°C)	Dissolved O <sub>2</sub> (mg/L)	σ (μS/cm)**	T(O <sub>2</sub> , σ probe) (°C)
3	6.71	99	11	9.11	46	11.5
6	6.261	78	12.7	7.9		13
9				4.5		15
10	6.22	50.2	14.1	3.3	48.5	14
12	6.181	47.5	13.3	2.97	49.4	13.1
15	6.108	46.5	11.6	2.5	51.4	11.4

\*\* depths of σ measurements are 2 cm higher than other measurements

***Location of core NEG18-ZH1-C2, original hole***

Depth (cm)	pH (at 25°C)	Eh (mV)	T(Eh probe) (°C)	Dissolved O <sub>2</sub> (mg/L)	σ (μS/cm)**	T(O <sub>2</sub> , σ probe) (°C)
3	5.531	89.9	12.9	1.14	39	12.8
4.5	5.535	89.3	13.3	0.57	37.9	13.3
12	5.482	71.9	12.4	0.21	42.1	12.2
15	5.484	52.7	11.3	0.16	47.9	11.2
16.5				0.15	58.9	10.1

***Location of core NEG18-ZH1-C2, new hole after 30 min filling***

Depth (cm)	pH (at 25°C)	Eh (mV)	T(Eh probe) (°C)	Dissolved O <sub>2</sub> (mg/L)	σ (μS/cm)**	T(O <sub>2</sub> , σ probe) (°C)
3	6.2	129.7	14	4.25		13.9
6	6.14	111.8	11.7	1.77	46	11.4
12	5.88	7.08	10.9	0.72	50.5	10.8
15	5.7	25.1	10.8	0.51	49.6	10.8
16.5				0.29	49.4	10.8

## V - C. Experimental bias during 1 M bicarbonate extractions

Further analysis of the residual solid samples after 1 M bicarbonate extractions unveiled a potential experimental bias. As this discovery is not documented and robust enough yet, the preliminary results described below were not included in the article, and additional experiments are proposed in the Perspectives section VIII – B.3.

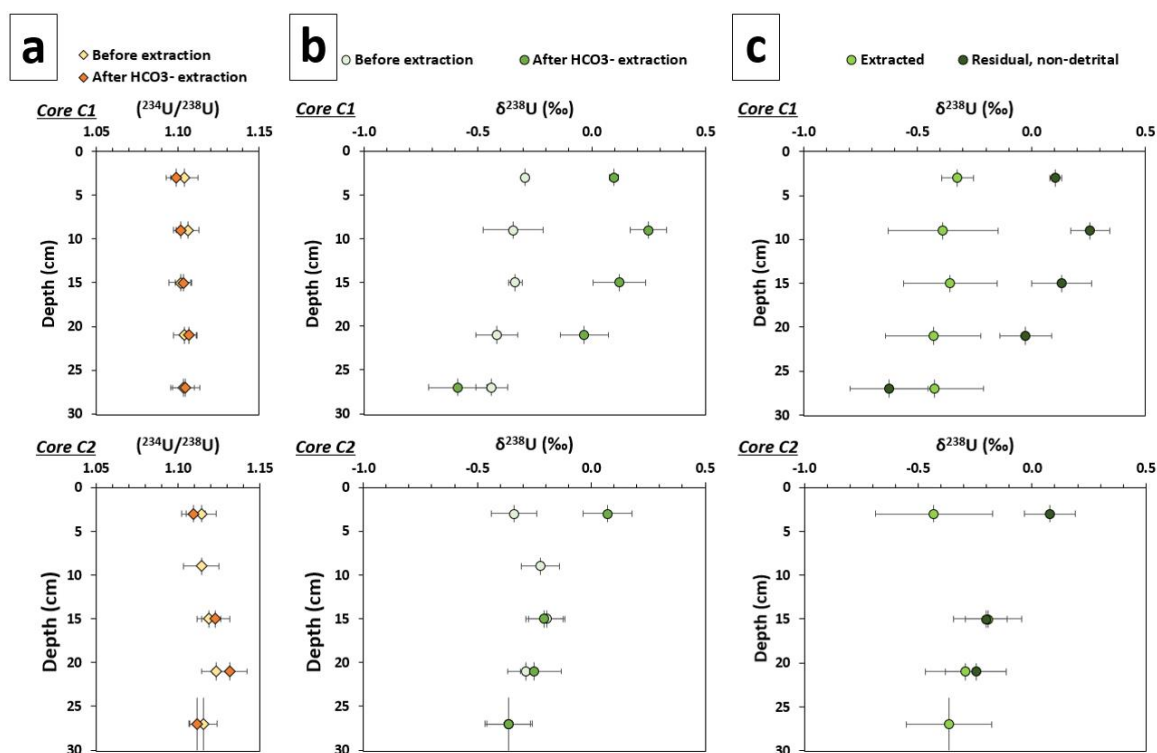
The residual solids were analyzed for their U isotopic ratios ( $\delta^{238}\text{U}$  and  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ) and two samples were observed by SEM-EDXS and EPMA after being included in epoxy resin, and probed by XANES spectroscopy according to the protocols described in the article above.

### V - C.1. Results

#### *V - C.1.i) Uranium isotopic compositions*

In all soil samples, the post-extraction residual solids have  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  activity ratios similar to that of their respective initial U within uncertainties (Figure V-1a). Additionally, all residual solids of core C1 have indistinguishable  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  signatures, as observed in the initial solids. In contrast, little differences appear in the ratios of the residual U in core C2: after bicarbonate extraction, the  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  ratio at depth 20-22 cm ( $1.132 \pm 0.011$ ) is significantly higher than that at 2-4 cm ( $1.109 \pm 0.007$ ) and 24-30 cm ( $1.112 \pm 0.005$ ). At 24-30 cm, most of residual U was expected to be detrital ( $88 \pm 61\%$ ) and should thus have an activity ratio around 1; we however measured a relatively high  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  ratio, indicating that a major fraction of residual U is actually non-detrital in this sample.

Higher discrepancies are observed in the stable U isotopic ratios ( $\delta^{238}\text{U}$ ) of initial and residual U (Figure V-1b). On one hand, no significant differences were noted in sample C1 26-28 cm and in the lower half of core C2. On the other hand, significant isotopic fractionations ( $\Delta^{238}\text{U}$ ) of 0.4-0.6 ‰ are observed over most of core C1 and in sample C2 2-4 cm, the residual U being isotopically heavier than the initial U. We performed a simple mixing model to determine the  $\delta^{238}\text{U}$  signature of the bicarbonate-extracted fraction and of the residual, non-detrital fraction, assuming that the detrital U has the same  $\delta^{238}\text{U}$  as the bedrock ( $-0.29\%$  (Lefebvre et al., 2021a)). This model indicates that the residual, non-detrital U is isotopically heavier than the extracted U (adsorbed/noncrystalline U) by  $0.40 \pm 0.23$  to  $0.64 \pm 0.25\%$  in the aforementioned samples (Figure V-1c).



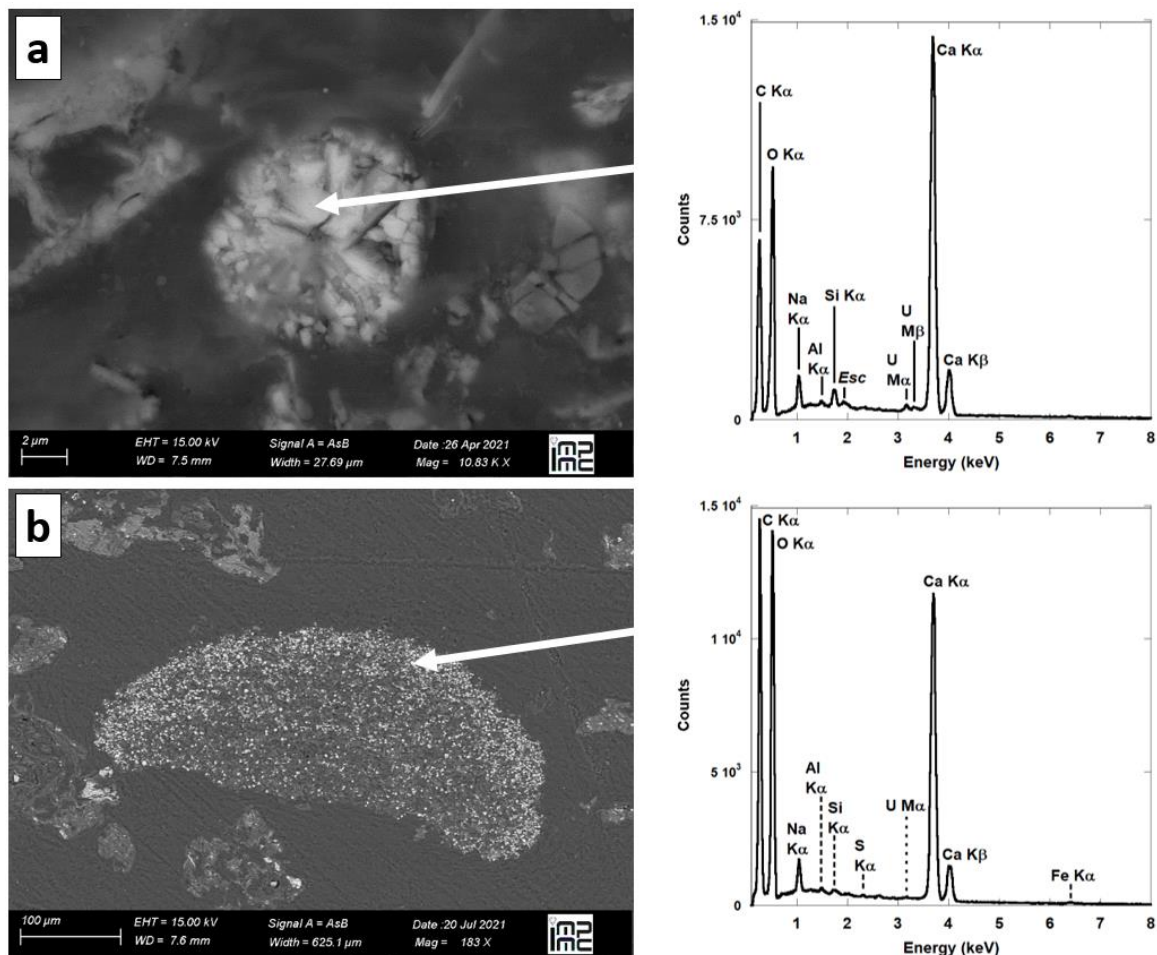
**Figure V-1 – Uranium isotopic signatures of solid residues after 1 M bicarbonate extractions of noncrystalline U in soil samples from cores C1 (top) and C2 (bottom).** (a)  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  activity ratios and (b)  $\delta^{238}\text{U}$  isotopic signatures of the solid residues after bicarbonate extraction compared to the initial (bulk) soils signatures. The missing isotopic signatures of sample C1 18-20 cm and of C2 8-10 cm after extraction could not be measured. (c)  $\delta^{238}\text{U}$  of the 1 M bicarbonate-extracted and residual, non-detrital U fractions in soil samples, determined using a simple mixing equation.

We further investigated the solid residues after bicarbonate extraction of samples C1 20-22 cm (highest amount of residual U, 158  $\mu\text{g/g}$ ) and C2 2-4 cm (highest percentage of residual U, 18 %) by microscopic observations (SEM-EDXS and EPMA) and XANES.

#### V - C.1.ii) Microscopic investigation of the residual U fraction

SEM-EDXS observations of residual U in sample C1 20-22 cm allowed the identification of numerous isolated grains ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) of calcium carbonate containing trace amounts of U (Figure V-2a). In the residual solid of sample C2 2-4 cm, we observed a multitude of smaller grains (1-5  $\mu\text{m}$ ) incorporated in the edge of large organic particles (Figure V-2b). These carbonate grains are thought to have precipitated during the bicarbonate extraction, as none were observed in the pristine samples and as they contain significant amounts of Na, very likely originating from the  $\text{NaHCO}_3$  extraction solution. Further analysis of calcium carbonate grains ( $n=4$ ) by EPMA indicated that these grains are composed of 42-48 at% Ca, 0.8-3.8 at% Na and 0.10-0.21 at% U. No other U-bearing phases were observed by SEM in the residual solids. However, the proportion of U incorporated in the carbonate grains could not be quantified, and we cannot exclude the presence of undetectable U-bearing nanophases. U  $L_3$ -edge EXAFS data of bulk samples allowed the

detection of U second neighbors around U atoms in some samples, suggesting the presence of condensed U phases such as polymers or amorphous phases (see Section 3.5.3 in the article above). Such phases could have partly resisted to bicarbonate extractions and still represent a significant proportion of residual U, in addition to U scavenged in Ca-carbonate grains.



**Figure V-2 – SEM-EDXS observations of U-bearing calcium carbonates precipitated during 1 M bicarbonate extraction. (a) Isolated small (10 μm) Ca-carbonate grain observed in sample C1 20-22 cm after extraction, with respective EDX spectra; (b) multiple micrometric Ca-carbonate grains embedded in large organic particles. The main EDX emission lines are indicated. Esc = escape peak.**

### V - C.1.iii) Oxidation state of the residual U fraction

As discussed in the article, the residual U fractions of samples C1 20-22 cm and C2 2-4 cm were analyzed by XANES spectroscopy at the U  $L_3$ -edge and were shown to have a U oxidation state comparable to that of their respective initial sample (see Section 3.6, Table S5 and Figure S17).

## V - C.2. Discussion

### *V - C.2.i) Bicarbonate extraction biased by the precipitation of calcium carbonate?*

The observation of numerous neo-precipitated grains of U-containing calcium carbonate in the residual solids after bicarbonate extraction indicates that this method may not be fully reliable for quantifying noncrystalline U in natural samples. Although impossible to quantify with available data, these U-bearing carbonates could contain a major proportion of the residual U in the investigated samples. The observation of significant U(VI) and U(IV) in the residual solids (Table S5 and Figure S17) suggests that both oxidation states could be equivalently incorporated into Ca-carbonates. This assumption is in line with reports of both U oxidation states into calcite (Sturchio et al., 1998; Kelly et al., 2003, 2006).

A likely explanation to the precipitation of Ca-carbonate is that complexation by the bicarbonate ions releases high amounts of aqueous Ca along with noncrystalline U. This is plausible since (i) Ca was shown to be associated to OM-sorbed U (Figures 6 and 7 in the article) and (ii)  $\text{HCO}_3^-$  ions have a high affinity for  $\text{Ca}^{2+}$ . The concomitant Ca and U release could subsequently lead to local saturation with respect to calcium carbonate, leading to the U-scavenging precipitation of carbonate grains. This explanation is consistent with the observation of multiple Ca-carbonate grains incorporated into organic particles in sample C2 2-4 cm (Figure V-2b). These organic structures originally released most Ca and U and may have served as nucleation points for the Ca-carbonate precipitation. Furthermore, this phenomenon could explain why the proportion of residual U is higher in the more organic soils of core C2, and may imply that bicarbonate extraction is less reliable in organic-rich natural samples. Unexpectedly high residual fractions after  $\text{HCO}_3^-$  extraction of noncrystalline U in organic-rich samples might thus be considered with caution (e.g., Regenspurg et al., 2010; Roebbert et al., 2021).

### *V - C.2.ii) Mechanism of U incorporation into Ca-carbonates*

The molecular mechanism of U incorporation into Ca-carbonate grains during the 1 M bicarbonate extractions may be enlightened by the conservation of the U oxidation state (Table S5 and Figure S17) and by the observed U isotopic fractionation (Figure V-1c). This interpretation is however complicated by the possible occurrence of SEM-undetectable non-extractable nanophases in addition to carbonate-incorporated U. If reduced – i.e., if in U(IV) forms –, these species could display a heavy  $\delta^{238}\text{U}$  as a result of aqueous U(VI) reduction that occurred before sorption. Such phases would be fractionated by as much as  $\sim 1$  ‰ (Basu et al., 2014, 2020; Stirling et al., 2015; Stylo et al., 2015a; Dang et al., 2016; Brown et al., 2018) and thus contribute in part to the measured  $\Delta^{238}\text{U}$  between residual and initial U. This scenario could also explain the absence of resolvable isotopic fractionation in half of the soil samples (most C2 and C1 26-28 cm), if no aqueous U(VI)



reduction occurred in these samples. Nonetheless, as a major proportion of residual U is in U(VI) forms, especially in core C1 (Table S5 and Figure S17), this mechanism alone cannot account for the observed isotopic fractionation. An additional fractionating mechanism may be at play during the precipitation of Ca carbonate grains.

Studies on the dissolution of uraninite ( $\text{U}^{\text{IV}}\text{O}_2$ ) in the presence of low bicarbonate concentrations (0.1 to 10 mM) in anoxic conditions showed that  $\text{HCO}_3^-$  ions accelerated the dissolution of  $\text{UO}_2$  by removing U(VI) and U(V) from the surface of  $\text{UO}_2$  particles (Ulrich et al., 2008, 2009). The low quantities of U(VI) and U(V) were inferred to originate from surface oxidation of  $\text{UO}_2$  by water and radiogenic oxidants. Here, the observation of a similar U oxidation state in both residual U after bicarbonate extraction and in the initial U, including  $54 \pm 8\%$  U(IV) in sample C2 2-4 cm, may be explained by two different mechanisms. On one hand, the dissolution of noncrystalline U by bicarbonate could have been oxidative, resulting in 100% U(VI)/U(V)-carbonate aqueous complexes, followed by the partial aqueous reduction of U(VI)/U(V) to U(IV) to reach the initial U redox state, and then by the precipitation of Ca-carbonates incorporating U with U(VI)-U(IV) proportions similar to the initial solid. On the other hand, the high bicarbonate concentration combined with the high solubility of noncrystalline U(IV) and U(VI) could have resulted in the total dissolution of U with a preserved oxidation state in the aqueous phase, followed again by precipitation of carbonate grains with identical U redox. The second mechanism seems much more likely, especially considering the very low plausibility of the aqueous U reduction back to initial U(VI)-U(IV) proportions in the first hypothesis.

In this light, the isotopic fractionation observed in some samples (most C1 and C2 2-4 cm) between the initial and residual  $\delta^{238}\text{U}$  can be tentatively explained by two fractionating steps. First, the dissolution of noncrystalline U by bicarbonate complexation may result in an isotopic fractionation of 0.2-0.3‰ at the beginning of the extraction, the early-mobilized U being heavier than the remaining solid U (Roebbert et al., 2021). Second, the precipitation of U-bearing Ca-carbonate might additionally induce a slight enrichment of heavy isotopes (~0.1‰) in the carbonates, as was shown for calcite at pH 8.0 (Stirling et al., 2015) and aragonite at pH 8.5 (Chen et al., 2016). Here, the pH is expected to be ~8 as measured during previous bicarbonate extractions on Lake Nègre sediments (Lefebvre et al., 2021a). In summary, the isotopic fractionation of 0.40-0.64‰ recorded during bicarbonate extractions may be attributed to a combination of two reactions producing isotopic fractionation, assuming that the Ca-carbonate precipitation occurs in the first moments of the extraction.

The two alleged mechanisms should only account for a  $\Delta^{238}\text{U}$  of 0.3-0.4‰. This may be sufficient to explain our data since high uncertainties are associated both to measured  $\Delta^{238}\text{U}$  (~ ± 0.25‰ after applying the mixing model) and to the applicability of literature isotopic

fractionation factors (from laboratory experiments) to complex natural samples. Again, the presence of reduced U(IV) phases could also partially contribute to this isotopic fractionation. Additional unidentified factors in such complex matrices could anyway play a role, leaving the door open for a variety of possible interpretations.

In summary, the observations drawn from our 1 M bicarbonate experiments call for further investigation of the parameters controlling the unwanted precipitation of Ca-carbonates, for example based on less complex systems with varying parameters such as the available Ca content, the initial U oxidation state and the organic matter content and composition.



## Chapitre VI

### Cycle de l'uranium dans le bassin versant du lac Nègre



*Photo page précédente : O. Diez (IRSN)*

## Chapitre VI - Cycle de l'uranium dans le bassin versant du lac Nègre

### VI - A. Intérêt et résumé de l'étude

Les trois premiers chapitres de résultats de cette thèse se sont attelés à décrire les mécanismes d'accumulation de l'uranium dans des compartiments précis, à savoir les sédiments du lac Nègre et les sols de la zone humide ZH1. Le présent chapitre vise à reprendre les conclusions des trois études précédentes, augmentées de nouvelles données sur d'autres compartiments (roches, sols, eaux de ruisseaux et de la colonne d'eau du lac), afin de reconstruire le cycle de l'uranium dans le bassin versant du lac Nègre. Il s'agit en quelque sorte d'une synthèse des résultats obtenus au cours de cette thèse, présentée ici sous la forme d'une ébauche d'article destinée à être publiée.

Les différentes étapes du cycle de U – réservoirs et processus de transfert – sont décrites l'une après l'autre, d'amont en aval du bassin versant. Grâce à une prospection radiologique sur le terrain suivie d'analyses radiochimiques, isotopiques et microscopiques d'échantillons de roches, il est montré que l'uranium en surface est issu de l'érosion chimique de fractures dans le granite couvertes d'oxydes de fer. L'origine de l'enrichissement en U de ces fractures – probablement secondaire – semble liée à une circulation hydrothermale, bien que des processus supergènes soient possiblement en jeu. Une fois mobilisé par les eaux météoriques, U est transporté par les ruisseaux vers l'aval, essentiellement sous des formes dissoutes de U(VI). Une proportion est alors piégée dans les sols du bassin versant, y compris ceux de la zone humide, par complexation sur la matière organique (Chapitre V). L'apport en U provient majoritairement du versant est du bassin versant du lac Nègre, au vu de la répartition géographique des teneurs en U dans les sols. Alors que de l'uranium sous forme dissoute alimente le lac de façon continue (U non piégé dans les sols ou désorbé), des apports ponctuels conséquents de U ont probablement lieu lors de fortes précipitations qui érodent les sols du bassin et conduisent au transport de particules organiques riches en U. Les sols du bassin versant constituent ainsi des réservoirs intermédiaires d'uranium (puits), qui se comportent ensuite comme des sources secondaires de U sous forme particulaire. Ces particules uranifères sédimentent ensuite, ce qui explique les teneurs exceptionnelles en U mesurées dans les sédiments du lac Nègre (Chapitres III et IV) et la corrélation entre U et MO terrigène dans les sédiments (Chapitre IV). La composition isotopique de U de l'eau du lac et du sédiment ainsi que la forte teneur en U des sédiments comparée à la faible concentration en U de l'eau du lac permettent d'exclure un processus d'enrichissement par diffusion à l'interface eau-sédiment suivi d'une précipitation réductive de U(VI) en U(IV). Par contre, il ne peut être exclu qu'une partie de U soit désorbé de ces particules au cours de leur transport dans la colonne d'eau du lac. En plus du puits d'uranium que constituent

les sédiments lacustres, une proportion significative de U est exportée sous forme essentiellement dissoute à travers l'exutoire du lac.

Cette étude permet de retracer les chemins parcourus par l'uranium dans le bassin versant naturellement riche en U du lac Nègre, et de mettre particulièrement en évidence le rôle joué par la matière organique des sols sur le cycle de U, par une accumulation suivie d'un transport sous forme particulaire. La connaissance du cycle de l'uranium en milieu continental pourra éclairer à la fois les études environnementales visant à évaluer et/ou atténuer la contamination par U des systèmes naturels, par exemple en contexte post-minier, et les études de métallogénie des gisements uranifères. Elle fournit également des informations sur les modes d'accumulation sédimentaire de U, qui sont au cœur des études paléo-environnementales cherchant à reconstruire le redox des océans anciens. Ici, il est montré que les processus d'oxydo-réduction n'ont qu'un impact limité sur l'enrichissement en U des sédiments, au contraire de la plupart des environnements océaniques actuels où U s'accumule principalement par réduction après avoir pénétré dans les eaux porales superficielles des sédiments.



## VI - B. Article

# The uranium cycle in a mountainous lake watershed (Lake Nègre, Southern Alps, France)

Pierre Lefebvre<sup>\*a</sup>, Arnaud Mangeret<sup>b</sup>, Alkiviadis Gourgiotis<sup>b</sup>, Pascale Louvat<sup>c</sup>, Pierre Le Pape<sup>a</sup>,  
Pierre Sabatier<sup>d</sup>, Olivier Diez<sup>b</sup>, Charlotte Cazala<sup>b</sup>, Jérôme Gaillardet<sup>c</sup>, Guillaume Morin<sup>a</sup>

- a. Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 CNRS-Sorbonne Université-MNHN-IRD, Paris, France*
- b. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV SEDRE, Fontenay-aux-Roses, France*
- c. Université de Paris-Institut de Physique du Globe de Paris-CNRS, UMR 7154, Paris, France*
- d. Université Grenoble Alpes-Université Savoie Mont Blanc-CNRS-EDYTEM, UMR 5204, Le Bourget-Du-Lac, France*

*To be submitted*

## ABSTRACT

Understanding the uranium (U) cycle – reservoirs and processes – at the watershed scale is key to improve our knowledge of U mobility, for environmental and ore formation studies as well as paleo-environmental research. Here, we investigated the different steps of the U cycle, from source to sink, in the small mountainous watershed of Lake Nègre (Mercantour-Argentera Massif, South-East France). We interpret the U repartition in a variety of U reservoirs through chemical and isotopic ( $\delta^{238}\text{U}$  and  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ) analyses, in the light of anterior studies of sediments and soils from this alpine watershed. We show that U originates from the leaching of U-rich fracture rocks and is initially transported in dissolved U(VI) forms. Wetlands and meadows then act as intermediary sinks where U is scavenged through complexation by organic matter. Although dissolved U is continuously supplied to Lake Nègre, most of U inputs to the lake arise from soil erosion and particulate and colloidal U transport. After entering the lake, most of U-bearing organic particles settle down in the sediments, resulting in high sedimentary U concentrations, while a fraction of U is potentially desorbed from particles. In addition to the sediment U sink, dissolved U is exported from the watershed through the lake outlet stream. In this lake system, the U cycle is controlled by organic matter through complexation and particulate transport, with a minor impact of redox processes in U transport and deposition.

## 1. INTRODUCTION

Uranium (U) is a radionuclide naturally present at trace levels in the continental crust, with an average concentration estimated at 2.7  $\mu\text{g/g}$  (Rudnick and Gao, 2003). High U accumulation in natural systems is at the center of a variety of research fields. In addition to U mining for its use in the nuclear industry, it is also used in paleo-environmental studies to assess the redox of ancient oceans, through measurements of the U isotope ratios in sedimentary rocks (e.g., Lau et al., 2019). Understanding the U cycle in continental and marine systems is thus crucial to improve our knowledge of the mechanisms of U ore formation and U environmental contamination as well as the factors controlling U accumulation in sediments, including redox and particulate transport.

The uranium cycle has been assessed at the Earth's scale, particularly through investigation of the repartition of its isotopes in the different reservoirs (Tissot and Dauphas, 2015; Andersen et al., 2016). Particular effort has been focused on the fate of U in the oceans, in order to constrain the controls on U scavenging in sediments to illuminate paleo-redox studies (e.g., Andersen et al., 2014, 2016). The main process of U removal from the oceans has been widely identified as U diffusion through the sediment-water interface followed by the reductive precipitation of dissolved U(VI) to solid-phase U(IV) (e.g., Anderson et al., 1989; Klinkhammer and Palmer, 1991; McManus et al., 2005). Besides extensive research on the U cycle in such large-scale systems, only a few studies assessed the behavior of U in lacustrine systems, most of them focusing on lake sediments and in some cases on the lake water column (Edgington et al., 1996; Chappaz et al., 2010; Och et al., 2016; Stetten et al., 2018b; Dang et al., 2018a; Wang et al., 2019; Lefebvre et al., 2021a, b). To our knowledge, little is known about the controls on the U cycle at the watershed scale.

In this study, we investigated the uranium cycle in the naturally U-rich small mountainous watershed of Lake Nègre (Mercantour-Argentera Massif, South-East France). This lake is located at 2354 m above sea level in a granitic area. Our previous studies focused on the controls on U accumulation in the lake sediments over the Holocene (Lefebvre et al., 2021b), the mineralogical evolution of U species in the sediments (Lefebvre et al., 2021a), and the mechanisms leading to high U accumulation in soils of the wetland upstream of the lake (Lefebvre et al., in prep). Here, we present new U concentrations and isotopic data from a variety of reservoirs in the watershed, including the bedrock, soils and sediments, streams and lake column waters. These analyses are complemented with further investigation of the U source rocks, and additional characterization of organic matter across the watershed, that was previously shown to play a major role both in U scavenging and in U inputs to the lake sediments (Lefebvre et al., 2021b, in prep).

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Study site and sampling

#### 2.1.1. The Lake Nègre watershed

The Lake Nègre watershed has been described in previous studies (AERMC, 2008; Lefebvre et al., 2021a, b, in prep). Briefly, this small glacier-carved catchment is located in the granitic Mercantour-Argentera Massif (Mediterranean Alps, South-East France) and is essentially covered by granite scree with disseminated alpine meadows and rare trees (Figure VI-1). The bedrock is mainly composed of leucogranite, partly milonitized south of the lake; a 10-m wide lamprophyre dyke intrudes the granite NE of the lake (BRGM, 1967). The meadows are mainly found in the gentle slopes of the central part of the watershed (Figure VI-2). A few minerotrophic wetlands developed on flat areas; the main wetland (ZH1) is situated on the northern (upstream) shore of Lake Nègre and was the subject of a detailed study (Lefebvre et al., in prep). Two low-flow creeks feed the lake: the eastern one has its source in the scree NE of the lake and feeds a small pond (identified as PI2) before flowing down to wetland ZH1 by its east side (Figure VI-1); the western creek flows along the north-south axis and crosses an upper wetland (ZH2) before feeding the lake through the west side of ZH1 (Figure VI-2). At the time of our field sampling campaigns (September 2018, 2019 and 2020, see below), the western stream was flowing aboveground only over portions of the stream path (below ZH2), while the eastern stream was always flowing at the surface, in any case with a low flow rate.

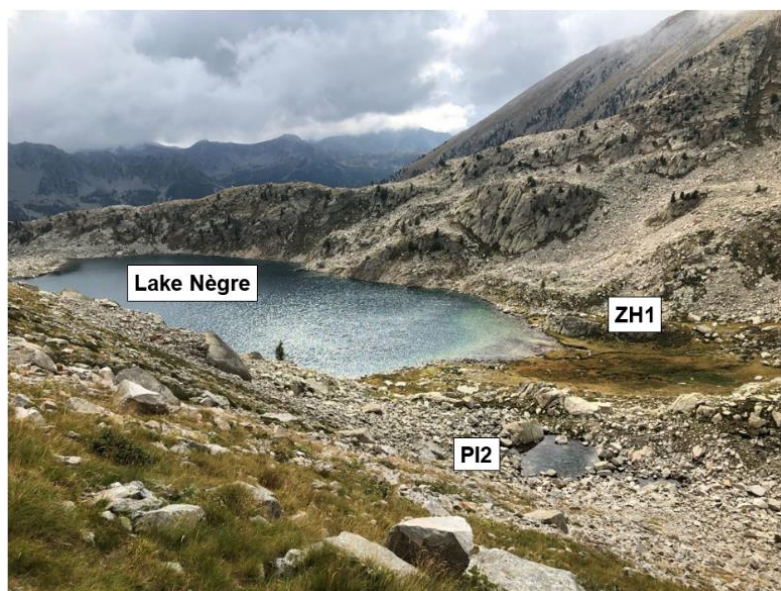


Figure VI-1 – Photograph of the southern part of the Lake Nègre watershed, taken from the north-east (see Figure VI-2). The spring of the eastern stream is located at the bottom right of the picture; the stream feeds a pond (PI2) before flowing to the lake through wetland ZH1. The PI2 pond measures about 15 m in diameter and wetland ZH1 extends over ~80 m.

The lake itself covers 10 hectares and has a 28 m deep water column, that was shown to be stratified in September 2018, with a well-mixed upper layer (10 m) overlying a colder layer with lower – but significant – dissolved O<sub>2</sub> (Lefebvre et al., 2021a). The lake sediments (> 2 m) have been depositing since the last deglaciation, prior to 11,200 before present (BP) (Lefebvre et al., 2021b). They are organic-rich (gyttja-type) with low detrital contents (Lefebvre et al., 2021a, b).

### 2.1.2. Sampling

Three field sampling campaigns in the Lake Nègre watershed took place in September 2018, 2019 and 2020. A variety of samples were collected to investigate the origin and fate of uranium in this exceptionally U-rich natural system. The locations of all samples described in this study are indicated on [Figure VI-2](#). Photographs of most of the samples are shown in the *Supporting Information*.

A series of soils and surface sediments – in streambeds or on the shallow platform north of the lake – were sampled across the watershed (grey circles on [Figure VI-2](#)), including two 30 cm soil cores in wetland ZH1 (Lefebvre et al., in prep). Average values of both cores are considered in this study. A short (5 cm) core was collected in the small ZH5 wetland and divided in three slices. Additionally, surface sediments were taken in two then-dry ponds north of the watershed (ZH3 and ZH3b).

A few samples of moss, algae and biofilms (grouped under the term “vegetal” on [Figure VI-2](#)) were also collected: floating algae in the PI2 pond, moss in the eastern stream (at point SCE1), moss and lichen in radioactive rock fractures, and biofilm up- and downstream of wetland ZH1.

In September 2020, a radiologic survey of the bedrock was conducted with two probes: a Saphymo 6150 AD 6/H radiation meter coupled with a 6150 ADb probe for gamma dose rate measurements (in nanoSievert per hour, nSv/h) a few centimeters from the investigated rock, and a NUVIATech CoMo 170 probe for alpha and beta count rates (in counts per second, cps) in contact with the rock. Rocks samples were taken where the radioactivity was higher than the background gamma dose rate of ~250-300 nSv/h measured on most of the granite (with beta emission around 50 counts per second (cps) and no measurable alpha emission). The most radioactive features were faults and fractures covered by iron oxides. On two rock samples, the iron oxides (“FeOx deposits”) were scratched with a geologist hammer for chemical analysis.

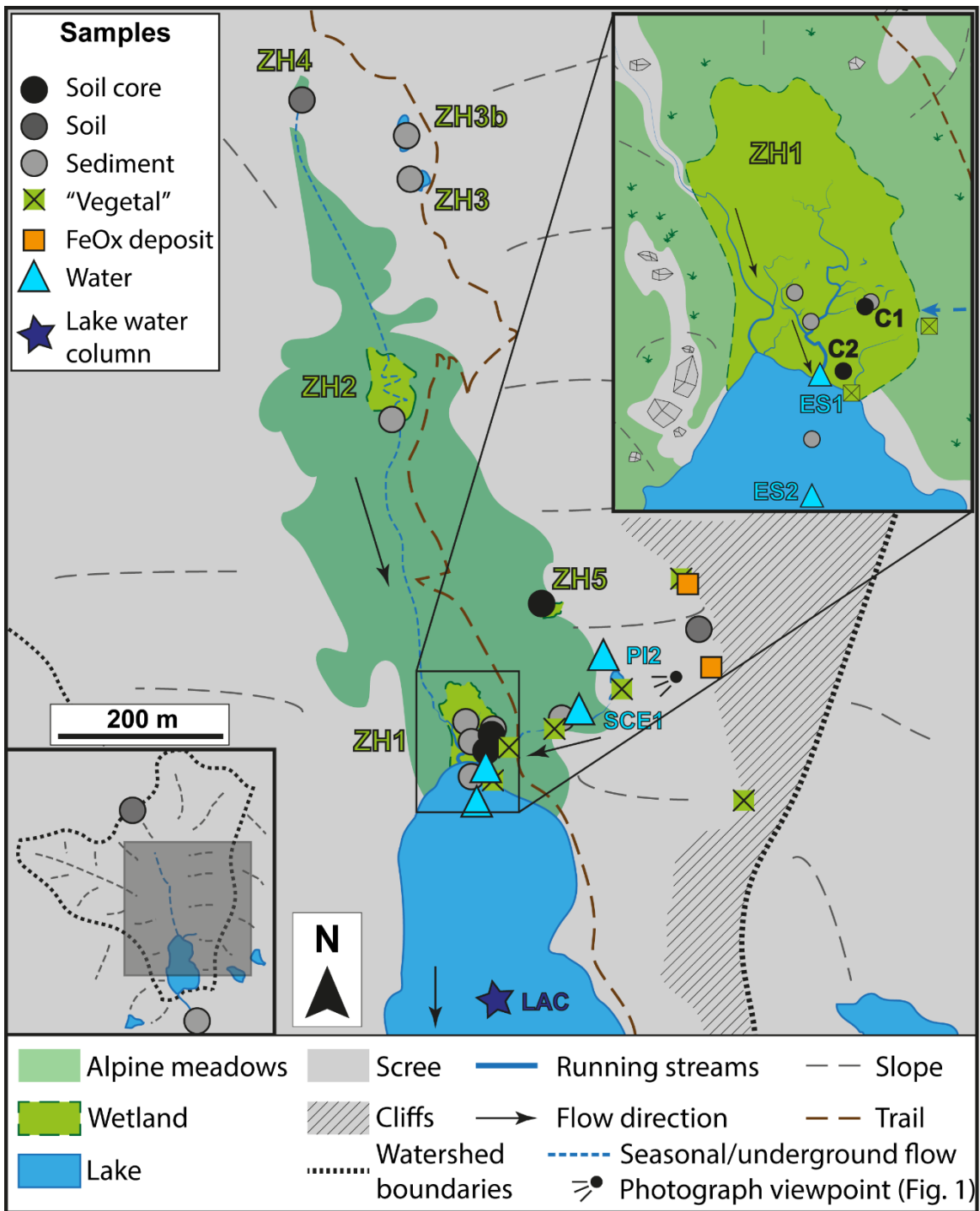


Figure VI-2 – Sampling locations on a simplified map of the southern part of the Lake Nègre watershed. Soils and sediments are represented by grey to black circles, “vegetal” samples (moss, algae, biofilms, lichen) by crossed boxes and Fe oxides (“FeOx”) deposits in rock fractures by squares. Waters sampling locations from the eastern stream are shown by blue triangles with their respective label, and the position of the lake water column sampling (LAC) is indicated by a blue star. The nomenclature of the main sampling zones (wetlands, seasonal ponds and large meadows – ZH1 to ZH5) is also indicated.

During the same field trip (in 2020), we sampled waters from the lake water column as well as stream waters from the eastern creek that was previously shown to contain 2-3 times more U than the western creek (Lefebvre et al., in prep). The eastern stream samples were taken at the same locations as the previous study (in 2019): at the spring resurging from scree (PI2), upstream of the wetland (SCE1), at the wetland outlet (ES1) and 20 m downstream on a shallow platform north of the lake (ES2). The only difference is for the stream spring that was sampled 10 m downstream of the previous location (PI1), on the north side of the PI2 pond where the spring flows. The lake water column was sampled from an inflatable boat at six depths (0, 5, 10, 15, 20, 23 m) with an acid-cleaned Niskin bottle; because of windy conditions, the sampling positions are expected to be located within a 20-30 m diameter.

Along the whole procedure, acid-cleaned vials (HDPE bottles and centrifuge tubes) and filtration systems were used to avoid contamination. A series of (ultra-)filtration steps were performed on the water samples. First, an aliquot (500 mL) of the non-filtered (bulk) water was taken; then 1.5 L were vacuum-filtered through a nitrocellulose 0.2  $\mu\text{m}$  filter with an acid-cleaned Sartorius apparatus. Ultrafiltration was then performed with an Amicon cell under positive pressure, equipped with regenerated cellulose or PES (polyethersulfone) disks. All samples were ultrafiltered at 30 kDa right after the 0.2  $\mu\text{m}$  filtration step. In addition, 7 samples were also filtered at 100 kDa and then at 30 kDa, in order to evaluate the effect of the intermediate 100 kDa filtration on the final 30 kDa-filtered fraction. 40 mL of each filtered fraction were collected in a calcined brown glass vial for Dissolved Organic Carbon (DOC) measurements; the remaining volume was collected in a plastic vial (bottle or tube). Here, the  $> 0.2 \mu\text{m}$  fraction is technically defined as “particulate”, the size fraction between 0.2  $\mu\text{m}$  and 30 kDa as “colloidal” and the  $< 30 \text{ kDa}$  fraction as “truly dissolved”.

As the samples contain low DOC amounts ( $< 1 \text{ mg/L}$  (Lefebvre et al., in prep)), the release of DOC from the filters was tested prior to the field trip. We found that 0.2  $\mu\text{m}$  nitrocellulose filters and 30 kDa regenerated cellulose disks do not significantly contaminate the samples, while 100 kDa PES and regenerated cellulose disks do release relatively high DOC amounts (2 to 7 mg/L). However, this contamination could be avoided in the lab by rinsing the filters with 100 mL NaOH 0.05 N and 100 mL HCl 0.02 N (with intermediate volumes of milliQ water) following a protocol adapted from Guo and Santschi (1996). This method was used for all ultrafiltration disks prior to the field trip. Unfortunately, inconsistent DOC measurements on the water samples showed that contamination still occurred despite these filter washing steps. The only usable DOC concentrations are that of the non-filtered waters, that are anyway very low (generally  $< 1 \text{ mg/L}$ ).

Incidentally, no bulk (non-filtered) sample was taken at point SCE1 before filtration. We thus collected a non-filtered volume the next day and filtered an aliquot at 0.2  $\mu\text{m}$ . Comparison of the



two 0.2  $\mu\text{m}$ -filtered samples collected one day apart showed a good agreement between U concentrations and U/Na ratios, indicating that the bulk sample can be properly compared with all filtered fractions taken one day before.

Comparison of the water samples filtered at 30 kDa with or without the intermediate 100 kDa filtration step showed that this additional filtration retained on average 14 % of U. As a consequence, the colloidal fraction (between 0.2  $\mu\text{m}$  and 30 kDa) is overestimated in this case. We therefore chose to present filtration results with the only two consecutive filtration steps at 0.2  $\mu\text{m}$  and 30 kDa, that were performed on all 10 water samples.

Overall, uranium concentrations and isotopic compositions of stream waters sampled at the same locations one year apart (in September 2019 and 2020) were found to be highly comparable (Figure VI-S1). The main difference lies in the proportion of U in the colloidal fraction, which was likely overestimated in our previous study because of intermediary filtration steps (Lefebvre et al., in prep).

In addition to sampling in the Lake Nègre watershed, two surface sediments and an aliquot of non-filtered water were collected in a small lake south of the watershed adjacent to that of Lake Nègre in the East.

## 2.2. Chemical analyses

Most analytical procedures described here were fully detailed in our previous publications on Lake Nègre (Lefebvre et al., 2021a, b, in prep).

### 2.2.1. Organic matter characterization

The concentrations in light elements (C, H, N, S) associated to organic matter (OM) in soils and sediments were measured on precisely weighed aliquots at the LUTECE laboratory (IRSN) on a FlashSmart elemental analyzer (Thermo Scientific). C/N ratios were calculated as atomic (mol/mol) ratios.

### 2.2.2. Gamma spectrometry

For the measurement of radionuclides activities in solid samples by gamma spectrometry, the samples were dried in an oven at 30 °C, ground and sealed in aluminized plastic bags for more than 3 weeks to allow the equilibration of radon isotopes ( $^{222}\text{Rn}$  and  $^{220}\text{Rn}$ ) with their parent and daughter radionuclides. Low quantities of Fe oxide deposits were homogeneously diluted in silica powder to fit the detector geometry. We used a well-type high-purity/low-noise Ge ORTEC GWL Series detector, counting for 24 to 72 h depending on the sample radioactivity. Reference compounds RGU-1, RGTh-1, 131SL300 and 161SL300 (from IRSN), IAEA-312 and 314 (from IAEA) were

also measured to control the efficiency and background noise of the detectors. The gamma emission lines were identified and quantified with the Interwinner 5.0 software (ITECH Instruments).  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  activities were obtained from that of  $^{234}\text{Th}$  and  $^{228}\text{Ac}$  (respectively) assuming secular equilibrium and converted to mass concentrations ( $\mu\text{g/g}$ ) using the specific activity values of 12.44 and 4.06 kBq/g respectively.

Activities of radionuclides in the  $^{238}\text{U}$  decay chain measured in soils and sediments were corrected from their detrital component, i.e., from their proportion incorporated into detrital minerals from the bedrock granite, in which the  $^{238}\text{U}$  decay chain is assumed to be at secular equilibrium. The detrital fraction can be estimated from the granite  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  atomic ratio, measured at  $0.26 \pm 0.13$  (Lefebvre et al., 2021a) and corresponding to a ( $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) activity ratio of  $0.83 \pm 0.43$ . The correction was done following Equation VI-1 with the example of  $^{226}\text{Ra}$ :

$$^{226}\text{Ra}_{\text{corr}} = ^{226}\text{Ra}_{\text{tot}} - ^{232}\text{Th} \times \left( \frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \right)_{\text{det}} \quad (\text{VI-1})$$

Where  $^{226}\text{Ra}_{\text{corr}}$  is the authigenic  $^{226}\text{Ra}$  activity corrected from the detrital fraction,  $^{226}\text{Ra}_{\text{tot}}$  the total measured  $^{226}\text{Ra}$  activity,  $^{232}\text{Th}$  the total  $^{232}\text{Th}$  activity, and ( $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ )<sub>det</sub> the detrital activity ratio.

### 2.2.3. Analysis of elemental concentrations

Concentrations of dissolved anions ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) were determined in non-acidified waters aliquots filtered at 0.2  $\mu\text{m}$  and 30 kDa, using a 930 Compact IC Flex ionic chromatograph (Metrohm) at LUTECE. The results satisfyingly showed a good agreement between both filtered fractions.

Major, minor and trace cations were analyzed by optical and mass spectrometry with a ThermoFisher ICAP 7600 DUO ICP-AES and an Agilent 8800 ICP-MS/MS at LUTECE. Prior to analysis, the “vegetal” samples (moss, algae, lichen, biofilms) and Fe oxides were digested in acid-cleaned PTFE beakers with a mix of concentrated  $\text{HNO}_3$ , HF (heated at 90 °C) and  $\text{HClO}_4$  (heated at 160 °C). Large volumes (100-750 mL) of non-filtered water samples were first evaporated and then digested in concentrated  $\text{HNO}_3$ . In a similar way, large volumes of the filtered waters (at 0.2  $\mu\text{m}$ , 100 and 30 kDa) were evaporated but not digested.

### 2.2.4. Isotopic measurements

Uranium activity and isotopic ratios ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) and  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  respectively) were determined in waters, in “vegetal” and in Fe oxide samples. Aliquots were double-spiked with the IRMM3636 standard solution (with a  $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$  ratio of 3) and U was separated on a UTEVA resin column (Eichrom Technologies). The isotopic measurements were done on a Neptune MC-ICP-MS

(Thermo Finnigan) at the PARI platform (IPGP). The samples measurements were bracketed with standard IRMM-184 (IRMM, 2005), and sample  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratios were expressed in the delta notation ( $\delta^{238}\text{U}$ ) relative to the bracketing standard measured ratio. The provided  $\delta^{238}\text{U}$  values were eventually expressed relative to the commonly used standard CRM-145 (NBL, 2010). ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios were obtained by multiplying the corresponding isotopic ratio with the ratio of radioactive decay constants. The uncertainties were calculated as two standard deviations (2SD) of 3 to 5 replicate measurements of each sample.

The isotopic ratios were measured in bulk, 0.2  $\mu\text{m}$ - and 30 kDa-filtered fractions of the stream and lake waters and found to be equal within uncertainties (Figure VI-S2). Consequently, we chose to average all three measurements for each water sample.

#### *2.2.5. Electron microscopy*

A few rock samples from radioactive fractures were investigated by Scanning Electron Microscopy on a Zeiss Ultra 55 microscope equipped with a Field Emission Gun and an Energy-dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX) at the IMPMC platform. The rock samples were first cut with a diamond wire saw and polished, before being metalized with carbon. SEM-EDX investigation was conducted in backscattered electron mode (AsB) at a working distance of 7.5 mm with a 15 kV emission. The EDX spectra were calibrated using the Cu  $K_{\alpha}$  emission line of a Cu tape.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Uranium sources and preferential pathways

##### 3.1.1. Uranium source rock

In previous field campaigns, we sampled rock samples across the watershed which low U concentrations (2-6  $\mu\text{g/g}$ ) could presumably not account for the high U accumulation in the wetland soils and in the lake sediments (Lefebvre et al., 2021a). The question of the U original source remained unanswered until the above-mentioned discovery of radioactive faults and fractures. Although the radiological survey did not homogeneously cover the entire watershed, the radioactivity was found to be mainly located on the eastern side of the watershed (Figure VI-3). The radioactive faults and fractures often displayed quartz veins and were covered by iron oxides that may as well be present at depth and not only at the rock surface. A significant gamma dose rate was detected (up to 950 nSv/h) along with beta (up to 150 cps) and alpha (up to 2.7 cps) counts, the latter being putatively attributed to the presence of significant amounts of U. These features may correspond either to (i) recent deposits where circulating groundwater resurges at the surface and is exposed to oxygen, and/or to (ii) older mineralization from hydrothermal processes during the granite metamorphism, oxidized upon exhumation. Anecdotally, the lamprophyre dyke (spessartite-type) intruding the granite north of the lake was found to be less radioactive than the granite (gamma dose rate 200 nSv/h, beta emission 40 cps, no alpha emission) and is thus likely not a source of U.

A microscopic investigation of rock samples by SEM-EDX revealed the occurrence of trace U in thin Fe oxide veins widely distributed across the rock. Some of these microscopic veins seem to originate from cubic-shaped iron oxide minerals (Figure VI-4), some of which are zoned and contain trace S (Figure VI-S3). Such a pattern suggests that these cubic-shaped minerals may have been pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) grains oxidized to Fe oxides by a circulating fluid (either hydrothermal or supergene). This observation would be consistent with past reducing conditions where pyrite would have precipitated from hydrothermal fluids. These conditions are also known to be favorable to the reductive precipitation of U(IV) minerals (uraninite  $\text{UO}_2$  or coffinite  $\text{USiO}_4$  for instance) (e.g., Robertson, 1976; Li et al., 2021). Upon oxidation, iron sulfides may have formed iron (oxyhydr)oxides that could have scavenged U(VI) by adsorption (e.g., Gallegos et al., 2013; Othmane et al., 2013; Lahrouch et al., 2021). Additionally, we found traces of U in (possibly organic) concretions on aluminosilicate grains (Figure VI-S4), that may be due to secondary precipitation or adsorption.

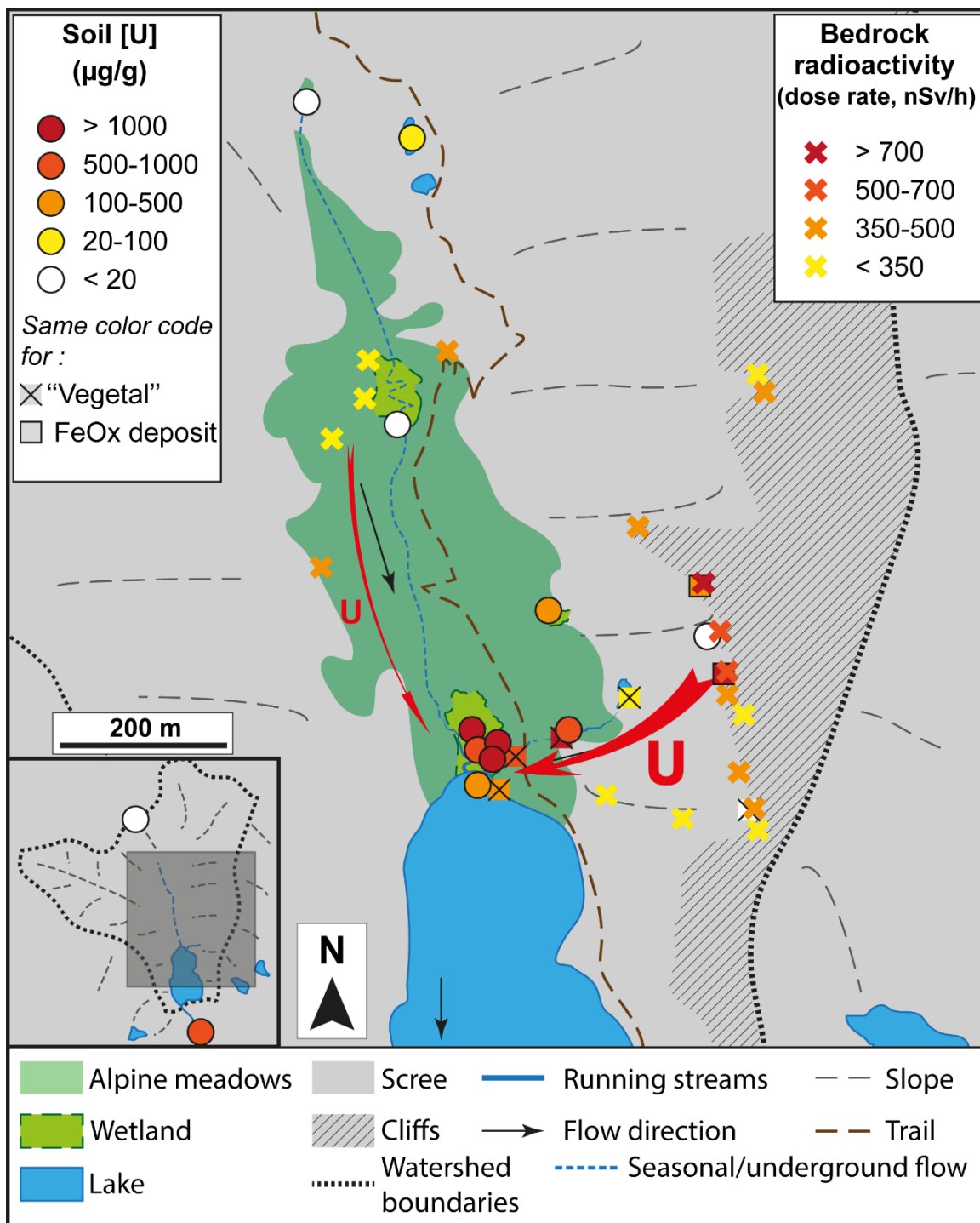


Figure VI-3 – Geographical distribution of uranium contents in rocks, soils and sediments of the Lake Nègre watershed. Measurements of the bedrock radioactivity (gamma dose rate, in nSv/h) are indicated by crosses; U concentrations (µg/g) in surface soils and sediments are indicated by circles, in "vegetal" samples (moss, algae, biofilms) by crossed boxes and in Fe oxide deposits by squares. Highest U/radioactivity are represented in dark red, low U/radioactivity in yellow to white colors.

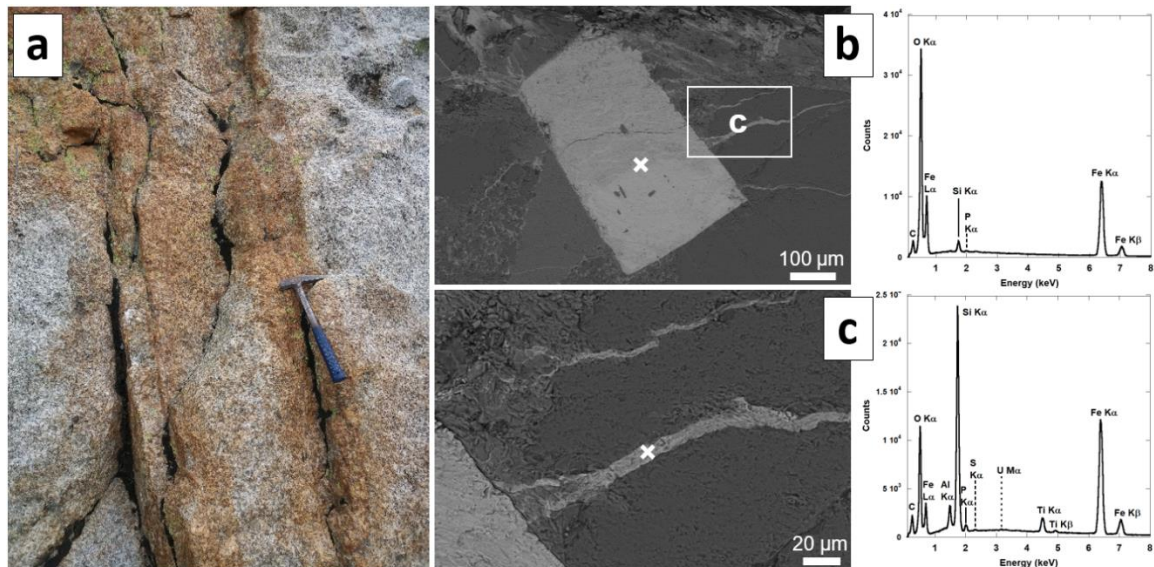


Figure VI-4 – (a) Photograph of a radioactive fault covered by Fe oxides (gamma dose rate 950 nSv/h, beta emission 150 cps, alpha emission 2.3 cps); (b) SEM micrograph of cubic-shaped Fe oxide with the associated EDX spectrum (taken at the white cross position), from the same radioactive rock; (c) Fe oxide microscopic fracture extending from (b) with its EDX spectrum showing traces of U.

Another clue to the origin of U in the Lake Nègre system is provided by activity ratios between  $^{238}\text{U}$  and its daughter radionuclides  $^{230}\text{Th}$  and  $^{226}\text{Ra}$ . These ratios were measured in three samples of Fe oxide deposits from two radioactive rocks, and corrected from their detrital component (see Methods section 2.2.2). These oxides were found to contain from 161 to 1115  $\mu\text{g/g}$  U. They display highly disequibrated ( $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) ratios from  $1.5 \pm 0.5$  to  $4.5 \pm 3.4$ , meaning that a significant proportion of U was lost and that initial U accumulation in the fractures occurred a long time ago. ( $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios range from  $0.89 \pm 0.7$  to  $2.4 \pm 0.7$ , corresponding to ( $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ ) values between  $0.34 \pm 0.11$  and  $0.60 \pm 0.10$ . These results indicate either that  $^{226}\text{Ra}$  is not equilibrated yet with its parent or more likely that a fraction of Ra was lost as well. These observations resemble that made on soil samples from the wetland ZH1, where U and Ra were found to be mobile (Lefebvre et al., in prep).

Interestingly, the measured ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratio of Fe oxide deposits is above secular equilibrium (measured in the bulk granite (Lefebvre et al., 2021a)) with values of  $1.171 \pm 0.007$  and  $1.130 \pm 0.005$  (Figure VI-5). This indicates that U was accumulated in the fractures after a  $^{234}\text{U}$ -enrichment process likely due to preferential leaching of  $^{234}\text{U}$  because of alpha recoil (e.g., Kigoshi, 1971) that was further transported and accumulated in the fractures (e.g., Smellie et al., 1986). The additional disequilibria in the  $^{238}\text{U}$  decay chain described above, which show partial U loss from the fractures, suggest that the ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ratio in the fractures could have been initially even more disequibrated: further chemical erosion by circulating groundwater may have induced another step of preferential remobilization of  $^{234}\text{U}$  over  $^{238}\text{U}$ .



These arguments are in favor of the hypothesis that U first accumulated in veins during hydrothermal processes occurring during metamorphism of the granite. Following this hypothesis, the circulation of a reducing fluid led to the precipitation of pyrite and U(IV) minerals. These reduced minerals were further oxidized either by an oxidizing hydrothermal fluid or by supergene processes (meteoric oxygenated water circulating in the rock fractures). Ultimately, the exposition of such rocks at the surface after the last deglaciation enabled the dissolution and transport downstream of U (in U(VI) forms) and probably Ra.

### *3.1.2. Geographical distribution of U accumulation in the watershed*

The distribution of U concentrations in soils and sediments across the watershed is in line with the location of U source rocks (Figure VI-3). The highest U concentrations – up to > 1000 µg/g in surface sediments, and > 5000 µg/g in soil cores of ZH1 (Lefebvre et al., in prep) – are found mainly on the eastern side of the watershed, downstream of radioactive rocks and on the path of the eastern stream. This is consistent with higher dissolved U in the eastern stream than in the western one, as recorded in our previous study (Lefebvre et al., in prep). Additionally, elevated U contents (143-217 µg/g) were found in sediments of a small lake in the watershed easterly adjacent to that of Lake Nègre, which water contains 2.7 µg/L of U. This confirms the presence of U sources in the eastern ridge.

Biological objects (“vegetal”: moss, algae, biofilm) were also found to scavenge high amounts of U: floating algae in the PI2 pond accumulated 75 µg/g U (dry weight), and biofilms in wetland ZH1 contain 141 to 511 µg/g U. The highest U content was measured in moss collected in the eastern stream at point SCE1 (upstream of wetland ZH1), with a 1795 µg/g accumulation in this plant. The exception is for lichen sampled in a moderately radioactive fracture, that contains only 5.2 µg/g U.

In summary, the geographical distribution of U accumulation in the Lake Nègre watershed indicates that U originates from U-rich hydrothermal veins located on the east side and exposed to supergene chemical weathering and erosion. Uranium is then transported by surface stream waters to the downstream meadows and wetlands and ultimately to the lake.



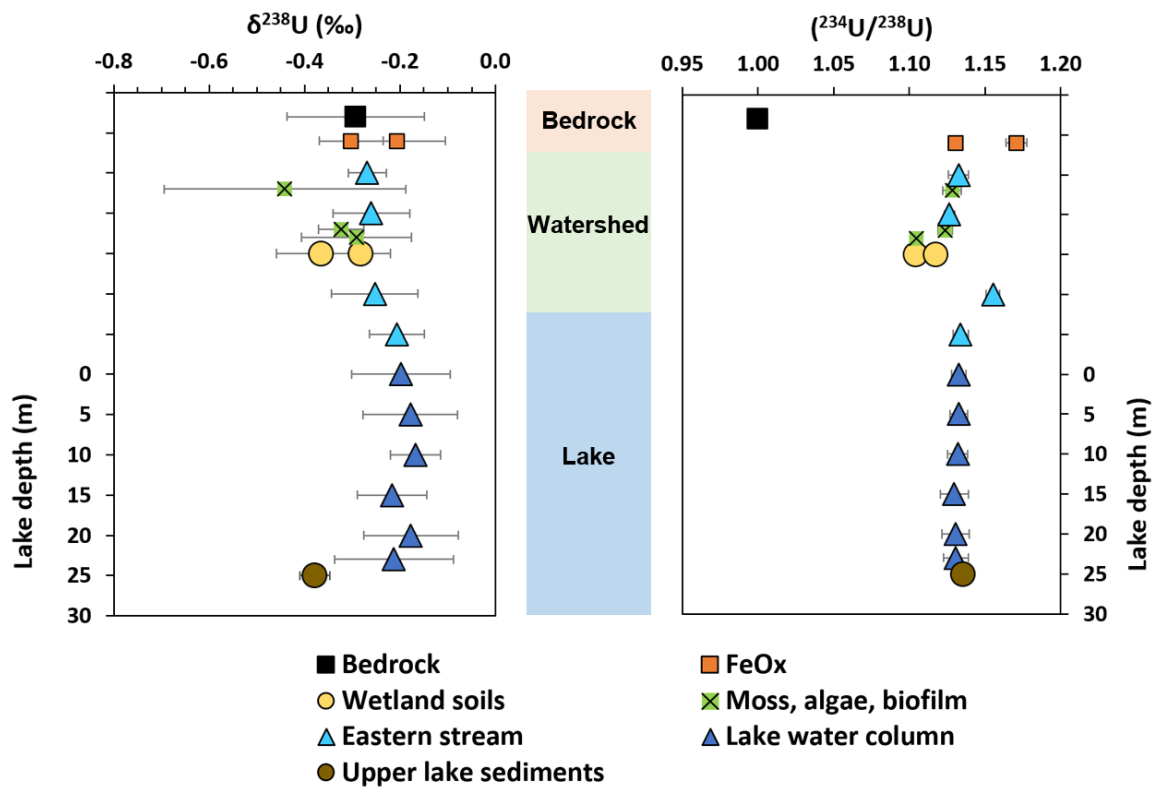


Figure VI-5 – Uranium isotopic composition (left:  $\delta^{238}\text{U}$ , right:  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ) of samples of the Lake Nègre watershed along a vertical downstream gradient. The granitic bedrock is represented by a black square, Fe oxides (“FeOx”) deposits in rock fractures by orange squares, stream waters by light blue triangles, “vegetal” samples (moss, algae, biofilm) by green crossed boxes, soil cores from wetland ZH1 by yellow circles, lake water column samples at different depths by dark blue triangles and upper lake sediments (Unit T) by a brown circle. Error bars represent 2SD uncertainties.

### 3.2. Uranium transport and accumulation in soils of the watershed

#### 3.2.1. Uranium transport in stream waters

After being dissolved from U-rich source rocks, U is transported downstream by ground- and meteoric waters. In water sampled at the spring of the eastern stream (PI2) and slightly downstream (SCE1), the  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  activity ratio is disequibrated as in the fractures, with values around 1.13 (Figure VI-5). Uranium is present mostly in the truly dissolved fraction (< 30 kDa), although the U proportion bound to suspended particles significantly increases between PI2 and SCE1 (Figure VI-6). It should be noted that chemical erosion of U from the source rock does not cause any significant isotopic fractionation, as attested by similar  $\delta^{238}\text{U}$  signatures between the rock and the stream water (Figure VI-5). This observation is in line with several studies, although there is no consensus on the potential isotopic fractionation associated to chemical erosion (see the review by Andersen et al., 2017).

### 3.2.2. Uranium scavenging through complexation by soil organic matter

Our previous study specifically investigated the mechanism of U scavenging in the soils of wetland ZH1 and showed that the primary process was U complexation (sorption) to a variety of organic particles with variable affinity to U (Lefebvre et al., in prep). This was demonstrated through a combination of geochemical, isotopic, microscopic and spectroscopic techniques. In particular, we showed that partial U(VI) reduction to U(IV) likely occurred after U(VI) fixation by OM.

Here, this mechanism is again confirmed by little to no isotopic fractionation between the wetland inlet water (SCE1) and the soils of the wetland (Figure VI-5), with slight preferential scavenging of light isotopes in the soils that designates U sorption as the dominant scavenging mechanism. This pattern is also observable in algae, moss and biofilm, which therefore also accumulate U through sorption.

Along the upper stream section (between PI2 and SCE1) and after crossing the wetland (between SCE1 and ES1), the stream water U concentration slightly decreases (Figure VI-6), as also observed in 2019 (Lefebvre et al., in prep). This further attests the impact of U scavenging in the soils of meadows and of the wetland on the stream course.

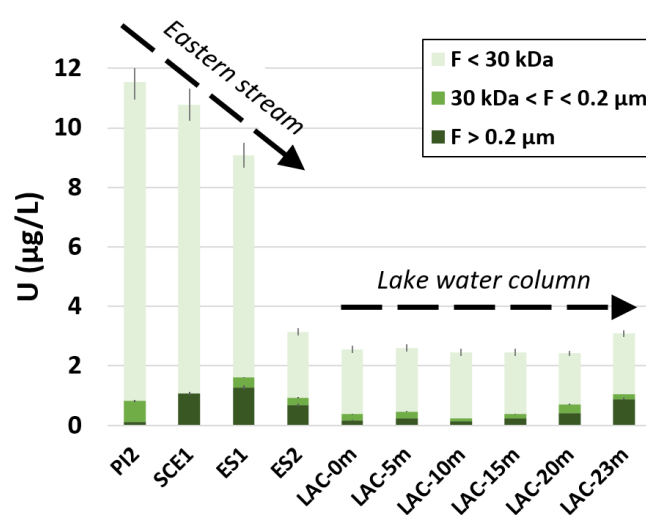


Figure VI-6 – Uranium partition in particulate ( $> 0.2 \mu\text{m}$ ), colloidal ( $30 \text{ kDa} < F < 0.2 \mu\text{m}$ ) and truly dissolved fractions ( $< 30 \text{ kDa}$ ) of waters sampled in the eastern stream and in the lake. PI2 is the spring of the eastern stream feeding the wetland through SCE1, before flowing into the lake at ES1, diluted 20 m further at ES2. The Lake Nègre water column was sampled in the central part of the lake at six depths: 0, 5, 10, 15, 20 and 23 m. The sampling locations are illustrated in Figures VI-1 and 2. Error bars represent 2SD uncertainties.

### 3.2.3. Organic matter in soils and sediments

The organic matter content (represented by TOC) of soils and sediments across the watershed are highly variable, with values ranging from 0.4 to 41.1 wt% (Figure VI-7). The highest TOC

values are recorded in soil core C2 of wetland ZH1 (Lefebvre et al., in prep), where soils are more developed and accumulated more detrital OM than the scarce meadows upstream of the watershed, where TOC rarely exceeds 10 wt%. This variability in OM contents, in conjunction with different U supply depending on the geographical position, may explain the variability of U accumulations across the watershed (Figure VI-3). In this line, U/TOC ratios also show considerable variations from 0.2 to 61 mgU/g<sub>TOC</sub>, with an average value of 13.9 mgU/g<sub>TOC</sub> and a median of 8.4 mgU/g<sub>TOC</sub> (n = 26).

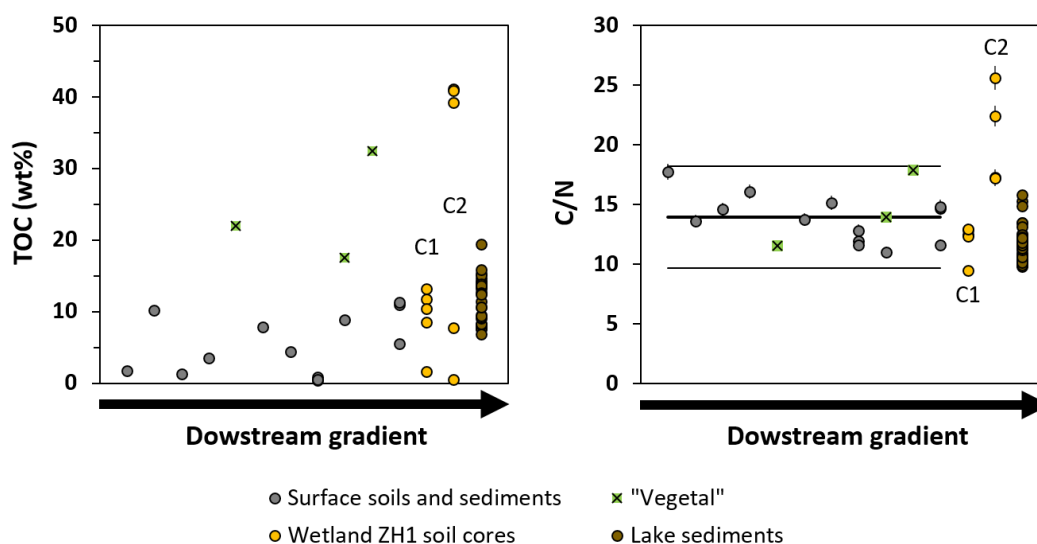


Figure VI-7 – Distribution of (left) TOC contents and (right) C/N atomic ratios along a downstream gradient in soils and sediments of the Lake Nègre watershed, from the watershed heights to the lake sediments. Surface soils and sediments are represented by blue diamonds, “vegetal” samples (moss, algae, biofilm) by green crossed boxes, soil samples from cores C1 and C2 in wetland ZH1 by yellow triangles and sediments from core NEG18-06 (Lefebvre et al., 2021b) by brown triangles. The average C/N value of surface soils and sediments and “vegetal” samples ( $13.9 \pm 4.3$ ) is shown by a thick black line, with 2SD intervals indicated by thin black lines. Error bars represent 2SD uncertainties.

C/N atomic ratios of organic matter across the watershed upstream of wetland ZH1 are rather homogenous and have an average value of  $13.9 \pm 4.3$  (Figure VI-7). In the soil cores of ZH1, the diverging C/N values can be explained by the depositional environment. Core C1 was taken under stagnant water and is rich in diatoms, which are expected to have lower C/N ratios (Meyers and Teranes, 2001). Core C2 was taken in a seasonally dry streambed and consists mainly of very organic soils that are thought to be composed of old vegetal remains from vascular plants – with high C/N (Meyers and Teranes, 2001) – that developed earlier in the watershed (Lefebvre et al., 2021b).

The measured average C/N in the present-day watershed soils is in good agreement with the “meadow-type” environment C/N endmember described in our paleo-environmental study on Lake Nègre sediments (Lefebvre et al., 2021b). In this study, the meadow C/N was assumed to lie

between 13 and 20 and was even constrained in a mixing model to be between 13 and 14, which is exactly in the range obtained here. Our data however does not allow confirming or refining the C/N endmember values of “heathland/forest-type” environment and of autochthonous (in-lake) organic matter from primary production.

### 3.3. Uranium transport to the lake

Although U concentrations in the stream slightly decrease along the flow path, a concomitant increase in the proportion of U borne by suspended particles ( $> 0.2 \mu\text{m}$ ) is observed (Figure VI-6). As in our previous study (Lefebvre et al., in prep), we could not precisely determine the waters DOC content and thus cannot confirm the nature of U-bearing particles. However, considering that U predominantly accumulated on organic particles in the wetland soils (Lefebvre et al., in prep), it is plausible that U-bearing suspended particles in the streams and in the lake are organic. This likely indicates that U is exported from the watershed soils through physical erosion of U-bearing organic matter. This interpretation is further attested by the observation of a significant correlation between terrigenous OM and U fluxes to the lake sediments over the last 7000 years (Lefebvre et al., 2021b). However, one should keep in mind that in such a scenario, the U export from soils to the lake through erosion dominantly occurs during flood events. Low-flow periods such as that at the time of sampling most likely account for a minute fraction of the U export budget. Anyway, observations on the U-involving processes occurring at the time of sampling in the streams and in the lake can still be drawn with the available data. In particular, the lake water is expected to be buffered and less subject to short-term variations than stream water.

When reaching the lake at point ES2, the eastern stream is readily diluted with U concentrations divided by three, as observed in 2019 (Lefebvre et al., in prep). The U concentration in the lake appears to be rather homogenous around 2.5-3  $\mu\text{g/L}$ , on the shore (point ES2 and point LAC-E1 in Lefebvre et al. (in prep)) and along the water column at the center of the lake (Figure VI-6). However, a significant U increase is observed in the deepest sample (23 meters, shortly above the sediment) that is linked to a higher U fraction borne by suspended particles (29 % of total U). We exclude a sampling bias such as resuspension of the sediment by the Niskin bottle which would likely have resulted in a much higher amount of particulate U, as the upper sediment contains  $\sim 350 \mu\text{g/g}$  U (Lefebvre et al., 2021a). The increasing U concentrations in deep lake waters is attributed to diffusion of U from the underlying U-rich sediments (e.g., Rolison et al., 2017).

Overall, on its path from the source rock to the lake, U is first under dissolved forms, then partially scavenged into the soils and further exported with organic particles and colloids through soil erosion down to the lake. In low-flow periods, a major proportion of U is still dissolved in the streams and in the lake, but we suppose that U fluxes are much higher during flood events, in particulate and colloidal forms.

The dominance of dissolved U proportions during low-flow periods is further attested by the comparison of ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios between the wetland soils (from cores C1 and C2) and the wetland inlet (SCE1) and outlet water (ES1). The soils are depleted in  $^{234}\text{U}$  (although still above secular equilibrium) compared to both inlet and outlet waters (Figure VI-5). Moreover, the outlet water ES1 has a higher ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ratio at  $1.155 \pm 0.005$ . As discussed in Lefebvre et al. (in prep), this observation is attributed to preferential leaching of  $^{234}\text{U}$  from the wetland soils because of alpha recoil effects, either through direct  $^{234}\text{Th}$  recoil in pore water or through damaging of the U binding site. Such a phenomenon may explain both the high ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ratio in the outlet water and the lower ratios in the soils that are progressively depleted in  $^{234}\text{U}$ .

However, the analyzed U-rich soils at the location of cores C1 and C2 (Lefebvre et al., in prep) are likely not a source of particulate U to the lake as they are not subject to significant physical erosion. Particulate U – exported to the lake through erosion – is expected to originate from surface soils in the wetland and in the watershed in general. In such surficial soils, U should have been scavenged more recently than in the soil cores and thus should be less affected by preferential leaching of  $^{234}\text{U}$ . In general, the wetland soils are probably very heterogeneous both in terms of U concentrations and of U residence time (and consequently ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ratios), as attested by the variability of measured U contents (Figure VI-3 and *Supplementary Dataset*). This observation likely explains that the average ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratio of Lake Nègre sediments at  $1.142 \pm 0.007$  (Lefebvre et al., 2021b) is higher than the ratio measured in wetland soil cores (around 1.11).

On the other hand, the importance of flood events in the sedimentary U budget is highlighted by the discrepancy between the stream and lake waters  $\delta^{238}\text{U}$  signatures and that of the recently deposited sediments which is  $\sim 0.2\%$  lower and more comparable to the wetland soils  $\delta^{238}\text{U}$  (Figure VI-5). Two hypotheses may explain such a fractionation. First, U could accumulate in the sediments through diffusion at the sediment-water interface and sorption to sedimentary OM (not by reductive precipitation, excluded in light of the sediment  $\delta^{238}\text{U}$  value that should be much higher in this case (Andersen et al., 2014; Rolison et al., 2017; Brüske et al., 2020)). Second, the analyzed lake water could be non-representative of the global U inputs to the sediments; this would be the case if most U was supplied as particle-bound U during floods. The first hypothesis is expected to be unlikely as the lake U concentrations may not be able to account for such high sedimentary U. For example, U accumulation in the euxinic Black Sea sediments that are very favorable to U scavenging leads to U concentrations generally  $< 20 \mu\text{g/g}$  with a seawater U of  $1.5\text{-}2 \mu\text{g/L}$  (e.g., Rolison et al., 2017). In comparison, reaching  $350 \mu\text{g/g}$  of sedimentary U from an oxic water column at  $2.5\text{-}3 \mu\text{g/L}$  in Lake Nègre appears highly improbable. The second hypothesis is much more plausible considering the discussion above. In this scenario, most uranium in the lake water column at the time of sampling would not be directly linked to (i.e., precursor of) sedimentary U. The observed lake water U concentrations would thus result from a balance between dissolved U

inputs from streams, dilution by rainwater and potential desorption from U-bearing settling particles. The latter phenomenon is plausible considering the change in the water physico-chemical conditions (notably pH, rising from acidic to circumneutral values in the wetland to 8.2 in the lake (Lefebvre et al., in prep)), and is compatible with the measured  $\delta^{238}\text{U}$ , with dissolved U isotopically heavier than particulate – i.e., sedimentary – U (Figure VI-5).

Another argument indicates potential uranium desorption from settling organic particles in the lake water column. Although not fully representative of the entire watershed, the U/TOC ratios of the watershed soils and sediments (median value of 8.4 mgU/g<sub>TOC</sub>, see section 3.2.3) are above the U/TOC ratio measured in the lake sediments over the last 7000 years ( $5.8 \pm 1.2$  mgU/g<sub>TOC</sub>) (Lefebvre et al., 2021b). In the same line, U concentrations in the lake sediments are way below that of most wetland soils despite comparable TOC contents. These observations may putatively imply a partial U loss from organic particles before reaching the sediments.

### **3.4. Uranium export from the lake water**

As a consequence of the discussions above, two main processes of U export from the lake water occur simultaneously, which respective importance in terms of U fluxes cannot be determined with the available data: U accumulation in the lake sediments and U export through the lake outlet.

As stated above, uranium accumulation in Lake Nègre sediments is controlled by the settlement of U-rich organic particles originating from erosion of the U-scavenging watershed soils. This is supported by the U solid-state speciation in the upper lake sediments, where U was shown to be in noncrystalline forms and bound to light elements (organic carbon and silicium, potentially from diatoms) (Lefebvre et al., 2021a). This accumulation process has been occurring for 7000 years, with a potentially different mechanism prior to 7000 years before present (Lefebvre et al., 2021b). Characterization of the sedimentary organic matter indicated that terrigenous OM (in opposition to autochthonous OM) was responsible for U inputs to the lake over this period (Lefebvre et al., 2021b), in line with the interpretations of the present study. Anecdotally, the U speciation was shown to transform upon diagenesis in the lake sediments, forming U-Si polymers in less than 700 years, with a local structure resembling that of coffinite  $\text{USiO}_4$  (Lefebvre et al., 2021a).

Uranium export through the lake outlet is attested by the measurement of U concentrations in the outlet stream ( $2.3 \pm 0.1$  µg/L (Lefebvre et al., 2021a, in prep)) only slightly inferior to that of the lake. This unsurprising observation is confirmed by a high U concentration of 828 µg/g measured in surface sediments collected in the outlet stream ~400 m downstream of the lake (Figure VI-3).

## 4. CONCLUSIONS

In the present study, we characterized a variety of U-rich reservoirs in the Lake Nègre watershed in order to establish an overview of the U cycle in this system, in the light of our previous publications detailing U accumulation and evolution in the lake sediments and the wetland soils. In summary, the main processes controlling the uranium cycle in the Lake Nègre watershed can be described as shown in [Figure VI-8](#), from source (1) to sinks (3 and 6/6'):

- 1) Uranium originates from the leaching of U-rich fracture rocks by ground- and meteoric waters; these U sources may have formed by ancient hydrothermal and/or recent supergene processes;
- 2) Dissolved U is transported by streams, mainly on the east side of the Lake Nègre watershed;
- 3) In the watershed meadows and in wetland ZH1 right upstream of Lake Nègre, dissolved U (in U(VI) forms) is scavenged through complexation by soil organic matter, and partly reduced to U(IV); high accumulations of several thousand  $\mu\text{g/g}$  U in noncrystalline forms are recorded especially in the wetland;
- 4) While a little U proportion is continuously supplied to the lake in dissolved forms, most of the U supply to the lake comes from the physical erosion of soil U-rich organic particles;
- 5) Most of these U-rich particles then sink down to the lake sediments; 5') a fraction of U might be desorbed from organic particles, resulting in additional dissolved U;
- 6) In the sediments, organic-bound noncrystalline U progressively evolves to form U-Si polymers; 6') Dissolved U is exported through the lake outlet stream.

A major result of this study is that U mobility in the Lake Nègre watershed is controlled by organic matter, through complexation and further export by particulate and colloidal transport. In particular, redox processes seem to have a minor impact on U accumulation in the watershed soils and in the lake sediments, in contrast to many other systems.



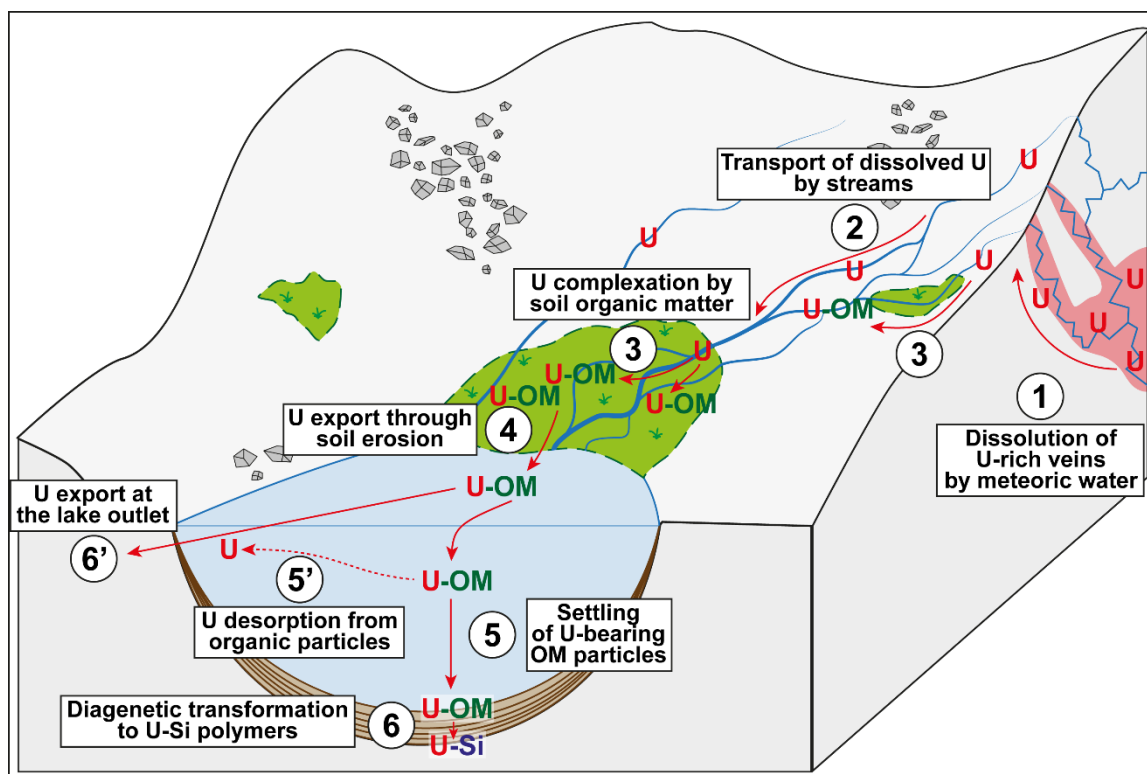


Figure VI-8 – Simplified conceptual model of the U cycle in the Lake Nègre watershed, from source (1) to sinks (3 and 6/6'). Uranium paths are represented in red. "U" indicates dissolved U, "U-OM" uranium bound to organic matter, "U-Si" uranium-silica polymers in aged sediments.

## Acknowledgements

The authors are grateful to Mathilde Zebracki, Pascale Blanchart, Didier Jézéquel, Fériel Skouri-Panet and Jean-Louis Reyss for their help in field sampling, Cyrielle Jardin, Lucas Nouveau, Gilles Alcalde and Imène Estève for their help in laboratory analyses. This study was realized with the approval of the Director of the Parc National du Mercantour. We greatly acknowledge the Parc National and Marie-France Leccia for enabling access to and sampling in the Lake Nègre watershed. This study was supported by IRSN through collaborative research program n° LS 20942, and by the Programme National EC2CO-BIOHEFECT/ECODYN (PUMA). Parts of this work were supported by IPGP multidisciplinary program PARI and by Paris-IdF Region SESAME Grant no. 12015908. This study contributes to the IdEx Université de Paris ANR-18-IDEX-0001. This is PATERSON, the IRSN's mass spectrometry platform, contribution no. XX.

*Supporting Information for*

# The uranium cycle in a mountainous lake watershed (Lake Nègre, Southern Alps, France)

Pierre Lefebvre<sup>\*:a</sup>, Arnaud Mangeret<sup>b</sup>, Alkiviadis Gourgiotis<sup>b</sup>, Pascale Louvat<sup>c</sup>, Pierre Le Pape<sup>a</sup>,  
Pierre Sabatier<sup>d</sup>, Olivier Diez<sup>b</sup>, Charlotte Cazala<sup>b</sup>, Jérôme Gaillardet<sup>c</sup>, Guillaume Morin<sup>a</sup>

- a. Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590  
CNRS-Sorbonne Université-MNHN-IRD, Paris, France*
- b. Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN), PSE-ENV SEDRE, Fontenay-aux-Roses,  
France*
- c. Université de Paris-Institut de Physique du Globe de Paris-CNRS, UMR 7154, Paris, France*
- d. Université Grenoble Alpes-Université Savoie Mont Blanc-CNRS-EDYTEM, UMR 5204, Le  
Bourget-Du-Lac, France*

*To be submitted*

**Photographs of samples from the Lake Nègre watershed**

**Surface sediments and soils**

NEG18-ZH1-SS1/2/3 (stream and pond sediments in wetland ZH1 – September 2018)



NEG18-ZH3/3b-SS1 (sediments in then-dry ponds – 09/2018)



NEG18-ZH4-SS1 and COL-T1 (soils in the watershed heights – 09/2018)





NEG19- SCE1-SS1 (stream sediment at SCE1 point – 09/2019)



NEG20-ZH1 « Sédiment sortie ES2 » (surface sediment on the north lake platform at point ES2, detrital sand mixed with organic particles)



NEG20-ZH5-1/2/3 (surface sediment core in then-dry wetland ZH5 – 09/2020)



NEG20-FS9 (soil at the base of a radioactive rock – 09/2020)



**Fe oxides on radioactive rock samples (09/2020)**

NEG20-F8A/F10 FeOx





**“Vegetal” samples (09/2019)**

NEG19-SCE1-MOUSSE  
(Moss at SCE1 point)



NEG19-PI2-ALGUES  
(Algae floating in the PI2 pond)



Biofilm in ZH1 (other specimen, photo 2021)  
(green biofilm in the picture center)



NEG20-F4A-lichen (lichen on a radioactive rock – 09/2020)



**Survey of radioactive rock fractures and faults (09/2020)**

Granite fracture  
440 nSv/h,  $\beta$  75 cps,  $\alpha < 1$  cps



Granite fracture  
620 nSv/h,  $\beta$  70 cps,  $\alpha$  2.7 cps



Lamprophyre dyke  
200 nSv/h,  $\beta$  40 cps,  $\alpha$  0 cps



**Additional Data**

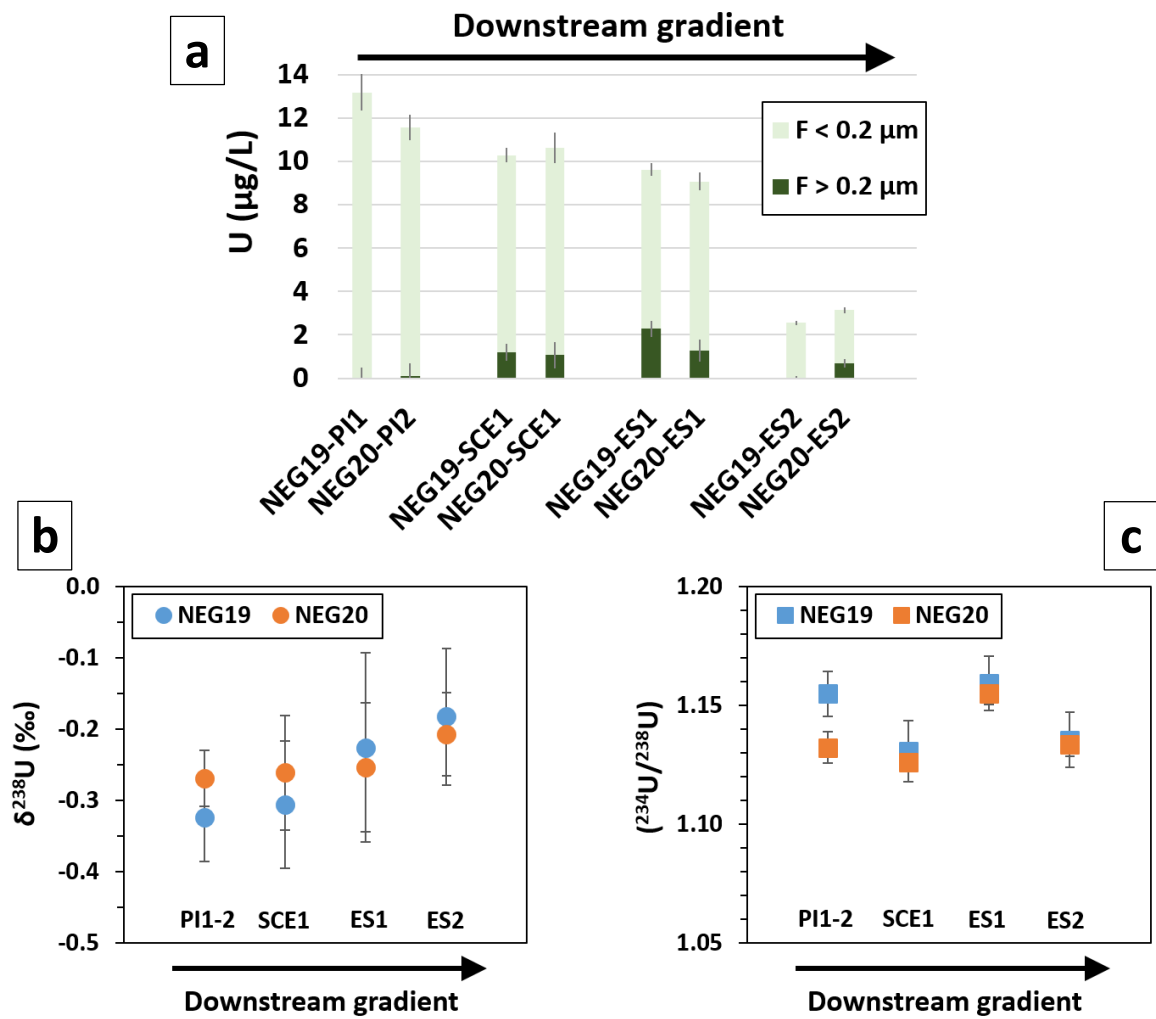


Figure VI-S1 – Comparison of U repartition in size fractions and U isotopic ratios of water samples from the eastern stream, collected in September 2019 (NEG19) and 2020 (NEG20). (a) Uranium repartition in particulate (> 0.2 µm) and colloidal and dissolved (< 0.2 µm) fractions; (b) δ<sup>238</sup>U isotopic signatures and (c) (²³⁴U/²³⁸U) activity ratios. In (b) and (c), waters sampled in 2019 and in 2020 are represented in blue and orange respectively.

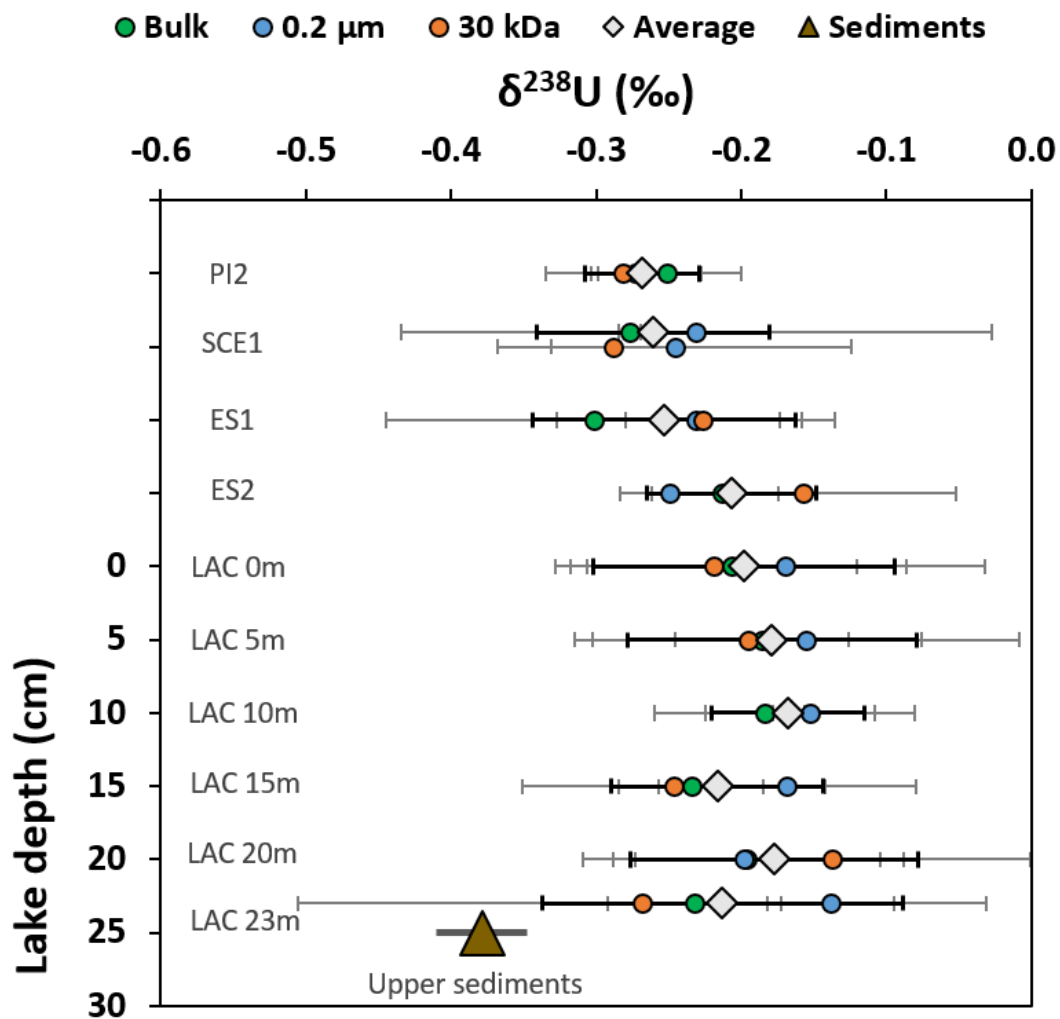


Figure VI-S2 –  $\delta^{238}\text{U}$  isotopic ratios of bulk (green circles), 0.2  $\mu\text{m}$ - (blue circles) and 30 kDa-filtered (orange circles) waters samples from the eastern stream and from the lake water column. The bulk sample and an additional 0.2  $\mu\text{m}$ -filtered aliquot at point SCE1 were taken one day apart from the 30 kDa- and the other 0.2  $\mu\text{m}$ -filtered sample (four measurements). The average  $\delta^{238}\text{U}$  value of all 3-4 samples (displayed in Figure VI-5, main text) are represented by grey diamonds. The isotopic signature of the lake upper sediments is shown for comparison (brown triangle). Error bars represent 2SD uncertainties.



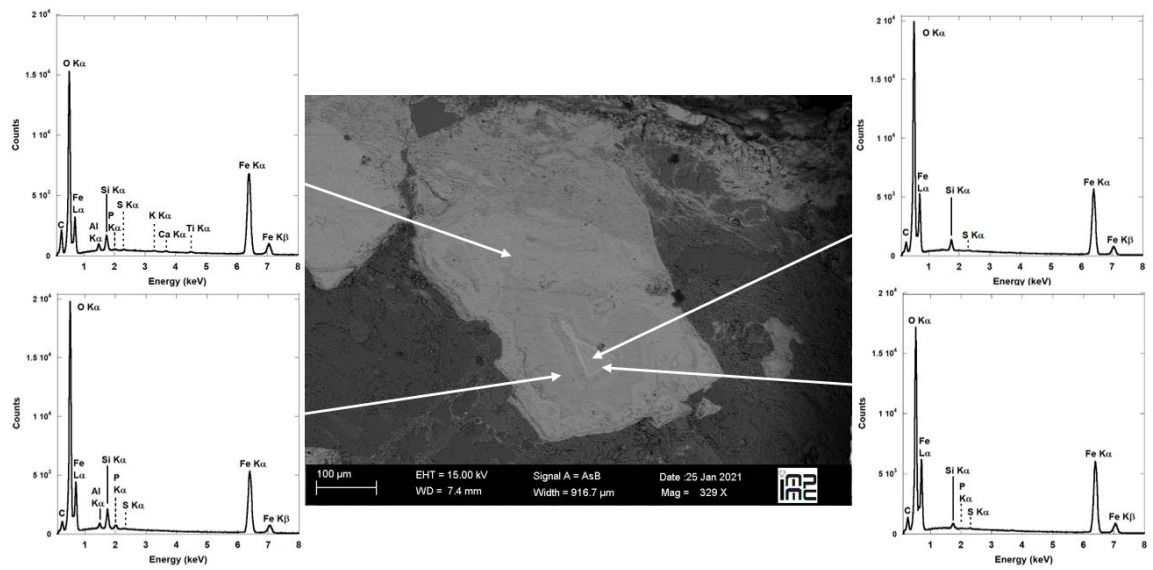


Figure VI-S3 – SEM micrograph of a zoned Fe oxide from a radioactive fracture rock, with four EDX spectra acquired at different points along the zonation gradient. The measurement of trace S even in the grain core suggests that it may be a former pyrite grain oxidized by supergene or hydrothermal fluids. More trace elements are detected in the outer layers, likely indicating further alteration by fluids.

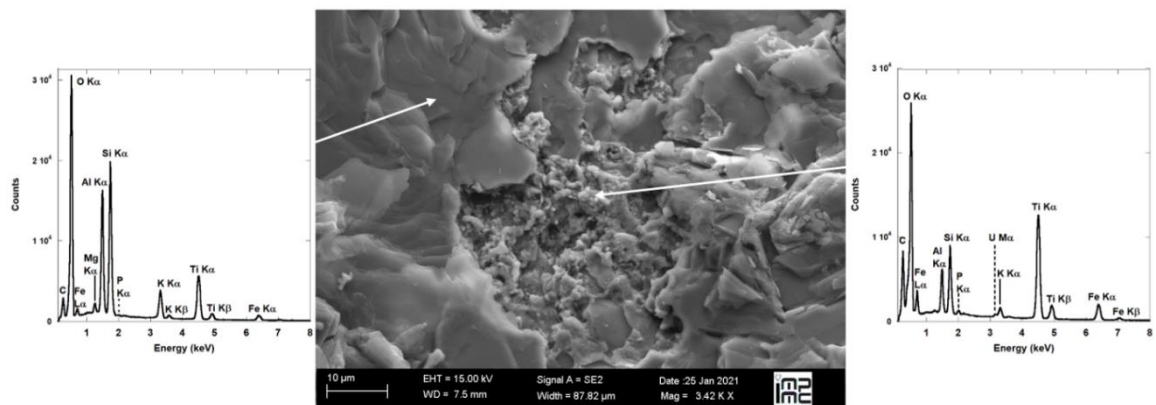


Figure VI-S4 – SEM micrograph of a trace U-containing concretion on a Ti-rich aluminosilicate surface (likely biotite considering the chemical composition and the layered structure). EDX spectra were acquired on the mineral pristine surface (left) and on the concretion (right), where signal from the underlying mineral dominates.

## Supplementary Dataset

### **Sample description**

#### **Fe oxide deposit (FeOx)**

NEG20-F8A	Fe oxide deposit scratched from a radioactive fracture rock (620 nSv/h)
NEG20-F8B	Fe oxide deposit scratched from a radioactive fracture rock (620 nSv/h)
NEG20-F10	Fe oxide deposit scratched from a radioactive fracture rock (950 nSv/h)

#### **"Vegetal": moss, lichen, algae, biofilm (downstream gradient)**

NEG20-F4A-Lichen	Light green lichen scratched from a radioactive fracture rock (440 nSv/h)
NEG19-PI2-ALGUES	Floating algae in the PI2 pond
NEG19-SCE1-MOUSSE	Moss at SCE1 point in the eastern creek
NEG19-Biofilm source ZH1	Green biofilm/moss in the eastern creek upstream wetland ZH1
NEG19-Biofilm sortie ZH1	Green biofilm/moss in the eastern creek downstream wetland ZH1

#### **Surface soil/sediment (downstream gradient)**

NEG18-COL-SS1	Granitic sand (poorly developed soil) upstream in the watershed - Pas du Préfous
NEG20-F10M	Brown soil and moss in a radioactive fracture
NEG20-F9M	Very brown soil at the base of a radioactive fracture
NEG18-ZH4-SS1	Brown soil in a meadow (5 cm deep)
NEG18-ZH3b-SS1	Brown sediment in a then-dry pond
NEG18-ZH3-SS1	Light brown sediment in a then-dry pond
NEG18-ZH2-SS1	Light brown sediment in the western creek at the outlet of wetland ZH2
NEG20-ZH5-1	Soil core in then-dry wetland ZH5 - bottom of the core
NEG20-ZH5-2	Soil core in then-dry wetland ZH5 - middle of the core
NEG20-ZH5-3	Soil core in then-dry wetland ZH5 - top of the core
NEG19-SCE1-SS1	Light brown sediment in the eastern creek at point SCE1
NEG18-ZH1-SS1	Light brown sediment in a pond of wetland ZH1
NEG18-ZH1-SS2	Light brown sediment in a pond of wetland ZH1
NEG18-ZH1-SS3	Light brown sediment in a creek of wetland ZH1
NEG20-ZH1-sed sortie ES2	Sand mixed with brown-green organic particles on the shallow lake platform at the outlet of ZH1
NEG19-EXU1-SS1	Brown sediment in the lake outlet stream, 400 m downstream of the lake
NEG19-LACBIS-SED1	Beige-orange sediment from a small lake in the watershed east of Lake Nègre watershed
NEG19-LACBIS-SED2	Very brown sediment from a small lake in the watershed east of Lake Nègre watershed

Gamma spectrometry		SD = standard deviation										RSD = relative standard deviation										U concentration <sup>238</sup> U (µg/g) 2SD	
		Activities (Bq/kg)		<sup>238</sup> Th		SD		<sup>226</sup> Ra ( <sup>214</sup> Pb + <sup>214</sup> Bi)		SD		<sup>137</sup> Cs		SD		<sup>232</sup> Th ( <sup>228</sup> Th)		SD		<sup>40</sup> K			
FeOx samples	<sup>238</sup> U ( <sup>234</sup> Th)	SD	<sup>238</sup> Th	SD	<sup>226</sup> Ra ( <sup>214</sup> Pb + <sup>214</sup> Bi)	SD	<sup>210</sup> Pb	SD	<sup>137</sup> Cs	SD	<sup>232</sup> Th ( <sup>228</sup> Th)	SD	<sup>40</sup> K	SD	<sup>232</sup> Th ( <sup>228</sup> Th)	SD	<sup>40</sup> K	SD	<sup>238</sup> U (µg/g)	2SD			
NEG20-F8A	13871	390	20731	3113	12398	117	9341	381	<57	-	-	1663.0	315.0	63	1115	63	1115	63	1115	63			
NEG20-F8B	2416	231	7113	2080	2440	59	1820	256	<49	36.0	36.0	1035.0	24.0	37	194	37	194	37	194	37			
NEG20-F10	2007	235	9255	2304	5155	80	4305	298	<51	332	36.0	<525		38	161	38	161	38	161	38			
<b>Soil/sediment samples</b>																							
NEG18-COL-SS1	99	8	<128		137	2	156	8	18	1	90	4	1170	24	8	1	8	1	8	1			
NEG20-F9M	167	7	86	49	104	2	555	9	205	2	78	3	864	16	13	1	13	1	13	1			
NEG18-ZH4-SS1	97	9	64	75	134	3	83	9	9	1	66	5	901	26	8	1	8	1	8	1			
NEG18-ZH3b-SS1	581	12	91	87	219	3	831	17	564	5	69	5	835	24	47	2	47	2	47	2			
NEG18-ZH2-SS1	216	19	260	162	98	2	953	70	915	5	92	1	1408	25	17	3	17	3	17	3			
NEG20-ZH5-1	1476	16	135	74	177	2	371	11	210	2	59	4	1210	22	119	3	119	3	119	3			
NEG20-ZH5-2	2113	13	300	101	216	3	537	15	266	3	81	5	1182	27	170	2	170	2	170	2			
NEG20-ZH5-3	1288	17	281	80	219	3	624	14	227	3	90	5	1191	24	104	3	104	3	104	3			
NEG19-SCE1-SS1	9751	62	315	218	554	6	17084	80	360	5	110	6	815	30	784	10	784	10	784	10			
NEG18-ZH1-SS2	14694	97	805	396	134	3	1420	169	33	2	64	2	1390	36	1181	16	1181	16	1181	16			
NEG18-ZH1-SS3	6683	30	381	95	172	2	1034	16	98	2	68	5	750	17	537	5	537	5	537	5			
NEG20-ZH1-seed sortie ES2	2563	38	<400		179	5	1782	36	134	4	118	12	810	33	206	6	206	6	206	6			
NEG19-EXU1-SS1	10304	39	282	129	341	3	4917	30	950	5	160	7	597	16	828	6	828	6	828	6			
NEG19-LACBIS-SED1	2702	22	231	86	250	3	238	11	3	1	52	5	695	18	217	4	217	4	217	4			
NEG19-LACBIS-SED2	1777	28	30	116	148	4	1672	28	376	5	55	7	344	20	143	5	143	5	143	5			
<b>Raw activity ratios</b>																							
FeOx samples	<sup>226</sup> Ra/ <sup>238</sup> U	2SD	<sup>230</sup> Th/ <sup>232</sup> Th	2SD	<sup>230</sup> Th/ <sup>232</sup> Th	2SD	<sup>230</sup> Th/ <sup>232</sup> Th	2SD	<sup>232</sup> Th/ <sup>238</sup> U	2SD	F(U <sub>detrital</sub> ) (%)	2SD	Authigenic activity ratios-corrected from detrital components ( <sup>226</sup> Ra/ <sup>238</sup> U)auth 2SD										
NEG20-F8A	0.89	0.07	1.5	0.5					21.2	6.4	1.2	1.0	1.01	0.25	2.97	2.32	2.97	2.32	2.97	2.32			
NEG20-F8B	1.01	0.24	2.9	2.3	198	138			1.9	0.9	14	13	2.82	0.98	5.19	4.20	5.19	4.20	5.19	4.20			
NEG20-F10	2.57	0.68	4.6	3.4	28	20																	
<b>Soil/sediment samples</b>																							
NEG18-COL-SS1	1.38	0.26			3	4			0.3	0.1	76	58	2.59	7.06	0.21	1.11	0.21	1.11	0.21	1.11			
NEG20-F9M	0.62	0.08	0.5	0.6	13	13			0.7	0.1	39	26	0.38	0.53	0.21	3.89	0.21	3.89	0.21	3.89			
NEG18-ZH4-SS1	1.38	0.32	0.7	1.7	6	4			0.5	0.2	57	48	1.88	2.71	0.21	3.89	0.21	3.89	0.21	3.89			
NEG18-ZH3b-SS1	0.38	0.03	0.2	0.3	2	3			2.7	0.5	10	7	0.31	0.10	0.06	0.35	0.06	0.35	0.06	0.35			
NEG18-ZH2-SS1	0.45	0.10	1.2	1.7	1	3			0.7	0.1	36	25	0.15	0.36	1.32	2.87	1.32	2.87	1.32	2.87			
NEG20-ZH5-1	0.12	0.01	0.1	0.1	1	2			7.9	1.2	3	2	0.09	0.03	0.06	0.11	0.06	0.11	0.06	0.11			
NEG20-ZH5-2	0.10	0.00	0.1	0.1	4	4			8.2	1.1	3	2	0.07	0.02	0.11	0.10	0.11	0.10	0.11	0.10			
NEG20-ZH5-3	0.17	0.01	0.2	0.1	1	4			4.5	0.6	6	4	0.12	0.04	0.17	0.15	0.17	0.15	0.17	0.15			
NEG19-SCE1-SS1	0.06	0.00	0.0	0.0	2	2			28.0	3.4	0.9	0.6	0.05	0.01	0.02	0.05	0.02	0.05	0.02	0.05			
NEG18-ZH1-SS2	0.01	0.00	0.1	0.1	3	4			72.5	5.5	0.4	0.2	0.01	0.00	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05			
NEG18-ZH1-SS3	0.03	0.00	0.1	0.0					31.0	4.8	0.8	0.6	0.02	0.01	0.05	0.03	0.05	0.03	0.05	0.03			
NEG20-ZH1-seed sortie ES2	0.07	0.01			2	3			6.9	1.6	4	3	0.03	0.03	0.01	0.03	0.03	0.01	0.03	0.01			
NEG19-EXU1-SS1	0.03	0.00	0.0	0.0	4	3			20.3	1.9	1.3	0.8	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.03			
NEG19-LACBIS-SED1	0.09	0.00	0.1	0.1	1	1			16.4	3.4	2	1	0.08	0.01	0.07	0.07	0.08	0.01	0.07	0.07			
NEG19-LACBIS-SED2	0.08	0.01	0.0	0.1	1	1			10.2	2.9	3	2	0.06	0.02	-0.01	0.14	-0.01	0.14	-0.01	0.14			

**Uranium contents and isotopic ratios measured by (MC-)ICP-MS**

Fe oxide deposit (FeOx)	U (µg/g)	2SD	$\delta^{238}\text{U}$ (‰)	2SD	( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ )	2SD
NEG20-F8A	726	28	-0.30	0.07	1.171	0.007
NEG20-F10	136	5	-0.21	0.10	1.130	0.005

"Vegetal"	U (µg/g dry weight)	2SD	$\delta^{238}\text{U}$ (‰)	2SD	( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ )	2SD
NEG20-F4A-Lichen	5.2	0.2				
NEG19-PI2-ALGUES	75	3	-0.44	0.25	1.128	0.006
NEG19-SCE1-MOUSSE	1795	68	-0.32	0.05	1.124	0.005
NEG19-Biofilm source ZH1	511	19	-0.29	0.11	1.105	0.004
NEG19-Biofilm sortie ZH1	141	5				

**Organic matter characterization**

	RSD %N	RSD %C	RSD %S	RSD C/N	
	3.0%	0.9%	1.2%	3.9%	
Soil/sediment samples	%N	%C	%S	C/N	U/TOC (mg <sub>U</sub> /g <sub>TOC</sub> )
NEG18-COL-SS1	0.1	1.8	0.01	17.8	0.4
NEG20-F10M	0.9	10.2	0.11	13.6	
NEG20-F9M	0.1	1.3	0.01	14.6	1.0
NEG18-ZH4-SS1	0.3	3.5	0.03	16.1	0.2
NEG18-ZH3b-SS1	0.7	7.9	0.09	13.7	0.6
NEG18-ZH3-SS1	0.3	4.5	0.06	15.1	
NEG20-ZH5-1	0.0	0.4	0.00	12.0	32
NEG20-ZH5-2	0.1	0.8	0.01	12.8	20
NEG20-ZH5-3	0.1	0.5	0.01	11.6	20
NEG19-SCE1-SS1	0.9	8.8	0.12	11.0	8.9
NEG18-ZH1-SS1	1.1	11.0	0.15	11.6	
NEG18-ZH1-SS2	0.4	5.6	0.06	14.7	21
NEG18-ZH1-SS3	0.9	11.3	0.11	14.8	4.8
NEG19-EXU1-SS1	1.1	12.0	0.14	13.0	6.9
NEG19-LACBIS-SED1	0.4	2.7	0.06	7.9	8.0
NEG19-LACBIS-SED2	1.2	24.2	0.16	23.1	0.6
"Vegetal"					
NEG19-PI2-ALGUES	2.2	22.0	0.10	11.5	0.3
NEG19-SCE1-MOUSSE	1.5	17.6	0.18	13.9	10
NEG19-Biofilm source ZH1	2.1	32.4	0.21	17.9	1.6

Water samples (bulk and filtered) from the eastern creek (PI2, SCE1, ES1), the lake inlet (ES2) and the lake water column (LAC-0 to 23 m)

Eastern stream spring		U (µg/L)	2SD (µg/L)	Fraction	U (µg/L)	% of total U	2SD (%)	$\delta^{238}\text{U}$ (‰)	2SD	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	2SD
NEG20-PI2	Fraction										
Bulk	11.6	0.6	F > 0.2 µm	0.1	1	0	-0.25	0.05	1.132	0.012	
0.2 µm	11.4	0.6	100 kDa < F < 0.2 µm	0.8	7	8	-0.27	0.03	1.132	0.003	
100 kDa	10.7	0.7	30 kDa < F < 100 kDa	0.9	8	8					
30 kDa after 100 kDa	9.8	0.6	30 kDa < F < 0.2 µm	0.7	6	7					
30 kDa after 0.2 µm	10.7	0.6	F < 30 kDa (af. 100 kDa)	9.8	85	9	-0.28	0.05	1.133	0.006	
			F < 30 kDa (af. 0.2 µm)	10.7	93	10					
Wetland eastern inlet stream											
NEG20-SCE1											
Bulk bis	11.1	0.6	F > 0.2 µm	1.5	14	2	-0.28	0.01	1.126	0.004	
0.2 µm	10.0	0.5					-0.25	0.12	1.127	0.004	
0.2 µm bis	9.1	0.5					-0.23	0.20	1.126	0.006	
Average 0.2 µm	9.6	0.7									
100 kDa	8.8	0.5	100 kDa < F < 0.2 µm	1.2	11	7					
30 kDa after 100 kDa	8.6	0.4	30 kDa < F < 100 kDa	0.3	3	6					
30 kDa after 0.2 µm	9.7	0.5	30 kDa < F < 0.2 µm	0.3	3	7					
			F < 30 kDa (af. 100 kDa)	8.6	77	8	-0.29	0.04	1.126	0.006	
			F < 30 kDa (af. 0.2 µm)	9.7	87	10					
Wetland eastern outlet stream											
NEG20-ES1											
Bulk	9.1	0.5	F > 0.2 µm	1.3	14	2	-0.30	0.14	1.153	0.005	
0.2 µm	7.8	0.4	100 kDa < F < 0.2 µm	0.6	7	7	-0.23	0.10	1.156	0.006	
100 kDa	7.2	0.5	30 kDa < F < 100 kDa	0.2	2	7					
30 kDa after 100 kDa	7.0	0.4	30 kDa < F < 0.2 µm	0.3	4	7					
30 kDa after 0.2 µm	7.5	0.4	F < 30 kDa (af. 100 kDa)	7.0	77	8	-0.23	0.05	1.156	0.005	
			F < 30 kDa (af. 0.2 µm)	7.5	82	9					
Lake inlet water 20 m from ES1											
NEG20-ES2											
Bulk	3.1	0.2	F > 0.2 µm	0.7	22	2	-0.21	0.04	1.135	0.004	
0.2 µm	2.5	0.1	100 kDa < F < 0.2 µm	0.3	10	6	-0.25	0.03	1.136	0.001	
100 kDa	2.1	0.1	30 kDa < F < 100 kDa	0.1	3	5					
30 kDa after 100 kDa	2.0	0.1	30 kDa < F < 0.2 µm	0.2	8	6					
30 kDa after 0.2 µm	2.2	0.1	F < 30 kDa (af. 100 kDa)	2.0	64	7	-0.16	0.10	1.130	0.009	
			F < 30 kDa (af. 0.2 µm)	2.2	70	8					

Lake water column	U ( $\mu\text{g/L}$ )	2SD ( $\mu\text{g/L}$ )	Fraction	U ( $\mu\text{g/L}$ )	% of total U	2SD (%)	$\delta^{238}\text{U}$ (‰)	2SD	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	2SD
<b>NEG20-LAC-0 m</b>										
Bulk	0.1	2.5	F > 0.2 $\mu\text{m}$	0.2	7	1	-0.21	0.12	1.134	0.004
0.2 $\mu\text{m}$	0.1	2.4	30 kDa < F < 0.2 $\mu\text{m}$	0.2	8	8	-0.17	0.14	1.131	0.007
30 kDa after 0.2 $\mu\text{m}$	0.1	2.2	F < 30 kDa (af. 0.2 $\mu\text{m}$ )	2.2	85	9	-0.22	0.10	1.133	0.005
<b>NEG20-LAC-5 m</b>										
Bulk	0.1	2.6	F > 0.2 $\mu\text{m}$	0.2	9	1	-0.19	0.06	1.135	0.005
0.2 $\mu\text{m}$	0.1	2.4	100 kDa < F < 0.2 $\mu\text{m}$	0.3	11	8	-0.15	0.15	1.128	0.008
100 kDa	0.1	2.1	30 kDa < F < 100 kDa	0.4	14	7				
30 kDa after 100 kDa	0.1	1.7	30 kDa < F < 0.2 $\mu\text{m}$	0.2	9	7				
30 kDa after 0.2 $\mu\text{m}$	0.1	2.1	F < 30 kDa (af. 100 kDa)	1.7	66	6	-0.20	0.12	1.134	0.007
			F < 30 kDa (af. 0.2 $\mu\text{m}$ )	2.1	82	9				
<b>NEG20-LAC-10 m</b>										
Bulk	0.1	2.5	F > 0.2 $\mu\text{m}$	0.1	6	1	-0.18	0.08	1.133	0.003
0.2 $\mu\text{m}$	0.1	2.3	30 kDa < F < 0.2 $\mu\text{m}$	0.1	4	8	-0.15	0.07	1.133	0.013
30 kDa after 0.2 $\mu\text{m}$	0.1	2.2	F < 30 kDa (af. 0.2 $\mu\text{m}$ )	2.2	90	10	-0.17	0.01	1.130	0.003
<b>NEG20-LAC-15 m</b>										
Bulk	0.1	2.5	F > 0.2 $\mu\text{m}$	0.2	10	1	-0.23	0.05	1.127	0.008
0.2 $\mu\text{m}$	0.1	2.2	100 kDa < F < 0.2 $\mu\text{m}$	0.3	14	7	-0.17	0.09	1.130	0.004
100 kDa	0.1	1.9	30 kDa < F < 100 kDa	0.0	1	5				
30 kDa after 100 kDa	0.1	1.8	30 kDa < F < 0.2 $\mu\text{m}$	0.1	6	8				
30 kDa after 0.2 $\mu\text{m}$	0.1	2.1	F < 30 kDa (af. 100 kDa)	1.8	75	8				
			F < 30 kDa (af. 0.2 $\mu\text{m}$ )	2.1	85	11	-0.25	0.10	1.132	0.016
<b>NEG20-LAC-20 m</b>										
Bulk	0.1	2.4	F > 0.2 $\mu\text{m}$	0.4	17	2				
0.2 $\mu\text{m}$	0.1	2.0	30 kDa < F < 0.2 $\mu\text{m}$	0.3	13	7	-0.20	0.09	1.131	0.009
30 kDa after 0.2 $\mu\text{m}$	0.1	1.7	F < 30 kDa (af. 0.2 $\mu\text{m}$ )	1.7	71	8	-0.20	0.11	1.133	0.007
<b>NEG20-LAC-23 m</b>										
Bulk	0.2	3.1	F > 0.2 $\mu\text{m}$	0.9	29	3				
0.2 $\mu\text{m}$	0.1	2.2	100 kDa < F < 0.2 $\mu\text{m}$	0.4	13	6	-0.23	0.06	1.131	0.003
100 kDa	0.1	1.8	30 kDa < F < 100 kDa	0.2	5	4	-0.14	0.04	1.126	0.008
30 kDa after 100 kDa	0.1	1.6	30 kDa < F < 0.2 $\mu\text{m}$	0.2	6	6				
30 kDa after 0.2 $\mu\text{m}$	0.1	2.0	F < 30 kDa (af. 100 kDa)	1.6	53	5				
			F < 30 kDa (af. 0.2 $\mu\text{m}$ )	2.0	66	8	-0.27	0.24	1.135	0.014

**Average U isotope ratios**

Sample	$\delta^{238}\text{U}$ (‰)	2SD	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	2SD	n=
NEG20-PI2	-0.27	0.04	1.132	0.007	11
NEG20-SCE1	-0.26	0.08	1.126	0.003	15
NEG20-ES1	-0.25	0.09	1.155	0.005	11
NEG20-ES2	-0.21	0.06	1.134	0.005	10
NEG20-LAC-0 m	-0.20	0.10	1.132	0.005	11
NEG20-LAC-5 m	-0.18	0.10	1.133	0.006	12
NEG20-LAC-10 m	-0.17	0.05	1.132	0.007	10
NEG20-LAC-15 m	-0.22	0.07	1.130	0.009	11
NEG20-LAC-20 m	-0.18	0.10	1.131	0.009	12
NEG20-LAC-23 m	-0.21	0.12	1.131	0.008	11

**Dissolved Inorganic (DIC) and Organic Carbon (DOC)**

Sample	DIC (mg/L)	2SD	DOC (mg/L)	2SD
NEG20-PI2 bulk	2.50	0.15	0.42	0.16
NEG20-SCE1 bulk	2.84	0.12	0.09	0.14
NEG20-ES1 bulk	3.51	0.14	0.31	0.16
NEG20-ES2 bulk	1.59	0.09	0.92	0.11
NEG20-LAC-0 m bulk	1.75	0.11	0.77	0.14
NEG20-LAC-5 m bulk	1.77	0.10	0.77	0.17
NEG20-LAC-10 m bulk	1.79	0.12	0.67	0.14
NEG20-LAC-15 m bulk	1.84	0.13	0.76	0.23
NEG20-LAC-20 m bulk	2.09	0.10	1.06	0.13
NEG20-LAC-23 m bulk	2.76	0.11	1.09	0.19

**Physico-chemical parameters**

Sample	Dissolved O <sub>2</sub> (mg/L)	$\sigma$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	T (°C)	Eh (mV)	pH (at 25 °C)
NEG20-PI2	8.05	33.6	33.6	9.2	243
NEG20-SCE1	6.59	98.2	98.2	15	203
NEG20-ES1	7.32	49.7	49.7	11.2	240
NEG20-ES2	6.19	19.6	19.6	13.2	235
NEG20-LAC-0 m	6.66	41.9	41.9	17	188
NEG20-LAC-5 m	5.66	28.9	28.9	17	223
NEG20-LAC-10 m	5.48	25.3	25.3	17.7	182
NEG20-LAC-15 m	5.8	24.3	24.3	20	209
NEG20-LAC-20 m	5.26	21.9	21.9	21.5	231
NEG20-LAC-23 m	3.91	24.3	24.3	20.5	245



*Dissolved cations (average of all filtered samples)*

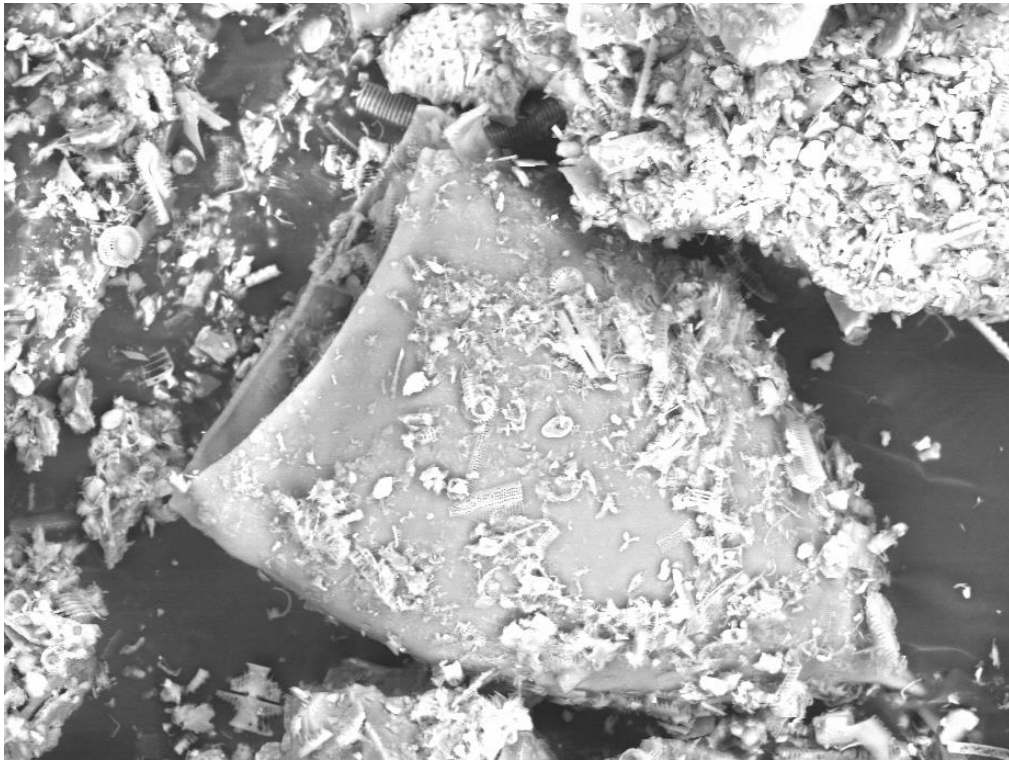
Sample	Na (mg/L)	2SD	K (mg/L)	2SD	Ca (mg/L)	2SD	Mg (mg/L)	2SD	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	2SD	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	2SD	Br <sup>-</sup> (mg/L)	2SD
NEG20-PI2	0.70	0.01	0.16	0.01	6.29	0.18	0.15	0.01	0.12	0.0021	0.0002			
NEG20-SCE1	0.69	0.03	0.15	0.01	6.11	0.15	0.15	0.01	0.12	0.0015	0.0001			
NEG20-SCE1 bis	0.68	0.01	0.15	0.01	6.09	0.09	0.14	0.01	0.12	0.0018	0.0001			
NEG20-ES1	0.75	0.03	0.15	0.01	6.60	0.12	0.17	0.01	0.08	0.0016	0.0001			
NEG20-ES2	0.44	0.01	0.12	0.01	3.28	0.05	0.12	0.01	0.08	0.0003	0.0001			
NEG20-LAC-0 m	0.41	0.01	0.11	0.01	3.39	0.06	0.12	0.01	0.08	0.0004	0.0001			
NEG20-LAC-5 m	0.40	0.01	0.11	0.01	3.20	0.06	0.12	0.01	0.08	0.0003	0.0001			
NEG20-LAC-10 m	0.40	0.03	0.11	0.01	3.34	0.07	0.12	0.01	0.08	0.0003	0.0001			
NEG20-LAC-15 m	0.40	0.01	0.11	0.01	3.15	0.07	0.12	0.01	0.08	0.0003	0.0001			
NEG20-LAC-20 m	0.39	0.01	0.12	0.01	3.38	0.06	0.13	0.01	0.08	0.0003	0.0001			
NEG20-LAC-23 m	0.38	0.01	0.12	0.01	3.55	0.12	0.14	0.01	0.08	0.0011	0.0001			

*Dissolved anions (average of 0.2 µm- and 30 kDa-filtered samples)*

Sample	F <sup>-</sup> (mg/L)	2SD	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	2SD	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	2SD	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	2SD	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	2SD	Br <sup>-</sup> (mg/L)	2SD
NEG20-PI2	0.47	0.03	0.20	0.01	1.22	0.09	1.52	0.12	0.12	0.0021	0.0002	
NEG20-SCE1	0.47	0.03	0.18	0.01	1.12	0.07	1.49	0.12	0.12	0.0015	0.0001	
NEG20-ES1	0.36	0.03	0.17	0.01	0.87	0.06	1.61	0.12	0.12	0.0018	0.0001	
NEG20-ES2	0.17	0.01	0.21	0.02	0.29	0.04	0.87	0.08	0.08	0.0016	0.0001	
NEG20-LAC-0 m	0.17	0.01	0.16	0.01	0.31	0.04	0.86	0.08	0.08	0.0003	0.0001	
NEG20-LAC-5 m	0.17	0.01	0.15	0.01	0.37	0.04	0.84	0.08	0.08	0.0003	0.0001	
NEG20-LAC-10 m	0.17	0.01	0.15	0.01	0.34	0.04	0.86	0.08	0.08	0.0004	0.0001	
NEG20-LAC-15 m	0.16	0.01	0.17	0.01	0.31	0.04	0.83	0.08	0.08	0.0003	0.0001	
NEG20-LAC-20 m	0.16	0.01	0.18	0.01	0.33	0.04	0.84	0.08	0.08	0.0003	0.0001	
NEG20-LAC-23 m	0.16	0.01	0.18	0.01	0.27	0.04	0.83	0.08	0.08	0.0011	0.0001	

## Chapitre VII

### Perspectives – Caractérisation de structures biologiques accumulatrices d'uranium



*Page précédente : Micrographie MEB, mode AsB, Mag x551*

## **Chapitre VII - Perspectives – Caractérisation de structures biologiques accumulatrices d'uranium**

A l'occasion d'observations microscopiques (au MEB en mode AsB – électrons rétrodiffusés) d'échantillons de sols de la zone humide ZH1 à la recherche de minéraux porteurs d'uranium, en mars 2021, des structures originales ont été remarquées. Ces enveloppes organiques en forme de « coquilles » de quelques dizaines à centaines de microns contrastent curieusement avec le fond constitué de résine (Figure VII-1), alors qu'un composé organique devrait apparaître sombre compte-tenu de sa faible densité. L'analyse par spectroscopie EDX des parois de ces structures révèle alors de fortes teneurs en U, qui expliquent le contraste de densité et soulèvent de nombreuses questions : de quels organismes s'agit-il ? Comment l'uranium s'accumule-t-il dans ces structures, par sorption ou par bio-accumulation ? Quel est la proportion de U qui y est incorporée ? Quelle est l'importance de ce processus dans l'accumulation de U dans les sols de la zone humide ?

Cette découverte ayant eu lieu dans les derniers mois de la thèse, plusieurs questions restent toujours en suspens et sont en cours d'investigation. Une première série d'observations et d'analyses est présentée ici, ainsi que les expériences prévues pour les compléter.

### **VII - A. Observations microscopiques pour l'identification des structures**

De nombreuses heures de microscopie électronique ont été exploitées pour documenter autant que possible la morphologie et la composition des structures organiques riches en U. Une première limite est vite apparue : le traitement des échantillons de sols, prévu pour des analyses géochimiques et minéralogiques, n'était pas adapté à la préservation de structures biologiques. En particulier, le séchage sous vide et le broyage quasi-systématiques ont détruit les cellules et fortement abîmé les organismes et autres composés organiques. Aucune structure tout à fait intacte n'a ainsi pu être observée, mais il a été décidé de documenter du mieux possible les structures, même abîmées, avant de pouvoir retourner sur le terrain pour de nouveaux prélèvements adaptés aux observations biologiques. La dernière mission de terrain au lac Nègre en septembre 2021, organisée en ce sens, a été trop tardive pour réaliser les expériences nécessaires avant d'écrire le présent manuscrit.

Les premières observations en microscopie électronique ont été effectuées sur des échantillons préparés de façon classique, c'est-à-dire broyés puis inclus dans une résine Epoxy et polis. Toutes les structures observées de cette façon apparaissent donc en coupe ou en fragments (Figure VII-1). Par la suite, l'échantillon C1 18-20 cm, non broyé mais séché sous vide, a été déposé directement sur du scotch carbone puis métallisé au C. Bien que des structures en meilleur état aient été

observées, aucune enveloppe vraiment entière et surtout intacte n'a pu être trouvée (Figure VII-2). On suspecte alors le séchage sous vide d'avoir tout détruit.

Par chance, quelques échantillons séchés à l'étuve à 30 °C et non broyés ont été retrouvés à l'IRSN. Un tel séchage n'est toujours pas adapté aux observations biologiques mais détériore moins les échantillons que le séchage sous vide. Ces échantillons destinés à la spectrométrie gamma sont issus des carottes C1 et C2 mais également de la carotte C1b, une carotte prélevée à l'emplacement de C1 mais « ratée » car pleine d'eau et donc plus en place, qui avait néanmoins été conservée. Cependant, ces échantillons n'ont pas été broyés justement car ils proviennent de l'extrémité inférieure des carottes et contiennent peu de U (donc n'étaient pas prioritaires en spectrométrie gamma). Les observations MEB réalisées sur ces échantillons révéleront effectivement très peu de structures uranifères mais permettront tout de même d'en trouver quelques-unes quasiment intactes (Figure VII-3).

Les nombreuses observations sur différents échantillons ont permis de découvrir et analyser une quarantaine de structures clairement identifiables, uniquement dans la carotte C1. Pour rappel (voir le Chapitre V), cette carotte prélevée sous une flaque d'eau stagnante est assez organique (COT < 13 %) et riches en argiles et diatomées. Elle est bien plus riche en U que la carotte C2 (très organique), avec des teneurs pouvant dépasser 5000 µg/g.

L'ensemble des structures documentées montre une certaine diversité de taille et de morphologie (Figures VII-1 à 3). Toutes ont néanmoins un aspect général similaire : il s'agit d'enveloppes semi-rigides, qui peuvent être cassées en plusieurs morceaux nets ou repliées sur elles-mêmes. Les parois sont très lisses, d'une épaisseur moyenne de 1.5 µm (entre 0.5 et 2 µm essentiellement). Dans la grande majorité des cas, il s'agit d'une couche unique, visuellement assez homogène. Néanmoins, on trouve parfois des enveloppes doubles (Figure VII-1c), et il arrive que la paroi semble composée de plusieurs fines couches (Figure VII-2a). On remarque rarement quelques trous ou pores dans la paroi (Figure VII-2d), qui pourraient témoigner d'une bio-érosion (Holcová et al., 2020). Une vingtaine de structures supposément entières ont permis d'estimer les dimensions moyennes de ces objets : la longueur (dimension la plus grande) est comprise entre 50 et 170 µm, pour une moyenne à 110 µm ; la largeur est située entre 15 et 130 µm, avec une moyenne à 65 µm ; le rapport de forme (longueur/largeur) moyen est égal à 2.

L'identification a été facilitée à partir de la découverte de structures quasiment intactes (Figure VII-3). La première hypothèse fut longtemps qu'il s'agissait de thécamoebiens (amibes à thèque), ce qui paraissait cohérent en termes de dimensions et d'aspect général. La consultation d'un spécialiste de ces organismes a toutefois permis d'exclure cette hypothèse, les caractéristiques morphologiques du corps et la proportion de la taille de l'ouverture n'étant pas conformes (E. Armynot du Châtelet, Pers. Comm. 2021). La consultation d'un réseau de paléolimnologues a

alors donné lieu à une identification plus plausible sur la base d'une micrographie en particulier, confirmée par quatre chercheurs différents. Ces structures accumulatrices d'uranium seraient des capsules d'oocytes de vers plats (Plathelminthes, Turbellariés) de l'ordre des rhabdocèles (Rhabdocoela) (Willems et al., 2006). La ressemblance de la micrographie en [Figure VII-3c](#) avec les capsules de l'espèce *Gyratrix hermaphroditus* (Haas, 1996) est en effet assez nette. De plus, la diversité morphologique des capsules d'oocytes des différentes espèces de rhabdocèles est cohérente avec l'ensemble des structures observées (Haas, 1996; Borromei et al., 2010; Gelorini et al., 2011; Holcová et al., 2020). Deux exemples issus de Borromei et al. (2010) ressemblant fortement aux structures de la [Figure VII-3](#) sont montrés pour comparaison en [Figure VII-4](#). Ces capsules, qui se conservent bien dans les sédiments lacustres ou les tourbières et s'apparentent à des palynomorphes non polliniques, ont été utilisés dans quelques études pour reconstruire l'évolution temporelle de l'environnement local (Haas, 1996; Borromei et al., 2010; Gelorini et al., 2011). Ici, dans la mesure où des capsules ont été observées à de nombreuses profondeurs dans la carotte de sol C1 (jusqu'à 25 cm), il est fort probable qu'il s'agisse d'œufs fossiles déposés pour certains il y a plusieurs milliers d'années, à partir de vers vivant dans les eaux de surface recouvrant le sol.

Les rhabdocèles sont des vers plats de petite taille – de l'ordre du millimètre – qui vivent en milieu aquatique (eau douce), soit libres, soit en tant que parasites d'arthropodes et autres animaux. D'un point de vue phylogénétique, l'ordre des Rhabdocoela semble être monophylétique, bien que peu de caractères morphologiques spécifiques ne soient connus (Willems et al., 2006). Ces vers sont souvent hermaphrodites et se reproduisent en fabriquant des œufs, composés de un ou plusieurs oocytes protégés par une paroi rigide à base de polyphénols (De Beauchamp, 1961; Shinn, 1993; Haas, 1996; Monnens et al., 2019).

Cette identification ouvre de nouvelles questions sur le processus d'accumulation d'uranium. L'accumulation a-t-elle lieu à l'intérieur du ver – qui se nourrit de matière organique potentiellement uranifère – ou en dehors après la ponte ? Ce processus d'accumulation est-il biologique ou abiotique ? Il est plausible que le matériau composant ces parois ait une affinité particulièrement grande pour l'uranium, conduisant à une très forte complexation de l'uranium dissous disponible en grandes quantités dans les sols de la zone humide. L'étude de la composition chimique des parois des capsules permet de fournir des premiers éléments de réponse à ces questions.



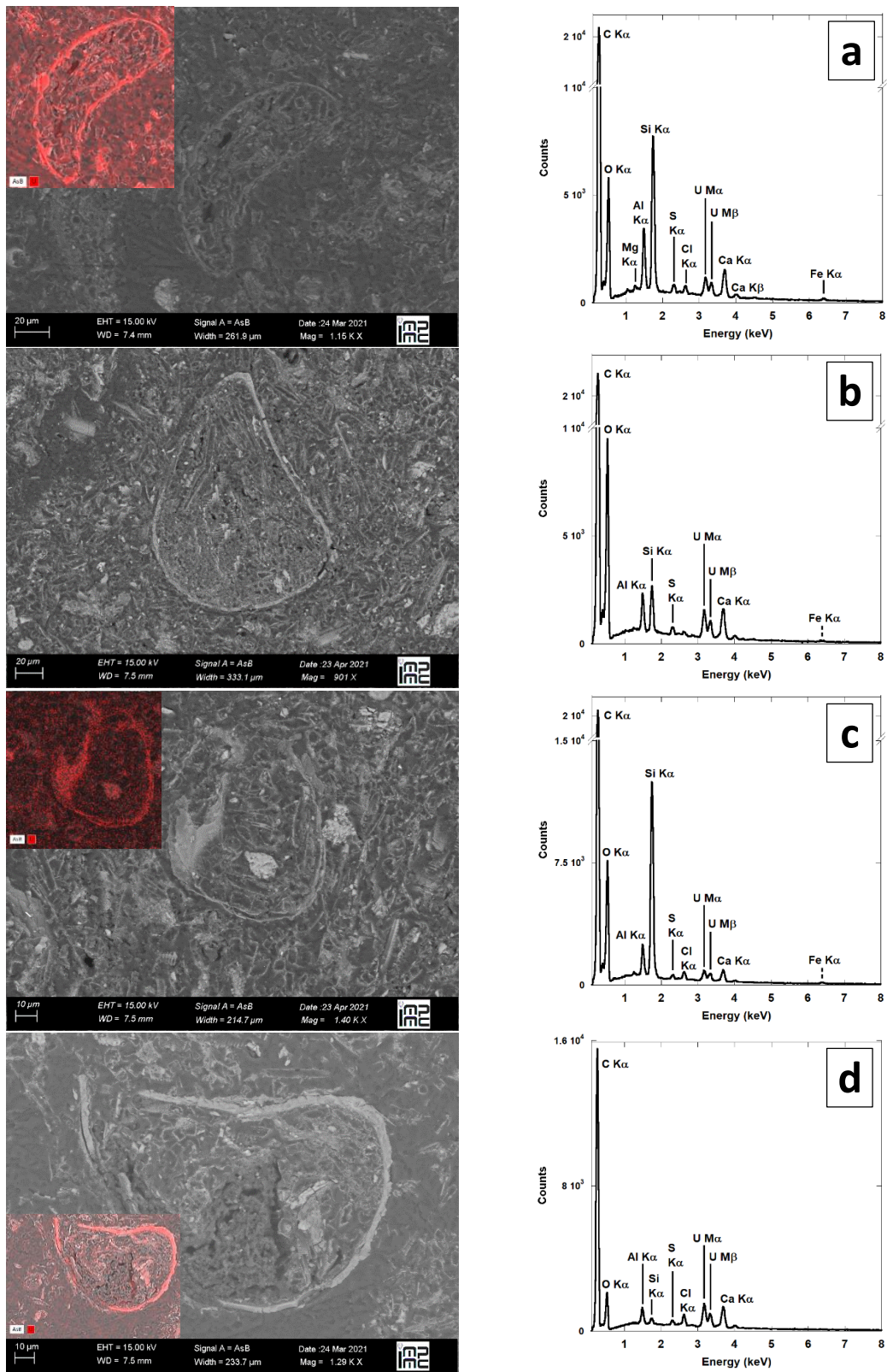


Figure VII-1 – Observations MEB-EDX d’enveloppes accumulatives d’uranium en coupe (micrographies à gauche, spectres EDX correspondants à droite) dans les sols de la zone humide. Echantillons inclus en résine C1 (a) 14-16 cm, (b-c) 18-20 cm et (d) 20-22 cm. Les encarts en (a), (c) et (d) montrent la répartition de U (rouge) en cartographie EDX.



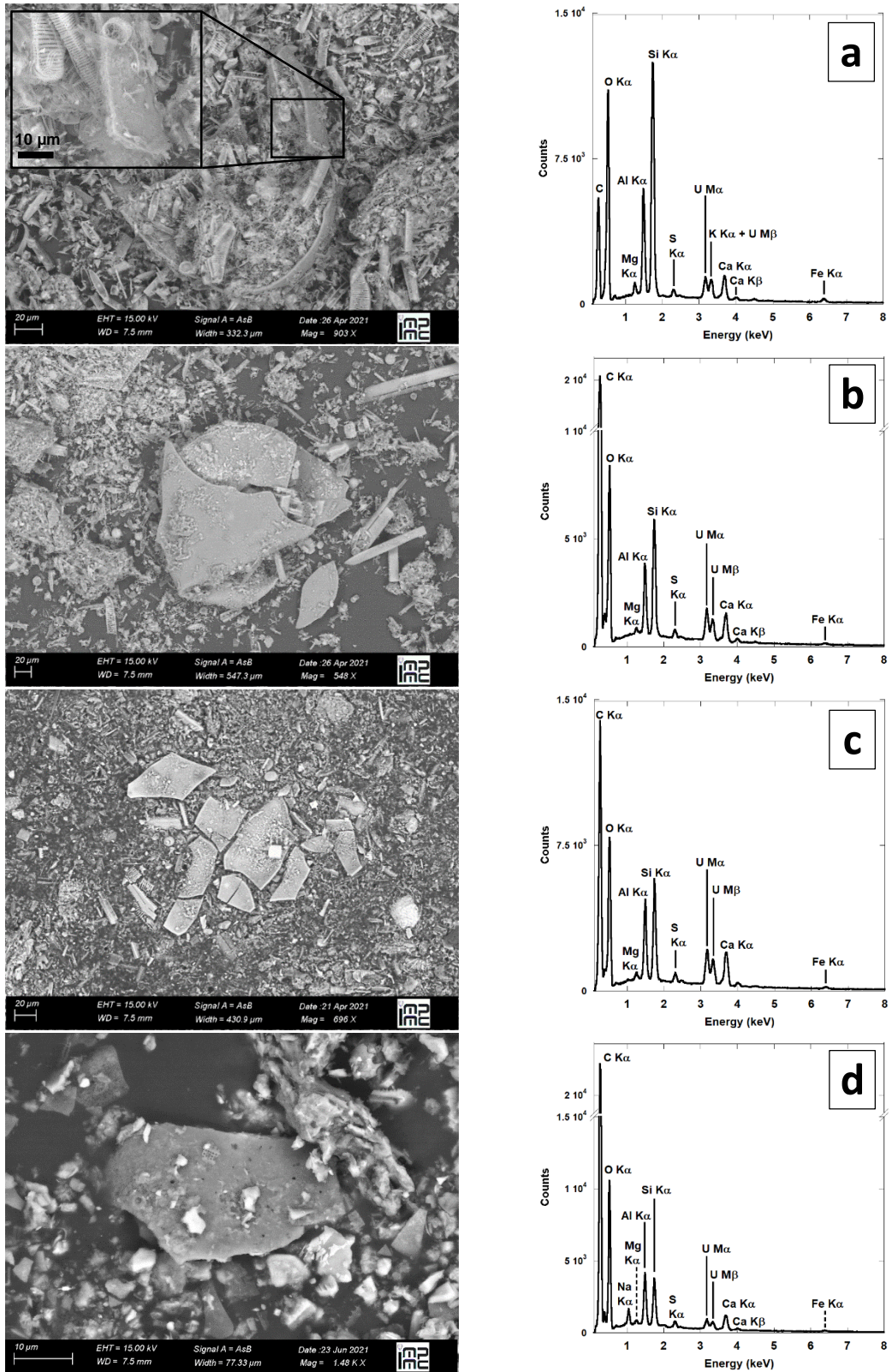


Figure VII-2 – Observations MEB-EDX de fragments d’enveloppes accumulatrices d’uranium (micrographies à gauche, spectres EDX correspondants à droite) dans les sols de la zone humide. Echantillons non broyés déposés sur scotch carbone (a-c) C1 18-20 cm et (d) C1b 15-18 cm.

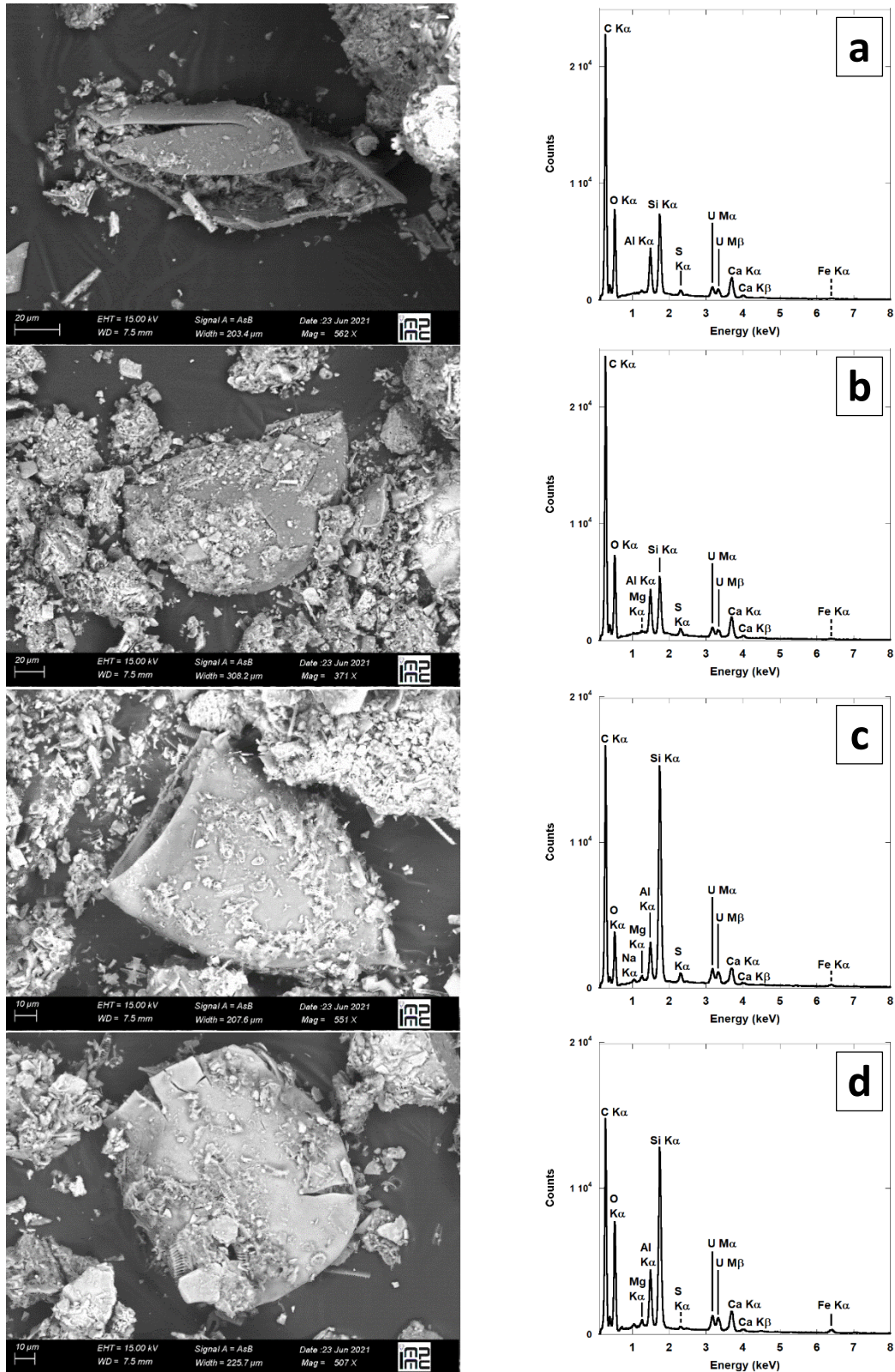


Figure VII-3 – Observations MEB-EDX d’enveloppes accumulatives d’uranium entières (micrographies à gauche, spectres EDX correspondants à droite) dans les sols de la zone humide. Echantillons non-broyés et séchés à l’étuve, déposés sur scotch carbone (a-b) C1b 15-18 cm et (c-d) C1 24-26 cm.



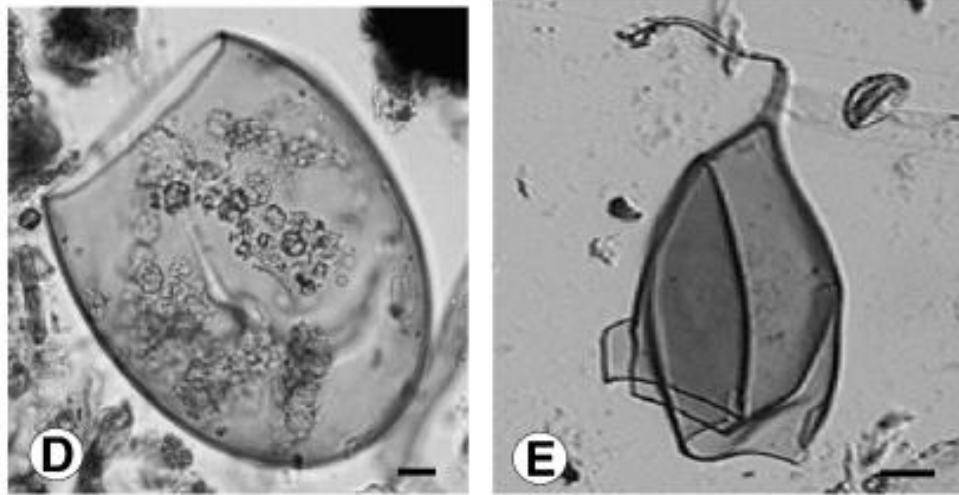


Figure VII-4 – Capsules d’oocytes de *Neorhabdocoela* identifiés dans une carotte de tourbe à Las Cotorras, Argentine (Borromei et al., 2010). Barres d’échelle 20  $\mu\text{m}$ .

## VII - B. Composition chimique des capsules

L’analyse chimique qualitative des parois des oocytes par spectrométrie EDX (Figures VII-1 à 3) révèle qu’elles sont bien organiques car riches en carbone (bien au-delà de la seule contribution de la métallisation au C). On y trouve des quantités très variables d’éléments a priori associés aux grains de minéraux et aux tests de diatomées présents sur, dans et sous les capsules (Si, Al, Mg, Na, K voire Fe) qui sont détectés dans la poire d’interaction analysée en EDX. La détection occasionnelle de chlore (Cl) correspond à la résine. En plus des fortes teneurs en U, elles-mêmes variables, on remarque la présence systématique de Ca et de S.

Afin de préciser la répartition spatiale des éléments et d’obtenir des concentrations quantitatives, des analyses supplémentaires ont été réalisées sur deux capsules à l’aide d’une microsonde électronique (EPMA), le long de profils à haute résolution (pas de 0.5 à 0.6  $\mu\text{m}$ ) ou en différents points des parois (Figure VII-5). On remarque en premier lieu que les teneurs en U peuvent atteindre 3.6 at% (atomique, ou mol%), ce qui est considérable pour une accumulation naturelle. Ces analyses confirment par ailleurs que Si et les autres éléments associés aux minéraux (Al, Mg, Na, K, et Fe en partie) ne sont pas incorporés dans les capsules et proviennent de la matrice environnante. Surtout, il apparaît que U, Ca et S sont très bien corrélés à la fois spatialement (Figures VII-5a et 5b) et en termes de concentrations (Figures VII-5c et d). Les proportions relatives de ces trois éléments semblent toutefois varier d’un oocyte à l’autre, du moins sur les deux structures analysées. Enfin, il semble qu’un peu de Fe soit également incorporé dans les parois. Ces observations sont cohérentes avec l’affinité connue de Ca et Fe pour la matière organique, et pourraient indiquer qu’il s’agit d’un type de MO particulièrement soufrée.

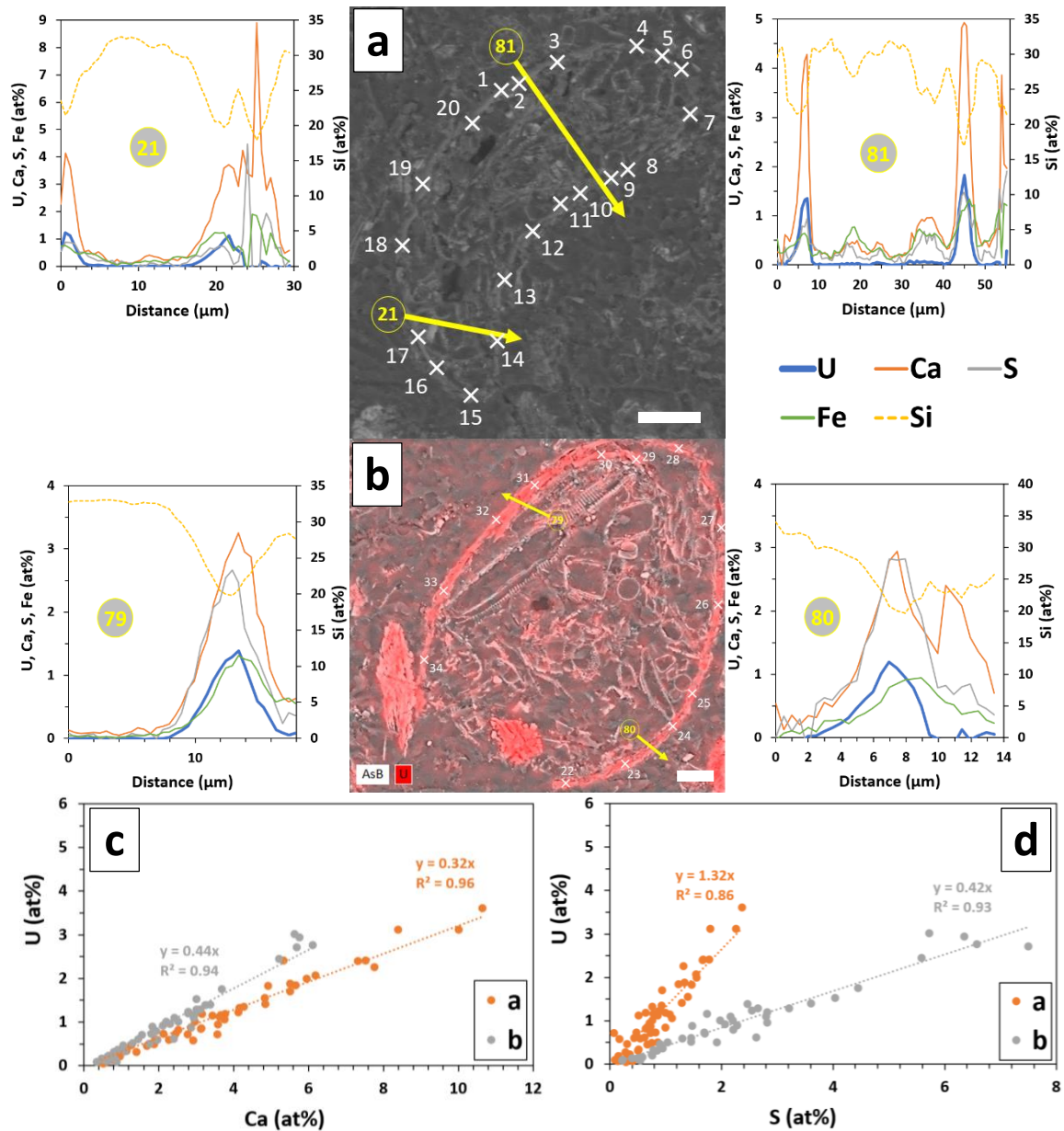


Figure VII-5 – Analyses chimiques quantitatives de deux capsules d’oocytes à la microsonde électronique (EPMA). (a-b) Micrographies des deux capsules (MEB) montrant les points discrets d’analyse et le tracé des profils d’analyses (flèches jaunes) dont les résultats sont présentés de chaque côté. (c-d) Corrélations chimiques U-Ca (c) et U-S (d) pour chacun des points discrets et des profils des capsules a et b.

### VII - C. Etat d’oxydation et mobilité de l’uranium dans les parois des capsules d’oocytes

La compréhension des mécanismes d’accumulation de U dans les parois des capsules d’oocytes de rhabdocèles a nécessité la mise en œuvre d’analyses plus poussées. L’exploitation d’échantillons frais et correctement préservés issus de la mission NEG21 aura pour objectif d’approfondir les résultats préliminaires acquis jusque-là.

## VII - C.1. Etat d'oxydation de l'uranium dans les parois

A l'occasion des analyses en micro-faisceau ( $\mu$ -XRF,  $\mu$ -XAS) de l'échantillon C1 18-20 cm sur la ligne de lumière BM23 de l'ESRF en juin 2021 (voir la [Figure 6](#) du Chapitre V), des objets uranifères évoquant la forme des capsules ont été repérés. Chacun de ces objets a alors été analysé plus amplement en réalisant une cartographie  $\mu$ -XRF à plus haute résolution (pas de 2.5  $\mu$ m) et en acquérant un spectre  $\mu$ -XANES au seuil  $L_3$  de U ([Figures VII-6 et 7](#)). Pour rappel, ces spectres ont été obtenus en sommant une dizaine de spectres acquis en différents points de la structure pour limiter autant que possible le *beam-damage* (photo-réduction) ; l'ensemble de ces spectres et les états d'oxydation de U associés sont déjà inclus sous la description « *U-enveloped object* » dans l'article et les *Supporting Information* du Chapitre V, ainsi que leurs méthodes d'acquisition et de traitement.

Une première observation majeure issue des larges cartographies (2x2 mm) en  $\mu$ -XRF ([Figure 6](#) du Chapitre V) est que les capsules ne semblent représenter qu'une proportion mineure de tout U dans l'échantillon de sol, estimée en ordre de grandeur à quelques pourcents. La grande majorité de l'uranium est complexée par la matière organique du sol et par les restes de végétaux. A l'échelle des capsules d'oocytes, l'analyse des spectres  $\mu$ -XANES montre une grande homogénéité de l'état d'oxydation de U, situé entre  $84 \pm 13$  et  $92 \pm 12$  % de U(VI) ([Figures VII-6 et 7](#)), comme pour l'ensemble des structures analysées de la même façon dans l'étude du Chapitre V. Ce résultat semble indiquer que le redox de U dans les parois des oocytes est dépendant du milieu. Par conséquent, quel que soit le mécanisme de fixation de U sur les parois, celui-ci serait toujours sensible au redox ambiant. Cette interprétation est cohérente avec la nature a priori poreuse d'une paroi organique dans laquelle peuvent pénétrer les agents oxydants et réducteurs dissous.

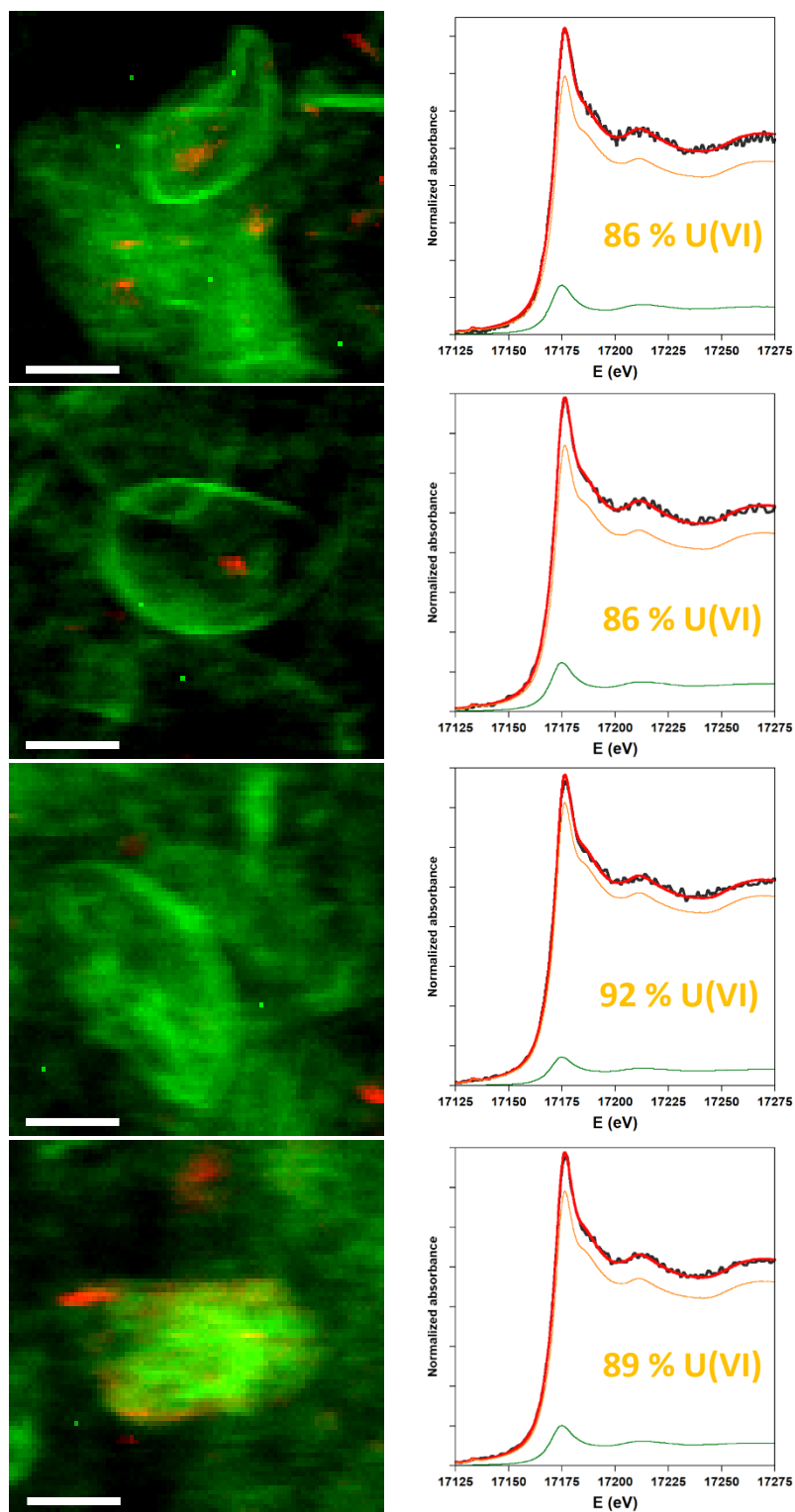


Figure VII-6 – (Gauche) Cartographies en  $\mu$ -XRF de structures assimilées à des capsules d’oocytes de rhabdocèles. L’intensité de fluorescence des raies  $L_{\alpha}$  de U et  $K_{\alpha}$  de Fe est représentée en vert et en rouge respectivement ; barres d’échelle 50  $\mu$ m. (Droite) Fits par combinaison linéaire des spectres  $\mu$ -XANES au seuil  $L_3$  de U acquis sur les parois des capsules. Des spectres d’un sédiment réduit (NEG18 07 184-189 cm) et de complexe tricarbonaté de U(VI) ont été utilisés comme références de U(IV) et U(VI) respectivement. La courbe expérimentale est en noir, le fit en rouge, et les composantes pondérées de U(IV) et U(VI) en vert et orange respectivement.

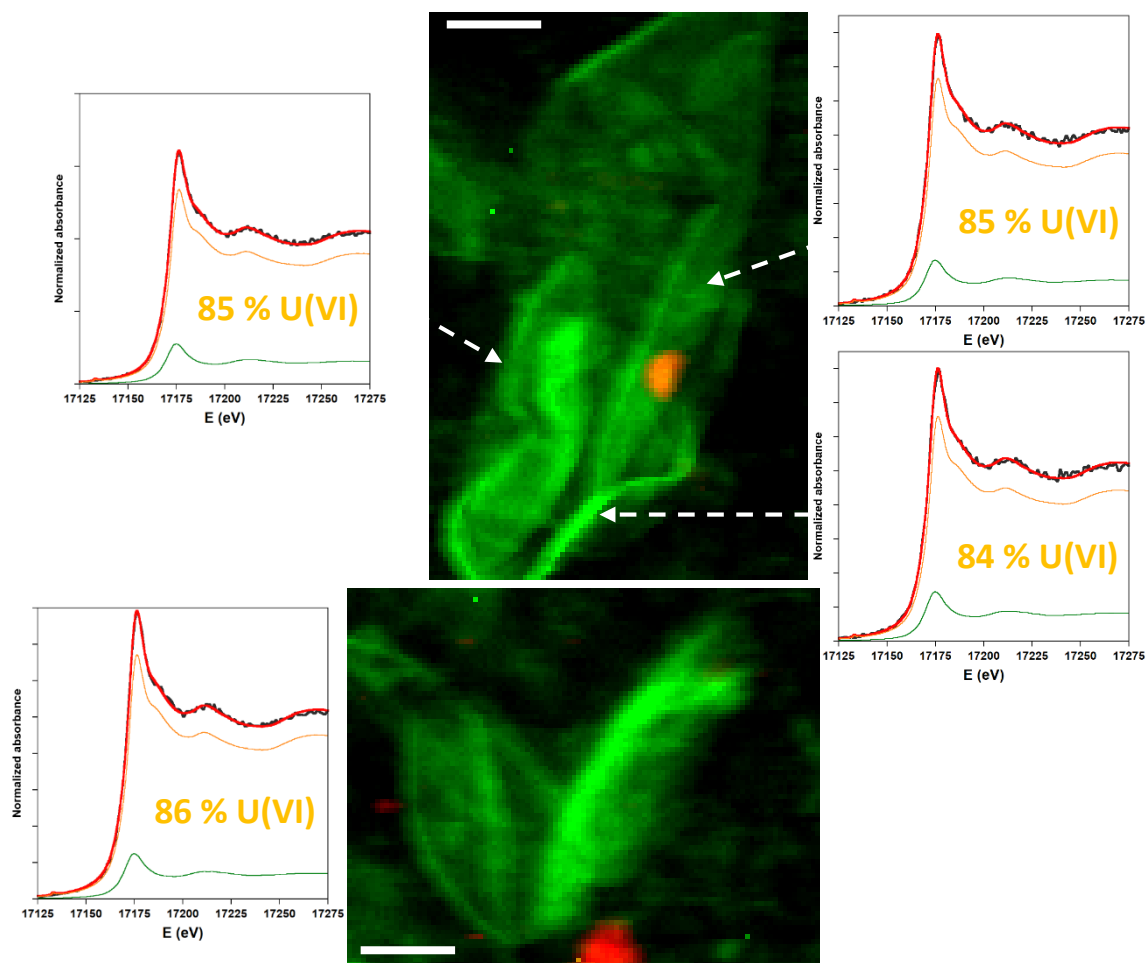


Figure VII-7 – (Centre) Cartographies en  $\mu$ -XRF de structures assimilées à des capsules d'oocytes de rhabdocèles. L'intensité de fluorescence des raies  $L_{\alpha}$  de U et  $K_{\alpha}$  de Fe est représentée en vert et en rouge respectivement ; barres d'échelle 50  $\mu$ m. (Gauche et droite) Fits par combinaison linéaire des spectres  $\mu$ -XANES au seuil  $L_3$  de U acquis sur les parois des capsules. Des spectres d'un sédiment réduit (NEG18 07 184-189 cm) et de complexe tricarbonaté de U(VI) ont été utilisés comme références de U(IV) et U(VI) respectivement. La courbe expérimentale est en noir, le fit en rouge, les composantes pondérées de U(IV) en vert et de U(VI) en orange.



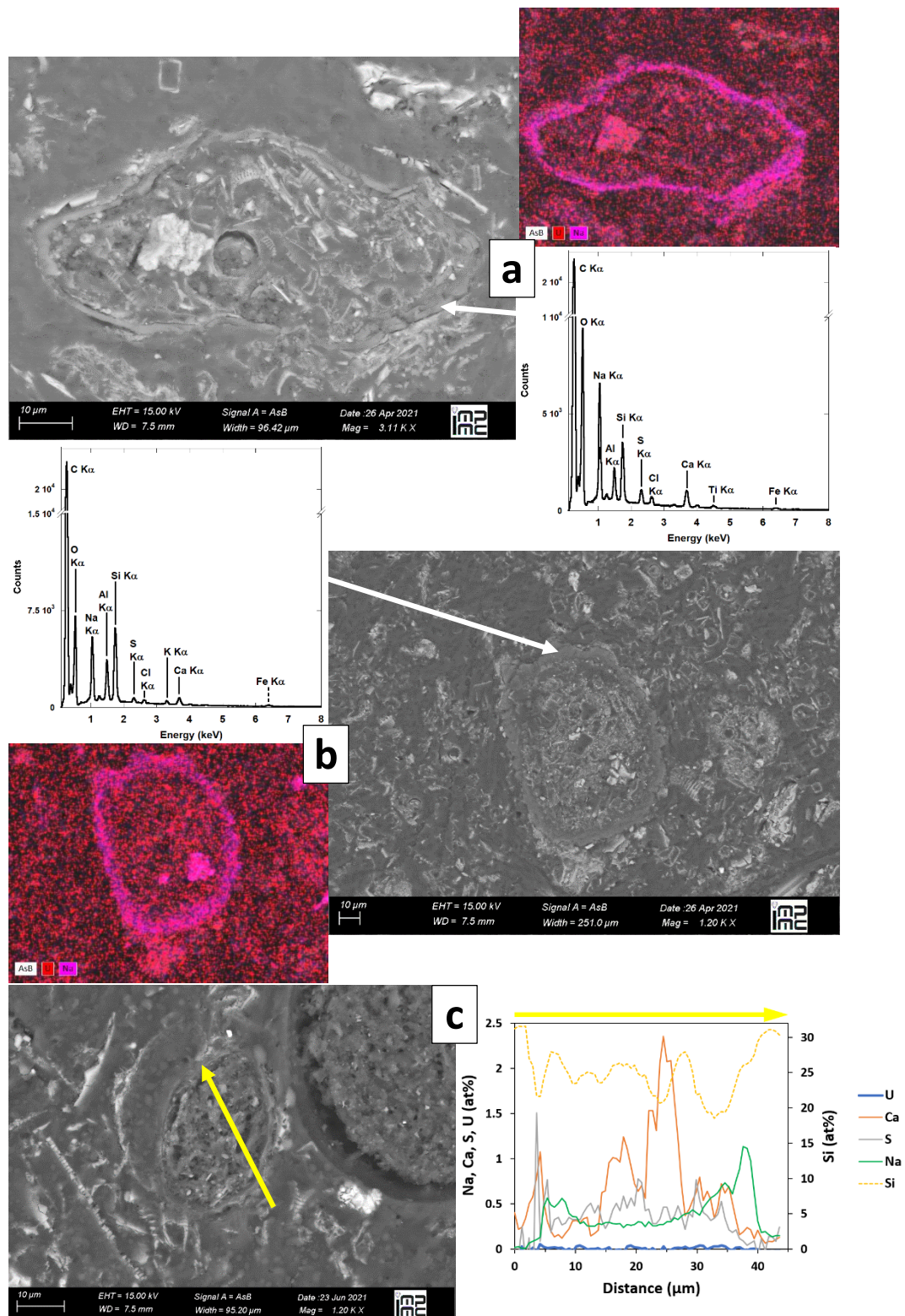


Figure VII-8 – Observations microscopiques et analyses chimiques de l'échantillon de sol de la zone humide C1 20-22 cm après extraction au bicarbonate 1M. (a-b) Micrographies MEB associées au spectre EDX de la paroi de capsule et à une cartographie EDX montrant la répartition de Na (rose) et U (rouge, bruit de fonds car absent). (c) Analyses chimiques quantitatives d'une capsule d'oocytes à la microsonde électronique (EPMA) le long d'un profil (flèche jaune).

### VII - C.2. Effet de l'extraction au bicarbonate 1 M

Il a été montré dans le Chapitre V qu'une large majorité de l'uranium dans les sols de la zone humide était dissous par une solution de bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) à 1 M. L'observation au MEB des résidus de sols après extraction au bicarbonate montre que tout l'uranium a été extrait des capsules (Figure VII-8). On remarque que U et une bonne partie du Ca ont été remplacés dans les parois par Na issu de la solution de  $\text{NaHCO}_3$ . Cette observation indique clairement que l'affinité du composant des parois d'oocytes pour U (et Ca), supposément forte au vu des quantités de U, est inférieure à celle des ions bicarbonate.

### VII - C.3. Capsules pauvres en uranium dans les sédiments lacustres

A la suite de la découverte des capsules d'oocytes dans les sols de la zone humide ZH1, quelques observations supplémentaires au MEB ont été effectuées sur un échantillon de sédiment du lac Nègre (NEG18-07 189-194 cm). En effet, les investigations précédentes sur ces sédiments n'avaient pas permis la moindre observation de minéraux uranifères authigènes, mais il est possible que des structures organiques telles que ces oocytes aient été négligées. De fait, quelques restes de capsules présumées ont été découvert *a posteriori* (Figure VII-9). Ceux-ci ont une morphologie similaire aux capsules de la zone humide et une composition chimique proche, notamment en termes de Ca et S. Néanmoins, on y trouve très peu voire pas d'uranium. Cela semble indiquer une perte en U, soit lors du transport vers les sédiments (dans la colonne d'eau du lac), soit pendant la diagenèse précoce des sédiments. Cette dernière hypothèse est cohérente avec les observations de l'article du Chapitre III (Lefebvre et al., 2021a) qui indiquent une remobilisation locale de U dans les eaux porales, qui s'associe à la silice abondante pour former des polymères. Néanmoins, cette explication impliquerait que les polymères U-Si ont une configuration plus stable que U complexé par la matière organique des parois d'oocytes, ce qui paraît étonnant au premier abord au vu de la forte affinité de ces parois pour U. Le même problème se pose si l'on considère une désorption de U des parois dans la colonne d'eau du lac – compatible avec les rapports isotopiques mesurés (Chapitre VI, Figure 5). Le changement des paramètres physico-chimiques du milieu (notamment le pH) dans la colonne d'eau et dans les sédiments du lac, par rapport aux sols de la zone humide, pourrait toutefois expliquer le processus de désorption constaté ici. De façon générale, cette perte d'uranium indique que la complexation de U par les parois d'oocytes, bien que plus favorable que par d'autres formes de matière organique trouvées dans les sols de la zone humide, n'est pas si forte, comme en atteste également l'extraction au bicarbonate.

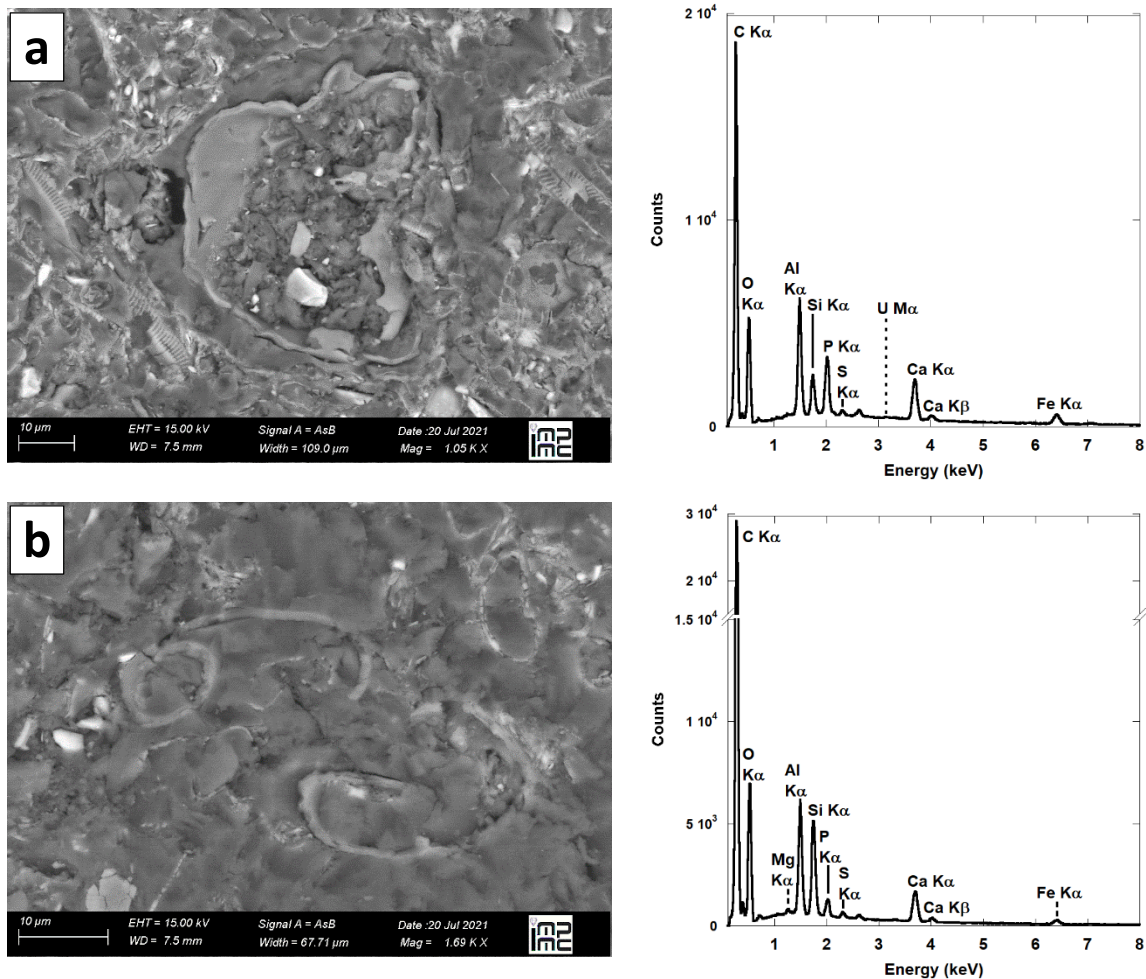


Figure VII-9 – Observations microscopiques de capsules d’oocytes dans l’échantillon de sédiment du lac Nègre NEG18-07 189-194 cm. Micrographies MEB à gauche et spectres EDX des parois à droite.

## VII - D. Modes potentiels d’accumulation de l’uranium, implications et expériences envisagées

Les observations réalisées jusqu’à présent sur ces œufs de vers accumulateurs d’uranium vont dans le sens d’une complexation de U par les groupes fonctionnels organiques des parois. Il est en tout cas exclu que U y soit incorporé sous forme de (nano-)cristaux, qui auraient résisté à l’extraction au bicarbonate. La question de l’étape au cours de laquelle l’uranium est principalement fixé ne peut cependant être résolue avec les échantillons à disposition.

Deux hypothèses peuvent être d’ores et déjà avancées. Premièrement, l’uranium peut être incorporé aux parois dès l’oogenèse, à l’intérieur même du ver qui se nourrit lui-même d’algues et autres composés organiques potentiellement riches en U. Un processus original de bio-accumulation serait alors à l’œuvre. La seconde hypothèse, *a priori* plus probable, est que la

fixation de U ait lieu après la ponte des oocytes, à cause de l'affinité des parois pour U (et Ca). Ces hypothèses pourront être testées en observant les vers isolés dans le sédiment de surface SS4 (proche de la carotte C1, voir la section II – A.2.iv) – en espérant qu'il s'agisse bien des vers à l'origine des oocytes d'intérêt – et les œufs eux-mêmes potentiellement trouvés dans le sédiment SS4. De façon anecdotique, il est probable que l'accumulation de Ca en parallèle de U dans les parois d'oocytes soit due au fait que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  ont la même charge et un rayon ionique proche des ions uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ , donc une affinité comparable pour les mêmes sites de complexation.

Au-delà de la curiosité naturelle que constitue une telle découverte, des implications potentielles peuvent être anticipées. Si l'accumulation d'uranium a lieu du vivant des vers ou de leurs oocytes, il serait intéressant de déterminer l'impact de telles teneurs en un élément toxique et radioactif sur la survie de ces organismes, voire sur leur matériel génétique. De plus, ce processus d'accumulation pourrait ouvrir la voie à d'éventuelles techniques de décontamination d'eaux ou de sols pollués par U. La forte affinité du composant des capsules pour U pourrait être exploitée en cultivant des vers ou en synthétisant un matériau similaire, qui fixerait l'uranium et pourrait éventuellement être récupéré (notamment si les vers eux-mêmes accumulent U).

Afin de répondre à la plupart des questions exposées ci-dessus, des observations de microscopie électronique à balayage (MEB) voire en transmission (MET) sont prévues au cours des mois de novembre et décembre 2021 sur les échantillons de la mission NEG21. Si l'isolement de plusieurs capsules est réalisable, des mesures isotopiques de U pourraient être effectuées. Enfin, il pourrait également être envisagé de cultiver des vers en présence d'uranium, si des spécimens ont survécu et si cela est possible dans le temps imparti. Ces nouveaux résultats, associés aux résultats préliminaires présentés dans ce chapitre, feront l'objet d'une publication dédiée.





## **Chapitre VII**

### **Conclusions générales et perspectives**







## Chapitre VIII - Conclusions générales et perspectives

### VIII - A. Conclusions générales

L'étude de la mobilité de l'uranium dans les milieux naturels actuels peut être riche d'enseignements autant d'un point de vue appliqué, dans le but de permettre une meilleure évaluation des modes de gestion des déchets issus de l'extraction minière de cet élément, que d'un point de vue fondamental, pour mieux contraindre l'interprétation de la présence de U dans les enregistrements sédimentaires dans le cadre des études paléo-environnementales. Ce travail de thèse s'inscrit dans ces contextes en considérant particulièrement un aspect temporel, à travers l'étude du vieillissement des phases porteuses de U sur des milliers d'années, mais également des mécanismes d'accumulation de U dans des sols et sédiments sur de longues échelles de temps. Au-delà de l'objectif principal consistant à évaluer la transformation de l'uranium non-cristallin sur plusieurs millénaires dans les sédiments enrichis en U du lac Nègre, ce travail a visé à mieux comprendre les mécanismes conduisant à de telles teneurs ainsi que leur évolution dans le temps.

La plupart des résultats majeurs de cette thèse ont été synthétisés dans le Chapitre VI, qui vise à reconstituer le cycle de l'uranium dans le bassin versant du lac Nègre. D'amont en aval, la première interrogation concernait l'origine de U, c'est-à-dire sa roche source. L'identification de cette source a eu lieu tardivement à travers la découverte de fractures couvertes d'oxydes de fer et bien plus radioactives que le reste du granite, sur le versant Est du bassin. L'uranium semble ainsi provenir d'un processus hydrothermal et/ou supergène, ayant conduit à de forts enrichissements en U de ces fractures, qui libèrent U en surface depuis des milliers d'années par érosion chimique par les eaux météoriques. L'uranium dissous est ensuite transporté par les ruisseaux (en particulier depuis l'est) puis piégé en chemin par la matière organique des sols, essentiellement par des processus de sorption. C'est ensuite l'érosion physique de ces sols qui transporte des particules organiques riches en U qui se déposeront dans les sédiments du lac Nègre. Le présent travail a ainsi permis d'élucider l'enrichissement en U exceptionnel des sédiments lacustres. Celui-ci résulte de la présence concomitante d'une importante source de U et du processus de pré-concentration opéré sur plusieurs centaines à milliers d'années par les sols du bassin versant. Sans ce dernier processus, il est probable que la plupart de l'uranium ait seulement transité sous forme dissoute à travers le bassin pour être ensuite transporté vers l'aval. De façon anecdotique, il paraît judicieux de souligner que la présence de grandes quantités de U dans le bassin versant du lac Nègre n'est pas liée à des activités anthropiques telles que les tests sismiques de 1958 et 1966 (voir la section II – A.1) ou encore l'accident de Tchernobyl en 1986.

L'accumulation d'uranium par la matière organique des sols a conduit à l'obtention de fortes teneurs en U dans les sols du bassin versant, réparties de façon hétérogène selon l'alimentation par les eaux de (sub)surface elles-mêmes plus ou moins concentrées. On mesure ainsi une gamme de concentrations en U allant de quelques  $\mu\text{g/g}$  (fond géochimique) à plus de 5000  $\mu\text{g/g}$ . Les sédiments du lac sont quant à eux alimentés *a priori* de façon plus homogène par les particules porteuses de U depuis le nord du lac où affluent les principaux ruisseaux. En effet, des concentrations en U très similaires ont été mesurées dans les carottes de sédiments prélevées à quelques mètres d'écart (Figure VIII-1). Il est toutefois probable qu'un gradient nord-sud (amont-aval) des concentrations en U dans les sédiments se soit mis en place à cause d'un transport différencié selon la taille des particules et d'une dilution différentielle par les apports détritiques. De façon générale, à l'emplacement des carottages, les teneurs en U dans les sédiments dépassent à peine 1200  $\mu\text{g/g}$  dans les couches les plus anciennes. Ce contraste de concentrations par rapport aux sols de la zone humide peut s'expliquer par la différence entre les mécanismes d'accumulation. Dans la zone humide, ce mécanisme est dynamique, entre piégeage de U par complexation à mesure que U est apporté par les ruisseaux et pertes de U par érosion et désorption. Bien que les sédiments du lac agissent quant à eux comme un véritable puits où U est définitivement stocké, les flux entrants de U y sont contrôlés par l'intensité de l'érosion des sols. A ce titre, le piégeage de U semble plus efficace (en termes d'export de U) dans les sédiments que dans les sols, cela étant surtout dû à la différence de circulation d'eau dans ces systèmes. Il est difficile d'estimer les stocks d'uranium représentés par chacun des réservoirs (sols et sédiments), mais le volume *a priori* plus grand des sédiments lacustres et leur plus grande homogénéité en termes de teneurs en U semblent indiquer qu'il s'agit du stock principal de U dans le bassin versant.

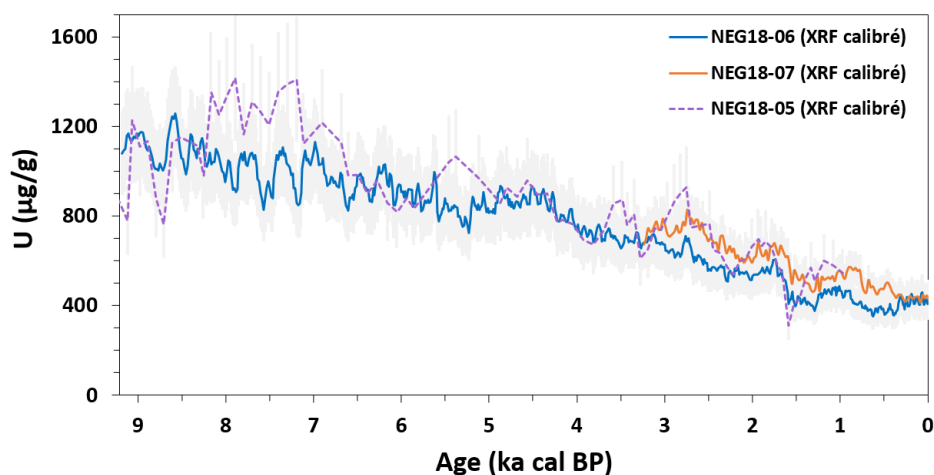


Figure VIII-1 – Comparaison des concentrations en uranium dans trois carottes de sédiments NEG18-05 à 07 prélevées au même emplacement (quelques mètres d'écart). Les mesures à haute résolution au core-scanner XRF ont été calibrées par des mesures quantitatives par ICP-MS ou spectrométrie gamma. La carotte NEG18-05 (violet) a été mal conservée (séchage), ce qui explique la faible résolution et la plus forte variabilité du profil de U.

La différence de mobilité de U entre les sols (soumis à la circulation d'eau souterraine et en surface) et les sédiments lacustres explique par ailleurs la différence d'évolution de la spéciation de U, même si une certaine forme de vieillissement est observée dans ces deux systèmes. Dans le cas de la zone humide, il s'agit de l'apparition de formes condensées de U (polymères ou phases amorphes, voir Chapitre V). Les pertes supposées de  $^{234}\text{U}$  dans les mêmes sols, attribuées à l'érosion préférentielle de cet isotope (voir Chapitres V et VI), peuvent également être considérées comme une forme de « vieillissement géochimique » de l'uranium. Dans le cas des sédiments lacustres, les résultats du Chapitre III montrent une évolution nette de la spéciation de U au cours du temps (moins de 700 ans), depuis des complexes mononucléaires de U lié à la matière organique jusqu'à des polymères voire des nano-cristaux U(IV)-Si à la structure locale proche de la coffinite  $\text{USiO}_4$ . Cette transformation est probablement permise par l'abondance de ligands Si (silice dissoute), qui d'ailleurs semble empêcher la précipitation de phases cristallines telles que l'uraninite  $\text{UO}_2$ . A la différence des sols de la zone humide, une telle évolution de la spéciation a pu avoir lieu grâce à l'établissement de conditions stables sur plusieurs milliers d'années, notamment en termes de redox. De ce point de vue, les sédiments peuvent quasiment être considérés comme un système fermé, dont la composition totale n'évolue plus après le dépôt et le recouvrement par la couche supérieure.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse ont contribué à répondre à certaines problématiques au cœur des recherches actuelles menées par la communauté internationale. En particulier, ces travaux visaient à améliorer les connaissances sur les formes de l'uranium dans les milieux naturels, et s'ajoutent à ce titre à un nombre assez limité d'études récentes sur ces systèmes (Fuller et al., 2020; Gourgiotis et al., 2020; Le Pape et al., 2020; Martin et al., 2020; Stetten et al., 2018a) et en particulier sur les lacs contaminés, très peu étudiés pour la spéciation de U (Morin et al., 2016; Stetten et al., 2018b). Les environnements naturels présentent en effet une forte complexité, essentiellement due au grand nombre des processus biogéochimiques en jeu, variables dans le temps et l'espace. Dans le cas de la spéciation de l'uranium, cela se traduit par une certaine diversité des phases porteuses (par exemple, phases non-cristallines et cristallines) qu'il est difficile de caractériser avec précision malgré les outils de pointe à disposition, tels que la spectroscopie EXAFS. Ainsi, ces études environnementales sont encore aujourd'hui complétées par des études sur des systèmes modèles simplifiés en laboratoire (Chen et al., 2020; Roebbert et al., 2021; Townsend et al., 2020; Zhang et al., 2021) ou sur des échantillons naturels soumis à des transformations contrôlées (Loreggian et al., 2020a, b; Peña et al., 2020; Stetten et al., 2020; Straub et al., 2022).

Les découvertes sur la mobilité, les modes de dépôt et le vieillissement des phases porteuses de l'uranium détaillées dans ce manuscrit contribuent également à plusieurs autres domaines actifs de recherche impliquant l'uranium, notamment l'étude de l'altération des combustibles nucléaires usés, lors de laquelle peuvent se former des phases proches de la coffinite (Neill et al., 2018, 2019; Szenknect et al., 2020), la recherche sur la mobilité de U dans les résidus miniers (Lahrouch et al., 2021; Yin et al., 2021) et sur la formation de gisements uranifères (Cumberland et al., 2016), ou les études de paléo-redox reconstruisant l'oxygénation passée des océans (Wei et al., 2020; Wang et al., 2020; Chen et al., 2021; Clarkson et al., 2021; Pan et al., 2021). Dans ce dernier cas, une partie des recherches vise à mieux contraindre les paramètres qui contrôlent la signature isotopique de U enregistrée dans les sédiments (Brüske et al., 2020; Cole et al., 2020; Lau et al., 2020). Dans le cas du lac Nègre, les fortes accumulations de U résultent d'un apport particulière avec la matière organique et non de processus d'oxydoréduction (voir les Chapitres IV et VI). Ce résultat souligne la nécessité de ne plus considérer les seules concentrations en U pour détecter des épisodes d'anoxie passés (par exemple, Whitlock et al., 2012), mais de prendre en compte également la composition isotopique de l'uranium. Du reste, il apparaît que ces études paléo-environnementales ne mesurent que rarement l'état d'oxydation de U et considèrent très peu – voire pas du tout – la spéciation de U dans les sédiments et roches sédimentaires étudiés. Or, le fractionnement isotopique lors de l'accumulation de U dans la phase solide, clairement dépendant du redox, pourrait aussi dépendre de la phase porteuse de U produite. Ce manque de prise en considération résulte principalement des faibles concentrations en U dans les sédiments étudiés, qui rendent les analyses XAS difficiles, mais probablement aussi d'un certain cloisonnement entre deux domaines.

Le présent travail de thèse a pour originalité l'utilisation conjointe de ces deux techniques rarement mise en œuvre simultanément et pourtant complémentaires, à savoir la spectroscopie d'absorption X (XAS) qui renseigne sur la spéciation de U dans les réactifs et produits, et la mesure des rapports isotopiques de U, qui permettent de contraindre les mécanismes des réactions chimiques en jeu ainsi que les sources de U. À notre connaissance, il s'agit de la première étude combinant simultanément ces deux approches pour étudier l'uranium dans des échantillons naturels. Ce couplage isotopie-spéciation, parfois utilisé dans des expériences de laboratoire (par exemple, Stylo et al., 2015a), avait été abordé de façon séparée pour l'étude de l'accumulation de U dans les plaines alluviales du Colorado (Etats-Unis) via des études traitant distinctement soit de la spéciation (Bargar et al., 2013; Qafoku et al., 2014; Bone et al., 2017a, b, 2020; Noël et al., 2017a, 2019) soit de l'isotopie (Bopp et al., 2010; Shiel et al., 2013, 2016; Jemison et al., 2018; Lefebvre et al., 2019). Dans le cadre de cette thèse, ce couplage a été utilisé dans deux registres assez différents. Dans le Chapitre III, l'isotopie n'a pu être dédiée à la compréhension du mécanisme de vieillissement des phases porteuses de U mais a servi à exclure une évolution significative des conditions de dépôt de U. Dans le Chapitre V, le très léger fractionnement isotopique observé entre

les sols et les eaux de ruisseaux a permis de confirmer la sorption de U(VI) sur la matière organique en tant que mécanisme primordial d'accumulation de U, ce qui était fortement suggéré mais non prouvé par les nombreuses analyses spectroscopiques.

Toujours dans le registre méthodologique, le caractère unique du site d'étude – notamment les concentrations exceptionnellement élevées dans les sols et les sédiments – a permis d'utiliser certaines techniques peu courantes dans ce contexte. En particulier, le core-scanner XRF a permis d'obtenir pour la première fois à notre connaissance des profils à haute résolution de U dans des sédiments par cette méthode (voir le Chapitre IV). De plus, quelques analyses par HERFD-XANES au seuil  $M_4$  de l'uranium ont été réalisées sur des sols de la zone humide à la recherche de U(V), ce qui n'a été que très rarement effectué sur des échantillons naturels (Fuller et al., 2020; Le Pape et al., 2020). Grâce aux fortes concentrations en U non-cristallin, des spectres EXAFS au seuil  $L_3$  de U de très bonne qualité (jusqu'à  $k = 14 \text{ \AA}^{-1}$ ) ont pu être acquis, ce qui a permis de mieux contraindre l'environnement atomique autour de U dans les sols et sédiments, et notamment de distinguer entre des voisins légers tels que C, P et Si habituellement difficiles à discerner.

Enfin, au-delà de l'uranium, ce travail de thèse a été l'occasion de contribuer à la compréhension des paléo-environnements alpins à travers l'étude du Chapitre IV. Dans ce chapitre, les fluctuations de la nature et de l'intensité des apports sédimentaires minéraux et organiques au lac Nègre sont détaillés et interprétés à la lumière des variations climatiques de l'Holocène, permettant de mieux comprendre l'effet des changements climatiques des derniers millénaires sur ce bassin versant alpin méditerranéen.

## VIII - B. Perspectives

En sus du Chapitre VII qui détaille les résultats préliminaires et analyses envisagées pour caractériser l'accumulation d'uranium dans des structures biologiques identifiées *a priori* comme étant des capsules d'oocytes de vers plats, cette thèse a permis de faire émerger de nombreuses perspectives de recherche. Celles-ci portent à la fois sur des analyses complémentaires qui pourraient être réalisées ou ont déjà été effectuées sur les échantillons à disposition, et sur de nouvelles pistes de recherche plus éloignées du contexte spécifique du lac Nègre.

### VIII - B.1. Spéciation de l'uranium dans les sédiments

#### *VIII - B.1.i) Vieillessement des phases porteuses d'uranium*

La découverte décrite dans le Chapitre III montre la polymérisation de l'uranium avec la silice en moins de 730 ans, qui semble se stabiliser ensuite sur environ 2600 ans (soit 3300 ans au total), avec une spéciation similaire observée sur l'ensemble des sédiments les plus profonds de la carotte NEG18-07 (174 à 198 cm). Or, les sédiments accumulés au fond du lac Nègre remontent jusqu'à au moins 11200 ans, comme le montre la carotte NEG18-05 décrite au Chapitre IV, et pourraient même dater de plus de 14000 ans (Brisset et al., 2015). La spéciation de U n'a pu être déterminée sur cette longue carotte à cause d'un hasard malencontreux, puisque l'âge le plus ancien des sédiments prélevés était contraint par l'épaisseur de l'unité *S* (glissement de masse causé par les tests sismiques) et que seules deux carottes ont été conservées en anoxie, qui remontent au maximum à 3300 ans. Il serait ainsi intéressant de prélever à nouveau des carottes en anoxie, afin de vérifier si la spéciation de U peut évoluer au-delà de 3300 ans, par exemple en formant des (nano-)cristaux de coffinite, ou si au contraire la polymérisation observée correspond au stade ultime du vieillissement dans ces conditions de basse température.

Par ailleurs, il serait intéressant de chercher à déterminer les mécanismes moléculaires de formation des polymères U-Si observés. Cela pourrait être fait en cherchant à distinguer les différents stades d'évolution entre U mononucléaire (sédiments récents, Unité *T*) et le stade de polymérisation déjà observé dans le sédiment profond (Unité *B*) le plus récent, à 174-179 cm sur la carotte NEG18-07. Si de nouvelles carottes étaient prélevées, il serait judicieux de les sous-échantillonner en tranches plus fines, par exemple tous les 1 cm, et cela à partir de la limite inférieure de l'Unité *S*. En effet, dans la présente étude, le sédiment a été sous-échantillonné tous les 5 cm (soit environ 500 à 600 ans de sédimentation), dont un échantillon de 169 à 174 cm qui est partagé entre les Unités *S* et *B* et empêche donc de déterminer le stade de polymérisation entre 70

et 430 ans. Il pourrait également être envisagé de mesurer avec précision les rapports isotopiques ( $\delta^{238}\text{U}$ ) de ces sédiments au cours d'extractions sélectives (au bicarbonate ou par d'autres méthodes), afin de déterminer si un fractionnement isotopique est observable, ce qui renseignerait sur le mécanisme en jeu. Ceci avait été réalisé sur un seul échantillon de sédiment (179-184 cm, voir la [Figure S24](#) du Chapitre III), sans que la résolution des analyses permette de conclure. De telles expériences pourraient éventuellement mettre en avant un rôle éventuel de l'activité microbienne dans la transformation observée ; ces aspects microbiens n'ont pu être pris en compte dans le cadre de cette thèse et mériteraient d'être considérés.

#### *VIII - B.1.ii) Mobilité de l'uranium avant et après vieillissement*

Dans le Chapitre III, l'impact du vieillissement observé des phases porteuses de U sur la mobilité de cet élément a été évaluée simplement en mesurant l'évolution de l'extractabilité de U par une solution de bicarbonate 1 M. Il est montré que U résiste un peu plus à l'extraction mais dans de faibles proportions (8 %), ce qui montrerait que la polymérisation n'a que peu d'impact sur la mobilité de U en cas de perturbation des sédiments. Néanmoins, même si cette méthode fournit un aperçu utile de la cristallinité des phases porteuses de U, il pourrait être envisagé de réaliser des expériences plus réalistes en termes de conditions auxquelles pourraient être exposés les sédiments, par exemple dans le cas d'un dragage. Ceci pourrait être fait en soumettant les sédiments à une solution contenant de l' $\text{O}_2$  dissous, avec des concentrations plus basses de bicarbonate, et à mesurer les quantités de U remobilisé, comme dans l'étude de Seder-Colomina et al. (2018).

D'ailleurs, de telles expériences pourraient en quelque sorte avoir été déjà effectuées de façon « naturelle ». En effet, les sédiments de l'unité *S*, remobilisés lors des explosions en 1958 et 1966 (voir la section II – A.1), ont pu être exposés brièvement à l'oxygène dissous dans l'eau du lac. Il se trouve que plusieurs analyses ont déjà été effectuées sur ces sédiments au début de la thèse, lorsque les unités sédimentaires n'étaient pas encore identifiées et délimitées. En l'occurrence, en plus d'analyses chimiques discrètes (par ICP-MS et AES) et à haute résolution (au core-scanner XRF), des analyses XAS au seuil  $L_3$  de U ont été réalisées sur une douzaine d'échantillons, essentiellement lors du premier temps de faisceau en décembre 2018 au synchrotron DESY. A cette occasion, l'état d'oxydation de ces sédiments avait été calculé à partir de *fits* LC-LS des spectres XANES. Ces analyses montrent que U est très majoritairement réduit (sous forme de U(IV)), comme dans les échantillons non impactés des unités *T* et *B* ([Figure VIII-2](#)). Cela indique soit que l'oxydation a été négligeable, soit que U a été réduit à nouveau après la remobilisation – ce qui serait cohérent avec l'état d'oxydation des échantillons supérieurs de l'unité *T*. Les spectres EXAFS (non montrés) indiquent essentiellement des formes non-cristallines qui diffèrent toutefois, pour certains échantillons, de la spéciation des sédiments non perturbés.



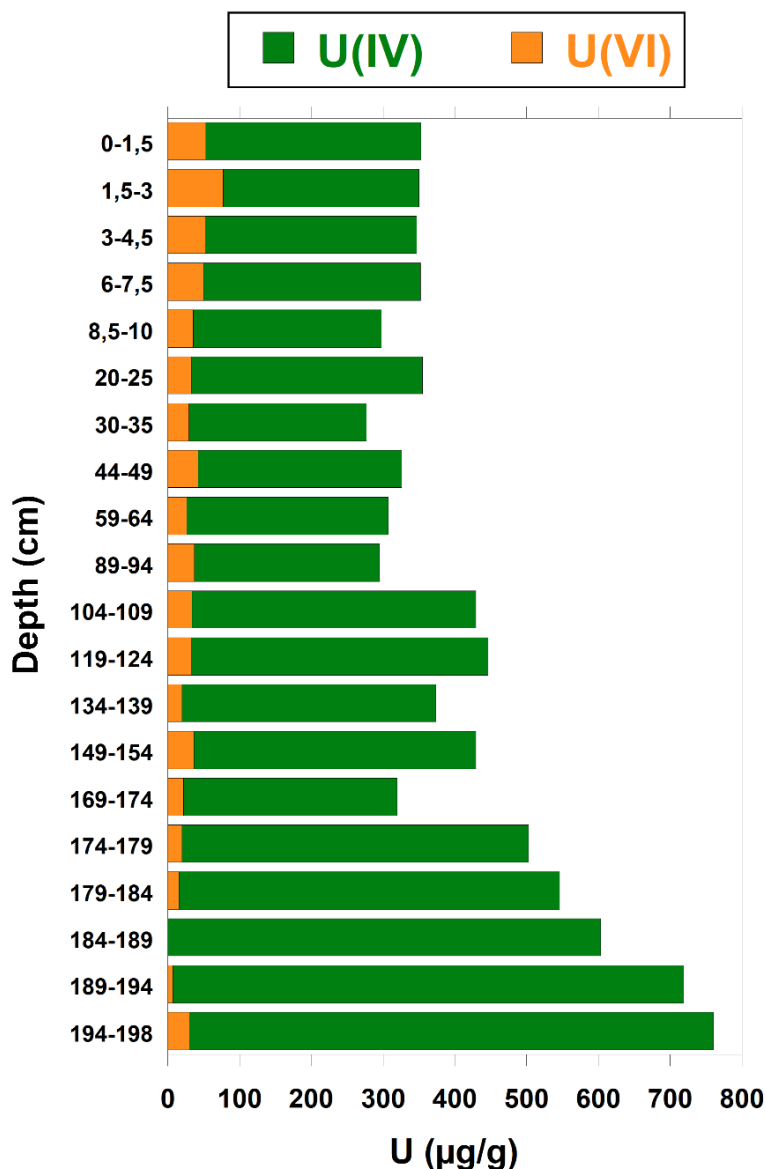


Figure VIII-2 – Proportions de U(IV) (vert) et de U(VI) (orange) en fonction de la profondeur dans les sédiments des unités T (0-4.5 cm), S (4.5-170.8 cm) et B (> 170.8 cm) de la carotte NEG18-07, obtenues à partir de spectres XANES au seuil L<sub>3</sub> de U.

Ces observations invitent à déterminer comment la spéciation a pu évoluer, pour comprendre les mécanismes en jeu et l'impact que cela pourrait avoir en termes de remobilisation de U lors d'une perturbation des sédiments. Un obstacle majeur à ce type d'étude est la difficulté à connaître l'état initial des échantillons (c'est-à-dire leur profondeur/âge initial). Néanmoins, 5 dates de <sup>14</sup>C ont été obtenues sur des sédiments de l'unité S de la carotte NEG18-06 ; en recoupant ces âges avec la stratigraphie de l'unité (tirée des profils XRF à haute résolution), il pourrait être possible de résoudre au moins partiellement ce problème.

## VIII - B.2. Mécanismes moléculaires de mobilité de l'uranium dans les sols de la zone humide

Parmi les pistes de recherche ouvertes par ces travaux de thèse figure l'amélioration de la compréhension des mécanismes moléculaires contrôlant la mobilité de l'uranium à l'intérieur des sols de la zone humide, qui conduisent à sa redistribution dans les sols et à son export à la surface. Cette mobilité a été mise en avant dans le Chapitre V, avec l'observation de pertes en U visibles dans les rapports d'activité ( $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) et ( $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ ), ainsi qu'un phénomène potentiel de pertes préférentielles de  $^{234}\text{U}$  par rapport à  $^{238}\text{U}$ . Le prélèvement (en anoxie) d'eaux porales associées aux sols de la zone humide permettrait de mieux comprendre de tels phénomènes de mobilité et d'en décrypter les mécanismes, notamment grâce aux outils isotopiques. Il serait par ailleurs intéressant de déterminer si les formes mobiles de U sont essentiellement oxydées (U(VI)), ou si U est également présent dans les eaux interstitielles sous forme de colloïdes de U(IV), comme cela a été observé dans des sols d'une zone humide contaminée (Wang et al., 2013).

Du reste, il serait intéressant de connaître la nature supposément organique des particules et colloïdes transportant U depuis les sols du bassin versant vers le lac. Les trop faibles teneurs en carbone organique dissous des eaux prélevées ici n'ont pas permis d'en apprendre plus. Des mesures plus précises de DOC ou l'utilisation d'autres techniques telles que le fractionnement par flux de champ à flux asymétrique (*assymetrical flow field-flow fractionation*, voir par exemple Dublet et al. (2019)) permettraient une meilleure compréhension de ce mode de transport privilégié de U vers les sédiments du lac.

Enfin, l'observation d'une différence de rapports ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) entre les sols de la zone humide et les sédiments du lac soulève la question de l'hétérogénéité des sols de la zone humide, à la fois en termes de concentration en U et vis-à-vis des flux de U sortants (Chapitres V et VI). Il est en effet supposé que les carottes de sols de ZH1 analysées ne sont pas particulièrement soumises à l'érosion physique et ne sont donc pas elles-mêmes des sources significatives de U vers le lac. Selon cette hypothèse, l'uranium exporté vers le lac proviendrait des sols de surface, qui auraient piégé U plus récemment et auraient un rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) plus élevé. Cette hypothèse nécessite d'être vérifiée par la mesure de ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) dans plusieurs sols de surface de ZH1, ce qui sera effectué sous peu pour compléter le Chapitre VI avant publication.

## VIII - B.3. Limitations de l'extraction au bicarbonate 1 M de l'uranium non-cristallin

Comme détaillé en annexe du Chapitre V (section V – C), un potentiel biais a été révélé lors d'expériences d'extraction au bicarbonate 1 M réalisées sur des sols de la zone humide ZH1 afin d'en quantifier la proportion de U non-cristallin. L'observation de grains néo-précipités de

carbonate de calcium contenant des traces de U suggère en effet qu'une fraction importante de U pourrait être artificiellement piégée lors des extractions. Il semble notamment que la quantité de matière organique dans l'échantillon puisse exercer une influence sur la quantité de grains de carbonates, même si seulement deux échantillons de résidus solides après extraction ont été analysés en détail jusque-là. Il est difficile de quantifier la proportion de l'uranium résiduel incorporé dans ces grains, dans la mesure où d'autres phases porteuses de U de petite taille, présentes initialement et résistantes à l'extraction, pourraient être présentes mais invisibles au MEB. Or, un tel biais expérimental pourrait remettre en cause les résultats de nombreuses études qui utilisent ce type d'extractions. Il apparaît donc nécessaire de procéder à des expériences supplémentaires permettant d'évaluer les paramètres contrôlant la précipitation des grains de carbonate de calcium et leur impact éventuel sur la fiabilité des extractions.

Dans un premier temps, une investigation plus poussée des échantillons existants (résidus solides après extraction) pourrait être menée afin (i) d'évaluer de façon qualitative l'abondance de ces grains dans les différents échantillons, par des observations au MEB, et (ii) de tenter de quantifier la proportion de U incorporée dans les carbonates. Ce deuxième aspect pourrait être réalisé à l'aide de cartographies chimiques au MEB voire en  $\mu$ -XRF, ou encore par des méthodes chimiques comme une dissolution potentiellement sélective des carbonates avec un acide dilué ou de grands volumes d'eau milliQ. Par la suite, des expériences supplémentaires faisant varier différents paramètres pourraient être menées sur des échantillons de composition variée. Les paramètres à tester en priorité sont le rapport de volume solide/solution, le temps d'extraction (100 h dans le cas présent), les teneurs en Ca (disponible) et en matière organique. Des séries d'extractions pourraient être réalisées en faisant jouer un ou plusieurs de ces paramètres à la fois. Les résidus solides et les surnageants seraient alors analysés pour mesurer U voire sa composition isotopique, et des observations au MEB seraient menées sur les solides, ainsi que de potentielles analyses par XAS. De telles expériences pourraient être effectuées sur des échantillons de sols de la zone humide mais aussi de sédiments du lac. Il serait d'ailleurs judicieux de vérifier si des carbonates ont aussi précipité dans ces sédiments lors des extractions présentées dans le Chapitre III.

#### **VIII - B.4. Approfondissement du cycle de l'uranium dans le bassin versant**

##### *VIII - B.4.i) Identification de la source d'uranium originelle*

La recherche de la source originelle de U n'a permis d'identifier que le mécanisme par lequel U est disponible en surface, à travers des fractures dans le granite enrichies en U par des processus hydrothermaux ou supergènes (voir le Chapitre VI). Néanmoins, la roche source à partir de laquelle l'uranium a été transporté vers les fractures n'est pas identifiée à ce jour, si elle existe. Il est possible

qu'il s'agisse d'un corps granitique (ou métamorphique) particulièrement enrichi en U, mais aussi qu'un tel corps n'existe pas et que l'enrichissement dans les fractures provienne d'un processus ayant affecté un grand volume de roche peu riche en U. Si une telle source de U existe et affleure dans le bassin versant du lac Nègre ou à proximité, il devrait être possible de l'identifier grâce à une prospection radiologique plus poussée, par exemple avec les nombreux moyens embarqués dont dispose l'IRSN. Autrement, il serait nécessaire de procéder à des sondages en profondeur, ce qui demande des moyens bien plus conséquents.

Par ailleurs, la localisation des fractures sources de U sur le versant est du bassin du lac Nègre (voir la [Figure VI-3](#)) suggère que le bassin versant adjacent côté est (lacs des Bresses et de Frémamorte) pourrait également montrer de fortes teneurs en U en surface, ainsi que cela a été observé dans les sédiments d'un petit lac (« LACBIS ») en aval de ce bassin, sur le chemin du lac Nègre (voir le Chapitre VI, section 3.1.2). Quelques échantillons ont été prélevés dans ce bassin à l'est lors de la dernière mission NEG21 (section II – A.2.iv) et seront analysés afin d'en déterminer la teneur en U.

#### *VIII - B.4.ii) Quantification des flux et réservoirs d'uranium*

La reconstitution du cycle de l'uranium dans le bassin versant du lac Nègre au Chapitre VI a pour limite de ne pas comporter de données quantitatives en termes de réservoirs et de flux de U. Cette limite découle de difficultés structurelles liées à l'hétérogénéité dans le temps et dans l'espace de l'ensemble des processus du cycle de U. Par exemple, quantifier la quantité de U stockée dans les sédiments du lac ou dans les sols nécessiterait à la fois de connaître la répartition des teneurs en U dans ces réservoirs, dépendante de l'alimentation en U par les ruisseaux, et d'estimer le volume représenté par ces deux systèmes. Bien que cela soit complexe et soumis à de fortes incertitudes, des solutions existent pour résoudre en partie ces problèmes. Les volumes des réservoirs pourraient être calculés de façon approximatives, en estimant les surfaces (à partir de cartes) et les épaisseurs moyennes des sols et sédiments. La répartition spatiale des teneurs en U pourrait alors être modélisée à partir de plusieurs carottages et de méthodes géostatistiques de type krigeage.

La quantification des flux de U, notamment à travers les ruisseaux et l'eau du lac, présente quant à elle des difficultés encore plus importantes, à cause de la forte variabilité temporelle de ces flux liés aux précipitations et à l'érosion. Cela nécessiterait un suivi régulier du débit et des concentrations en U dissous et particulaires, en particulier pendant les périodes de crues, ce qui est difficilement réalisable dans un bassin aussi difficile d'accès.

#### *VIII - B.4.iii) Comportement de l'uranium dans la colonne d'eau du lac*

Une des questions soulevées dans le Chapitre VI concerne la potentielle désorption partielle de U des particules au sein de la colonne d'eau du lac. Un tel processus est cohérent avec les signatures

isotopiques  $\delta^{238}\text{U}$  de l'eau du lac et des sols et sédiments, et renforcé par l'observation d'un écart entre les rapports U/COT des sols de bassin versant et des sédiments lacustres. Cette hypothèse pourrait être vérifiée en analysant les particules et colloïdes suspendus dans l'eau du lac, par exemple en filtrant de grandes quantités d'eau pour obtenir une quantité suffisante de particules dont on pourrait déterminer la signature isotopique avec précision, à comparer à celle de la fraction dissoute. Il serait d'ailleurs intéressant de mesurer l'impact de tels processus de désorption (et de potentielle re-sorption) sur le rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) des particules. Une telle comparaison isotopique entre fractions particulaire, colloïdale et dissoute n'a pas été possible dans ce travail car les particules n'ont pas été isolées : seules les eaux filtrées à différents seuils ont été comparées.

#### *VIII - B.4.iv) Mécanismes potentiels de bio-accumulation de l'uranium*

Au-delà du phénomène d'accumulation décrit dans le Chapitre VII, on peut s'interroger sur les processus de bio-accumulation à l'œuvre dans les autres organismes. Par exemple, des teneurs en U assez élevées (plusieurs centaines de  $\mu\text{g/g}$  en masse sèche) ont été mesurées sur des algues, mousses et biofilms (Chapitre VI). Il pourrait être opportun de chercher à déterminer si de telles accumulations relèvent de la simple complexation par la matière organique en surface de ces organismes, ou si d'autres mécanismes de bio-accumulation pourraient être à l'œuvre.

#### *VIII - B.4.v) Sources de matière organique*

Dans l'étude paléo-environnementale du Chapitre IV, une quantification des apports sédimentaires relatifs entre matière organique terrigène et autochtone a été proposée sur la base de signatures spécifiques exprimées dans les rapports C/N et Br/COT. Néanmoins, alors que le rapport C/N des sols a été validé suite aux mesures complémentaires réalisées pour le Chapitre VI (Figure VI-7), une certaine incertitude persiste sur les valeurs des pôles de MO terrigène associé à des plantes plus aériennes (environnement de type « landes/forêts ») et de MO autochtone (production primaire dans le lac), qui avaient été tirées de la littérature et contraintes par les données expérimentales. Il existe en revanche très peu de connaissances sur les teneurs en brome de ces différents types de MO. De telles mesures pourraient être réalisées sur les quelques échantillons à disposition, voire sur des échantillons supplémentaires d'algues et d'arbres et buissons du bassin versant, en utilisant un protocole adapté à la mesure de Br (par exemple par activation neutronique (Mayer et al., 2007)).

En outre, des mesures par imagerie hyperspectrale ont été réalisées à très haute résolution ( $60\ \mu\text{m}$ ) sur la carotte NEG18-06, par Kévin Jacq (Université de Rouen). Cette technique, qui couple deux caméras opérant dans le visible et dans le proche infrarouge, permet de mettre en évidence de nombreux marqueurs organiques (chlorophylles, ...) et inorganiques (hématite, argiles, ...). Ces données n'ont pu être traitées ni interprétées jusqu'à présent, mais seront analysées en comparaison des résultats du Chapitre IV, en vue d'une éventuelle publication.

## **Références bibliographiques**





## Références bibliographiques

### A

- Abdelouas, A., **2006**. Uranium Mill Tailings: Geochemistry, Mineralogy, and Environmental Impact. *Elements* 2, 335–341. <https://doi.org/10.2113/gselements.2.6.335>
- AERMC, **2008**. Etude paléolimnologique sur 8 lacs du district Rhône-Méditerranée. Mise en place d'éléments de référence pour les lacs des 9 Couleurs, d'Anterne, de Chalain, de Lauvitel, Nègre, de Remoray, du Vallon et de Vens 1er, Années 2007-2008 (No. 3112EAFB08). Agence de l'eau Rhône, Méditerranée et Corse.
- Affolter, S., Häuselmann, A., Fleitmann, D., Edwards, R.L., Cheng, H., Leuenberger, M., **2019**. Central Europe temperature constrained by speleothem fluid inclusion water isotopes over the past 14,000 years. *Sci. Adv.* 5, eaav3809. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav3809>
- Alessi, D.S., Uster, B., Veeramani, H., Suvorova, E.I., Lezama-Pacheco, J.S., Stubbs, J.E., Bargar, J.R., Bernier-Latmani, R., **2012**. Quantitative Separation of Monomeric U(IV) from UO<sub>2</sub> in Products of U(VI) Reduction. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6150–6157. <https://doi.org/10.1021/es204123z>
- Alessi, D.S., Lezama-Pacheco, J.S., Stubbs, J.E., Janousch, M., Bargar, J.R., Persson, P., Bernier-Latmani, R., **2014a**. The product of microbial uranium reduction includes multiple species with U(IV)–phosphate coordination. *Geochim. Cosmochim. Acta* 131, 115–127. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.01.005>
- Alessi, D.S., Lezama-Pacheco, J.S., Janot, N., Suvorova, E.I., Cerrato, J.M., Giammar, D.E., Davis, J.A., Fox, P.M., Williams, K.H., Long, P.E., Handley, K.M., Bernier-Latmani, R., Bargar, J.R., **2014b**. Speciation and Reactivity of Uranium Products Formed during in Situ Bioremediation in a Shallow Alluvial Aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 48, 12842–12850. <https://doi.org/10.1021/es502701u>
- Allard, T., Ildefonse, P., Beaucaire, C., Calas, G., **1999**. Structural chemistry of uranium associated with Si, Al, Fe gels in a granitic uranium mine. *Chem. Geol.* 158, 81–103. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00025-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00025-X)
- Alley, R.B., Mayewski, P.A., Sowers, T., Stuiver, M., Taylor, K.C., Clark, P.U., **1997**. Holocene climatic instability: A prominent, widespread event 8200 yr ago. *Geology* 25, 483–486. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1997\)025<0483:HCIAPW>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1997)025<0483:HCIAPW>2.3.CO;2)
- Andersen, M.B., Erel, Y., Bourdon, B., **2009**. Experimental evidence for <sup>234</sup>U–<sup>238</sup>U fractionation during granite weathering with implications for <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4124–4141. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.04.020>
- Andersen, M.B., Stirling, C.H., Zimmermann, B., Halliday, A.N., **2010**. Precise determination of the open ocean <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U composition. *Geochem., Geophys. Geosystems* 11. <https://doi.org/10.1029/2010GC003318>
- Andersen, M.B., Romaniello, S., Vance, D., Little, S.H., Herdman, R., Lyons, T.W., **2014**. A modern framework for the interpretation of <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U in studies of ancient ocean redox. *Earth Planet. Sci. Lett.* 400, 184–194. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.05.051>
- Andersen, M.B., Vance, D., Morford, J.L., Bura-Nakić, E., Breitenbach, S.F.M., Och, L., **2016**. Closing in on the marine <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U budget. *Chem. Geol.* 420, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.10.041>
- Andersen, M.B., Stirling, C.H., Weyer, S., **2017**. Uranium Isotope Fractionation. *Rev. Mineral. Geochem.* 82, 799–850. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.19>
- Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., LeHuray, A.P., **1989**. Concentration, oxidation state, and particulate flux of uranium in the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2215–2224. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90345-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90345-1)
- Anderson, R.F., Kumar, N., Mortlock, R.A., Froelich, P.N., Kubik, P., Dittrich-Hannen, B., Suter, M., **1998**. Late-Quaternary changes in productivity of the Southern Ocean. *J. Mar. Syst.* 17, 497–514. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(98\)00060-8](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(98)00060-8)

- Anderson, R.T., Vrionis, H.A., Ortiz-Bernad, I., Resch, C.T., Long, P.E., Dayvault, R., Karp, K., Marutzky, S., Metzler, D.R., Peacock, A., White, D.C., Lowe, M., Lovley, D.R., **2003**. Stimulating the In Situ Activity of Geobacter Species To Remove Uranium from the Groundwater of a Uranium-Contaminated Aquifer. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 5884–5891. <https://doi.org/10.1128/AEM.69.10.5884-5891.2003>
- ANDRA, **2018**. Inventaire national des matières et déchets radioactifs (Rapport de synthèse).
- Ankudinov, A.L., Ravel, B., Rehr, J.J., Conradson, S.D., **1998**. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure. *Phys. Rev. B* 58, 7565–7576. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.7565>
- Arnaud, F., Révillon, S., Debret, M., Revel, M., Chapron, E., Jacob, J., Giguët-Covex, C., Poulenard, J., Magny, M., **2012**. Lake Bourget regional erosion patterns reconstruction reveals Holocene NW European Alps soil evolution and paleohydrology. *Quat. Sci. Rev.* 51, 81–92. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2012.07.025>
- Arnaud, F., Poulenard, J., Giguët-Covex, C., Wilhelm, B., Révillon, S., Jenny, J.-P., Revel, M., Enters, D., Bajard, M., Fouinat, L., Doyen, E., Simonneau, A., Pignol, C., Chapron, E., Vannièrè, B., Sabatier, P., **2016**. Erosion under climate and human pressures: An alpine lake sediment perspective. *Quat. Sci. Rev.* 152, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.09.018>
- Asael, D., Tissot, F.L.H., Reinhard, C.T., Rouxel, O., Dauphas, N., Lyons, T.W., Ponzevèra, E., Liorzou, C., Chéron, S., **2013**. Coupled molybdenum, iron and uranium stable isotopes as oceanic paleoredox proxies during the Paleoproterozoic Shunga Event. *Chem. Geol., Special Issue dedicated to H.D. Holland: Evolution of the atmosphere and ocean through time* 362, 193–210. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.003>
- ASN, **2016**. French National Plan for the Management of Radioactive Materials and Waste for 2016-2018. Autorité de Sûreté Nucléaire.

## B

- Bajard, M., Sabatier, P., David, F., Develle, A.-L., Reyss, J.-L., Fanget, B., Malet, E., Arnaud, D., Augustin, L., Crouzet, C., Poulenard, J., Arnaud, F., **2015**. Erosion record in Lake La Thuile sediments (Prealps, France): Evidence of montane landscape dynamics throughout the Holocene. *The Holocene*. <https://doi.org/10.1177/0959683615609750>
- Bajard, M., Poulenard, J., Sabatier, P., Develle, A.-L., Giguët-Covex, C., Jacob, J., Crouzet, C., David, F., Pignol, C., Arnaud, F., **2017a**. Progressive and regressive soil evolution phases in the Anthropocene. *CATENA* 150, 39–52. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.11.001>
- Bajard, M., Poulenard, J., Sabatier, P., Etienne, D., Ficetola, F., Chen, W., Gielly, L., Taberlet, P., Develle, A.-L., Rey, P.-J., Moulin, B., de Beaulieu, J.-L., Arnaud, F., **2017b**. Long-term changes in alpine pedogenetic processes: Effect of millennial agro-pastoralism activities (French-Italian Alps). *Geoderma* 306, 217–236. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.07.005>
- Baltenberger, P., **1967**. Structure de la croûte terrestre le long d'un profil Grande Chartreuse Morvan-Puisaye, d'après les tirs du lac Nègre de septembre 1966. *C. r. hebdo. Séances Acad. Sci., Ser. D* 264, 2880-2883.
- Bargar, J.R., Bernier-Latmani, R., Giammar, D.E., Tebo, B.M., **2008**. Biogenic Uraninite Nanoparticles and Their Importance for Uranium Remediation. *Elements* 4, 407–412. <https://doi.org/10.2113/gselements.4.6.407>
- Bargar, J.R., Williams, K.H., Campbell, K.M., Long, P.E., Stubbs, J.E., Suvorova, E.I., Lezama-Pacheco, J.S., Alessi, D.S., Stylo, M., Webb, S.M., Davis, J.A., Giammar, D.E., Blue, L.Y., Bernier-Latmani, R., **2013**. Uranium redox transition pathways in acetate-amended sediments. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 110, 4506–4511. <https://doi.org/10.1073/pnas.1219198110>
- Barnes, C.E., Cochran, J.K., **1990**. Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance. *Earth Planet. Sci. Lett.* 97, 94–101. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(90\)90101-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(90)90101-3)

- Barnes, C.E., Cochran, J.K., **1991**. Geochemistry of uranium in Black Sea sediments. *Deep sea res., A, Oceanogr. res. pap., Black Sea Oceanography: Results from the 1988 Black Sea Expedition* 38, S1237–S1254. [https://doi.org/10.1016/S0198-0149\(10\)80032-9](https://doi.org/10.1016/S0198-0149(10)80032-9)
- Basu, A., Sanford, R.A., Johnson, T.M., Lundstrom, C.C., Löffler, F.E., **2014**. Uranium isotopic fractionation factors during U(VI) reduction by bacterial isolates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 136, 100–113. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.02.041>
- Basu, A., Wanner, C., Johnson, T.M., Lundstrom, C.C., Sanford, R.A., Sonnenthal, E.L., Boyanov, M.I., Kemner, K.M., **2020**. Microbial U Isotope Fractionation Depends on the U(VI) Reduction Rate. *Environ. Sci. Technol.* 54, 2295–2303. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05935>
- Baumgartner, J., Menguy, N., Gonzalez, T.P., Morin, G., Widdrat, M., Faivre, D., **2016**. Elongated magnetite nanoparticle formation from a solid ferrous precursor in a magnetotactic bacterium. *J. R. Soc. Interface* 13, 20160665. <https://doi.org/10.1098/rsif.2016.0665>
- Bednar, A.J., Gent, D.B., Gilmore, J.R., Sturgis, T.C., Larson, S.L., **2004**. Mechanisms of Thorium Migration in a Semiarid Soil. *J. Environ. Qual.* 33, 2070–2077. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.2070>
- Beniston, M., **2006**. Mountain Weather and Climate: A General Overview and a Focus on Climatic Change in the Alps. *Hydrobiologia* 562, 3–16. <https://doi.org/10.1007/s10750-005-1802-0>
- Bernier-Latmani, R., Veeramani, H., Vecchia, E.D., Junier, P., Lezama-Pacheco, J.S., Suvorova, E.I., Sharp, J.O., Wigginton, N.S., Bargar, J.R., **2010**. Non-uraninite Products of Microbial U(VI) Reduction. *Environ. Sci. Technol.* 44, 9456–9462. <https://doi.org/10.1021/es101675a>
- Bhattacharyya, A., Campbell, K.M., Kelly, S.D., Roebbert, Y., Weyer, S., Bernier-Latmani, R., Borch, T., **2017**. Biogenic non-crystalline U(IV) revealed as major component in uranium ore deposits. *Nat. Commun.* 8, 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms15538>
- Bigeleisen, J., **1996**. Nuclear Size and Shape Effects in Chemical Reactions. Isotope Chemistry of the Heavy Elements. *J. Am. Chem. Soc.* 118, 3676–3680. <https://doi.org/10.1021/ja954076k>
- Bini, M., Zanchetta, G., Perşoiu, A., Cartier, R., Català, A., Cacho, I., Dean, J.R., Rita, F.D., Drysdale, R.N., Finnè, M., Isola, I., Jalali, B., Lirer, F., Magri, D., Masi, A., Marks, L., Mercuri, A.M., Peyron, O., Sadori, L., Sicre, M.-A., Welc, F., Zielhofer, C., Brisset, E., **2019**. The 4.2 ka BP Event in the Mediterranean region: an overview. *Clim. Past* 15, 555–577. <https://doi.org/10.5194/cp-15-555-2019>
- Blaauw, M., **2010**. Methods and code for ‘classical’ age-modelling of radiocarbon sequences. *Quat. Geochronol.* 5, 512–518. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2010.01.002>
- Boës, X., Rydberg, J., Martinez-Cortizas, A., Bindler, R., Renberg, I., **2011**. Evaluation of conservative lithogenic elements (Ti, Zr, Al, and Rb) to study anthropogenic element enrichments in lake sediments. *J. Paleolimnol.* 46, 75–87. <https://doi.org/10.1007/s10933-011-9515-z>
- Bone, S.E., Dynes, J.J., Cliff, J., Bargar, J.R., **2017a**. Uranium(IV) adsorption by natural organic matter in anoxic sediments. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 114, 711–716. <https://doi.org/10.1073/pnas.1611918114>
- Bone, S.E., Cahill, M.R., Jones, M.E., Fendorf, S., Davis, J., Williams, K.H., Bargar, J.R., **2017b**. Oxidative Uranium Release from Anoxic Sediments under Diffusion-Limited Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 51, 11039–11047. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02241>
- Bone, S.E., Cliff, J., Weaver, K., Takacs, C.J., Roycroft, S., Fendorf, S., Bargar, J.R., **2020**. Complexation by Organic Matter Controls Uranium Mobility in Anoxic Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 54, 1493–1502. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04741>
- Bopp, C.J., Lundstrom, C.C., Johnson, T.M., Sanford, R.A., Long, P.E., Williams, K.H., **2010**. Uranium  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  Isotope Ratios as Indicators of Reduction: Results from an in situ Biostimulation Experiment at Rifle, Colorado, U.S.A. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5927–5933. <https://doi.org/10.1021/es100643v>
- Borromei, A.M., Coronato, A., Franzén, L.G., Ponce, J.F., Sáez, J.A.L., Maidana, N., Rabassa, J., Candel, M.S., **2010**. Multiproxy record of Holocene paleoenvironmental change, Tierra del Fuego, Argentina. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 286, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.11.033>

- Boyanov, M.I., Fletcher, K.E., Kwon, M.J., Rui, X., O'Loughlin, E.J., Löffler, F.E., Kemner, K.M., **2011**. Solution and Microbial Controls on the Formation of Reduced U(IV) Species. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8336–8344. <https://doi.org/10.1021/es2014049>
- Boyanov, M.I., Latta, D.E., Scherer, M.M., O'Loughlin, E.J., Kemner, K.M., **2017**. Surface area effects on the reduction of U<sup>VI</sup> in the presence of synthetic montmorillonite. *Chem. Geol., Adsorption of metals by geomedia III: Fundamentals and implications of metal adsorption* 464, 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.12.016>
- Brennecka, G.A., Herrmann, A.D., Algeo, T.J., Anbar, A.D., **2011a**. Rapid expansion of oceanic anoxia immediately before the end-Permian mass extinction. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 108, 17631–17634. <https://doi.org/10.1073/pnas.1106039108>
- Brennecka, G.A., Wasylenki, L.E., Bargar, J.R., Weyer, S., Anbar, A.D., **2011b**. Uranium Isotope Fractionation during Adsorption to Mn-Oxyhydroxides. *Environ. Sci. Technol.* 45, 1370–1375. <https://doi.org/10.1021/es103061v>
- BRGM, **1967**. Carte géologique détaillée de la France [921-947], Saint-Martin-Vésubie – Le Boréon.
- Brisset, E., Miramont, C., Guiter, F., Anthony, E.J., Tachikawa, K., Poulenard, J., Arnaud, F., Delhon, C., Meunier, J.-D., Bard, E., Suméra, F., **2013**. Non-reversible geosystem destabilisation at 4200 cal. BP: Sedimentological, geochemical and botanical markers of soil erosion recorded in a Mediterranean alpine lake. *The Holocene* 23, 1863–1874. <https://doi.org/10.1177/0959683613508158>
- Brisset, E., Miramont, C., Guiter, F., Arnaud, F., Anthony, E., Delhon, C., Guibal, F., Cartier, R., Poher, Y., Chaumillon, E., **2014**. A new contribution to the chronology of the deglaciation in the Upper Verdon Valley (Lake Allos, Southern French Alps). *Quaternaire* 25. <https://doi.org/10.4000/quaternaire.7028>
- Brisset, E., Guiter, F., Miramont, C., Revel, M., Anthony, E.J., Delhon, C., Arnaud, F., Malet, E., de Beaulieu, J.-L., **2015**. Lateglacial/Holocene environmental changes in the Mediterranean Alps inferred from lacustrine sediments. *Quat. Sci. Rev.* 110, 49–71. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.12.004>
- Brisset, E., Guiter, F., Miramont, C., Troussier, T., Sabatier, P., Poher, Y., Cartier, R., Arnaud, F., Malet, E., Anthony, E.J., **2017**. The overlooked human influence in historic and prehistoric floods in the European Alps. *Geology* 45, 347–350. <https://doi.org/10.1130/G38498.1>
- Brookshaw, D.R., Patrick, R.A.D., Bots, P., Law, G.T.W., Lloyd, J.R., Mosselmans, J.F.W., Vaughan, D.J., Dardenne, K., Morris, K., **2015**. Redox Interactions of Tc(VII), U(VI), and Np(V) with Microbially Reduced Biotite and Chlorite. *Environ. Sci. Technol.* 49, 13139–13148. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03463>
- Brown, S.T., Basu, A., Ding, X., Christensen, J.N., DePaolo, D.J., **2018**. Uranium isotope fractionation by abiotic reductive precipitation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 115, 8688–8693. <https://doi.org/10.1073/pnas.1805234115>
- Brugge, D., J. L. deLemos, B. Oldmixon, **2005**. Exposure Pathways and Health Effects Associated with Chemical and Radiological Toxicity of Natural Uranium: A Review. *Rev. Environ. Health* 20, 177–194. <https://doi.org/10.1515/REVEH.2005.20.3.177>
- Brüske, A., Weyer, S., Zhao, M.-Y., Planavsky, N.J., Wegwerth, A., Neubert, N., Dellwig, O., Lau, K.V., Lyons, T.W., **2020**. Correlated molybdenum and uranium isotope signatures in modern anoxic sediments: Implications for their use as paleo-redox proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 270, 449–474. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.11.031>
- Bura-Nakić, E., Andersen, M.B., Archer, C., de Souza, G.F., Marguš, M., Vance, D., **2018**. Coupled Mo-U abundances and isotopes in a small marine euxinic basin: Constraints on processes in euxinic basins. *Geochim. Cosmochim. Acta* 222, 212–229. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.10.023>
- Burgos, W.D., McDonough, J.T., Senko, J.M., Zhang, G., Dohnalkova, A.C., Kelly, S.D., Gorby, Y., Kemner, K.M., **2008**. Characterization of uraninite nanoparticles produced by *Shewanella oneidensis* MR-1. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4901–4915. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.016>

## C

- Campbell, K.M., Kukkadapu, R.K., Qafoku, N.P., Peacock, A.D., Leshner, E., Williams, K.H., Bargar, J.R., Wilkins, M.J., Figueroa, L., Ranville, J., Davis, J.A., Long, P.E., **2012**. Geochemical, mineralogical and microbiological characteristics of sediment from a naturally reduced zone in a uranium-contaminated aquifer. *Appl. Geochemistry* 27, 1499–1511. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.04.013>
- Campbell, K.M., Gallegos, T.J., Landa, E.R., **2015**. Biogeochemical aspects of uranium mineralization, mining, milling, and remediation. *Appl. Geochemistry, Environmental Geochemistry of Modern Mining* 57, 206–235. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.07.022>
- Cerrato, J.M., Ashner, M.N., Alessi, D.S., Lezama-Pacheco, J.S., Bernier-Latmani, R., Bargar, J.R., Giammar, D.E., **2013**. Relative Reactivity of Biogenic and Chemogenic Uraninite and Biogenic Noncrystalline U(IV). *Environ. Sci. Technol.* 47, 9756–9763. <https://doi.org/10.1021/es401663t>
- Chabaux, F., Riotte, J., Dequincey, O., 2003. U-Th-Ra Fractionation During Weathering and River Transport. *Rev. Mineral. Geochem.* 52, 533–576. <https://doi.org/10.2113/0520533>
- Chakraborty, S., Favre, F., Banerjee, D., Scheinost, A.C., Mullet, M., Ehrhardt, J.-J., Brendle, J., Vidal, L., Charlet, L., **2010**. U(VI) Sorption and Reduction by Fe(II) Sorbed on Montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3779–3785. <https://doi.org/10.1021/es903493n>
- Chappaz, A., Gobeil, C., Tessier, A., **2010**. Controls on uranium distribution in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 203–214. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.09.026>
- Chase, Z., Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., **2001**. Evidence from authigenic uranium for increased productivity of the glacial subantarctic ocean. *Paleoceanography* 16, 468–478. <https://doi.org/10.1029/2000PA000542>
- Chawchai, S., Kylander, M.E., Chabangborn, A., Löwemark, L., Wohlfarth, B., **2016**. Testing commonly used X-ray fluorescence core scanning-based proxies for organic-rich lake sediments and peat. *Boreas* 45, 180–189. <https://doi.org/10.1111/bor.12145>
- Chen, X., Romaniello, S.J., Herrmann, A.D., Wasylenki, L.E., Anbar, A.D., **2016**. Uranium isotope fractionation during coprecipitation with aragonite and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 188, 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.022>
- Chen, X., Romaniello, S.J., Anbar, A.D., **2017**. Uranium isotope fractionation induced by aqueous speciation: Implications for U isotopes in marine CaCO<sub>3</sub> as a paleoredox proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 215, 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.08.006>
- Chen, X., Zheng, W., Anbar, A.D., **2020**. Uranium Isotope Fractionation (<sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U) during U(VI) Uptake by Freshwater Plankton. *Environ. Sci. Technol.* 54, 2744–2752. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06421>
- Chen, X., Tissot, F.L.H., Jansen, M.F., Bekker, A., Liu, C.X., Nie, N.X., Halverson, G.P., Veizer, J., Dauphas, N., **2021**. The uranium isotopic record of shales and carbonates through geologic time. *Geochim. Cosmochim. Acta* 300, 164–191. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.01.040>
- Cheng, H., Lawrence Edwards, R., Shen, C.-C., Polyak, V.J., Asmerom, Y., Woodhead, J., Hellstrom, J., Wang, Y., Kong, X., Spötl, C., Wang, X., Calvin Alexander, E., **2013**. Improvements in <sup>230</sup>Th dating, <sup>230</sup>Th and <sup>234</sup>U half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 371–372, 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.04.006>
- Clarkson, M.O., Stirling, C.H., Jenkyns, H.C., Dickson, A.J., Porcelli, D., Moy, C.M., Strandmann, P.A.E.P. von, Cooke, I.R., Lenton, T.M., **2018**. Uranium isotope evidence for two episodes of deoxygenation during Oceanic Anoxic Event 2. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 115, 2918–2923. <https://doi.org/10.1073/pnas.1715278115>
- Clarkson, M.O., Lenton, T.M., Andersen, M.B., Bagard, M.-L., Dickson, A.J., Vance, D., **2021**. Upper limits on the extent of seafloor anoxia during the PETM from uranium isotopes. *Nat. Commun.* 12, 399. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20486-5>

- Cole, D.B., Planavsky, N.J., Longley, M., Böning, P., Wilkes, D., Wang, X., Swanner, E.D., Wittkop, C., Loydell, D.K., Busigny, V., Knudsen, A.C., Sperling, E.A., **2020**. Uranium Isotope Fractionation in Non-Sulfidic Anoxic Settings and the Global Uranium Isotope Mass Balance. *Global Biogeochem. Cycles* 34, e2020GB006649. <https://doi.org/10.1029/2020GB006649>
- Condon, D.J., McLean, N., Noble, S.R., Bowring, S.A., **2010**. Isotopic composition ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ) of some commonly used uranium reference materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 7127–7143. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.09.019>
- Cooke, C.A., Bindler, R., **2015**. Lake Sediment Records of Preindustrial Metal Pollution, in: *Blais, J.M., Rosen, M.R., Smol, J.P. (Eds.), Environmental Contaminants: Using Natural Archives to Track Sources and Long-Term Trends of Pollution, Developments in Paleoenvironmental Research*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 101–119. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-9541-8\\_6](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9541-8_6)
- Cosmidis, J., Benzerara, K., Morin, G., Busigny, V., Lebeau, O., Jézéquel, D., Noël, V., Dublet, G., Othmane, G., **2014**. Biomineralization of iron-phosphates in the water column of Lake Pavin (Massif Central, France). *Geochim. Cosmochim. Acta* 126, 78–96. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.037>
- 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 Sci. Rev.* 159, 160–185. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.05.010>

## D

- Dang, D.H., Novotnik, B., Wang, W., Georg, R.B., Evans, R.D., **2016**. Uranium Isotope Fractionation during Adsorption, (Co)precipitation, and Biotic Reduction. *Environ. Sci. Technol.* 50, 12695–12704. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01459>
- Dang, D.H., Wang, W., Pelletier, P., Poulain, A.J., Evans, R.D., **2018a**. Uranium dispersion from U tailings and mechanisms leading to U accumulation in sediments: Insights from biogeochemical and isotopic approaches. *Sci. Total Environ.* 610–611, 880–891. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.156>
- Dang, D.H., Evans, R.D., Wang, W., Omanović, D., El Houssainy, A., Lenoble, V., Mullot, J.-U., Mounier, S., Garnier, C., **2018b**. Uranium isotope geochemistry in modern coastal sediments: Insights from Toulon Bay, France. *Chem. Geol.* 481, 133–145. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.032>
- De Beauchamp, P., **1961**. Classe des Turbellariés. *Traité de Zoologie* 4, 35–213.
- Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Ewing, R.C., **2008**. The chemical stability of coffinite,  $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  $0 < n < 2$ , associated with organic matter: A case study from Grants uranium region, New Mexico, USA. *Chem. Geol.* 251, 33–49. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.02.009>
- DePaolo, D.J., Lee, V.E., Christensen, J.N., Maher, K., **2012**. Uranium comminution ages: Sediment transport and deposition time scales. *C. R. Geosci. Erosion–Alteration: from fundamental mechanisms to geodynamic consequences (Ebelmen's Symposium)* 344, 678–687. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2012.10.014>
- Douville, E., Sallé, E., Frank, N., Eisele, M., Pons-Branchu, E., Ayrault, S., **2010**. Rapid and accurate U–Th dating of ancient carbonates using inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry. *Chem. Geol.* 272, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.01.007>
- Dreissig, I., Weiss, S., Hennig, C., Bernhard, G., Zänker, H., **2011**. Formation of uranium(IV)-silica colloids at near-neutral pH. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 352–367. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.011>
- Dublet, G., Worms, I., Fruttschi, M., Brown, A., Zünd, G.C., Bartova, B., Slaveykova, V.I., Bernier-Latmani, R., **2019**. Colloidal Size and Redox State of Uranium Species in the Porewater of a Pristine Mountain Wetland. *Environ. Sci. Technol.* 53, 9361–9369. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01417>
- Dunk, R.M., Mills, R.A., Jenkins, W.J., **2002**. A reevaluation of the oceanic uranium budget for the Holocene. *Chem. Geol., Geochemistry of Crustal Fluids-Fluids in the Crust and Chemical Fluxes at the Earth's Surface* 190, 45–67. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00110-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00110-9)

Dusausoy, Y., Ghermani, N.-E., Podor, R., Cuney, M., **1996**. Low-temperature ordered phase of  $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2$ : synthesis and crystal structure. *Eur. J. Mineral.* 8, 667–674.

## E

Edgington, D.N., Robbins, J.A., Colman, S.M., Orlandini, K.A., Gustin, M.-P., **1996**. Uranium-series disequilibrium, sedimentation, diatom frustules, and paleoclimate change in Lake Baikal. *Earth Planet. Sci. Lett.* 142, 29–42. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00085-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00085-4)

Elbaz-Poulichet, F., Guédron, S., Anne-Lise, D., Freydier, R., Perrot, V., Rossi, M., Piot, C., Delpoux, S., Sabatier, P., **2020**. A 10,000-year record of trace metal and metalloid (Cu, Hg, Sb, Pb) deposition in a western Alpine lake (Lake Robert, France): Deciphering local and regional mining contamination. *Quat. Sci. Rev.* 228, 106076. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2019.106076>

## F

Fadrus, H., Malý, J., **1975**. Suppression of iron(III) interference in the determination of iron(II) in water by the 1,10-phenanthroline method. *Analyst* 100, 549–554. <https://doi.org/10.1039/AN9750000549>

Fisher, N.S., Teyssié, J.-L., Krishnaswami, S., Baskaran, M., **1987**. Accumulation of Th, Pb, U, and Ra in marine phytoplankton and its geochemical significance. *Limnol. Oceanogr.* 32, 131–142. <https://doi.org/10.4319/lo.1987.32.1.0131>

Fletcher, K.E., Boyanov, M.I., Thomas, S.H., Wu, Q., Kemner, K.M., Löffler, F.E., **2010**. U(VI) Reduction to Mononuclear U(IV) by Desulfitobacterium Species. *Environ. Sci. Technol.* 44, 4705–4709. <https://doi.org/10.1021/es903636c>

Francke, A., Carney, S., Wilcox, P., Dosseto, A., **2018**. Sample preparation for determination of comminution ages in lacustrine and marine sediments. *Chem. Geol.* 479, 123–135. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.003>

Francke, A., Dosseto, A., Just, J., Wagner, B., Jones, B.G., **2020**. Assessment of the controls on  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  activity ratios recorded in detrital lacustrine sediments. *Chem. Geol.* 119698. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119698>

Fu, H., Zhang, H., Sui, Y., Hu, N., Ding, D., Ye, Y., Li, G., Wang, Y., Dai, Z., **2018**. Transformation of uranium species in soil during redox oscillations. *Chemosphere* 208, 846–853. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.059>

Fuchs, L.H., Gebert, E., **1958**. X-ray studies of synthetic coffinite, thorite and uranorhodes. *Am. Mineral.* 43, 243–248.

Fuller, A.J., Leary, P., Gray, N.D., Davies, H.S., Mosselmans, J.F.W., Cox, F., Robinson, C.H., Pittman, J.K., McCann, C.M., Muir, M., Graham, M.C., Utsunomiya, S., Bower, W.R., Morris, K., Shaw, S., Bots, P., Livens, F.R., Law, G.T.W., **2020**. Organic complexation of U(VI) in reducing soils at a natural analogue site: Implications for uranium transport. *Chemosphere* 254, 126859. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126859>

## G

Gallegos, T.J., Fuller, C.C., Webb, S.M., Betterton, W., **2013**. Uranium(VI) Interactions with Mackinawite in the Presence and Absence of Bicarbonate and Oxygen. *Environ. Sci. Technol.* 47, 7357–7364. <https://doi.org/10.1021/es400450z>



- Gelorini, V., Verbeke, A., van Geel, B., Cocquyt, C., Verschuren, D., **2011**. Modern non-pollen palynomorphs from East African lake sediments. *Rev. Palaeobot. Palynol.* 164, 143–173. <https://doi.org/10.1016/j.revpalbo.2010.12.002>
- GEP, **2010**. Recommandations pour la gestion des anciens sites miniers d'uranium en France. Des sites du Limousin aux autres sites, du court au moyen et long termes (Rapport du Groupe d'Expertise Pluraliste sur les sites miniers d'uranium du Limousin).
- Giguet-Covex, C., Arnaud, F., Poulenard, J., Disnar, J.-R., Delhon, C., Francus, P., David, F., Enters, D., Rey, P.-J., Delannoy, J.-J., **2011**. Changes in erosion patterns during the Holocene in a currently treeless subalpine catchment inferred from lake sediment geochemistry (Lake Anterne, 2063 m a.s.l., NW French Alps): The role of climate and human activities. *The Holocene*. <https://doi.org/10.1177/0959683610391320>
- Giguet-Covex, C., Pansu, J., Arnaud, F., Rey, P.-J., Griggo, C., Gielly, L., Domaizon, I., Coissac, E., David, F., Choler, P., Poulenard, J., Taberlet, P., **2014**. Long livestock farming history and human landscape shaping revealed by lake sediment DNA. *Nat. Commun.* 5, 3211. <https://doi.org/10.1038/ncomms4211>
- Gilfedder, B.S., Petri, M., Wessels, M., Biester, H., **2011**. Bromine species fluxes from Lake Constance's catchment, and a preliminary lake mass balance. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 3385–3401. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.021>
- Goldberg, E.D., **1963**. Geochronology with  $^{210}\text{Pb}$ , in: *Radioactive Dating, Proceedings Series (International Atomic Energy Agency)*. Presented at the Symposium on Radioactive Dating held by the International Atomic Energy Agency in co-operation with the Joint Commission on Applied Radioactivity (ICSU) in Athens, 19-23 November 1962, pp. 121–131.
- Goldberg, E.L., Chebykin, E.P., Zhuchenko, N.A., S.S. Vorobyeva, Stepanova, O.G., Khlystov, O.M., Ivanov, E.V., Weinberg, E., Gvozdkov, A.N., **2010**. Uranium isotopes as proxies of the environmental history of the Lake Baikal watershed (East Siberia) during the past 150 ka. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., Paleolimnology* 294, 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.08.030>
- Gordon, E.S., Goñi, M.A., **2003**. Sources and distribution of terrigenous organic matter delivered by the Atchafalaya River to sediments in the northern Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2359–2375. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01412-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01412-6)
- Goto, K.T., Anbar, A.D., Gordon, G.W., Romaniello, S.J., Shimoda, G., Takaya, Y., Tokumaru, A., Nozaki, T., Suzuki, K., Machida, S., Hanyu, T., Usui, A., **2014**. Uranium isotope systematics of ferromanganese crusts in the Pacific Ocean: Implications for the marine  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  isotope system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 146, 43–58. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.10.003>
- Gourgiotis, A., Mangeret, A., Manhès, G., Blanchart, P., Stetten, L., Morin, G., Le Pape, P., Lefebvre, P., Le Coz, M., Cazala, C., **2020**. New Insights into Pb Isotope Fingerprinting of U-Mine Material Dissemination in the Environment: Pb Isotopes as a Memory Dissemination Tracer. *Environ. Sci. Technol.* 54, 797–806. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04828>
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., **1992**. Chemical thermodynamics of uranium. Elsevier Amsterdam.
- Gu, B., Yan, H., Zhou, P., Watson, D.B., Park, M., Istok, J., **2005**. Natural Humics Impact Uranium Bioreduction and Oxidation. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5268–5275. <https://doi.org/10.1021/es050350r>
- Guevara, S.R., Rizzo, A., Daga, R., Williams, N., Villa, S., **2019**. Bromine as indicator of source of lacustrine sedimentary organic matter in paleolimnological studies. *Quat. Res.* 92, 257–271. <https://doi.org/10.1017/qua.2018.125>
- Guillaumont, R., Mompean, F.J., **2003**. Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium. Elsevier Amsterdam.
- Guo, L., Santschi, P.H., **1996**. A critical evaluation of the cross-flow ultrafiltration technique for sampling colloidal organic carbon in seawater. *Mar. Chem. The Use of Cross-flow Filtration for the Isolation of Marine Colloids* 55, 113–127. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(96\)00051-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(96)00051-5)

Guo, L., Warnken, K.W., Santschi, P.H., **2007**. Retention behavior of dissolved uranium during ultrafiltration: Implications for colloidal U in surface waters. *Mar. Chem.* 107, 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.06.017>

Guo, X., Szenknect, S., Mesbah, A., Labs, S., Clavier, N., Poinssot, C., Ushakov, S.V., Curtius, H., Bosbach, D., Ewing, R.C., Burns, P.C., Dacheux, N., Navrotsky, A., **2015**. Thermodynamics of formation of coffinite,  $\text{USiO}_4$ . *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 112, 6551–6555. <https://doi.org/10.1073/pnas.1507441112>

## H

Haas, J.N., **1996**. Neorhabdocoela oocytes — palaeoecological indicators found in pollen preparations from Holocene freshwater lake sediments. *Rev. Palaeobot. Palynol.* 91, 371–382. [https://doi.org/10.1016/0034-6667\(95\)00074-7](https://doi.org/10.1016/0034-6667(95)00074-7)

Heiri, O., Ilyashuk, B., Millet, L., Samartin, S., Lotter, A.F., **2015**. Stacking of discontinuous regional palaeoclimate records: Chironomid-based summer temperatures from the Alpine region. *The Holocene* 25, 137–149. <https://doi.org/10.1177/0959683614556382>

Hennig, C., **2007**. Evidence for double-electron excitations in the  $L_3$ -edge x-ray absorption spectra of actinides. *Phys. Rev. B* 75, 035120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.035120>

Hiess, J., Condon, D.J., McLean, N., Noble, S.R., **2012**.  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  Systematics in Terrestrial Uranium-Bearing Minerals. *Science* 335, 1610–1614. <https://doi.org/10.1126/science.1215507>

Hinojosa, J.L., Stirling, C.H., Reid, M.R., Moy, C.M., Wilson, G.S., **2016**. Trace metal cycling and  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  in New Zealand's fjords: Implications for reconstructing global paleoredox conditions in organic-rich sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 179, 89–109. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.02.006>

Holcová, K., Suchánek, V., Heřmanová, Z., Vondrák, D., **2020**. The first evidence of bioerosion in chitinous lacustrine microfossils from glacial lakes (Late Pleistocene and Holocene, Bohemian Forest). *PALAIOS* 35, 317–326. <https://doi.org/10.2110/palo.2020.008>

Holmden, C., Amini, M., Francois, R., **2015**. Uranium isotope fractionation in Saanich Inlet: A modern analog study of a paleoredox tracer. *Geochim. Cosmochim. Acta* 153, 202–215. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.11.012>

Howatson, J., Grev, D.M., Morosin, B., **1975**. Crystal and molecular structure of uranyl acetate dihydrate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, 1933–1935. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(75\)80918-3](https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80918-3)

Hunault, M.O.J.Y., Lelong, G., Cormier, L., Galois, L., Solari, P.-L., Calas, G., **2019**. Speciation Change of Uranyl in Lithium Borate Glasses. *Inorg. Chem.* 58, 6858–6865. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00305>

## I

IAEA, **2004**. The long term stabilization of uranium mill tailings. Final report of a co-ordinated research project 2000-2004 (No. IAEA-TECDOC--1403). International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria).

IAEA, **2009**. Classification of Radioactive Waste. General Safety Guide, IAEA Safety Standard Series. International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria).

Ildfonse, P., Cabaret, D., Sainctavit, P., Calas, G., Flank, A.-M., Lagarde, P., **1998**. Aluminium X-ray Absorption Near Edge Structure in model compounds and Earth's surface minerals. *Phys. Chem. Min.* 25, 112–121. <https://doi.org/10.1007/s002690050093>

- Ilton, E.S., Haiduc, A., Cahill, C.L., Felmy, A.R., **2005**. Mica Surfaces Stabilize Pentavalent Uranium. *Inorg. Chem.* 44, 2986–2988. <https://doi.org/10.1021/ic0487272>
- Ilton, E.S., Pacheco, J.S.L., Bargar, J.R., Shi, Z., Liu, J., Kovarik, L., Engelhard, M.H., Felmy, A.R., **2012**. Reduction of U(VI) Incorporated in the Structure of Hematite. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9428–9436. <https://doi.org/10.1021/es3015502>
- IRMM, **2005**. Certificate of analysis: Isotopic Reference Material IRMM-184. Institute for Reference Materials and Measurements, Geel (Belgium).
- IRSN, **2019**. MIMAUSA Database, Memory and Impact of uranium mines: synthesis and records.
- Istok, J.D., Senko, J.M., Krumholz, L.R., Watson, D., Bogle, M.A., Peacock, A., Chang, Y.-J., White, D.C., **2004**. In Situ Bioreduction of Technetium and Uranium in a Nitrate-Contaminated Aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 38, 468–475. <https://doi.org/10.1021/es034639p>

## J

- Jaffey, A.H., Flynn, K.F., Glendenin, L.E., Bentley, W.C., Essling, A.M., **1971**. Precision Measurement of Half-Lives and Specific Activities of  $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$ . *Phys. Rev. C* 4, 1889–1906. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.4.1889>
- Janeczek, J., Ewing, R.C., **1992**. Dissolution and alteration of uraninite under reducing conditions. *J. Nucl. Mater.* 190, 157–173. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90084-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90084-X)
- Janot, N., Lezama Pacheco, J.S., Pham, D.Q., O'Brien, T.M., Hausladen, D., Noël, V., Lallier, F., Maher, K., Fendorf, S., Williams, K.H., Long, P.E., Bargar, J.R., **2016**. Physico-Chemical Heterogeneity of Organic-Rich Sediments in the Rifle Aquifer, CO: Impact on Uranium Biogeochemistry. *Environ. Sci. Technol.* 50, 46–53. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03208>
- Jemison, N.E., Johnson, T.M., Shiel, A.E., Lundstrom, C.C., **2016**. Uranium Isotopic Fractionation Induced by U(VI) Adsorption onto Common Aquifer Minerals. *Environ. Sci. Technol.* 50, 12232–12240. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03488>
- Jemison, N.E., Shiel, A.E., Johnson, T.M., Lundstrom, C.C., Long, P.E., Williams, K.H., **2018**. Field Application of  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  Measurements To Detect Reoxidation and Mobilization of U(IV). *Environ. Sci. Technol.* 52, 3422–3430. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05162>
- Joshi, S.R., Waite, D.T., Platford, R.F., **1989**. Vertical distribution of uranium mill tailings contaminants in Langley bay, Lake Athabasca sediments. *Sci. Total Environ., Trace Metals in Lakes* 87–88, 85–104. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90227-1](https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90227-1)

## K

- Kalin, M., Wheeler, W.N., Meinrath, G., **2005**. The removal of uranium from mining waste water using algal/microbial biomass. *J. Environ. Radioact.* 78, 151–177. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.05.002>
- Kelly, S.D., Newville, M.G., Cheng, L., Kemner, K.M., Sutton, S.R., Fenter, P., Sturchio, N.C., Spötl, C., **2003**. Uranyl Incorporation in Natural Calcite. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1284–1287. <https://doi.org/10.1021/es025962f>
- Kelly, S.D., Rasbury, E.T., Chattopadhyay, S., Kropf, A.J., Kemner, K.M., **2006**. Evidence of a Stable Uranyl Site in Ancient Organic-Rich Calcite. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2262–2268. <https://doi.org/10.1021/es051970v>

- Kelly, S.D., Kemner, K.M., Carley, J., Criddle, C., Jardine, P.M., Marsh, T.L., Phillips, D., Watson, D., Wu, W.-M., **2008**. Speciation of Uranium in Sediments before and after In situ Biostimulation. *Environ. Sci. Technol.* 42, 1558–1564. <https://doi.org/10.1021/es071764i>
- Kelly, S.D., **2010a**. Chapter 14 - Uranium Chemistry in Soils and Sediments, in: Singh, B., Gräfe, M. (Eds.), *Developments in Soil Science, Synchrotron-Based Techniques in Soils and Sediments*. Elsevier, pp. 411–466. [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(10\)34014-1](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(10)34014-1)
- Kelly, S.D., Wu, W.-M., Yang, F., Criddle, C.S., Marsh, T.L., O'Loughlin, E.J., Ravel, B., Watson, D., Jardine, P.M., Kemner, K.M., **2010b**. Uranium Transformations in Static Microcosms. *Environ. Sci. Technol.* 44, 236–242. <https://doi.org/10.1021/es902191s>
- Kendall, B., Brenneka, G.A., Weyer, S., Anbar, A.D., **2013**. Uranium isotope fractionation suggests oxidative uranium mobilization at 2.50 Ga. *Chem. Geol., Special Issue dedicated to H.D. Holland: Evolution of the atmosphere and ocean through time* 362, 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.010>
- Kerfoot, W.C., Robbins, J.A., Weider, L.J., **1999**. A new approach to historical reconstruction: Combining descriptive and experimental paleolimnology. *Limnol. Oceanogr.* 44, 1232–1247. <https://doi.org/10.4319/lo.1999.44.5.1232>
- Kigoshi, K., **1971**. Alpha-Recoil Thorium-234: Dissolution into Water and the Uranium-234/Uranium-238 Disequilibrium in Nature. *Science* 173, 47–48. <https://doi.org/10.1126/science.173.3991.47>
- Klinkhammer, G.P., Palmer, M.R., **1991**. Uranium in the oceans: Where it goes and why. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1799–1806. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90024-Y](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90024-Y)
- Krause, M.O., Oliver, J.H., **1979**. Natural widths of atomic *K* and *L* levels,  $K_{\alpha}$  X-ray lines and several *KLL* Auger lines. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8, 329–338. <https://doi.org/10.1063/1.555595>
- Kvashnina, K.O., Butorin, S.M., Martin, P., Glatzel, P., **2013**. Chemical State of Complex Uranium Oxides. *Phys. Rev. Lett.* 111, 253002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.253002>

## L

- Labs, S., Hennig, C., Weiss, S., Curtius, H., Zänker, H., Bosbach, D., **2014**. Synthesis of Coffinite,  $\text{USiO}_4$ , and Structural Investigations of  $\text{U}_x\text{Th}_{(1-x)}\text{SiO}_4$  Solid Solutions. *Environ. Sci. Technol.* 48, 854–860. <https://doi.org/10.1021/es403995b>
- Lahrouch, F., Guo, N., Hunault, M.O.J.Y., Solari, P.L., Descostes, M., Gerard, M., **2021**. Uranium retention on iron oxyhydroxides in post-mining environmental conditions. *Chemosphere* 264, 128473. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128473>
- Landais, P., **1996**. Organic geochemistry of sedimentary uranium ore deposits. *Ore Geol. Rev., Organics and Ore Deposits* 11, 33–51. [https://doi.org/10.1016/0169-1368\(95\)00014-3](https://doi.org/10.1016/0169-1368(95)00014-3)
- Langmuir, D., **1978**. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 547–569. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90001-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90001-7)
- Latta, D.E., Mishra, B., Cook, R.E., Kemner, K.M., Boyanov, M.I., **2014**. Stable U(IV) Complexes Form at High-Affinity Mineral Surface Sites. *Environ. Sci. Technol.* 48, 1683–1691. <https://doi.org/10.1021/es4047389>
- Latta, D.E., Kemner, K.M., Mishra, B., Boyanov, M.I., **2016**. Effects of calcium and phosphate on uranium(IV) oxidation: Comparison between nanoparticulate uraninite and amorphous  $\text{U}^{\text{IV}}$ -phosphate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 174, 122–142. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.11.010>
- Lau, K.V., Maher, K., Altiner, D., Kelley, B.M., Kump, L.R., Lehrmann, D.J., Silva-Tamayo, J.C., Weaver, K.L., Yu, M., Payne, J.L., **2016**. Marine anoxia and delayed Earth system recovery after the end-Permian extinction. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 113, 2360–2365. <https://doi.org/10.1073/pnas.1515080113>

- Lau, K.V., Macdonald, F.A., Maher, K., Payne, J.L., **2017**. Uranium isotope evidence for temporary ocean oxygenation in the aftermath of the Sturtian Snowball Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 458, 282–292. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.10.043>
- Lau, K.V., Romaniello, S.J., Zhang, F., **2019**. The Uranium Isotope Paleoredox Proxy, *Elements in Geochemical Tracers in Earth System Science*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781108584142>
- Lau, K.V., Lyons, T.W., Maher, K., **2020**. Uranium reduction and isotopic fractionation in reducing sediments: Insights from reactive transport modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta, New developments in geochemical proxies for paleoceanographic research* 287, 65–92. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.01.021>
- Le Pape, P., Stetten, L., Hunault, M.O.J.Y., Mangeret, A., Brest, J., Boulliard, J.-C., Morin, G., **2020**. HERFD-XANES spectroscopy at the U M<sub>4</sub>-edge applied to the analysis of U oxidation state in a heavily contaminated wetland soil. *Appl. Geochemistry* 122, 104714. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104714>
- Le Roy, M., Nicolussi, K., Deline, P., Astrade, L., Edouard, J.-L., Miramont, C., Arnaud, F., **2015**. Calendar-dated glacier variations in the western European Alps during the Neoglacial: the Mer de Glace record, Mont Blanc massif. *Quat. Sci. Rev.* 108, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.10.033>
- Le Roy, M., Deline, P., Carcaillet, J., Schimmelpfennig, I., Ermini, M., **2017**. <sup>10</sup>Be exposure dating of the timing of Neoglacial glacier advances in the Ecrins-Pelvoux massif, southern French Alps. *Quat. Sci. Rev.* 178, 118–138. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2017.10.010>
- Lefebvre, P., Noël, V., Lau, K.V., Jemison, N.E., Weaver, K.L., Williams, K.H., Bargar, J.R., Maher, K., **2019**. Isotopic Fingerprint of Uranium Accumulation and Redox Cycling in Floodplains of the Upper Colorado River Basin. *Environ. Sci. Technol.* 53, 3399–3409. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05593>
- Lefebvre, P., Gourgiotis, A., Mangeret, A., Sabatier, P., Le Pape, P., Diez, O., Louvat, P., Menguy, N., Merrot, P., Baya, C., Zembracki, M., Blanchart, P., Malet, E., Jézéquel, D., Reyss, J.-L., Bargar, J.R., Gaillardet, J., Cazala, C., Morin, G., **2021a**. Diagenetic formation of uranium-silica polymers in lake sediments over 3,300 years. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2021844118>
- Lefebvre, P., Sabatier, P., Mangeret, A., Gourgiotis, A., Le Pape, P., Develle, A.-L., Louvat, P., Diez, O., Reyss, J.-L., Gaillardet, J., Cazala, C., Morin, G., **2021b**. Climate-driven fluxes of organic-bound uranium to an alpine lake over the Holocene. *Sci. Total Environ.* 783, 146878. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146878>
- Lefebvre, P., Le Pape, P., Mangeret, A., Gourgiotis, A., Sabatier, P., Louvat, P., Diez, O., Mathon, O., Hunault, M.O.J.Y., Baya, C., Darricau, L., Cazala, C., Bargar, J.R., Gaillardet, J., Morin, G., *in prep*. Uranium(VI) sorption and long-term evolution in a pristine alpine wetland.
- Leri, A.C., Hakala, J.A., Marcus, M.A., Lanzirrotti, A., Reddy, C.M., Myneni, S.C.B., **2010**. Natural organobromine in marine sediments: New evidence of biogeochemical Br cycling. *Glob. Biogeochem. Cycles* 24. <https://doi.org/10.1029/2010GB003794>
- Leri, A.C., Myneni, S.C.B., **2012**. Natural organobromine in terrestrial ecosystems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 77, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.012>
- Li, D., Kaplan, D.I., Chang, H.-S., Seaman, J.C., Jaffé, P.R., Koster van Groos, P., Scheckel, K.G., Segre, C.U., Chen, N., Jiang, D.-T., Newville, M., Lanzirrotti, A., **2015**. Spectroscopic Evidence of Uranium Immobilization in Acidic Wetlands by Natural Organic Matter and Plant Roots. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2823–2832. <https://doi.org/10.1021/es505369g>
- Li, L., Wang, Z., Xu, D., **2021**. Relationship between Uranium Minerals and Pyrite and Its Genetic Significance in the Mianhuakeng Deposit, Northern Guangdong Province. *Minerals* 11, 73. <https://doi.org/10.3390/min11010073>
- Liu, X., Colman, S.M., Brown, E.T., Minor, E.C., Li, H., **2013**. Estimation of carbonate, total organic carbon, and biogenic silica content by FTIR and XRF techniques in lacustrine sediments. *J. Paleolimnol.* 50, 387–398.

- Locock, A.J., Burns, P.C., **2003**. Crystal structures and synthesis of the copper-dominant members of the autunite and meta-autunite groups: torbernite, zeunerite, metatorbernite and metazeunerite. *Can. Mineral.* 41, 489–502. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.2.489>
- Loreggian, L., **2019**. Non-crystalline tetravalent uranium species in the subsurface: formation and stability (thèse). Infoscience. <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-8952>
- Loreggian, L., Novotny, A., Bretagne, S.L., Bartova, B., Wang, Y., Bernier-Latmani, R., **2020a**. Effect of Aging on the Stability of Microbially Reduced Uranium in Natural Sediment. *Environ. Sci. Technol.* 54, 613–620. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07023>
- Loreggian, L., Sorwat, J., Byrne, J.M., Kappler, A., Bernier-Latmani, R., **2020b**. Role of Iron Sulfide Phases in the Stability of Noncrystalline Tetravalent Uranium in Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 54, 4840–4846. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07186>
- Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., Gorby, Y.A., Landa, E.R., **1991**. Microbial reduction of uranium. *Nature* 350, 413–416. <https://doi.org/10.1038/350413a0>

## M

- Madden, A.S., Swindle, A.L., Beazley, M.J., Moon, J.-W., Ravel, B., Phelps, T.J., **2012**. Long-term solid-phase fate of co-precipitated U(VI)-Fe(III) following biological iron reduction by *Thermoanaerobacter*. *Am. Mineral.* 97, 1641–1652. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4122>
- Magny, M., Combourieu-Nebout, N., de Beaulieu, J.L., Bout-Roumazielles, V., Colombaroli, D., Desprat, S., Francke, A., Joannin, S., Ortu, E., Peyron, O., Revel, M., Sadori, L., Siani, G., Sicre, M.A., Samartin, S., Simonneau, A., Tinner, W., Vanni re, B., Wagner, B., Zanchetta, G., Anselmetti, F., Brugiapaglia, E., Chapron, E., Debret, M., Desmet, M., Didier, J., Essallami, L., Galop, D., Gilli, A., Haas, J.N., Kallel, N., Millet, L., Stock, A., Turon, J.L., Wirth, S., **2013**. North-south palaeohydrological contrasts in the central Mediterranean during the Holocene: tentative synthesis and working hypotheses. *Clim. Past* 9, 2043–2071. <https://doi.org/10.5194/cp-9-2043-2013>
- Maher, K., Bargar, J.R., Brown, G.E., **2013**. Environmental Speciation of Actinides. *Inorg. Chem.* 52, 3510–3532. <https://doi.org/10.1021/ic301686d>
- Maillot, F., Morin, G., Wang, Y., Bonnin, D., Ildefonse, P., Chaneac, C., Calas, G., **2011**. New insight into the structure of nanocrystalline ferrihydrite: EXAFS evidence for tetrahedrally coordinated iron(III). *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2708–2720. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.011>
- Mangeret, A., Blanchart, P., Alcalde, G., Amet, X., Cazala, C., Gallerand, M.-O., **2018**. An evidence of chemically and physically mediated migration of <sup>238</sup>U and its daughter isotopes in the vicinity of a former uranium mine. *J. Environ. Radioact.* 195, 67–71. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.08.018>
- Mann, H., Fyfe, W.S., **1984**. An experimental study of algal uptake of U, Ba, V, Co and Ni from dilute solutions. *Chem. Geol.* 44, 385–398. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(84\)90150-5](https://doi.org/10.1016/0009-2541(84)90150-5)
- Mann, H., Fyfe, W.S., **1985**. Uranium uptake by algae: experimental and natural environments. *Can. J. Earth Sci.* 22, 1899–1903. <https://doi.org/10.1139/e85-205>
- Mantero, J., Thomas, R., Holm, E., R  f, C., Vioque, I., Ruiz-Canovas, C., García-Tenorio, R., Forsell-Aronsson, E., Isaksson, M., **2020**. Pit lakes from Southern Sweden: natural radioactivity and elementary characterization. *Sci. Rep.* 10, 13712. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-70521-0>
- Markich, S.J., **2002**. Uranium Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems: An Overview. *Sci. World J.* 2. <https://doi.org/10.1100/tsw.2002.130>
- Marsicek, J., Shuman, B.N., Bartlein, P.J., Shafer, S.L., Brewer, S., **2018**. Reconciling divergent trends and millennial variations in Holocene temperatures. *Nature* 554, 92–96. <https://doi.org/10.1038/nature25464>

- 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). *Sci. Total Environ.* 747, 141295. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141295>
- Martin-Puertas, C., Brauer, A., Dulski, P., Brademann, B., **2012**. Testing climate–proxy stationarity throughout the Holocene: an example from the varved sediments of Lake Meerfelder Maar (Germany). *Quat. Sci. Rev.* 58, 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2012.10.023>
- Martrat, B., Jimenez-Amat, P., Zahn, R., Grimalt, J.O., **2014**. Similarities and dissimilarities between the last two deglaciations and interglaciations in the North Atlantic region. *Quat. Sci. Rev.* 99, 122–134. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.06.016>
- Mayer, L.M., Macko, S.A., Mook, W.H., Murray, S., **1981**. The distribution of bromine in coastal sediments and its use as a source indicator for organic matter. *Org. Geochem.* 3, 37–42. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(81\)90011-5](https://doi.org/10.1016/0146-6380(81)90011-5)
- Mayer, L.M., Schick, L.L., Allison, M.A., Ruttenberg, K.C., Bentley, S.J., **2007**. Marine vs. terrigenous organic matter in Louisiana coastal sediments: The uses of bromine:organic carbon ratios. *Mar. Chem.* 107, 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.07.007>
- McManus, J., Berelson, W.M., Klinkhammer, G.P., Hammond, D.E., Holm, C., **2005**. Authigenic uranium: Relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rain. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 95–108. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.06.023>
- Merrot, P., Juillot, F., Noël, V., Lefebvre, P., Brest, J., Menguy, N., Guigner, J.-M., Blondeau, M., Viollier, E., Fernandez, J.-M., Moreton, B., Bargar, J.R., Morin, G., **2019**. Nickel and iron partitioning between clay minerals, Fe-oxides and Fe-sulfides in lagoon sediments from New Caledonia. *Sci. Total Environ.* 689, 1212–1227. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.274>
- Mesbah, A., Szenknect, S., Clavier, N., Lozano-Rodriguez, J., Poinssot, C., Den Auwer, C., Ewing, R.C., Dacheux, N., **2015**. Coffinite, USiO<sub>4</sub>, Is Abundant in Nature: So Why Is It So Difficult To Synthesize? *Inorg. Chem.* 54, 6687–6696. <https://doi.org/10.1021/ic502808n>
- Meyers, P.A., Teranes, J.L., **2001**. Sediment Organic Matter, in: Last, W.M., Smol, J.P. (Eds.), *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments: Physical and Geochemical Methods, Developments in Paleoenvironmental Research*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 239–269. [https://doi.org/10.1007/0-306-47670-3\\_9](https://doi.org/10.1007/0-306-47670-3_9)
- 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>
- Missiaen, L., Pichat, S., Waelbroeck, C., Douville, E., Bordier, L., Dapoigny, A., Thil, F., Foliot, L., Wacker, L., **2018**. Downcore Variations of Sedimentary Detrital (<sup>238</sup>U/<sup>232</sup>Th) Ratio: Implications on the Use of <sup>230</sup>Th<sub>xs</sub> and <sup>231</sup>Pa<sub>xs</sub> to Reconstruct Sediment Flux and Ocean Circulation. *Geochem., Geophys. Geosystems* 19, 2560–2573. <https://doi.org/10.1029/2017GC007410>
- Monnens, M., Frost, E.J., Clark, M., Sewell, M.A., Vanhove, M.P.M., Artois, T., **2019**. Description and ecophysiology of a new species of Syndesmis Silliman, 1881 (Rhabdozoela: Umagillidae) from the sea urchin *Evechinus chloroticus* (Valenciennes, 1846) Mortensen, 1943 in New Zealand. *Int. J. Parasitol. Parasites Wildl.* 10, 71–82. <https://doi.org/10.1016/j.ijppaw.2019.07.005>
- Montoya-Pino, C., Weyer, S., Anbar, A.D., Pross, J., Oschmann, W., Schootbrugge, B. van de, Arz, H.W., **2010**. Global enhancement of ocean anoxia during Oceanic Anoxic Event 2: A quantitative approach using U isotopes. *Geology* 38, 315–318. <https://doi.org/10.1130/G30652.1>
- Moon, H.S., Komlos, J., Jaffé, P.R., **2007**. Uranium Reoxidation in Previously Bioreduced Sediment by Dissolved Oxygen and Nitrate. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4587–4592. <https://doi.org/10.1021/es063063b>
- Moon, H.S., Komlos, J., Jaffé, P.R., **2009**. Biogenic U(IV) oxidation by dissolved oxygen and nitrate in sediment after prolonged U(VI)/Fe(III)/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> reduction. *J. Contam. Hydrol.* 105, 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2008.10.014>



- Morford, J.L., Emerson, S., **1999**. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 1735–1750. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00126-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00126-X)
- Morin, G., Juillot, F., Ildefonse, P., Calas, G., Samama, J.-C., Chevallier, P., Brown, G.E., Jr., **2001**. Mineralogy of lead in a soil developed on a Pb-mineralized sandstone (Largentière, France). *Am. Mineral.* 86, 92–104. <https://doi.org/10.2138/am-2001-0110>
- Morin, G., Juillot, F., Casiot, C., Bruneel, O., Personné, J.-C., Elbaz-Poulichet, F., Leblanc, M., Ildefonse, P., Calas, G., **2003**. Bacterial Formation of Tooeleite and Mixed Arsenic(III) or Arsenic(V)–Iron(III) Gels in the Carnoulès Acid Mine Drainage, France. A XANES, XRD, and SEM Study. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1705–1712. <https://doi.org/10.1021/es025688p>
- Morin, G., Ona-Nguema, G., Wang, Y., Menguy, N., Juillot, F., Proux, O., Guyot, F., Calas, G., Brown Jr., G.E., **2008**. Extended X-ray Absorption Fine Structure Analysis of Arsenite and Arsenate Adsorption on Maghemite. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2361–2366. <https://doi.org/10.1021/es072057s>
- Morin, G., Mangeret, A., Othmane, G., Stetten, L., Seder-Colomina, M., Brest, J., Ona-Nguema, G., Bassot, S., Courbet, C., Guillevic, J., **2016**. Mononuclear U(IV) complexes and ningyoite as major uranium species in lake sediments. *Geochem. Perspect. Lett.* 2, 95–105.
- Morin, G., Noël, V., Menguy, N., Brest, J., Baptiste, B., Tharaud, M., Ona-Nguema, G., Ikogou, M., Viollier, E., Juillot, F., **2017**. Nickel accelerates pyrite nucleation at ambient temperature. *Geochem. Perspect. Lett.* 5, 6–11.
- Motta, L., **2015**. Rapport d’expertise. Inventaire des zones humides des Alpes-Maritimes. Conservatoire d’espaces naturels de Provence-Alpes-Côte d’Azur. Conseil départemental des Alpes-Maritimes.
- Mourier, B., Poulencard, J., Carcaillet, C., Williamson, D., **2010**. Soil evolution and subalpine ecosystem changes in the French Alps inferred from geochemical analysis of lacustrine sediments. *J. Paleolimnol.* 44, 571–587. <https://doi.org/10.1007/s10933-010-9438-0>
- Muñoz, M., Argoul, P., Farges, F., **2003**. Continuous Cauchy wavelet transform analyses of EXAFS spectra: A qualitative approach. *Am. Mineral.* 88, 694–700. <https://doi.org/10.2138/am-2003-0423>
- Muñoz, M., Farges, F., Argoul, P., **2005**. Continuous Cauchy wavelet transform of XAFS spectra. *Phys. Scr.* 2005, 221. <https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.115a00221>

## N

- Naeher, S., Gilli, A., North, R.P., Hamann, Y., Schubert, C.J., **2013**. Tracing bottom water oxygenation with sedimentary Mn/Fe ratios in Lake Zurich, Switzerland. *Chem. Geol.* 352, 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.06.006>
- NBL, **2010**. Certificate of analysis: Uranyl Nitrate Assay and Isotopic Solution CRM 145. New Brunswick Laboratory, U.S. Department of Energy, Argonne, IL (USA).
- Neill, T.S., Morris, K., Pearce, C.I., Sherriff, N.K., Burke, M.G., Chater, P.A., Janssen, A., Natrajan, L., Shaw, S., **2018**. Stability, Composition, and Core–Shell Particle Structure of Uranium(IV)-Silicate Colloids. *Environ. Sci. Technol.* 52, 9118–9127. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01756>
- Neill, T.S., Morris, K., Pearce, C.I., Abrahamsen-Mills, L., Kovarik, L., Kellet, S., Rigby, B., Vitova, T., Schacherl, B., Shaw, S., **2019**. Silicate stabilisation of colloidal UO<sub>2</sub> produced by uranium metal corrosion. *J. Nucl. Mater.* 526, 151751. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151751>
- Newsome, L., Morris, K., Lloyd, J.R., **2014**. The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides. *Chem. Geol.* 363, 164–184. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.034>
- Newsome, L., Morris, K., Shaw, S., Trivedi, D., Lloyd, J.R., **2015**. The stability of microbially reduced U(IV); impact of residual electron donor and sediment ageing. *Chem. Geol.* 409, 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.05.016>

- Noël, V., Boye, K., Lezama Pacheco, J.S., Bone, S.E., Janot, N., Cardarelli, E., Williams, K.H., Bargar, J.R., **2017a**. Redox Controls over the Stability of U(IV) in Floodplains of the Upper Colorado River Basin. *Environ. Sci. Technol.* 51, 10954–10964. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02203>
- Noël, V., Boye, K., Kukkadapu, R.K., Bone, S., Lezama Pacheco, J.S., Cardarelli, E., Janot, N., Fendorf, S., Williams, K.H., Bargar, J.R., **2017b**. Understanding controls on redox processes in floodplain sediments of the Upper Colorado River Basin. *Sci. Total Environ.* 603–604, 663–675. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.109>
- Noël, V., Boye, K., Kukkadapu, R.K., Li, Q., Bargar, J.R., **2019**. Uranium storage mechanisms in wet-dry redox cycled sediments. *Water Res.* 152, 251–263. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.040>
- Noordmann, J., Weyer, S., Montoya-Pino, C., Dellwig, O., Neubert, N., Eckert, S., Paetzel, M., Böttcher, M.E., **2015**. Uranium and molybdenum isotope systematics in modern euxinic basins: Case studies from the central Baltic Sea and the Kyllaren fjord (Norway). *Chem. Geol.* 396, 182–195. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.12.012>
- Noordmann, J., Weyer, S., Georg, R.B., Jöns, S., Sharma, M., **2016**.  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  isotope ratios of crustal material, rivers and products of hydrothermal alteration: new insights on the oceanic U isotope mass balance. *Isot. Environ. Health Stud.* 52, 141–163. <https://doi.org/10.1080/10256016.2015.1047449>
- Nuttin, L., Francus, P., Preda, M., Ghaleb, B., Hillaire-Marcel, C., **2013**. Authigenic, detrital and diagenetic minerals in the Laguna Potrok Aike sediment sequence. *Quat. Sci. Rev., Potrok Aike Maar Lake Sediment Archive Drilling Project (PASADO)* 71, 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2012.09.027>

## O

- Och, L.M., Müller, B., März, C., Wichser, A., Vologina, E.G., Sturm, M., **2016**. Elevated uranium concentrations in Lake Baikal sediments: Burial and early diagenesis. *Chem. Geol.* 441, 92–105. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.001>
- Othmane, G., Allard, T., Morin, G., Sélo, M., Brest, J., Llorens, I., Chen, N., Bargar, J.R., Fayek, M., Calas, G., **2013**. Uranium Association with Iron-Bearing Phases in Mill Tailings from Gunnar, Canada. *Environ. Sci. Technol.* 47, 12695–12702. <https://doi.org/10.1021/es401437y>
- Owen, D.E., Otton, J.K., **1995**. Mountain wetlands: Efficient uranium filters – potential impacts. *Ecol. Eng., The role of vegetation in created and restored wetlands* 5, 77–93. [https://doi.org/10.1016/0925-8574\(95\)00013-9](https://doi.org/10.1016/0925-8574(95)00013-9)

## P

- Pan, W., Cao, M., Du, Y., Cheng, M., Zhou, Y.-Q., Algeo, T.J., Zhao, M.-Y., Thibault, N., Li, C., Wei, G.-Y., Dahl, T.W., **2021**. Paired U and Mo isotope evidence for pervasive anoxia in the Cryogenian early interglacial ocean. *Precambrian Res.* 361, 106244. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2021.106244>
- Papanicolaou, F., Antoniou, S., Pashalidis, I., **2010**. Redox chemistry of sulphate and uranium in a phosphogypsum tailings dump. *J. Environ. Radioact.* 101, 601–605. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.03.006>
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., **2013**. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (USGS Numbered Series No. 6-A43), Techniques and Methods. U.S. Geological Survey, Reston, VA.

- Pastor, L., Deflandre, B., Viollier, E., Cathalot, C., Metzger, E., Rabouille, C., Escoubeyrou, K., Lloret, E., Pruski, A.M., Vétion, G., Desmalades, M., Buscail, R., Grémare, A., **2011**. Influence of the organic matter composition on benthic oxygen demand in the Rhône River prodelta (NW Mediterranean Sea). *Cont. Shelf Res.* 31, 1008–1019. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2011.03.007>
- Peña, J., Straub, M., Flury, V., Loup, E., Corcho, J., Steinmann, P., Bochud, F., Froidevaux, P., **2020**. Origin and stability of uranium accumulation-layers in an Alpine histosol. *Sci. Total Environ.* 727, 138368. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138368>
- Perrier, G., **1980**. La structure des Alpes occidentales déduite des données géophysiques. *Eclogae geol. Helv.* 7, 407–424. <https://doi.org/doi.org/10.5169/seals-164963>
- Phan, T.T., Gardiner, J.B., Capo, R.C., Stewart, B.W., **2018**. Geochemical and multi-isotopic ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ,  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ) perspectives of sediment sources, depositional conditions, and diagenesis of the Marcellus Shale, Appalachian Basin, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 222, 187–211. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.10.021>
- Phedorin, M.A., Goldberg, E.L., Grachev, M.A., Levina, O.L., Khlystov, O.M., Dolbnya, I.P., **2000**. The comparison of biogenic silica, Br and Nd distributions in the sediments of Lake Baikal as proxies of changing paleoclimates of the last 480 kyr. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 448, 400–406. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(99\)00726-3](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(99)00726-3)
- Phedorin, M.A., Goldberg, E.L., **2005**. Prediction of absolute concentrations of elements from SR XRF scan measurements of natural wet sediments. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip., Proceedings of the XV International Synchrotron Radiation Conference* 543, 274–279. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.01.240>
- Pidchenko, I., Kvashnina, K.O., Yokosawa, T., Finck, N., Bahl, S., Schild, D., Polly, R., Bohnert, E., Rossberg, A., Göttlicher, J., Dardenne, K., Rothe, J., Schäfer, T., Geckeis, H., Vitova, T., **2017**. Uranium Redox Transformations after U(VI) Coprecipitation with Magnetite Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 51, 2217–2225. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04035>
- Podda, F., Michard, G., **1994**. Mesure colorimétrique de l'alcalinité. *C. r. Acad. Sci., Sér. 2, Sci. Terre Planet.* 319, 651–657.
- Poulenard, J., **2011**. Des empreintes pédologiques dans les bassins versants et les archives naturelles. (Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches). Université de Savoie.
- Pyankov, V.I., Ziegler, H., Akhiani, H., Deigele, C., Lüttge, U., **2010**. European plants with C4 photosynthesis: geographical and taxonomic distribution and relations to climate parameters. *Bot. J. Linn. Soc.* 163, 283–304. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8339.2010.01062.x>

## Q

- Qafoku, N.P., Gartman, B.N., Kukkadapu, R.K., Arey, B.W., Williams, K.H., Mouser, P.J., Heald, S.M., Bargar, J.R., Janot, N., Yabusaki, S., Long, P.E., **2014**. Geochemical and mineralogical investigation of uranium in multi-element contaminated, organic-rich subsurface sediment. *Appl. Geochemistry* 42, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.12.001>

## R

- R Core Team, **2019**. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna (Austria).
- Rademacher, L.K., Lundstrom, C.C., Johnson, T.M., Sanford, R.A., Zhao, J., Zhang, Z., **2006**. Experimentally Determined Uranium Isotope Fractionation During Reduction of Hexavalent U by Bacteria and Zero Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6943–6948. <https://doi.org/10.1021/es0604360>

- Ravel, B., Newville, M., **2005**. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Rad.* 12, 537–541. <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>
- Reddy, K.R., DeLaune, R.D., **2008**. Biogeochemistry of Wetlands: Science and Applications. CRC Press.
- Regenspurg, S., Margot-Roquier, C., Harfouche, M., Froidevaux, P., Steinmann, P., Junier, P., Bernier-Latmani, R., **2010**. Speciation of naturally-accumulated uranium in an organic-rich soil of an alpine region (Switzerland). *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 2082–2098. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.01.007>
- Rehr, J.J., Kas, J.J., Vila, F.D., Newville, M., **2017**. Theory and Analysis of XAFS, in: *Iwasawa, Y., Asakura, K., Tada, M. (Eds.), XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces*. Springer International Publishing, Cham, pp. 13–50. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-43866-5\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-43866-5_2)
- Reimer, P.J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Ramsey, C.B., Buck, C.E., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hafliðason, H., Hajdas, I., Hatté, C., Heaton, T.J., Hoffmann, D.L., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., Manning, S.W., Niu, M., Reimer, R.W., Richards, D.A., Scott, E.M., Southon, J.R., Staff, R.A., Turney, C.S.M., Plicht, J. van der, **2013**. IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–50,000 Years cal BP. *Radiocarbon* 55, 1869–1887. [https://doi.org/10.2458/azu\\_js\\_rc.55.16947](https://doi.org/10.2458/azu_js_rc.55.16947)
- Reimer, P.J., Austin, W.E.N., Bard, E., Bayliss, A., Blackwell, P.G., Ramsey, C.B., Butzin, M., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hajdas, I., Heaton, T.J., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kromer, B., Manning, S.W., Muscheler, R., Palmer, J.G., Pearson, C., Plicht, J. van der, Reimer, R.W., Richards, D.A., Scott, E.M., Southon, J.R., Turney, C.S.M., Wacker, L., Adolphi, F., Büntgen, U., Capano, M., Fahrni, S.M., Fogtmann-Schulz, A., Friedrich, R., Köhler, P., Kudsk, S., Miyake, F., Olsen, J., Reinig, F., Sakamoto, M., Sookdeo, A., Talamo, S., **2020**. The IntCal20 Northern Hemisphere Radiocarbon Age Calibration Curve (0–55 cal kBP). *Radiocarbon* 62, 725–757. <https://doi.org/10.1017/RDC.2020.41>
- Renberg, I., Bindler, R., Brännvall, M.-L., **2001**. Using the historical atmospheric lead-deposition record as a chronological marker in sediment deposits in Europe. *The Holocene* 11, 511–516. <https://doi.org/10.1191/095968301680223468>
- Reyss, J.-L., Schmidt, S., Legeleux, F., Bonté, P., **1995**. Large, low background well-type detectors for measurements of environmental radioactivity. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 357, 391–397. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(95\)00021-6](https://doi.org/10.1016/0168-9002(95)00021-6)
- Richter, S., Alonso-Munoz, A., Eykens, R., Jacobsson, U., Kuehn, H., Verbruggen, A., Aregbe, Y., Wellum, R., Keegan, E., **2008**. The isotopic composition of natural uranium samples – Measurements using the new  $n(^{233}\text{U})/n(^{236}\text{U})$  double spike IRMM-3636. *Int. J. Mass Spectrom.* 269, 145–148. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.09.012>
- Richter, S., Eykens, R., Kühn, H., Aregbe, Y., Verbruggen, A., Weyer, S., **2010**. New average values for the  $n(^{238}\text{U})/n(^{235}\text{U})$  isotope ratios of natural uranium standards. *Int. J. Mass Spectrom.* 295, 94–97. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.06.004>
- Richter, T.O., Gaast, S. van der, Koster, B., Vaars, A., Gieles, R., Stigter, H.C. de, Haas, H.D., Weering, T.C.E. van, **2006**. The Avaatech XRF Core Scanner: technical description and applications to NE Atlantic sediments. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 267, 39–50. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.267.01.03>
- Robertson, J.A., **1976**. The Blind River uranium deposits: the ores and their setting. Canada.
- Roebbert, Y., Rosendahl, C.D., Brown, A., Schippers, A., Bernier-Latmani, R., Weyer, S., **2021**. Uranium Isotope Fractionation during the Anoxic Mobilization of Noncrystalline U(IV) by Ligand Complexation. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08623>
- Rolison, J.M., Stirling, C.H., Middag, R., Rijkenberg, M.J.A., **2017**. Uranium stable isotope fractionation in the Black Sea: Modern calibration of the  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  paleo-redox proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 203, 69–88. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.12.014>

- Romaniello, S.J., Herrmann, A.D., Anbar, A.D., **2013**. Uranium concentrations and  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  isotope ratios in modern carbonates from the Bahamas: Assessing a novel paleoredox proxy. *Chem. Geol., Special Issue dedicated to H.D. Holland: Evolution of the atmosphere and ocean through time* 362, 305–316. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.002>
- Rossberg, A., Ulrich, K.-U., Weiss, S., Tsushima, S., Hiemstra, T., Scheinost, A.C., **2009**. Identification of Uranyl Surface Complexes on Ferrihydrite: Advanced EXAFS Data Analysis and CD-MUSIC Modeling. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1400–1406. <https://doi.org/10.1021/es801727w>
- Rudnick, R.L., Gao, S., **2003**. Composition of the continental crust, in: *The Crust, Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 1–64.
- Russell, W.A., Papanastassiou, D.A., Tombrello, T.A., **1978**. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 1075–1090. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90105-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90105-9)

## S

- Sabatier, P., Wilhelm, B., Ficetola, G.F., Moiroux, F., Poulenard, J., Develle, A.-L., Bichet, A., Chen, W., Pignol, C., Reyss, J.-L., Gielly, L., Bajard, M., Perrette, Y., Malet, E., Taberlet, P., Arnaud, F., **2017**. 6-kyr record of flood frequency and intensity in the western Mediterranean Alps – Interplay of solar and temperature forcing. *Quat. Sci. Rev.* 170, 121–135. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2017.06.019>
- Sáez, A., Valero-Garcés, B.L., Giralt, S., Moreno, A., Bao, R., Pueyo, J.J., Hernández, A., Casas, D., **2009**. Glacial to Holocene climate changes in the SE Pacific. The Raraku Lake sedimentary record (Easter Island, 27°S). *Quat. Sci. Rev.* 28, 2743–2759. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2009.06.018>
- Samartin, S., Heiri, O., Joos, F., Renssen, H., Franke, J., Brönnimann, S., Tinner, W., **2017**. Warm Mediterranean mid-Holocene summers inferred from fossil midge assemblages. *Nat. Geosci.* 10, 207–212. <https://doi.org/10.1038/ngeo2891>
- Schauble, E.A., **2007**. Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 2170–2189. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.02.004>
- Schofield, E.J., Veeramani, H., Sharp, J.O., Suvorova, E., Bernier-Latmani, R., Mehta, A., Stahlman, J., Webb, S.M., Clark, D.L., Conradson, S.D., Ilton, E.S., Bargar, J.R., **2008**. Structure of Biogenic Uraninite Produced by *Shewanella oneidensis* Strain MR-1. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7898–7904. <https://doi.org/10.1021/es800579g>
- Schöner, A., Noubactep, C., Büchel, G., Sauter, M., **2009**. Geochemistry of natural wetlands in former uranium milling sites (eastern Germany) and implications for uranium retention. *Chem. Erde, Geo-Bio-Interactions at heavy-metal-contaminated sites* 69, 91–107. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2007.12.003>
- Seder-Colomina, M., Morin, G., Brest, J., Ona-Nguema, G., Gordien, N., Pernelle, J.-J., Banerjee, D., Mathon, O., Esposito, G., van Hullebusch, E.D., **2015**. Uranium(VI) Scavenging by Amorphous Iron Phosphate Encrusting *Sphaerotilus natans* Filaments. *Environ. Sci. Technol.* 49, 14065–14075. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03148>
- Seder-Colomina, M., Mangeret, A., Stetten, L., Merrot, P., Diez, O., Julien, A., Barker, E., Thouvenot, A., Bargar, J., Cazala, C., Morin, G., **2018**. Carbonate Facilitated Mobilization of Uranium from Lacustrine Sediments under Anoxic Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 52, 9615–9624. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01255>
- Seeber, J., Seeber, G.U.H., **2005**. Effects of land-use changes on humus forms on alpine pastureland (Central Alps, Tyrol). *Geoderma* 124, 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.05.002>

- Sharp, J.O., Lezama-Pacheco, J.S., Schofield, E.J., Junier, P., Ulrich, K.-U., Chinni, S., Veeramani, H., Margot-Roquier, C., Webb, S.M., Tebo, B.M., Giammar, D.E., Bargar, J.R., Bernier-Latmani, R., **2011**. Uranium speciation and stability after reductive immobilization in aquifer sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 6497–6510. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.08.022>
- Sheng, G., Yang, P., Tang, Y., Hu, Q., Li, H., Ren, X., Hu, B., Wang, X., Huang, Y., **2016**. New insights into the primary roles of diatomite in the enhanced sequestration of  $\text{UO}_2^{2+}$  by zerovalent iron nanoparticles: An advanced approach utilizing XPS and EXAFS. *Appl. Catal. B Environ.* 193, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.035>
- Shiel, A.E., Laubach, P.G., Johnson, T.M., Lundstrom, C.C., Long, P.E., Williams, K.H., **2013**. No Measurable Changes in  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  due to Desorption–Adsorption of U(VI) from Groundwater at the Rifle, Colorado, Integrated Field Research Challenge Site. *Environ. Sci. Technol.* 47, 2535–2541. <https://doi.org/10.1021/es303913y>
- Shiel, A.E., Johnson, T.M., Lundstrom, C.C., Laubach, P.G., Long, P.E., Williams, K.H., **2016**. Reactive transport of uranium in a groundwater bioreduction study: Insights from high-temporal resolution  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 187, 218–236. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.020>
- Shinn, G.L., **1993**. Formation of Egg Capsules by Flatworms (Phylum Platyhelminthes). *Trans. Am. Microsc. Soc.* 112, 18–34. <https://doi.org/10.2307/3226779>
- Singer, P.C., Stumm, W., **1970**. Acidic Mine Drainage: The Rate-Determining Step. *Science* 167, 1121–1123. <https://doi.org/10.1126/science.167.3921.1121>
- Sivaswamy, V., Boyanov, M.I., Peyton, B.M., Viamajala, S., Gerlach, R., Apel, W.A., Sani, R.K., Dohnalkova, A., Kemner, K.M., Borch, T., **2011**. Multiple mechanisms of uranium immobilization by *Cellulomonas* sp. strain ES6. *Biotechnol. Bioeng.* 108, 264–276. <https://doi.org/10.1002/bit.22956>
- Smellie, J.A.T., Mackenzie, A.B., Scott, R.D., **1986**. An analogue validation study of natural radionuclide migration in crystalline rocks using uranium-series disequilibrium studies. *Chem. Geol., Natural analogues to the conditions around a final repository for high-level radioactive waste* 55, 233–254. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(86\)90027-6](https://doi.org/10.1016/0009-2541(86)90027-6)
- Solé, V.A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, Ph., Susini, J., **2007**. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectroc. Acta B* 62, 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.12.002>
- Spirakis, C.S., **1996**. The roles of organic matter in the formation of uranium deposits in sedimentary rocks. *Ore Geol. Rev., Organics and Ore Deposits* 11, 53–69. [https://doi.org/10.1016/0169-1368\(95\)00015-1](https://doi.org/10.1016/0169-1368(95)00015-1)
- Steier, P., Bichler, M., Keith Fifield, L., Golser, R., Kutschera, W., Priller, A., Quinto, F., Richter, S., Srnčik, M., Terrasi, P., Wacker, L., Wallner, A., Wallner, G., Wilcken, K.M., Maria Wild, E., **2008**. Natural and anthropogenic  $^{236}\text{U}$  in environmental samples. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 266, 2246–2250. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.03.002>
- Steiger, R.H., Jäger, E., **1977**. Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* 36, 359–362.
- 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., **2018a**. 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>
- Stetten, L., Mangeret, A., Brest, J., Seder-Colomina, M., Le Pape, P., Ikogou, M., Zeyen, N., Thouvenot, A., Julien, A., Alcalde, G., Reyss, J.L., Bombled, B., Rabouille, C., Olivi, L., Proux, O., Cazala, C., Morin, G., **2018b**. Geochemical control on the reduction of U(VI) to mononuclear U(IV) species in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 222, 171–186. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.10.026>
- Stetten, L., Lefebvre, P., Le Pape, P., Mangeret, A., Blanchart, P., Merrot, P., Brest, J., Julien, A., Bargar, J.R., Cazala, C., Morin, G., **2020**. Experimental redox transformations of uranium phosphate minerals and mononuclear species in a contaminated wetland. *J. Hazard. Mater.* 384, 121362. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121362>

- Stirling, C.H., Andersen, M.B., Potter, E.-K., Halliday, A.N., **2007**. Low-temperature isotopic fractionation of uranium. *Earth Planet. Sci. Lett.* 264, 208–225. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.09.019>
- Stirling, C.H., Andersen, M.B., Warthmann, R., Halliday, A.N., **2015**. Isotope fractionation of  $^{238}\text{U}$  and  $^{235}\text{U}$  during biologically-mediated uranium reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 163, 200–218. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.017>
- Straub, M., Peña, J., Flury, V., Froidevaux, P., **2022**. Uranium stability in a large wetland soil core probed by electron acceptors, carbonate amendments and wet-dry cycling in a long-term lysimeter experiment. *Sci. Total Environ.* 803, 149783. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149783>
- Sturchio, N.C., Antonio, M.R., Soderholm, L., Sutton, S.R., Brannon, J.C., **1998**. Tetravalent Uranium in Calcite. *Science* 281, 971–973. <https://doi.org/10.1126/science.281.5379.971>
- Stylo, M., Alessi, D.S., Shao, P.P., Lezama-Pacheco, J.S., Bargar, J.R., Bernier-Latmani, R., **2013**. Biogeochemical Controls on the Product of Microbial U(VI) Reduction. *Environ. Sci. Technol.* 47, 12351–12358. <https://doi.org/10.1021/es402631w>
- Stylo, M., Neubert, N., Roebbert, Y., Weyer, S., Bernier-Latmani, R., **2015a**. Mechanism of Uranium Reduction and Immobilization in *Desulfovibrio vulgaris* Biofilms. *Environ. Sci. Technol.* 49, 10553–10561. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01769>
- Stylo, M., Neubert, N., Wang, Y., Monga, N., Romaniello, S.J., Weyer, S., Bernier-Latmani, R., **2015b**. Uranium isotopes fingerprint biotic reduction. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 112, 5619–5624. <https://doi.org/10.1073/pnas.1421841112>
- Suzuki, Y., Kelly, S.D., Kemner, K.M., Banfield, J.F., **2002**. Nanometre-size products of uranium bioreduction. *Nature* 419, 134–134. <https://doi.org/10.1038/419134a>
- Szenknect, S., Mesbah, A., Cordara, T., Clavier, N., Brau, H.-P., Le Goff, X., Poinssot, C., Ewing, R.C., Dacheux, N., **2016**. First experimental determination of the solubility constant of coffinite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 181, 36–53. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.02.010>
- Szenknect, S., Alby, D., López García, M., Wang, C., Podor, R., Miserque, F., Mesbah, A., Duro, L., Zetterström Evins, L., Dacheux, N., Bruno, J., Ewing, R.C., **2020**. Coffinite formation from  $\text{UO}_{2+x}$ . *Sci. Rep.* 10, 12168. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69161-1>

## T

- Talon, B., **2010**. Reconstruction of Holocene high-altitude vegetation cover in the French southern Alps: evidence from soil charcoal. *The Holocene* 20, 35–44. <https://doi.org/10.1177/0959683609348842>
- Teo, B.K., **1986**. EXAFS: Basic Principles and Data Analysis. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Thevenon, F., Adatte, T., Spangenberg, J.E., Anselmetti, F.S., **2012**. Elemental (C/N ratios) and isotopic ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ) compositions of sedimentary organic matter from a high-altitude mountain lake (Meidsee, 2661 m a.s.l., Switzerland): Implications for Lateglacial and Holocene Alpine landscape evolution. *The Holocene* 22, 1135–1142. <https://doi.org/10.1177/0959683612441841>
- Tissot, F.L.H., Dauphas, N., **2015**. Uranium isotopic compositions of the crust and ocean: Age corrections, U budget and global extent of modern anoxia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 167, 113–143. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.06.034>
- Townsend, L.T., Shaw, S., Ofili, N.E.R., Kaltsoyannis, N., Walton, A.S., Mosselmans, J.F.W., Neill, T.S., Lloyd, J.R., Heath, S., Hibberd, R., Morris, K., **2020**. Formation of a U(VI)–Persulfide Complex during Environmentally Relevant Sulfidation of Iron (Oxyhydr)oxides. *Environ. Sci. Technol.* 54, 129–136. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03180>



Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A., **2006**. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chem. Geol.* 232, 12–32. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012>

## U

Ulrich, K.-U., Singh, A., Schofield, E.J., Bargar, J.R., Veeramani, H., Sharp, J.O., Bernier-Latmani, R., Giammar, D.E., **2008**. Dissolution of Biogenic and Synthetic UO<sub>2</sub> under Varied Reducing Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5600–5606. <https://doi.org/10.1021/es800647u>

Ulrich, K.-U., Ilton, E.S., Veeramani, H., Sharp, J.O., Bernier-Latmani, R., Schofield, E.J., Bargar, J.R., Giammar, D.E., **2009**. Comparative dissolution kinetics of biogenic and chemogenic uraninite under oxidizing conditions in the presence of carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6065–6083. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.012>

## V

Vanniere, B., Magny, M., Joannin, S., Simonneau, A., Wirth, S., Hamman, Y., Chapron, E., Gilli, A., Desmet, M., Anselmetti, F., **2013**. Orbital changes, variation in solar activity and increased anthropogenic activities: controls on the Holocene flood frequency in the Lake Ledro area, Northern Italy. *Clim. Past* 9, 1193–1209. <https://doi.org/10.5194/cp-9-1193-2013>

Veeramani, H., Alessi, D.S., Suvorova, E.I., Lezama-Pacheco, J.S., Stubbs, J.E., Sharp, J.O., Dippon, U., Kappler, A., Bargar, J.R., Bernier-Latmani, R., **2011**. Products of abiotic U(VI) reduction by biogenic magnetite and vivianite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2512–2528. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.024>

von Gunten, K., Bishop, B., Plata Enriquez, I., Alam, Md.S., Blanchard, P., Robbins, L.J., Feng, R., Konhauser, K.O., Alessi, D.S., **2019**. Colloidal transport mechanisms and sequestration of U, Ni, and As in meromictic mine pit lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 265, 292–312. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.09.015>

## W

Wall, J.D., Krumholz, L.R., 2006. Uranium Reduction. *Annu. Rev. Microbiol.* 60, 149–166. <https://doi.org/10.1146/annurev.micro.59.030804.121357>

Walsh, K., Mocci, F., Palet-Martinez, J., **2007**. Nine thousand years of human/landscape dynamics in a high altitude zone in the southern French Alps (Parc National des Ecrins, Hautes-Alpes). *Preistoria Alp.* 42, 9–22.

Wang, W., Dang, D.H., Novotnik, B., Phan, T.T., Evans, R.D., **2019**. Variations in U concentrations and isotope signatures in two Canadian lakes impacted by U mining: A combination of anthropogenic and biogeochemical processes. *Chem. Geol.* 506, 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.12.029>

Wang, X., Johnson, T.M., Lundstrom, C.C., **2015**. Isotope fractionation during oxidation of tetravalent uranium by dissolved oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta* 150, 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.12.007>

Wang, X., Ossa Ossa, F., Hofmann, A., Agangi, A., Paprika, D., Planavsky, N.J., **2020**. Uranium isotope evidence for Mesoarchean biological oxygen production in shallow marine and continental settings. *Earth Planet. Sci. Lett.* 551, 116583. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116583>

- Wang, Y., Fruttschi, M., Suvorova, E., Phrommavanh, V., Descostes, M., Osman, A.A.A., Geipel, G., Bernier-Latmani, R., **2013**. Mobile uranium(IV)-bearing colloids in a mining-impacted wetland. *Nat. Commun.* 4, 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms3942>
- Wang, Y., Bagnoud, A., Suvorova, E., McGivney, E., Chesaux, L., Phrommavanh, V., Descostes, M., Bernier-Latmani, R., **2014**. Geochemical Control on Uranium(IV) Mobility in a Mining-Impacted Wetland. *Environ. Sci. Technol.* 48, 10062–10070. <https://doi.org/10.1021/es501556d>
- Webb, S.M., **2005**. SIXpack: a graphical user interface for XAS analysis using IFEFFIT. *Phys. Scr.* 2005, 1011. <https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.115a01011>
- Wei, G.-Y., Planavsky, N.J., Tarhan, L.G., He, T., Wang, D., Shields, G.A., Wei, W., Ling, H.-F., **2020**. Highly dynamic marine redox state through the Cambrian explosion highlighted by authigenic  $\delta^{238}\text{U}$  records. *Earth Planet. Sci. Lett.* 544, 116361. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116361>
- Weltje, G.J., Tjallingii, R., **2008**. Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application. *Earth Planet. Sci. Lett.* 274, 423–438. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.07.054>
- Weyer, S., Anbar, A.D., Gerdes, A., Gordon, G.W., Algeo, T.J., Boyle, E.A., **2008**. Natural fractionation of  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ . *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 345–359. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.012>
- Whitlock, C., Dean, W.E., Fritz, S.C., Stevens, L.R., Stone, J.R., Power, M.J., Rosenbaum, J.R., Pierce, K.L., Bracht-Flyer, B.B., **2012**. Holocene seasonal variability inferred from multiple proxy records from Crevice Lake, Yellowstone National Park, USA. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 331–332, 90–103. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2012.03.001>
- Wiederhold, J.G., **2015**. Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2606–2624. <https://doi.org/10.1021/es504683e>
- Wilhelm, B., Arnaud, F., Sabatier, P., Crouzet, C., Brisset, E., Chaumillon, E., Disnar, J.-R., Guiter, F., Malet, E., Reyss, J.-L., Tachikawa, K., Bard, E., Delannoy, J.-J., **2012**. 1400 years of extreme precipitation patterns over the Mediterranean French Alps and possible forcing mechanisms. *Quat. Res.* 78, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2012.03.003>
- Wilhelm, B., Arnaud, F., Sabatier, P., Magand, O., Chapron, E., Courp, T., Tachikawa, K., Fanget, B., Malet, E., Pignol, C., Bard, E., Delannoy, J.J., **2013**. Palaeoflood activity and climate change over the last 1400 years recorded by lake sediments in the north-west European Alps. *J. Quat. Sci.* 28, 189–199. <https://doi.org/10.1002/jqs.2609>
- Willems, W.R., Wallberg, A., Jondelius, U., Littlewood, D.T.J., Backeljau, T., Schockaert, E.R., Artois, T.J., **2006**. Filling a gap in the phylogeny of flatworms: relationships within the Rhabdozoela (Platyhelminthes), inferred from 18S ribosomal DNA sequences. *Zool. Scr.* 35, 1–17. <https://doi.org/10.1111/j.1463-6409.2005.00216.x>
- Williams, K.H., Long, P.E., Davis, J.A., Wilkins, M.J., N'Guessan, A.L., Steefel, C.I., Yang, L., Newcomer, D., Spane, F.A., Kerkhof, L.J., McGuinness, L., Dayvault, R., Lovley, D.R., **2011**. Acetate Availability and its Influence on Sustainable Bioremediation of Uranium-Contaminated Groundwater. *Geomicrobiol. J.* 28, 519–539. <https://doi.org/10.1080/01490451.2010.520074>
- Williams, K.H., Bargar, J.R., Lloyd, J.R., Lovley, D.R., **2013**. Bioremediation of uranium-contaminated groundwater: a systems approach to subsurface biogeochemistry. *Curr. Opin. Biotechnol.* 24, 489–497. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2012.10.008>
- Wirth, S.B., Glur, L., Gilli, A., Anselmetti, F.S., **2013**. Holocene flood frequency across the Central Alps – solar forcing and evidence for variations in North Atlantic atmospheric circulation. *Quat. Sci. Rev.* 80, 112–128. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2013.09.002>
- Woodward, C.A., Gadd, P.S., **2019**. The potential power and pitfalls of using the X-ray fluorescence molybdenum incoherent: Coherent scattering ratio as a proxy for sediment organic content. *Quat. Int., Advances in Data Quantification and Application of high resolution XRF Core Scanners* 514, 30–43. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2018.11.031>

## Y

- Yabusaki, S.B., Wilkins, M.J., Fang, Y., Williams, K.H., Arora, B., Bargar, J., Beller, H.R., Bouskill, N.J., Brodie, E.L., Christensen, J.N., Conrad, M.E., Danczak, R.E., King, E., Soltanian, M.R., Spycher, N.F., Steefel, C.I., Tokunaga, T.K., Versteeg, R., Waichler, S.R., Wainwright, H.M., **2017**. Water Table Dynamics and Biogeochemical Cycling in a Shallow, Variably-Saturated Floodplain. *Environ. Sci. Technol.* 51, 3307–3317. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04873>
- Yang, Y., Fang, X., Li, M., Galy, A., Koutsodendris, A., Zhang, W., **2015**. Paleoenvironmental implications of uranium concentrations in lacustrine calcareous clastic-evaporite deposits in the western Qaidam Basin. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 417, 422–431. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.10.002>
- Yin, M., Sun, J., He, H., Liu, J., Zhong, Q., Zeng, Q., Huang, X., Wang, J., Wu, Y., Chen, D., **2021**. Uranium re-adsorption on uranium mill tailings and environmental implications. *J. Hazard. Mater.* 126153. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126153>
- Yu, E.-F., Liang, C.-H., Chen, M.-T., **1999**. Authigenic uranium in marine sediments of the Benguela Current upwelling region during the last glacial period. *Terr. Atmospheric Ocean. Sci.* 10, 201–214.

## Z

- Zachara, J.M., Long, P.E., Bargar, J., Davis, J.A., Fox, P., Fredrickson, J.K., Freshley, M.D., Konopka, A.E., Liu, C., McKinley, J.P., Rockhold, M.L., Williams, K.H., Yabusaki, S.B., **2013**. Persistence of uranium groundwater plumes: Contrasting mechanisms at two DOE sites in the groundwater–river interaction zone. *J. Contam. Hydrol.* 147, 45–72. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.02.001>
- Zeyen, N., Benzerara, K., Menguy, N., Brest, J., Templeton, A.S., Webb, S.M., Gérard, E., Moreira, D., López-García, P., Tavera, R., Morin, G., **2019**. Fe-bearing phases in modern lacustrine microbialites from Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta* 253, 201–230. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.03.021>
- Zhang, F., Algeo, T.J., Romaniello, S.J., Cui, Y., Zhao, L., Chen, Z.-Q., Anbar, A.D., **2018**. Congruent Permian-Triassic  $\delta^{238}\text{U}$  records at Panthalassic and Tethyan sites: Confirmation of global-oceanic anoxia and validation of the U-isotope paleoredox proxy. *Geology* 46, 327–330. <https://doi.org/10.1130/G39695.1>
- Zhang, G., Senko, J.M., Kelly, S.D., Tan, H., Kemner, K.M., Burgos, W.D., **2009**. Microbial reduction of iron(III)-rich nontronite and uranium(VI). *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 3523–3538. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.03.030>
- Zhang, G., Burgos, W.D., Senko, J.M., Bishop, M.E., Dong, H., Boyanov, M.I., Kemner, K.M., **2011**. Microbial reduction of chlorite and uranium followed by air oxidation. *Chem. Geol.* 283, 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.01.021>
- Zhang, L., Chen, Y., Xia, Q., Kemner, K.M., Shen, Y., O'Loughlin, E.J., Pan, Z., Wang, Q., Huang, Y., Dong, H., Boyanov, M.I., **2021**. Combined Effects of Fe(III)-Bearing Clay Minerals and Organic Ligands on U(VI) Bioreduction and U(IV) Speciation. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08645>
- Zheng, Y., Anderson, R.F., van Geen, A., Fleisher, M.Q., **2002**. Remobilization of authigenic uranium in marine sediments by bioturbation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1759–1772. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00886-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00886-9)
- Ziegler, M., Jilbert, T., Lange, G.J. de, Lourens, L.J., Reichart, G.-J., **2008**. Bromine counts from XRF scanning as an estimate of the marine organic carbon content of sediment cores. *Geochem. Geophys. Geosystems* 9. <https://doi.org/10.1029/2007GC001932>







## Résumé – Évolution à long terme de la spéciation et de la mobilité de l'uranium dans les sédiments et les sols

La connaissance du comportement géochimique de l'uranium (U) dans l'environnement est essentielle pour en limiter la propagation dans les milieux contaminés, mais également d'un point de vue fondamental, cet élément étant un marqueur de conditions anoxiques. Ce travail de thèse visait avant tout à déterminer l'évolution potentielle sur plusieurs milliers d'années des phases non-cristallines de U dans les sédiments lacustres naturellement enrichis en U (jusqu'à plus de 1000  $\mu\text{g/g}$ ) du lac Nègre, dans le massif du Mercantour (Alpes-Maritimes, France). Dans ces sédiments, l'observation de rapports isotopiques de U ( $\delta^{238}\text{U}$  et  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ) constants indique que les sources et modes d'accumulation sont restés similaires pendant 3300 ans, permettant d'évaluer l'impact du vieillissement diagénétique des phases porteuses de U. Grâce à la spectroscopie d'absorption X (XAS) au seuil  $L_3$  de U, il est montré que U est déposé initialement sous forme d'espèces mononucléaires liées à la matière organique, et est rapidement réduit en U(IV). En moins de 700 ans, ces phases sont transformées en polymères de U(IV)-silice, potentiellement jusqu'à former des phases nanocristallines avec une structure locale proche de la coffinite ( $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Cette découverte souligne l'impact de l'abondance de ligands (Si) qui limitent la précipitation de phases cristallines de U. Néanmoins, la transformation décrite ne réduit que faiblement la labilité de l'uranium, dont la mobilité potentielle reste importante même après plusieurs milliers d'années.

Les teneurs considérables en uranium dans les sédiments du lac Nègre ont soulevé de nombreuses questions sur la provenance de U et sur les mécanismes conduisant à de telles accumulations. Une étude paléo-environnementale a permis de déterminer que les flux de U au lac pendant l'Holocène, dépendants des conditions climatiques, sont corrélés aux apports de matière organique terrigène, ce qui suggère que U serait d'abord piégé dans les sols du bassin versant puis transporté vers le lac par érosion. L'investigation des compartiments du bassin (roches, sols, eaux de ruisseaux et du lac) a permis de découvrir que l'uranium provient initialement de fractures dans la roche-mère granitique, d'où U est lessivé sous forme dissoute par les eaux météoriques et transporté vers l'aval. De grandes quantités sont alors piégées dans les sols, en particulier ceux de la zone humide en amont du lac Nègre qui contiennent jusqu'à plus de 5000  $\mu\text{g/g}$  de U. Dans cette zone humide, une étude détaillée couplant de nombreuses techniques démontre que U(VI) y est fixé par complexation sur la matière organique, puis partiellement réduit en U(IV). On trouve ainsi essentiellement des formes mononucléaires de U, mais également des phases polymériques de U(VI), qui résultent potentiellement d'un vieillissement de U après des milliers d'années d'accumulation. Dans ces sols, une accumulation préférentielle de U sur certaines structures biologiques est également mise en évidence. De façon générale, il apparaît que les processus de transport et de dépôt de U dans le bassin versant du lac Nègre sont peu impactés par le redox. Ces travaux de thèse soulignent une nouvelle fois l'importance de la matière organique dans le cycle de l'uranium et montrent l'existence de mécanismes de vieillissement des phases porteuses de U à basse température.